

# Universidad Autónoma de Zacatecas

*“Francisco García Salinas”*

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica  
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



**Evaluación de la influencia de las bajas cargas de lantano o cerio en los catalizadores con 5% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno por gasificación de glucosa y modelamiento cinético del sistema reaccionante**

Tesis

Que presenta:

M. C. Adriana Sánchez Enríquez

Como un requisito para obtener el grado de:  
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

**Asesor:**

Dr. Benito Serrano Rosales (UAZ)

Zacatecas, Zac., Junio 2021

## Resumen

Gran parte de la demanda mundial de energía se satisface hoy en día utilizando combustibles fósiles, que son una fuente de energía en declive, además de que causan problemas ambientales. Es urgente revisar alternativas, como la gasificación de biomasa para producir hidrógeno, la cual enfrenta los problemas de disponer de un reactor optimizado a mayor escala y de catalizadores adecuados que permitan hacer más eficiente el proceso.

En este trabajo se estudiaron ocho catalizadores fluidizables de Ni promovidos con lantano (La) y cerio (Ce) soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por un método sencillo de co-impregnación por reducción directa a 480 °C (atmósfera libre de oxígeno). La promoción de los catalizadores se efectuó variando La y Ce entre 0.5 y 1.0 % en peso, así como el pH de la solución de impregnación (pH 1 y 4). Los catalizadores se caracterizaron utilizando BET, XRD, AA, TPR, TPD, quimisorción de H<sub>2</sub>, TEM-EDX y FTIR.

El desempeño de los catalizadores se probó en un reactor fluidizado CREC Riser Simulator, utilizando: a) glucosa, b) 600 °C, c) relación vapor / biomasa (S/B) de 1, d) catalizador / biomasa (C/B) relación de 3.2 y e) 20 s de tiempo de reacción. El lantano reportó fracciones molares de hidrógeno mayores que las obtenidas con cerio y la diferencia es significativa con respecto a los catalizadores de 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (no promovidos). Se demuestra que cargas bajas de 0.5 % de lantano, en particular el catalizador 5Ni0.5La1, reportan una gran reducción de la deposición de coque y tienen un buen funcionamiento en términos de la gasificación de glucosa. Para todas las cargas de cerio y lantano, el efecto del pH es significativo, donde el pH 1 favorece la producción de hidrógeno.

Los datos obtenidos se analizaron mediante ANOVA para evaluar el efecto del tipo y carga del promotor y el pH de la solución de impregnación de los catalizadores de 5% en peso de Ni y 0.5 a 1% en peso de La o Ce en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados con un pH de 1 y 4 de solución de impregnación, obteniéndose fracciones molares de hidrógeno de 0.53 a 0.56, las cuales son cercanas a los valores reportados de equilibrio termodinámico (González Castañeda, Sánchez Enríquez, Cruz Reyes, Hernández, & Serrano Rosales, 2019). Con el análisis estadístico se demuestra que las fracciones molares CO, CH<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub> son influenciadas por el pH de la solución y las cargas del promotor y para las fracciones molares de CO<sub>2</sub> solo por el tipo de promotor.

Comparando con nuestro trabajo previo (González Castañeda, D. G., et al.2019), donde se usó 2% de Ce - 5% en peso de Ni /  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la mayor producción de hidrógeno fue obtenida con catalizadores con cargas menores de promotores, particularmente 5Ni0.5La1, que permitió una reducción de 39% de coque depositado sobre el soporte. Este rendimiento prometedor se atribuyó a la disminución de la acidez media del catalizador reportada por NH<sub>3</sub>-TPD, áreas específicas grandes (~140 m<sup>2</sup>/g) y a la buena dispersión de metal de 9% asociada con pequeños cristales de níquel de 9 a 10 nm y probablemente a la presencia de compuestos LaONO<sub>3</sub>·xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportada por otros autores durante su descomposición térmica.

Se propuso un modelo cinético basado en la adición de las ecuaciones de velocidad intrínseca de las dos reacciones principales linealmente independientes y se estimaron los parámetros de las constantes específicas de la velocidad de reacción, ajustando el modelo a los datos experimentales y los resultados se encuentran en el intervalo de valores reportados por la literatura.

La contribución de esta tesis fue: usando catalizadores con una baja carga de Ni (5%) y bajas cargas de La y Ce (0.5 y 1 %), sintetizados por un método sencillo de co-impregnación y reducción directa, se consiguió reducir la deposición de coque sobre la superficie del catalizador y se incrementó la fracción mol de hidrógeno. Se explicaron y fundamentaron los resultados de la caracterización de los catalizadores y se les vinculó con la actividad catalítica. A través del modelo cinético propuesto se avanzó en la simulación del sistema reaccionante para reducir y sistematizar el trabajo experimental.

## Abstract

Much of the world's energy demand is met today by using fossil fuels, which are a declining source of energy as well as causing environmental problems. It is urgent to review alternatives, such as biomass gasification to produce hydrogen, which faces the problems of having an optimized reactor on a larger scale and adequate catalysts to make the process more efficient.

In this thesis, eight fluidizable Ni catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted with La- and Ce, synthesized by a simple direct reduction co-impregnation method at 480 °C (oxygen-free atmosphere) were studied. The promotion of the catalysts was carried out by varying La and Ce between 0.5 and 1.0% by weight, as well as the pH of the impregnation solution (pH 1 and 4). The catalysts were characterized using BET, XRD, AA, TPR, TPD, H<sub>2</sub> chemisorption, TEM-EDX, and FTIR.

Catalysts performance was established in a fluidized CREC Riser Simulator reactor, using: a) glucose, b) 600 °C, c) steam / biomass (S/B) ratio of 1, d) catalyst / biomass (C/B) ratio of 3.2 and e) 20 s reaction time. Lanthanum reported higher hydrogen molar fractions than those obtained with cerium and the difference is significant with respect to the 5% Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (not promoted). It is shown that low loadings of 0.5% lanthanum, in particular the 5Ni0.5La1 catalyst, report a large reduction in coke deposition and had a good performance in terms of glucose gasification. For all cerium and lanthanum loads, the effect of pH is significant, where pH 1 favors hydrogen production.

The data obtained were analyzed by ANOVA to evaluate the effect of the type and promoter loadings and the pH of the impregnating solution of the catalysts of 5% by weight of Ni and 0.5 to 1% by weight of La or Ce in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthesized with a pH of 1 and 4, obtaining hydrogen molar fractions of 0.53 to 0.56, which are close to the reported values of thermodynamic equilibrium (Gonzalez, 2019). With statistical analysis it is shown CO, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> molar fractions are influenced by the pH of the solution and the promoter loadings and for the CO<sub>2</sub> molar fractions only by the type of promoter.

Comparing with our previous work (González Castañeda, DG, et al. 2019), where 2% Ce - 5% by weight of Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used, the highest hydrogen production was obtained with catalysts with lower promoter loads, particularly 5Ni0.5La1, which allowed a 39% reduction in coke deposited on the support. This promising performance was attributed to the decrease in the medium acidity of the catalyst reported by NH<sub>3</sub>-TPD, large specific areas (~140 m<sup>2</sup>/g) and a good metal dispersion of 9% associated with small nickel crystals of 9 to 10 nm and probably to the presence of LaONO<sub>3</sub>·xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compounds reported by other authors during their thermal decomposition.

A kinetic model was proposed based on the addition of the intrinsic rate equations of the two linearly independent main reactions and the parameters of the specific reaction rate constants

were estimated, fitting the model to the experimental data and the results are in the range of values reported by the literature.

The contributions of this thesis were: using catalysts with a low load of nickel (5%) and low loads of La and Ce (0.5 and 1%), synthesized by a simple method of co-impregnation and direct reduction, it was possible to reduce the deposition of coke on the catalyst surface and the hydrogen mole fraction was increased. The results of the characterization of the catalysts were explained and they were associated to the catalytic activity. Through the proposed kinetic model, progress was made in the simulation of the reactant system to reduce and systematize the experimental work.

**Keywords**

cerium; gasification; glucose; hydrogen; lanthanum; nickel.

## **Dedicatoria**

*Dedicado a Miguel, Daniel y Denisse*

*Doy gracias a Dios*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de doctorado (175112) y por financiar el proyecto de investigación 221690, Ciencia Básica. Al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) por el apoyo otorgado para estudios de posgrado de alta calidad 175725 (UPZAC-004).

Al la Universidad Autónoma de Zacatecas por darme la oportunidad de realizar estudios doctorales y a la Universidad Politécnica de Zacatecas por todas las facilidades brindadas.

Un agradecimiento especial a mi asesor de tesis, el Dr. Benito Serrano Rosales, por siempre apoyarme e impulsarme, por sus enseñanzas, consejos, motivación y confianza durante todo este tiempo.

Al Dr. Hugo de Lasa de la Universidad de Western Ontario por su invaluable apoyo para poder concluir este trabajo.

A mis maestros del programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería de la UAZ por sus enseñanzas.

A mis revisores, Dr. Sergio Miguel Durón Torres, Dr. Eric Galván Tejada, Dr. Efrén González Ramírez y Dr. José Antonio de los Reyes Heredia.

A mis compañeros del Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas UAZ, Daniel Gibrán González Castañeda, Iván Cruz Reyes, Mario Gómez Gallardo, Alan R. Calzada Hernández, Alfonso Talavera, Flor Orozco y Ramsés García quienes me brindaron todo su apoyo y experiencia, durante el trabajo experimental.

A mis padres y suegros por todo su apoyo.

## Índice

<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VI</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>VIII</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XV</b>
<b>CAPÍTULO 1.</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>6</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Tipos de compuestos modelo o biomasa usadas.</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Gasificación de biomasa.</b>	<b>7</b>
<b>2.3. Tipos de reactores usados en la gasificación.</b>	<b>10</b>
2.3.1. Reactores de lecho fijo.	10
2.3.2. Reactores de lecho fluidizado	11
<b>2.4. Reacciones químicas de la gasificación catalítica de biomasa con vapor de agua</b>	<b>14</b>
2.4.1. Relación vapor/biomasa (S/B)	15
2.4.2. Temperatura de gasificación.	16

<b>2.5. Catalizadores usados en la gasificación de biomasa.</b>	<b>17</b>
2.5.1. Diversos metales usados como agentes activos en la gasificación.	17
2.5.2. Gasificación de biomasa usando catalizadores de níquel (Ni).	18
2.5.2.1. Diversos soportes usados en los catalizadores para gasificación de biomasa.	20
2.5.2.2. Alúminas usadas en los catalizadores para gasificación de biomasa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20
<b>2.6. Catalizadores de baja carga de Níquel</b>	<b>22</b>
<b>2.7. Métodos de síntesis del catalizador.</b>	<b>23</b>
2.7.1. Activación del catalizador por reducción directa.	23
2.7.2. Co-impregnación, impregnación sucesiva, impregnación húmeda o incipiente	26
<b>2.8. Diversos promotores usados en los catalizadores para mejorar la gasificación.</b>	<b>27</b>
2.8.1. El cerio (Ce) como promotor.	28
2.8.2. El lantano (La) como promotor	29
2.8.3. Efecto de pH	31
<b>2.9. Deposición y reducción de coque.</b>	<b>32</b>
<b>2.10. Análisis Estadístico.</b>	<b>35</b>
<b>2.11. Análisis termodinámico y cinético de la gasificación de biomasa con vapor de agua</b>	<b>35</b>
2.11.1. Análisis termodinámico	35
2.11.2. Análisis cinético de la gasificación de biomasa con vapor de agua	38
<b>2.12. Trabajo realizado por el grupo CREC-UAZ.</b>	<b>38</b>
<b>2.13. Hipótesis</b>	<b>41</b>
<b>2.14. Objetivo</b>	<b>41</b>
2.14.1. General	41
2.14.2. Específicos	41
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>43</b>
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Preparación de catalizadores.</b>	<b>43</b>
<b>3.2. Caracterización de Catalizadores</b>	<b>46</b>
3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).	46
3.2.2. Área superficial específica. (BET)	47
3.2.3. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).	47
3.2.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	47

3.2.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).	47
3.2.6. Desorción a Temperatura Programada (TPD).	48
3.2.7. Quimisorción con H <sub>2</sub>	48
3.2.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).	48
<b>3.3. Diseño de experimentos</b>	<b>49</b>
<b>3.4. Gasificación de Biomasa</b>	<b>49</b>
3.4.1. Reactor CREC-Riser Simulator	49
3.4.2. Análisis de las muestras	53
3.4.2.1. Cromatógrafo de gases	53
3.4.2.2. Deposición de coque	53
3.4.3. Análisis estadístico	53
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>55</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>55</b>
<b>4.1. Caracterización de Catalizadores.</b>	<b>55</b>
4.1.1. Distribución del Tamaño de Partícula.	55
4.1.2. Difracción de Rayos X (XRD).	55
4.1.3. Área superficial específica BET	56
4.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).	57
4.1.5. Determinación de la carga de níquel mediante absorción atómica (AA).	59
4.1.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	60
4.1.7. Quimisorción con H <sub>2</sub>	63
4.1.8. Desorción a Temperatura Programada (TPD).	65
4.1.9. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	67
<b>4.2. Resultados de Gasificación.</b>	<b>70</b>
4.2.1. Análisis de Hidrógeno.	72
4.2.1.1. Efecto de la carga y tipo de promotor sobre la fracción molar de hidrógeno.	72
4.2.1.2. Efecto del pH de la solución impregnadora y la carga de promotor sobre la fracción molar de hidrógeno.	73
4.2.2. Análisis de monóxido de carbono.	75
4.2.3. Análisis de Metano.	76
4.2.4. Análisis de CO <sub>2</sub>	77
<b>4.3. Deposición de coque.</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>81</b>

<b>5. MODELAMIENTO CINÉTICO</b>	<b>81</b>
<b>5.1. Mecanismos de reacción.</b>	<b>82</b>
<b>5.2. Modelo aditivo</b>	<b>92</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>99</b>
<b>APÉNDICE A. CURVAS DE CALIBRACIÓN.</b>	<b>108</b>
<b>APÉNDICE B. ANOVAS</b>	<b>110</b>
<b>APÉNDICE C. REACCIONES INDEPENDIENTES.</b>	<b>112</b>
<b>APÉNDICE D. CONSTANTES DE EQUILIBRIO</b>	<b>114</b>
<b>APÉNDICE E. MODELO CINÉTICO</b>	<b>116</b>
<b>APÉNDICE F. CÓDIGO DE MATLAB</b>	<b>120</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>122</b>
<b>ARTÍCULO</b>	<b>126</b>
<b>CONSTANCIAS</b>	<b>127</b>

## Lista de tablas

Tabla 2.1 Comparación entre diferentes procesos de gasificación.....	9
Tabla 2.2 Reacciones secundarias de gasificación con vapor de biomasa.....	15
Tabla 2.3 Reacciones de descomposición de nitrato de níquel .....	24
Tabla 2.4 Resumen de resultados Grupo CREC-UAZ .....	39
Tabla 3.1 Catalizadores Sintetizados y sus abreviaturas.....	46
Tabla 3.2 Diseño de experimentos.....	49
Tabla 4.1 Área Superficial Específica para Catalizadores Reducidos.....	57
Tabla 4.2 Resumen EDX.....	59
Tabla 4.3 Porcentaje en masa de Níquel .....	59
Tabla 4.4 Temperaturas de reducción de los picos de TPR. ....	61
Tabla 4.5 Consumo de hidrógeno con porcentaje de níquel metálico.....	64
Tabla 4.6 Dispersión de níquel y tamaño de cristal para catalizadores seleccionados .....	64
Tabla 4.7 Distribución de sitios ácidos ( $\mu\text{moles/g}$ ) .....	67
Tabla 4.8 Coque depositado sobre los catalizadores 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1.0La1, 5Ni0.5Ce1 durante la gasificación de glucosa, 600 °C, S/B = 1. ....	79
Tabla 5.1 Reacciones de gasificación .....	81
Tabla 5.2 Etapas de adsorción, reacción y desorción durante la reacción heterogénea....	83
Tabla 5.3 Resumen de ecuaciones de velocidad para DRM .....	86
Tabla 5.4 Coeficientes de capacidades caloríficas, entalpías y energías libres de formación.....	91
Tabla 5.5 Constantes de equilibrio .....	91
Tabla 5.6 Matriz estequiométrica .....	92
Tabla 5.7 Modelo cinético aditivo .....	93
Tabla 5.8 Constantes cinéticas estimadas para glucosa .....	95
Tabla B.1 Análisis de varianza para H <sub>2</sub> .....	110
Tabla B.2 Análisis de varianza para CO .....	110
Tabla B.3 Análisis de varianza para CO <sub>2</sub> .....	110
Tabla B.4 Análisis de varianza para CH <sub>4</sub> .....	111
Tabla C.1 Reacciones de gasificación.....	112
Tabla D.1 Cálculo de constante de equilibrio para la reacción DRM .....	114
Tabla D.2 Cálculo de constante de equilibrio para la reacción WGS.....	114
Tabla D.3 Cálculo de constante de equilibrio para la reacción RDRM .....	115

## Lista de figuras

Ilustración 1.1 Rutas de conversión de biomasa a hidrógeno .....	5
Ilustración 2.1 Molécula de A) celulosa y B) glucosa. ....	7
Ilustración 2.2 Secuencia de reacciones y rutas potenciales para la gasificación (Basu, 2013) .....	8
Ilustración 2.3 Gasificadores de lecho fijo de: A) Flujo descendente B) Flujo ascendente C) Flujo cruzado .....	11
Ilustración 2.4 Gasificadores: A) Lecho fluidizado burbujeante, B) Lecho fluidizado con recirculación.....	12
Ilustración 3.1 Representación del método de síntesis del catalizador .....	44
Ilustración 3.2 Reactor de lecho fijo usado para la descomposición y reducción del Precursor Catalítico con flujo de H <sub>2</sub> . ....	44
Ilustración 3.3 Esquema de la rampa de calentamiento para la reducción del catalizador. ....	45
Ilustración 3.4 Diagrama del Reactor CREC Riser Simulator con las Trayectorias de Recirculación del Gas (Quddus, 2013) .....	50
Ilustración 3.5 Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator y sus Componentes Auxiliares (Quddus, 2013). ....	51
Ilustración 3.6 Perfiles de Presión para 5 Inyecciones Consecutivas Usando el Catalizador 5Ni1La1. ....	52
Ilustración 4.1 Difractogramas para el soporte alúmina, 5Ni1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni0.5La1 y 5Ni1La1.....	56
Ilustración 4.2 Imágenes TEM de catalizadores reducidos: a), c) y e) son micrografías de 5Ni1, 5Ni0.5Ce1 y 5Ni1La1, respectivamente. Mientras que b), d) y f) son gráficas EDX de 5Ni1, 5Ni0.5Ce1 y 5Ni1La1, respectivamente. ....	58
Ilustración 4.3 Perfiles TPR para catalizadores frescos sin usar 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni2La1* y 5Ni2Ce4*, (*González Castañeda et al., 2019).....	60
Ilustración 4.4 Efecto de la carga de lantano en las temperaturas de reducción indicadas por los picos 1 y 2, para catalizadores de níquel sobre alúmina.....	63
Ilustración 4.5 a) Perfiles TPD para los diferentes catalizadores 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1 y 5Ni0.5Ce1 soportados sobre gama alúmina. Deconvolución de los perfiles TPD correspondientes a: b) 5Ni1, c) 5Ni0.5La1, d) 5Ni1La1, e) 5Ni0.5Ce1 y f) gama alúmina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	66
Ilustración 4.6 Espectros FTIR de 5Ni1, 5Ni0.5La1 y 5Ni0.5Ce1, frescos y secados a 110 ° C.....	67
Ilustración 4.7 Fracciones molares de gases permanentes para diferentes catalizadores reportados en la tabla 1, a 600 ° C y 20 segundos, S/B = 1, Cat / Biomasa = 3.3. Los datos (*) están reportados en (González Castañeda et al., 2019). ....	70

Ilustración 4.8 Efecto sobre la fracción molar de hidrógeno de a) tipo de promotor, b) carga de promotor y c) interacción de promotor y carga. Carga de 2% y valores de pH de 1 y 4 están reportados en Gonzalez et al., 2019.....	72
Ilustración 4.9 Efecto sobre la fracción molar de hidrógeno de: a) valor de pH, b) interacción del pH y tipo de promotor. y c) interacción del pH y carga del promotor. Carga de 2% y valores de pH de 1 y 4 están reportados en Gonzalez et al., 2019. ....	74
Ilustración 4.10 Gráfica de residuos para hidrógeno .....	75
Ilustración 4.11 Efecto sobre la fracción molar de CO de a) cargas, b) interacción entre el tipo y carga de promotor, c) interacción entre pH y carga de promotor. Cargas de 2% y valores se pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019.....	76
Ilustración 4.12 Efecto sobre la fracción molar de CH <sub>4</sub> de a) carga, b) interacción entre carga y tipo de promotor y c) interacción entre carga y tipo de promotor. Cargas de 2% y valores se pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019.....	77
Ilustración 4.13 Efecto sobre la fracción molar de CO <sub>2</sub> de a) tipo de promotor, b) pH y c) interacción de carga y tipo de promotor. Cargas de 2% y valores se pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019. ....	78
Ilustración 5.1 Ajuste del modelo con los datos experimentales de presiones parciales de H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O durante la gasificación con vapor de glucosa con el catalizador 5%NiLa/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con S/B=0.5, 1 y 1.5 g/g y Cat/B =2.63.....	95
Ilustración A.1 Curva de calibración de Hidrógeno con su ecuación de línea de la tendencia.....	108
Ilustración A.2 Curva de calibración de monóxido de carbono con su ecuación de línea de la tendencia .....	108
Ilustración A.3 Curva de calibración de dióxido de carbono con su ecuación de línea de la tendencia .....	109
Ilustración A.4 Curva de calibración de metano con su ecuación de línea de la tendencia.....	109

## Lista de abreviaturas

Å	Angstrom $1 \times 10^{-10}$ m
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C/B	Relación catalizador y biomasa g/g
CREC	Chemical Reactor Engineering Centre UWO
$\Delta C_p^\circ$	Cambio del calor específico de la reacción a presión estándar
$\Delta G_0^\circ$	Cambio de la energía libre de Gibbs a condiciones estándar
$\Delta H_0^\circ$	Cambio de la entalpía de la reacción a condiciones estándar
TCD	Detector de conductividad térmica
FID	Detector de ionización de llama
CG	Cromatógrafo de gases
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
$K^A_i$	Constante de adsorción del compuesto "i" (1/atm)
$k_i$	Constante de velocidad de la reacción "i"
$K_j$	Constante de equilibrio termodinámica de la reacción "j"
NH <sub>3</sub> -TPD	Desorción a temperatura programada de amoníaco
P	Presión total del reactor
$P_j$	Presión parcial del compuesto "j"
R	Constante de los gases
S/B	Relación vapor de agua y biomasa
$S_{BET}$	Área superficial por BET
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
$S_m$	Área promedio de los átomos metálicos en quimisorción
SRM	Reacción de reformado con vapor de metano
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas
STP	Temperatura y presión a condiciones estándar
COT	Carbono orgánico total
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TPR	Reducción a temperatura programada
TPD	Desorción a temperatura programada
XRD	Difracción de rayos X
EDX	Análisis de Energía Dispersiva de rayos X
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico de la especie "i"
$V_m$	Volumen de los átomos del metal en quimisorción
VS	Volumen adsorbido

# Capítulo 1.

## 1. Introducción

El consumo de energía es un factor esencial en el progreso de la civilización. En la actualidad la población a nivel mundial demanda cada vez más energía para las diferentes actividades que realiza. De acuerdo con cifras de la Agencia Internacional de Energía, la producción mundial de energía primaria en 2017 aumentó 2.2% respecto al año anterior. Los combustibles fósiles han sido los más importantes para la producción de energía primaria y constituyen alrededor del 82% de su producción en el mundo, con petróleo crudo, carbón y gas natural representando el 32%, 27% y 23%, respectivamente.

El mayor problema que existe en el mundo de la energía es el carácter limitado que tienen los combustibles fósiles. Los yacimientos accesibles de petróleo del mundo se agotan poco a poco y las predicciones señalan que el petróleo y el gas natural no podrán sobrepasar el presente siglo mientras que el carbón puede sobrepasar un par de siglos más.

El agotamiento gradual de los combustibles fósiles y los efectos negativos que ocasionan sobre el medio ambiente, promueven la búsqueda de generación de energía mediante sistemas alternos. Es importante desarrollar estrategias adecuadas a largo plazo que incluyan el uso de combustibles renovables, los cuales sustituyan gradualmente a los fósiles. Dentro de los diferentes tipos de energías alternas se pueden enumerar la nuclear, eólica, solar, geotérmica y biomasa, entre otras.

Estas energías alternas tienen ventajas y desventajas. Respecto a la energía nuclear, ya sea la fisión o la fusión, se tiene problema con la radioactividad y el manejo de residuos. La tecnología es compleja, controlada por pocos países, algunas veces se le asocia como recurso bélico y existe cierta oposición social más basada en su desconocimiento que en sus riesgos potenciales. La participación de la energía nuclear es el 4.9% en la producción mundial de energía primaria (*Balance Nacional de Energía*, n.d.)

La generación de energía mediante sistemas basados en energías renovables ha aumentado, las cuales han mostrado un incremento del 2.6% en 2018 respecto al año anterior aportando el 13.7% de la producción mundial de energía primaria (*Balance Nacional de Energía*, n.d.). La generación de energía mediante el sistema eólico opera en armonía con el medio ambiente, no afecta la vida vegetal ni el aire ni el clima, no requiere la combustión de sustancias ni genera emisiones de gases tóxicos. Sin embargo, el viento es un recurso intermitente y estas variaciones afectan la generación de electricidad, es decir, ésta se genera sólo en las horas en

que hay viento disponible y es considerable. En el 2018 aún con un aumento de 23%, contribuyó sólo con el 0.73 % en la producción de energía primaria nacional (SENER, 2018).

Dentro de las variantes de utilización de la energía solar, la fotovoltaica es la única que se convierte directamente en electricidad sin utilizar agua, es silenciosa, versátil y genera energía inmediatamente. A nivel nacional, la energía solar incrementó su participación en la oferta interna bruta de energía de 2018 en un 58% (SENER, 2018), pero una desventaja que presenta es que la irradiación solar no es constante ni suficiente en todos los puntos del planeta.

En México, el desarrollo de la geoenergía inició en 1973 con la central eléctrica Cerro Prieto I con 30 MW y su crecimiento ha continuado hasta alcanzar una capacidad instalada de 823 MW. Sin embargo, en 2018 la producción de geoenergía se redujo 11% respecto a 2017. La energía geotérmica tiene la desventaja de que sólo está disponible en ciertos lugares.

El 77% de la energía derivada de fuentes renovables proviene de la biomasa (Shahbaz, Yusup, Inayat, Patrick, & Ammar, 2017) y a nivel nacional la biomasa representa el 5.7% de la producción de energía primaria. La biomasa es la materia orgánica obtenida a partir de un proceso biológico natural o provocado que puede ser utilizada como fuente de energía. Puede procesarse para obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos que pueden reemplazar a los combustibles fósiles.

La utilización de la biomasa como fuente de energía ha tenido un gran interés, es considerada un recurso con gran potencial debido a su abundancia y a que depende menos de la ubicación y el clima. La biomasa de origen vegetal (madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos) es una alternativa prometedora para cambiar el escenario actual hacia un entorno sostenible. La sustitución de combustibles fósiles por biomasa con fines energéticos posibilita la diversificación energética y reduce la dependencia del petróleo a la vez que se disminuyen las emisiones globales de CO<sub>2</sub> (Jiménez Cisneros, 2001).

La biomasa es un material hidrocarbonado, constituido principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y minerales. Es considerada un recurso renovable ideal dado su bajo contenido de azufre y sus emisiones neutras de CO<sub>2</sub>. Este recurso puede transformarse a través de procesos biológicos y/o termoquímicos según la aplicación deseada (Arteaga-pérez & Casas-ledón, 2015). La conversión termoquímica es una mejor ruta que la bioquímica debido a una tasa de conversión más rápida. De la biomasa pueden obtenerse mezclas de gases, entre ellos el H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, y CO<sub>2</sub> por diferentes vías siendo el H<sub>2</sub> el principal componente del llamado gas de síntesis.

En particular el hidrógeno puede obtenerse por diversas formas, de fuentes no renovables a partir de petróleo, carbón y gas natural por termólisis y por fuentes renovables por electrólisis, pirólisis, reformado de líquidos y gasificación. Hay tres formas para la conversión de biomasa a H<sub>2</sub>: gasificación, pirólisis e hidrólisis de azúcares. El material de

partida suele ser la biomasa lignocelulósica, como pastos, madera, restos de cultivos agrícolas, residuos municipales, entre otros.

El H<sub>2</sub> se ha utilizado ampliamente como un reactivo químico importante en la producción de amoníaco y fertilizantes, refinado de petróleo y en la fabricación de metanol. Se considera un portador de energía no contaminante, inagotable, eficiente y accesible. Además del impacto cero de las emisiones de CO<sub>2</sub>, la biomasa o derivados de biomasa tienen la ventaja de renovabilidad, disponibilidad, diversidad y facilidad de transporte (sólido o líquido). Por tanto, su conversión a H<sub>2</sub> ha sido de gran interés de numerosos estudios en el contexto de la sostenibilidad y desarrollo.

El hidrógeno no es en sí una fuente energética, es un vector energético que complementa perfectamente a la electricidad para almacenar y transportar la energía. Además, puede almacenar energía sin que se produzca descarga, mediante el uso de las pilas de combustible alimentadas por hidrógeno (Fúnez, 2005).

Se ha propuesto al hidrógeno como el combustible que puede dar solución a muchos problemas debido a que (Ehsan & Wahid, 2016):

- 1) El hidrógeno puede ser utilizado como recurso energético
- 2) El hidrógeno puede sustituir a los combustibles utilizados actualmente.
- 3) Los productos de combustión son considerados no contaminantes o contaminantes en muy bajo grado.
- 4) Presenta una mejor utilización de los recursos.

El proceso de gasificación de biomasa consiste en la conversión de un compuesto orgánico sólido / líquido en una fase gas/vapor y una fase sólida. La fase gaseosa, denominada "gas de síntesis", tiene un alto poder calorífico y puede utilizarse para la generación de energía o la producción de biocombustibles. La fase sólida o "char", incluye la fracción orgánica no convertida y el material inerte presente en la biomasa tratada. Esta conversión representa una oxidación parcial del carbono presente en la alimentación y se lleva a cabo en presencia de un agente gasificante, como aire, oxígeno, vapor, dióxido de carbono vapor y mezclas de vapor-oxígeno. La composición de los gases producidos depende del agente oxidante utilizado.

El gas de síntesis podría ser utilizado para aplicaciones industriales, tanto para la producción eficiente de electricidad y como materia prima para la síntesis química. La biomasa también puede ser utilizada como una fuente para producir metanol, etanol e hidrocarburos superiores (Arregi, Amutio, Lopez, Bilbao, & Olazar, 2018). Además, la gasificación tiene otras ventajas: (i) produce un gas con alto poder calorífico; (ii) reduce el efecto de dilución del N<sub>2</sub> del aire y (iii) elimina la necesidad de los costos de una planta de oxígeno cuando, tanto el aire y el oxígeno, se utilizan como medios de gasificación. En la gasificación de biomasa, se alcanzan cero emisiones netas de dióxido de carbono (debido a que cuando éste es liberado a partir de biomasa es reciclado por las plantas por medio de la fotosíntesis), produce niveles

muy bajos de partículas, así como pequeñas cantidades de  $\text{NO}_x$ , y  $\text{SO}_x$ , cuando se compara con la gasificación de combustibles fósiles.

La gasificación con vapor tiene ventajas sobre la gasificación con aire. Es viable tanto a pequeña como a gran escala en comparación con la gasificación con aire en términos de menor producción de alquitranes y mejor composición de los gases producidos. Las altas temperaturas favorecieron la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y una mayor cantidad de vapor aumentó la producción de hidrógeno y redujo la formación de  $\text{CO}_2$  (Walawender, Hoveland, & Fan, 1985).

Sin embargo, un problema grave para la aplicación de la tecnología de gasificación de biomasa para producir gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno es la generación de residuos carbonosos no deseados (coque), el sinterizado (Sehested, 2006) y la formación de alquitranes. Estos últimos son una mezcla compleja de hidrocarburos condensables, que incluye compuestos desde un anillo bencénico a cinco anillos junto con otras especies de hidrocarburos que contienen oxígeno. Éstos inconvenientes pueden mejorarse mediante la gasificación catalítica de la biomasa, usando catalizadores metálicos a base de níquel (Chan & Tanksale, 2014; D. Chen & He, 2011; Sutton, Kelleher, & Ross, 2001a).

Basado en lo anterior resulta evidente que la biomasa presenta un gran potencial para producir hidrógeno que es un vector energético que permitirá producir electricidad a través de celdas de combustible u otros dispositivos. Los grandes retos son producir mejores catalizadores para reducir la producción de alquitranes, el sinterizado y el coque, mismos que pueden ser enfrentados con el uso de promotores como Ce y La.

Las oportunidades de estudio que se presentan en la gasificación de biomasa son: la reducción de coque y la eliminación de los alquitranes que se forman. Surge la necesidad de sintetizar y probar nuevos catalizadores que permitan producir mayores cantidades de hidrógeno y gas de síntesis, la comprensión de las reacciones químicas que ocurren durante la gasificación, el planteamiento de esquemas cinéticos, el planteamiento de mecanismos de reacción, el establecimiento de modelos cinéticos y termodinámicos, la obtención de parámetros físicos y químicos, establecer criterios de diseño para unidades de mayor escala de planta piloto e industrial, el diseño de reactores optimizados, etc.

El hidrógeno es un combustible limpio porque la producción de energía a partir de  $\text{H}_2$  solo produce agua, evitando la generación de  $\text{CO}_2$  u otros gases contaminantes. El uso de biomasa como materia prima es una alternativa muy bien posicionada para la producción de hidrógeno en el corto y mediano plazo. Existen diferentes rutas para la conversión de biomasa en hidrógeno (y gas de síntesis como intermedio en la mayoría de los casos), que se pueden clasificar en dos categorías principales: biológicas y termoquímicas

En la ilustración 1.1 se presentan las diferentes rutas de conversión de biomasa a hidrógeno. Entre todas estas vías, los procesos termoquímicos (especialmente gasificación y pirólisis)

tienen la ventaja de una alta eficiencia y menor costo en comparación con otras rutas (Balat, Balat, Kirtay, & Balat, 2009).

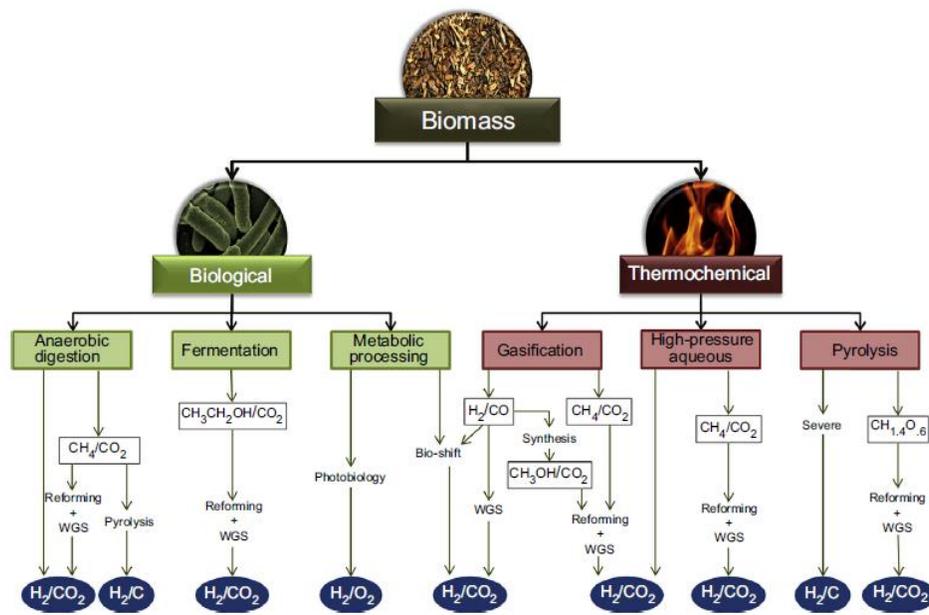


Ilustración 1.1 Rutas de conversión de biomasa a hidrógeno

La producción de hidrógeno a partir de biomasa es respetuosa con el medio ambiente porque el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) liberado del proceso se volverá a consumir durante el crecimiento de la planta a través de la fotosíntesis, lo que resulta en cero emisiones netas de  $\text{CO}_2$  (Haryanto, Fernando, Pordesimo, & Adhikari, 2009).

En esta tesis doctoral se presentan los resultados de la gasificación de glucosa con catalizadores de níquel al 5 % en peso soportados en  $\gamma$ -alúmina, promovidos con diferentes bajas cargas de lantano (La) y cerio (Ce) variando el pH de la solución impregnante usando el reactor CREC Riser Simulator a 600 °C y tiempos de reacción de 20 s. Se establece un modelo cinético para conocer los parámetros físicos y químicos y todo esto permite establecer criterios de diseño a unidades de mayor escala.

Mediante el análisis estadístico (ANOVA) se establecieron las mejores condiciones para la gasificación y también se logró identificar la relación del tipo de promotor, la carga y el pH de la solución impregnante en la fracción mol del  $\text{H}_2$  resultado de la gasificación en el reactor CREC Riser simulator.

## Capítulo 2

### 2. Revisión Bibliográfica

El hidrógeno es un vector energético muy prometedor, debido a su poder calorífico de 39.4 KWh / kg, así como a su combustión limpia sin formación de CO<sub>2</sub>. La combustión de H<sub>2</sub> en un motor o su conversión electroquímica en una celda de combustible produce solo energía y agua pura. El hidrógeno se puede producir mediante gasificación de biomasa, con una huella de carbono neutra. La gasificación de biomasa es un proceso termoquímico que la convierte en gas de síntesis, el cual es una mezcla de CO y H<sub>2</sub>.

Aunque la composición del gas de síntesis depende de muchos factores, como el tipo de reactor, las condiciones de operación, los agentes gasificantes y las propiedades de la materia prima, la fracción de H<sub>2</sub> es baja para la mayoría de los procesos de gasificación no catalíticos. Sin embargo, el rendimiento de hidrógeno se puede mejorar empleando un reactor catalítico separado del gasificador térmico, corriente abajo para reformar los hidrocarburos y los alquitranes y desplazar el CO para producir H<sub>2</sub> adicional (Haryanto et al., 2009).

Más allá de su uso en la producción de hidrógeno, el gas de síntesis tiene otras aplicaciones, como la producción de energía, la síntesis de compuestos químicos (metanol, etanol, amoníaco, dimetil-éter (DME) o la producción de gasolina a través del proceso Fischer-Tropsch (Wender, 1996). Debido a esta gran versatilidad, el gas de síntesis es un producto industrial clave.

La gasificación de carbón es una tecnología madura que, aunque en un principio podría adaptarse al uso de biomasa como materia prima, existen diferencias significativas entre los procesos de gasificación de carbón y biomasa que lo hacen incompatible. Estas diferencias pueden ser tanto benéficas (pueden usarse temperaturas más bajas debido a que la biomasa es más reactiva) como perjudiciales (la biomasa contiene álcalis que pueden causar incrustaciones y escorias) (Huber, Iborra, & Corma, 2006). Por estas razones, la gasificación de biomasa necesita un mayor desarrollo.

#### ***2.1. Tipos de compuestos modelo o biomásas usadas.***

Los principales componentes de la biomasa vegetal lignocelulósica son celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es un polímero lineal de D-glucosa (un azúcar de seis carbonos C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) unido con enlaces β-1,4; la hemicelulosa es un polímero ramificado con azúcares de cinco y seis carbonos, y la lignina es una macromolécula reticulada altamente aromática y construida al azar. Los cultivos herbáceos y la madera contienen 60 a 80% (base seca) de celulosa y hemicelulosa y 10 a 25% de lignina. La celulosa es un componente mayoritario en muchas biomásas, por lo que la glucosa se considera una molécula

representativa de la celulosa. El proceso de gasificación con vapor de agua es aplicable a la biomasa con un contenido de humedad inferior al 35% (H. De Lasa, Salaices, Mazumder, & Lucky, 2011).

Se usará en esta tesis, como compuesto modelo a la glucosa, cuya molécula se muestra en la Ilustración 2.1

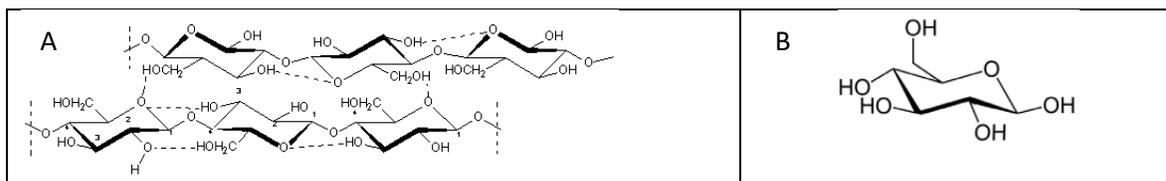


Ilustración 2.1 Molécula de A) celulosa y B) glucosa.

## 2.2. Gasificación de biomasa.

En presencia de un agente oxidante a alta temperatura, superior a 550°C, las grandes moléculas poliméricas de biomasa se descomponen en moléculas más ligeras y eventualmente en gases permanentes, monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), agua (H<sub>2</sub>O) e hidrocarburos más ligeros, cenizas, coque, alquitranes y contaminantes menores de acuerdo a los átomos que contenga la biomasa. El carbón y los alquitranes son el resultado de una conversión incompleta de la biomasa (Kumar, Jones, & Hanna, 2009).

La gasificación de la biomasa implica una serie de procesos químicos y físicos interconectados que dependen de las condiciones de reacción y del diseño del reactor. Es una compleja red de reacciones heterogéneas (primarias y secundarias). El proceso de gasificación se puede dividir en tres etapas: Secado, devolatilización (o pirólisis) y gasificación (Balat et al., 2009; Demirbaş, 2002; Guan et al., 2011; Salaices, 2010).

1. Secado: La humedad dentro de las partículas de biomasa se libera en forma de vapor. Este es un proceso relativamente rápido y ocurre hasta temperaturas de 120°C.

2. Descomposición térmica (o pirólisis): Este paso consiste en la descomposición termoquímica de los compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la biomasa original, con producción de volátiles y carbono, en ausencia de agentes oxidantes (oxígeno, vapor de agua, etc.) (D. Liu et al., 2009). Los volátiles se producen hasta que la temperatura alcanza aproximadamente 350-400°C, e incluyen H<sub>2</sub>O (vapor), CO<sub>2</sub>, líquidos y vapores de especies oxigenadas.

El producto inicial de esta etapa es una mezcla de gases condensables y carbón sólido. El gas condensable puede descomponerse aún más en gases no condensables (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>),

líquidos y carbonizados. Esta descomposición ocurre en parte a través de reacciones homogéneas en fase gaseosa y en parte a través de reacciones térmicas heterogéneas en fase sólida de gas. En las reacciones en fase gaseosa, el vapor condensable se rompe en moléculas más pequeñas de gases permanentes no condensables, como CO y CO<sub>2</sub>. Este paso es relativamente rápido, especialmente en reactores con mezcla rápida.

3. Gasificación (y oxidación): el carbón residual reacciona con un oxidante para producir CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. El oxidante es normalmente oxígeno (por debajo de la relación estequiométrica), vapor de agua, dióxido de carbono y / o hidrógeno) (D. Liu et al., 2009; L. Zhang, Xu, & Champagne, 2010). Los volátiles liberados durante la etapa de pirólisis (alquitranes e hidrocarburos gaseosos) también pueden convertirse en gases combustibles mediante reacciones secundarias (combustión y reformado). Durante la gasificación, los componentes inorgánicos de la biomasa suelen convertirse en cenizas.

Por regla general, las reacciones de gasificación son endotérmicas. Sin embargo, el proceso de gasificación puede diseñarse para equilibrar térmicamente las reacciones exotérmicas y endotérmicas. La energía requerida es proporcionada por la combustión parcial del combustible sólido en la mayoría de los procesos de gasificación.

La ilustración 2.2 presenta de manera esquemática estos procesos.

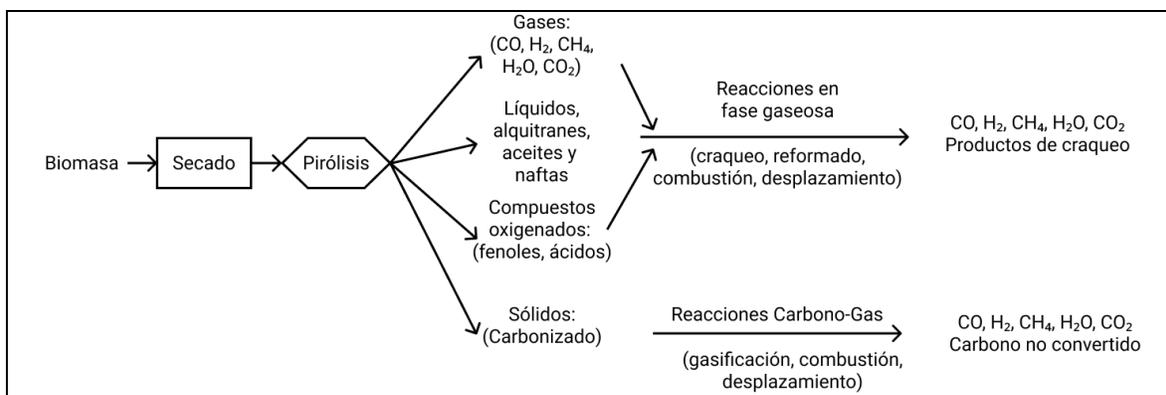


Ilustración 2.2 Secuencia de reacciones y rutas potenciales para la gasificación (Basu, 2013)

Se observa en la ilustración 2.2 los principales productos formados en cada etapa mientras que la tabla 2.1 presenta una comparación de los procesos de gasificación de biomasa sólida usando diferentes agentes gasificantes (Parthasarathy & Narayanan, 2014).

Tabla 2.1 Comparación entre diferentes procesos de gasificación

	<b>Gasificación con aire.</b>	<b>Gasificación con oxígeno.</b>	<b>Gasificación con vapor.</b>
Poder calorífico del producto, MJ/Nm <sup>3</sup>	Bajo 4-6	Alto 10-15	Alto 15-20
Productos	CO, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , HC, alquitranes, N <sub>2</sub>	CO, H <sub>2</sub> , HC, CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , HC ligeros, alquitranes
Composición media del gas de producción	H <sub>2</sub> -15% CO-20% CH <sub>4</sub> -2% CO <sub>2</sub> -15% N <sub>2</sub> -48% H <sub>2</sub> :CO:0.75	H <sub>2</sub> -40% CO-40% CH <sub>4</sub> -2% CO <sub>2</sub> -20% H <sub>2</sub> :CO:1	H <sub>2</sub> -40% CO-25% CH <sub>4</sub> -8% CO <sub>2</sub> -25% N <sub>2</sub> -2% H <sub>2</sub> :CO:1
Temperatura del reactor, °C	900-1100	1000-1400	700-1200
Costo	Bajo	Alto	Medio

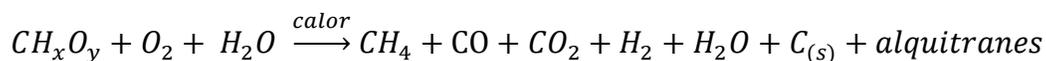
Fuente: (Parthasarathy & Narayanan, 2014).

Según la tabla 2.1 se observa que la gasificación con vapor de agua aumenta el rendimiento de hidrógeno casi tres veces en comparación con aquella donde se usa aire. Además, el uso de vapor puro es más económico y favorece un mayor rendimiento de hidrógeno en comparación con aire y oxígeno que son otros agentes gasificantes convencionales.

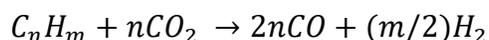
El rango de temperatura típico en el que se han desarrollado los procesos de gasificación a escala completa es de 800–1100 ° C, mientras que en los procesos que utilizan oxígeno para la etapa de gasificación, las temperaturas del proceso están en el rango de 500–1600°C (Molino, Chianese, & Musmarra, 2016).

(Bastos, Torres, Mazumder, & de Lasa, 2018) gasificaron tres materias primas de biomasa. Como agentes gasificantes utilizaron vapor-CO<sub>2</sub> y vapor-gas inerte, obteniendo una fracción molar de hidrógeno de 0.15 y 0.40 respectivamente. Mostraron que la gasificación de vapor y dióxido de carbono conduce a una ganancia de CO<sub>2</sub> cero y, por lo tanto, a una huella de carbono insignificante. Por otra parte, (Torres, Urvina, & Lasa, 2019) gasificaron residuos de pulpa de café con aire y obtuvieron fracciones molares de hidrógeno de 0.18 con una razón de equivalencia ER= 6.8.

De esta forma, la reacción de gasificación general con vapor de agua y oxígeno, donde se volatiliza y rompe la biomasa se pueden representar por:



Mientras que, en caso de utilizar al CO<sub>2</sub> como agente oxidante:



Para prevenir la formación o para convertir los alquitranes formados dentro de un gasificador térmico de biomasa es posible mediante métodos primarios, es decir, en el mismo gasificador, eliminando la necesidad de tratamientos secundarios (ciclones, torres de enfriamiento / columnas de lavado, precipitadores electrostáticos, entre otros). La reducción *in situ* puede lograrse mediante un control adecuado de las condiciones de operación del proceso y el uso de catalizadores durante la operación, por lo que la generación de alquitranes dentro del gasificador se reduce (Valderrama Rios, González, Lora, & Almazán del Olmo, 2018)

### ***2.3. Tipos de reactores usados en la gasificación.***

Los gasificadores se pueden dividir en dos tipos principales: lechos fijos y lechos fluidizados. Los más usados a pequeña escala, por su rentabilidad son los gasificadores de lecho fijo y a mediana o gran escala se utilizan más los reactores de lecho fluidizado.

#### ***2.3.1. Reactores de lecho fijo.***

En los gasificadores de lecho fijo, la biomasa es soportada por una rejilla y baja lentamente por el gasificador como un tapón (Ilustración 2.3.A). Debido a la insignificante mezcla y transferencia de calor, los perfiles de composición de combustible, temperatura y gas en todo el reactor no son uniformes. La temperatura media en la zona de gasificación suele estar entre 700 y 900°C. No obstante, la temperatura máxima en la zona de oxidación oscila entre 1200 y 1800°C (Basu, 2010). Los gasificadores de lecho fijo pueden funcionar tanto a presiones atmosféricas como a presiones altas.

Los reactores de lecho fijo presentan un diseño simple. Sin embargo, producen un gas de síntesis con un poder calorífico relativamente bajo y una cantidad significativa de impurezas. La composición de la mezcla producida (% en volumen) es típicamente de 15 a 20% de H<sub>2</sub>, 10 a 15% de CO, 10 a 15% de CO<sub>2</sub>, 3 a 5% de CH<sub>4</sub> y 40 a 50% de N<sub>2</sub>, aunque puede cambiar significativamente según el agente gasificante. La biomasa se alimenta desde la parte superior del reactor (ver ilustración 2.3), mientras que el flujo de aire (o agente gasificante) cambia según la configuración: flujo descendente (co-corriente), flujo ascendente (contra-corriente) y flujo cruzado.

En la ilustración 2.3 se presentan los diferentes tipos de gasificadores de lecho fijo:

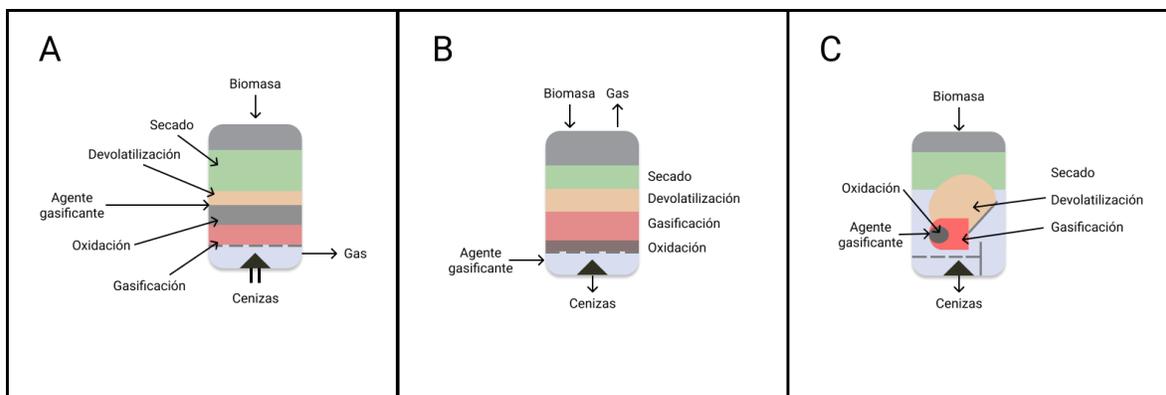


Ilustración 2.3 Gasificadores de lecho fijo de: A) Flujo descendente B) Flujo ascendente C) Flujo cruzado

En el gasificador de flujo ascendente, la alimentación (biomasa) se introduce desde arriba y se mueve hacia abajo mientras los agentes gasificantes (aire, vapor, etc.) se introducen en el fondo de la parrilla para que los gases producidos se muevan hacia arriba. En este caso, la combustión tiene lugar en la parte inferior del lecho, que es la parte más caliente del gasificador y los gases producidos salen por la parte superior a una temperatura más baja (alrededor de 500°C). Debido a la temperatura de salida más baja, los gases producidos contienen grandes cantidades de alquitranes. En un gasificador de flujo descendente, tanto el gas de alimentación como los gases producidos se mueven hacia abajo y estos últimos salen del fondo a una temperatura más alta, alrededor de 800 ° C. En este caso, la mayoría de los alquitranes se consumen porque los gases fluyen a través de una región de alta temperatura. Es necesario recuperar el calor de los gases producidos a alta temperatura para aumentar la eficiencia energética (Kumar et al., 2009).

(Torres et al., 2019) utilizaron un reactor de lecho fijo de flujo descendente para gasificar biomasa sólida con un flujo de 15-20 kg de residuos de pulpa de café por hora utilizando aire como agente gasificante. Obtuvieron fracciones molares de hidrógeno a 550°C de 0.18 con una razón de equivalencia ER=5.3 -7.7.

### 2.3.2. Reactores de lecho fluidizado

Existen dos configuraciones principales de reactores de lecho fluidizado dependiendo del caudal del medio de fluidización/gasificación: lecho fluidizado burbujeante y lecho fluidizado circulante. Ver ilustración 2.3

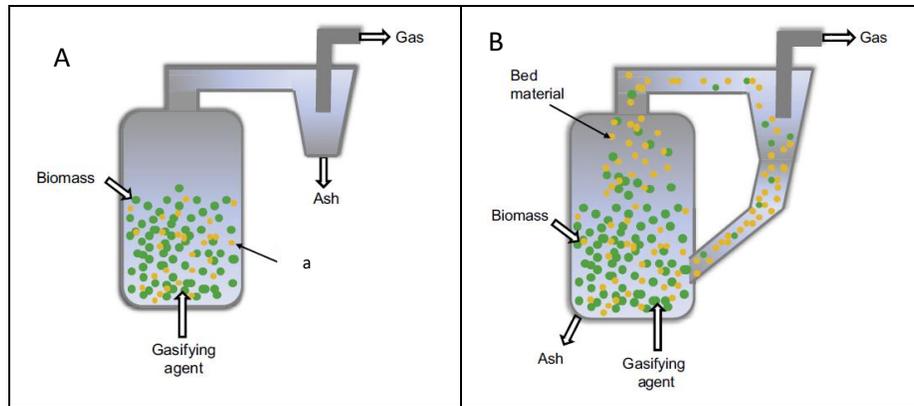


Ilustración 2.4 Gasificadores: A) Lecho fluidizado burbujeante, B) Lecho fluidizado con recirculación

En los gasificadores de lecho fluidizado, la biomasa se mantiene suspendida por el agente gasificante que fluye hacia arriba a una velocidad apropiada. Ver ilustración 2.4. La biomasa se mezcla con material de lecho inerte (o catalítico) como arena de cuarzo, alúmina o dolomita para mejorar la transferencia de calor. El lecho de sólidos está perfectamente mezclado, lo que da lugar a una temperatura uniforme en la zona de conversión y hace que esta configuración sea capaz de trabajar tanto variaciones de la alimentación como amplias distribuciones de tamaño de partícula.

El gasificador burbujeante (ver ilustración 2.4A) consiste en un recipiente en el que el agente gasificante se introduce en la parte inferior. El caudal del agente fluidizante debe tener la velocidad mínima de fluidización para agitar el material y formar burbujas. La biomasa se alimenta desde un lateral al lecho móvil de material de grano fino. La regulación de la temperatura del lecho a 700- 900 °C se mantiene controlando la relación aire/biomasa. La biomasa se piroliza en el lecho caliente, formando carbón, compuestos gaseosos y alquitranes. El alquitrán de alto peso molecular se rompe por contacto con el material del lecho caliente, generando un producto gaseoso con un contenido de alquitranes menor (<13 g/Nm<sup>3</sup>). Para la gasificación con vapor sin catalizador, los alquitranes producidos en el gasificador son ~12% en peso de la celulosa alimentada. Las cenizas se separan del gas de síntesis en una unidad de separación gas-sólido (H. de Lasa, Salaices, Mazumder, & Lucky, 2011).

Un reactor de lecho fluidizado circulante generalmente consiste en un tubo ascendente alto, un separador ciclónico y un dispositivo de reciclado de sólidos (ver ilustración 2.4B). El tubo ascendente sirve como reactor gasificador, donde los sólidos se dispersan por todo el largo del tubo, lo que permite un tiempo de residencia prolongado tanto para el gas como para las partículas finas. La velocidad de fluidización es mucho mayor (3.5-5.5 m/s) que en un lecho de burbujeo (0.5-1.0 m/s). Hay una migración de sólidos a gran escala fuera del tubo ascendente. Estos se capturan y se devuelven continuamente. La tasa de reciclado de los sólidos y la velocidad de fluidización en el tubo ascendente son lo suficientemente altas para

mantener el tubo ascendente en una condición hidrodinámica especial conocida como lecho de fluidización rápida. El secado, la devolatilización, la oxidación y la gasificación se producen de forma simultánea y homogénea en la zona de conversión. Dependiendo del combustible y la aplicación, el reactor opera a una temperatura entre 800-1000°C. El gas caliente del gasificador pasa a través del ciclón, que separa la mayoría de las partículas sólidas asociadas con él, y el retorno devuelve las partículas al fondo del gasificador. La eficiencia de la gasificación y la combustión del carbono aumentan en comparación con el reactor de burbujeo y la producción de alquitranes durante el calentamiento de la materia prima disminuye (Basu, 2013; Luque, Lin, Wilson, & Clark, 2016).

Se pueden añadir catalizadores como agentes fluidizantes que pueden aumentar la eficiencia de conversión y reducir la formación de alquitranes. Sin embargo, los catalizadores fluidizados son más susceptibles al desgaste y al envenenamiento. Existe la necesidad de catalizadores que sean efectivos a altas temperaturas (800°C o más) en el medio fluidizado (Kumar et al., 2009).

Al gasificar aserrín de pino se obtuvo un contenido de H<sub>2</sub> de 53.3% mol en base seca y un rendimiento de alquitrán de 0.7 g / Nm<sup>3</sup> en una unidad operada a una relación S / B (relación masa vapor / biomasa) de 0.4 g / g y una temperatura de 800°C utilizando un catalizador de olivino calcinado en un lecho móvil circulante externo (L. Wei et al., 2006).

(Salaices, Serrano, & Lasa, 2010) hicieron gasificaciones de glucosa en un reactor de lecho fluidizado, el CREC–Riser Simulator. Evaluaron catalizadores de 3 % Níquel soportado en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidizable obteniendo fracciones molares de hidrógeno de 0.51 y una relación H<sub>2</sub>/CO de 2. (Mazumder & De Lasa, 2014b) también realizaron gasificación catalítica en el CREC-Riser Simulator de glucosa y 2-metoxi-4-metil fenol con vapor de agua en catalizadores con 20% Ni soportados en  $\gamma$ -alumina fluidizable obteniendo fracciones molares de hidrógeno de 0.47.

Es importante indicar que en los métodos primarios, la conversión de carbono, la composición de los gases producidos, la formación y reducción de alquitranes son indicadores importantes del rendimiento de la gasificación de biomasa, que son afectados por la temperatura, la presión, el agente gasificante, la adición de catalizador, aditivos, relación de equivalencia (ER) o relación vapor/biomasa (S/B), tiempo de residencia y tipo de reactor (L. Wei et al., 2006)

Según (Balat et al., 2009), el 75% de los gasificadores instalados en Europa, Estados Unidos y Canadá son de lecho fijo (flujo descendente), el 20% de lecho fluidizado, el 2.5% de lecho fijo flujo ascendente y el otro 2.5 % de varios tipos. Los gasificadores presentados, fluidizados o de lecho fijo, son usados para gasificar biomasa como madera para la obtención de gas de síntesis con concentraciones de H<sub>2</sub> de 20% cuando utilizan aire como agente gasificante.

Cabe resaltar que los reactores fluidizados tienen la ventaja de que, debido al mezclado intenso, consiguen perfiles de temperatura y velocidad de reacción uniformes, lo cual es de suma importancia para evitar perturbaciones en el funcionamiento del gasificador (H. De Lasa et al., 2011). Por otra parte, en los reactores de lecho fijo, se presentan puntos calientes en ciertas regiones del reactor y la velocidad de reacción no es uniforme dentro del reactor. Bajo la misma velocidad espacial de  $5000 \text{ h}^{-1}$  a  $25000 \text{ h}^{-1}$ , reactores de lecho fluidizado presentaron mayor rendimiento, menor contenido de coque y menor temperatura del lecho que los obtenidos en lecho fijo (B. Liu & Shengfu Ji, 2013).

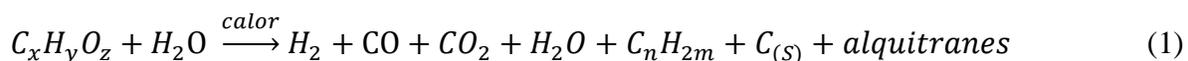
En la actualidad, el lecho fluidizado es la tecnología más prometedora en la gasificación de biomasa tanto como para la conversión de alquitrán: tiene altas capacidades de mezcla, con una alta tasa de transferencia de masa y calor, que asegura temperaturas constantes en todo el gasificador, y más que los catalizadores pueden ser utilizados como parte del lecho gasificador, afectando el reformado de alquitranes (Molino et al., 2016).

Sin embargo, los reactores usados que trabajan a gran escala, la información de la velocidad de reacción es global, en la medida que incorpora los efectos del transporte de calor y masa sobre la cinética de reacción y por lo mismo, es difícil obtener información para hacer interpretación científica tal como datos cinéticos de reacción, datos de adsorción, que permitan proponer modelos teóricos. Tal como se verá más adelante, el reactor CREC Riser Simulator está diseñado precisamente para obtener datos cinéticos intrínsecos y de adsorción, que pueden ser usados para incorporarse en modelos cinéticos y termodinámicos.

Los reactores a escala de banco (bench-scale) como el CREC Riser Simulator (Patent No. 5,102,628, 1992), que trabaja en régimen fluidizado, están especialmente diseñados para la evaluación de catalizadores bajo ciertas condiciones de operación de un reactor industrial de lecho fluidizado en circulación. El CREC-Riser opera por lotes, con una capacidad de  $53 \text{ cm}^3$  y permite la carga de hasta 1 g de catalizador, cuenta con una serie de válvulas que permite la toma de muestras de reactivos y productos en periodos cortos de tiempo.

#### ***2.4. Reacciones químicas de la gasificación catalítica de biomasa con vapor de agua***

La conversión de biomasa a productos gaseosos involucra muchas reacciones (Basu, 2010; H. de Lasa et al., 2011). Las reacciones primarias son efectuadas durante experimentos no catalíticos o térmicos y transforman biomasa vaporizada en algunos gases permanentes, hidrocarburos de elevado peso molecular, coque ( $C_{(S)}$ ) y alquitranes.



Las reacciones secundarias rompen a los hidrocarburos de alto peso molecular en gases permanentes ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) y son impulsadas con el uso de catalizadores.



Los gases permanentes reaccionan para alterar la composición de gases como se indica en la tabla 2.2:

Tabla 2.2 Reacciones secundarias de gasificación con vapor de biomasa.

Desplazamiento de gas - agua (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	(3) -41.2 MJ/kmol
Reformado de metano con vapor (SRM)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	(4) +206 kJ/mol
Reformado en seco de metano (DRM)	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	(5) +247 kJ/mol
Gasificación de carbono (ChG)	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	(6) +131.4 MJ/kmol
Reacción de Boudouard (BR)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	(7) +172.6 MJ/kmol
Gasificación hidrogenada (HG)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	(8) - 75 MJ/kmol

La mezcla gaseosa consiste principalmente de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrogeno (H<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>).

En condiciones normales, el reformado con vapor de hidrocarburos superiores (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) es irreversible,  $C_nH_m + 2nH_2O \rightarrow nCO_2 + [2n + (m/2)]H_2$  mientras que las reacciones de reformado de metano SR y conversión por desplazamiento de agua WGS se acercan al equilibrio (Demirbaş, 2002).

El mecanismo de la reacción DRM se ha investigado ampliamente. El CH<sub>4</sub> se disocia sobre los sitios Ni<sup>o</sup> dejando el átomo de carbono reactivo C\*. Este átomo de carbono puede convertirse en CO al reaccionar con oxígeno derivado de la activación de CO<sub>2</sub> en Ni<sup>o</sup> o en sitios del soporte. Se ha reconocido que la deshidrogenación de CH<sub>4</sub> en sitios Ni<sup>o</sup> es el paso determinante de la velocidad de la reacción DRM (J. Wei & Iglesia, 2004).

#### 2.4.1. Relación vapor/biomasa (S/B)

El suministro de vapor como agente gasificante aumenta la presión parcial de H<sub>2</sub>O dentro de la cámara de gasificación, lo que favorece las reacciones de gasificación de carbono (ChG), desplazamiento de gas - agua (WGS) y reformado de metano con vapor (SRM) (ecuaciones 6, 3 y 4), lo que conduce a una mayor producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, la temperatura de gasificación debe ser lo suficientemente alta (por encima de 750–800 °C) para que el reformado con vapor y las reacciones de gas de agua sean favorables. Los catalizadores pueden reducir la temperatura de operación necesaria para que ocurran las reacciones anteriores. Una relación vapor/biomasa más alta (S/B) también conduce a una mayor eficiencia de conversión de biomasa. (Bastos et al., 2018) obtuvieron fracciones de hidrógeno de 0.55 con S/B=0.2.

Variando S / B de 0 a 4.04, (Lv et al., 2004) observaron que con S / B superior a 2.7, la composición del gas no cambió significativamente, pero con S / B entre 0 y 1.35, el

rendimiento de CO disminuyó y los de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aumentaron. Con S / B de 1.35 y 2.70, los rendimientos de CO y CH<sub>4</sub> disminuyeron y los de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> aumentaron, lo que implicó mayores reacciones de reformado con vapor. Dado que la temperatura del vapor suministrado al gasificador es más baja que la temperatura de gasificación, se necesita una cantidad significativa de calor para elevar la temperatura del vapor que, a su vez, puede reducir la temperatura del lecho del gasificador. Por lo tanto, una relación S / B por encima de un valor umbral, el vapor presentó efectos negativos.

#### *2.4.2. Temperatura de gasificación.*

La temperatura de gasificación es una de las variables de mayor influencia en la composición y las propiedades de los gases producidos. Las reacciones endotérmicas se favorecen con un aumento de temperatura mientras que las reacciones exotérmicas se favorecen con una disminución de temperatura, según la ecuación de Van 't Hoff.

Una temperatura más alta da como resultado un mayor rendimiento de gas al aumentar la eficiencia de conversión en las reacciones endotérmicas. Dado que las reacciones WGS (exotérmica), SRM (endotérmica), ChG (endotérmica) y Boudouard (endotérmica) (ecuaciones 3, 4, 6 y 7) ocurren simultáneamente, el contenido y las proporciones de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los gases producidos se ven afectados por la temperatura y las presiones parciales de los reactivos.

A temperaturas superiores a 750–800 ° C, la naturaleza endotérmica de las reacciones que producen H<sub>2</sub> (reformado con vapor y reacciones agua-gas) da como resultado un aumento del contenido de H<sub>2</sub> y una disminución del contenido de CH<sub>4</sub> al aumentar la temperatura. A temperaturas superiores a 850–900 ° C, dominan tanto el reformado con vapor, gasificación de carbono y Boudouard (ecuaciones 4, 6 y 7), lo que produce aumentos en el contenido de CO. Las altas temperaturas también favorecen la destrucción y reformado de alquitranes, lo que conduce a una disminución de su contenido y a un aumento del rendimiento de gas (Guan, Kaewpanha, Hao, & Abudula, 2016). (Gupta & Cichonski, 2007) observaron aumentos significativos en H<sub>2</sub> a valores superiores a 800 ° C para S / B entre 0.5 y 1.08. El rendimiento máximo de H<sub>2</sub> se obtuvo a 1000 ° C para una materia prima que consta de papel y materias primas que consistían de cartón y gránulos de madera a 900 ° C (Kumar et al., 2009).

La gasificación catalítica de biomasa con vapor de agua realizada en reactores de lecho fluidizado como el CREC Riser Simulator es muy prometedora porque permite un calentamiento rápido, una transferencia de calor y masa efectiva entre las fases y una temperatura de reacción uniforme. Con lo anterior es posible lograr una excelente repetibilidad de los resultados de los experimentos.

En síntesis, a temperaturas más elevadas, se favorece la producción de hidrógeno, mientras que a temperaturas más bajas se favorece la producción de metano.

## ***2.5. Catalizadores usados en la gasificación de biomasa.***

En la gasificación de biomasa, los catalizadores deben cumplir los siguientes criterios para ser seleccionados: ser eficaces en la eliminación de alquitranes, si el producto deseado es gas de síntesis, deben ser capaces de reformar metano, proporcionar una relación de gas de síntesis adecuada según el uso previsto. Además, los catalizadores deben ser resistentes a la desactivación como resultado del ensuciamiento y sinterización del carbón, regenerarse fácilmente, ser resistentes y económicos (Sutton, Kelleher, & Ross, 2001b).

En esta sección se revisan los resultados de los trabajos de los autores que trabajaron con diferentes soportes y metales activos en la gasificación de diferentes biomásas.

### ***2.5.1. Diversos metales usados como agentes activos en la gasificación.***

Con el fin de incrementar la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la biomasa en experimentos térmicos, se han utilizado tres grupos de catalizadores: dolomita, metales alcalinos y otros metales, y níquel (Sutton et al., 2001b). Para la conversión de alquitranes, se han probado rocas calcinadas, olivino, minerales arcillosos, óxidos de metales ferrosos, carbón, catalizadores de FCC (craqueo catalítico fluidizado), carbonatos de metales alcalinos, alúmina activada, catalizadores de metal soportado, etc. (Yung, Jablonski, & Magrini-bair, 2009b).

(Pérez et al., 1997) usaron dolomita con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la gasificación de madera con vapor y oxígeno. Reportaron que el contenido de  $\text{H}_2$  incrementó 7% volumen mientras que el contenido de CO disminuyó ese mismo valor con respecto al proceso térmico. La dolomita no es activa para el reformado de metano, por lo que no es útil si se desea obtener gas de síntesis (Sutton et al., 2001b).

Los catalizadores alcalinos  $\text{CsCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se utilizaron para investigar las reacciones en fase gaseosa de los productos de gasificación de la madera y de compuestos modelo (Hallen et al., 1988). Los hidrocarburos simples no reaccionaron sobre los catalizadores en presencia de vapor a  $600^\circ\text{C}$ . Con los catalizadores alcalinos, encontraron que a  $600^\circ\text{C}$ , la reacción de desplazamiento de agua-gas WGS sí fue catalizada, pero la reacción de reformado de metano se produjo solo a temperaturas mayores a  $800^\circ\text{C}$  sobre los catalizadores alcalinos.

(Tomishige, Asadullah, & Kunimori, 2004) estudiaron la actividad de catalizadores de metales nobles soportados en  $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$  para el reformado con vapor de alquitranes y se comparó con catalizadores a base de Ni. Encontraron que en el catalizador  $\text{Rh} / \text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$  la deposición de carbono sólido fue muy baja, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 1.3 y no se observó formación de alquitrán.

Las reacciones de reformado seco y con vapor (SR) y (DRM) que se presentan en la gasificación, son catalizadas por metales del grupo VIII (metales de transición nobles y no nobles). Una mezcla representativa de gas de síntesis de biomasa de  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , y  $C_6H_6$  fue probada sobre un catalizador de 0.5% Rh-1% Ce soportado en  $\alpha-Al_2O_3$  a  $850^\circ C$ , y 40 ms de tiempo de contacto resultando en una conversión cercana al equilibrio con 5 ppm de benceno (Colby, Wang, & Schmidt, 2010).

(J. Xu et al., 2009) El catalizador bimetálico 7Ni3Co soportado en  $\gamma-Al_2O_3$  comercial y enriquecido con óxido de lantano mostró el mejor desempeño catalítico y anti-coque con partículas de metal pequeñas (4.7-7.2 nm), buena dispersión de metal (no se detecta en XRD), distribución uniforme de poros ( $D_p = 10.1$  nm), enriquecimiento superficial de Co, así como el efecto sinérgico entre Ni y Co. Obtuvieron una relación de  $H_2 / CO$  de 0.97 y deposición de coque de  $0.0946 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  en el reformado de biogas para la producción de hidrógeno.

La actividad y selectividad de los catalizadores está influenciada en gran manera por la cantidad de metal empleado, el tamaño de las partículas dispersadas, la composición del soporte y las interacciones metal –soporte.

### 2.5.2. Gasificación de biomasa usando catalizadores de níquel (Ni).

Los catalizadores de níquel heterogéneos se utilizan comúnmente para varios procesos industriales, como reacciones de hidrogenación, reformado con vapor y metanación. Entre los metales de transición, el níquel es el más utilizado en la industria para reacciones de reformado en seco y con vapor, en la eliminación de alquitranes (J. R. and B. H. J.-H. Rostrup-Nielsen, 1993), en la mejora de la calidad de los gases producidos de la gasificación de biomasa (Chan & Tanksale, 2014) y en la activación del enlace C-H. Pero también tiene una alta afinidad por el carbono y por lo mismo es muy propenso a la formación de coque (Luisetto, Tuti, Battocchio, Lo Mastro, & Sodo, 2015). (Juan-Juan, Román-Martínez, & Illán-Gómez, 2009) reportan deposición de carbono de hasta 280 mg/g en catalizadores de Ni/  $\gamma-Al_2O_3$  en el reformado seco de metano.

Los catalizadores de Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  preparados por impregnación incipiente mostraron que la cantidad total de residuos de carbono que queda en la superficie disminuye con el aumento de la carga de níquel en la reacción de metanación. Con cargas de níquel de 1 a 9%, el carbono disminuyó de 0.1 a 0.005 mol C/g Ni (Y. J. Huang & Schwarz, 1987). Debido a la alta actividad y bajo costo, los catalizadores basados en níquel son ampliamente usados para la gasificación catalítica de biomasa en diferentes atmósferas (aire, vapor,  $O_2$ ,  $CO_2$ , etc.) (Ren, Cao, Zhao, Yang, & Wei, 2019).

(Salaices et al., 2010) gasificaron glucosa a 800°C con catalizadores de 2.5% Níquel soportado en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidizable, una relación H<sub>2</sub>/CO de 2 y variando la relación S/B de 0.5 a 0.7, obteniendo fracciones molares de hidrógeno de 0.51.

Se utilizó el catalizador de 3.7%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para producir hidrógeno a partir del vinagre de madera de la cáscara *Camellia oleifera* como materia prima por reformado catalítico. El rendimiento de hidrógeno se incrementó de 12.35 a 19.65 g/g de muestra y el rendimiento de gas aumentó de 470.40 a 808.72 ml/min cuando la temperatura de reacción aumentó de 500 a 800°C (X. Xu & Jiang, 2014).

Catalizadores de 20%Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados por la técnica de impregnación de humedad incipiente multi-etapa y utilizados en la gasificación de glucosa con vapor de agua a 650°C, con una relación catalizador biomasa C/B=12.5, S/B=1 y 20 s de tiempo de reacción. Obtuvieron una deposición de coque de 8.9 % y fracciones molares de hidrógeno de 0.44 (Mazumder & De Lasa, 2014b).

Los catalizadores de níquel tienen el problema del sinterizado de partículas a temperaturas altas, lo que reduce su actividad catalítica y es necesario promover el catalizador basado en níquel con otros metales como Ce o La (González Castañeda et al., 2019; Meng, Li, Liu, Cui, & Zheng, 2015a), Ru (Calzada Hernández, González Castañeda, Sánchez Enriquez, de Lasa, & Serrano Rosales, 2020), Pt, Rh, Al and Fe (Shahbaz et al., 2017), lo cual mejora significativamente el rendimiento de la producción de gas.

Con los casos anteriores se muestra que los catalizadores de níquel permiten gasificar la biomasa, pero se tienen que buscar alternativas para evitar la sinterización y la formación de coque en sitios catalíticos activos, lo que provoca la desactivación del catalizador y reducción del rendimiento de gas. Los depósitos de coque pueden ser disminuidos al llevar a cabo la reacción a temperaturas más altas o al emplear partículas de níquel pequeñas que limiten la nucleación y el crecimiento del coque (J. R. Rostrup-Nielsen, 1977; J. R. and B. H. J.-H. Rostrup-Nielsen, 1993; Shang, Li, Li, Liu, & Liang, 2017). Sin embargo, un aumento en la temperatura incrementa a su vez el sinterizado y se debe establecer en la medida de lo posible, un equilibrio entre estos hechos.

El empleo de catalizadores con ciertas características y el ajuste de las condiciones de operación, como llevar a cabo la gasificación de biomasa a temperaturas menores de 700°C (Mazumder & de Lasa, 2015a) contribuyen a evitar la aglomeración y el sinterizado de los catalizadores, así como la mejora del rendimiento de productos y reducción del costo global de producción. En este sentido, es necesario proponer modelos termodinámicos y cinéticos que una vez validados, permitan hacer predicciones de los resultados, seleccionando las condiciones de operación optimizadas.

### *2.5.2.1. Diversos soportes usados en los catalizadores para gasificación de biomasa.*

Los soportes para catalizadores de Ni tienen una gran influencia en las propiedades catalíticas de sus centros metálicos activos debido a las diversas interacciones entre soportes y las partículas metálicas. Por tanto, se han estudiado diferentes soportes para catalizadores de Ni en la gasificación de biomasa. Los más usados como soportes de níquel son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , olivino,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , dolomita, zeolitas carbonos activados (CA) y carbono derivado de la biomasa, entre otros.

Los soportes proporcionan diferentes características al catalizador, por ejemplo, el  $\text{MgO}$  mostró una alta actividad catalítica durante el reformado con vapor de naftaleno como un compuesto modelo de alquitrán derivado de la gasificación de biomasa, obteniendo composiciones molares de hidrógeno de 62-75% al utilizar catalizadores de 4-36 % Ni/ $\text{MgO}$  (873 y 1173 K) y 12% de Co/ $\text{MgO}$  (873 K) (Furusawa & Tsutsumi, 2005).

Se informó que el catalizador de 15% Ni /dolomita no mostró deposición de carbono en comparación con los catalizadores de 15% Ni / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.7 %) y 15% Ni/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.2%) cuando se utilizó tolueno como un compuesto modelo de alquitrán. La alta resistencia del Ni /dolomita contra la deposición de coque se atribuye a la basicidad de la dolomita (Srinakruang, Sato, Vitidsant, & Fujimoto, 2005).

Se informó que el catalizador con 10%Ni/ $\text{CeO}_2$  tuvo una menor deposición de carbono durante la gasificación de celulosa, lo cual es deseable, sin embargo, presentó una menor producción de hidrógeno en comparación con el catalizador de 10%Ni/H-ZSM-5, el cual presentó mayor deposición de carbono. Llegaron a la conclusión de que el 10%Ni /Ce/H-ZSM-5 era un catalizador prometedor para la gasificación de celulosa, ya que los catalizadores de Ni son más baratos, a pesar de ser ligeramente menos efectivo que el catalizador 2%Rh/Ce/ $\text{SiO}_2$ . Resaltaron que la actividad catalítica y los tipos de productos se vieron afectados por el tipo de soporte (Inaba, Murata, Saito, & Takahara, 2006).

### *2.5.2.2. Alúminas usadas en los catalizadores para gasificación de biomasa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )*

Las características tales como acidez, área superficial, estructuras de poro y electrónica del soporte pueden afectar la actividad catalítica (Yung, Jablonski, & Magrini-bair, 2009a). La gama alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es la más usada como soporte para catalizadores basados en níquel, debido a sus áreas superficiales grandes (200-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ), estabilidad térmica hasta 900 °C y gran facilidad para formar pastillas (Jangam Ashok, Dewangan, Das, Hongmanorom, & Hui, 2020; Bartholomew & Farrauto, 2006; Sutton et al., 2001b).

Un catalizador con 12 a 14% de níquel soportado en 0.5% Mg / $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizó en la gasificación de biomasa lignocelulósica variando la temperatura entre 1063-1093 K (790 –

820 °C). Se encontró que la reducción de alquitranes fue excelente (4 mg/m<sup>3</sup>) aumentando el contenido de hidrógeno (Aznar, Corella, Delgado, & Lahoz, 1993).

La función del soporte, que interactúa suficientemente fuerte con los iones de níquel, durante la preparación, para que la reducción del ion al metal sea más difícil, es crear dos sitios de reacción distintos para la metanación, es decir, cristales de níquel y átomos de níquel menos reactivos, rodeados por oxígenos de la red de alúmina. Ambos sitios están presentes en cargas de Ni de 1.8 ~ 15%, pero la fracción de los sitios menos reactivos es mucho mayor con cargas de Ni más bajas. Los sitios fueron identificados por TPR (Kester, Zagli, & Falconer, 1986).

La  $\alpha$  – alúmina fue usada por (Salaices et al., 2010) como soporte de un catalizador de níquel al 2.5% obteniendo una fracción molar de hidrógeno de 0.5, posteriormente Mazumder et al 2014 utilizaron  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores de níquel soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidizable son de los más prometedores debido a su gran área superficial, resistencia mecánica y gran actividad para la conversión de alquitranes. La  $\gamma$ -alúmina presenta sitios tetraédricos y octaédricos donde el níquel puede localizarse.

En la comparación de dos soportes comerciales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alcan y Sasol pertenecientes al grupo A de la clasificación de polvos Geldart, indicando que las dos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son fluidizables (Geldart, 1973; Yang, 2007), obtuvieron una dispersión significativamente mayor de níquel en Sasol que en Alcan, de 3.53 y 1.12% respectivamente (Mazumder & De Lasa, 2014c). En la gasificación catalítica de glucosa y 2-metoxi, 4-metilfenol a 650°C obtuvieron conversiones del 100 y 81 % respectivamente. La gama alúmina calcinada a 700°C marca Sasol presentó un área superficial de 193 m<sup>2</sup>/g, no hubo reducción drástica del área superficial en la calcinación (180 m<sup>2</sup>/g) y el cambio en el tamaño de poro fue mínimo.

Durante la preparación de los catalizadores de Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el Ni<sup>2+</sup> podría dispersarse en la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o difundirse en la estructura general de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes grados, dependiendo de las propiedades intrínsecas del soporte, la carga de níquel y los parámetros de preparación (G. Li, Hu, & Hill, 2006). Los sitios tetraédricos son más difíciles de reducir que los octaédricos debido a la mayor energía de enlace entre el Ni<sup>2+</sup> y la alúmina, que presentan los primeros (856.3 y 856.0 eV) (C. P. Li, Proctor, & Hercules, 1984). Con cargas menores a 12 % el níquel tiende a depositarse en los sitios tetraédricos (C. Li & Chen, 1995).

La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe en su superficie principalmente los planos (100) y (110). El plano (110) expone una capa que contiene iones de aluminio en sitios octaédricos y tetraédricos o una capa que contiene aniones y aluminio en sitios octaédricos. El plano (100) expone sitios aniónicos y sitios octaédricos catiónicos, mientras que los sitios tetraédricos catiónicos están por debajo del plano. Lo anterior proporciona condiciones especiales cuando se utiliza como soporte con bajas cargas de metal activo (Jacono, Schiavello, & Cimino, 1971).

La espinela superficial sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  acomodará iones de níquel en sitios octaédricos y tetraédricos, pero no necesariamente en la misma proporción que en una fase de espinela en masa. El grado de inversión de la fase de espinela superficial depende de la atmósfera en la que se sintetizaron los catalizadores, del contenido de níquel y de la naturaleza de las alúminas. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene muchos sitios tetraédricos vacantes (más que  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Por lo tanto, los iones de níquel se dirigirán fácilmente a los sitios tetraédricos. Este efecto, se sentirá con más fuerza en las primeras adiciones de iones de níquel (muestras de bajo porcentaje) y podría explicar el alto contenido tetraédrico (Jacono et al., 1971).

## **2.6. Catalizadores de baja carga de Níquel**

Uno de los principales problemas de los catalizadores con bajo contenido de níquel (menor a 1%) soportados en alúmina es la formación de la especie inactiva aluminato de níquel. Sin embargo, los catalizadores 2% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  han mostrado una excelente actividad y estabilidad en las reacciones de reformado seco de metano, una reacción muy importante en la gasificación de biomasa (Ewbank, Kovarik, Diallo, & Sievers, 2015b). En el caso de muestras de níquel preparadas por impregnación seca con 2% de Ni en peso, los resultados de la quimisorción de  $\text{H}_2$  indicaron baja dispersión, y según las mediciones de TPR, ETEM y reactividad, se ha mostrado que el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  superficial es el tipo primario de especies de níquel (Juan-Juan et al., 2009).

Se ha demostrado usando XPS (Ewbank et al., 2015b; Y. Huang & Schwarz, 1988) que para catalizadores de muy baja carga (<1 Ni% en peso), la única especie de níquel presente sobre la superficie del catalizador reducido es  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , mientras que para catalizadores de mayor carga (del 1 al 6% en peso), tanto el níquel metálico como el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  están presentes. Para la muestra reducida, el análisis XPS puede distinguir entre el níquel metálico (energía de enlace, B.E., 852.5 eV) producido por la reducción de óxido de níquel y la especie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (B.E. 856.5 eV) sin reducir. A medida que aumenta la carga en peso de níquel aparece un pico de baja temperatura en los perfiles de TPR que se debe al níquel (Y.-J. Huang & Schwarz, 1988; Y. Huang & Schwarz, 1988).

Los catalizadores de carga baja de níquel (4%, 2.5% y 1%) han demostrado su eficacia en reacciones de reformado seco de metano al tener una alta conversión y una mínima deposición de coque. Tienen la combinación deseable del uso de metal y una formación reducida de depósitos carbonosos (José-Alonso, Illán-Gómez, & Román-Martínez, 2013). Además, se ha reportado también que la dispersión de níquel disminuye (de 16 a 6%) al aumentar la carga de níquel de 9 a 27% (Bartholomew & Farrauto, 1976).

Los catalizadores de níquel con cargas menores de 5% que fueron preparados con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  también mostraron una conversión de metano del 74% y baja deposición de coque ( $\leq 0.01$  moles de C/moles C convertido) en la reacción de reformado de metano (José-Alonso et al., 2013). También, con catalizadores de 3% Níquel

soportado en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluidizable, se obtuvieron fracciones molares de hidrógeno de 0.51 en la gasificación de glucosa a 800°C (Salaices et al., 2010).

Además, otros autores encontraron que el catalizador con 5% Ni, después del pretratamiento habitual (reducción con  $\text{H}_2$  a 873 K, 20 min) es activo y no es de color azul, sino negro después de seis experimentos a 873 K, lo que significa que en este caso la fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  no se forma en una proporción significativa, por ser azul (Gil-Calvo, Jiménez-González, de Rivas, Gutiérrez-Ortiz, & López-Fonseca, 2017b; Qin et al., 2015; Tu & Whitehead, 2012; X. Xu & Jiang, 2014).

Los catalizadores con  $\gamma$  alúmina son verdes cuando se prepararon en aire húmedo, cambiaron de color y se volvieron azules cuando se trataron con nitrógeno seco y presentaron un color verde grisáceo cuando se sintetizaron a 450°C (Jacono et al., 1971). Lo anterior indica que los cambios de colores corresponden a las diferentes especies que se forman según la atmósfera usada en la preparación.

Según lo explicado, se justifica el empleo de catalizadores con bajas cargas de 5% de níquel en la gasificación de biomasa, debido a que no se presentan los aluminatos inactivos y han resultado eficientes y adecuados en las reacciones representativas de la gasificación de biomasa.

## ***2.7. Métodos de síntesis del catalizador.***

En la preparación de la mayoría de los catalizadores heterogéneos usados en la gasificación de biomasa, se requieren dos pasos: (i) calcinación, para descomponer el precursor del metal y (ii) reducción, para obtener el metal catalítico activo. Las propiedades finales del catalizador están fuertemente influenciadas por estos tratamientos.

### ***2.7.1. Activación del catalizador por reducción directa.***

Los catalizadores de níquel soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una carga de 15% de níquel, reducidos con flujo de hidrógeno y en atmósfera libre de oxígeno que fueron sintetizados con una velocidad de calentamiento lenta de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 480°C mostraron una mayor dispersión de níquel, de 13.8%, con respecto a los reducidos con una velocidad de calentamiento rápida de 15°C/min, que fue de 6.1%. Concluyen que cuando no se calcina previamente, la velocidad de calentamiento es un parámetro clave en la preparación de los catalizadores. Los investigadores propusieron mantener una temperatura constante de 230°C por una hora y un flujo de  $\text{H}_2$  con una velocidad espacial de 2000  $\text{h}^{-1}$  para remover el calor generado en las reacciones de reducción. En la tabla 2.3 se presentan las reacciones posibles para la descomposición del nitrato de níquel con flujo de hidrógeno (Bartholomew, 1976) mientras que (Mazumder & de Lasa, 2015c) propone las últimas dos reacciones adicionales.

Tabla 2.3 Reacciones de descomposición de nitrato de níquel

Reacción	$\Delta H_{rxn}$ (kcal/mol)
$2H_2 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 2H_2O + 2NO_2$	11.9
$4H_2 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 4H_2O + 2NO$	-86.5
$9H_2 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 6H_2O + 2NH_3$	-261.2
$5H_2 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 5H_2O + N_2O^*$	-167.8
$6H_2 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni + 6H_2O + N_2^*$	-245.2

Como se puede observar, cada reacción de descomposición por reducción directa, produce compuestos diferentes y sus estequiometrias difieren en la cantidad de hidrógeno necesario. La velocidad de descomposición y el mecanismo pueden depender del flujo de hidrógeno utilizado especialmente cuando las reacciones son muy rápidas (Ho & Chou, 1995; Mazumder & de Lasa, 2015c).

Con la reducción directa del catalizador, sin calcinación previa, la formación del aluminato de níquel o global, que no es activo para las reacciones de reformado seco, localizado en el interior de la partícula, no se presenta en una proporción significativa, mientras que el aluminato superficial si es activo (José-Alonso et al., 2013; Juan-Juan et al., 2009).

El método de preparación tiene una gran repercusión en las propiedades del catalizador, como la interacción metal-soporte, reducibilidad y dispersión de la fase activa. Generalmente, las sales metálicas impregnadas son descompuestas a óxidos por la alta temperatura de calcinación en aire seguida de la reducción del óxido metálico por hidrógeno. Sin embargo, la descomposición directa de las sales de níquel a níquel metálico en una atmósfera reductora sin calcinación previa en aire, puede mejorar significativamente el área superficial, la dispersión de níquel y la reducibilidad.

En el reformado seco de metano, los catalizadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con calcinación a alta temperatura (973 K) forman especies menos reducibles de aluminato de níquel que los catalizadores calcinados a baja temperatura (773 K) y a los no calcinados. Encontraron que los catalizadores con el pre-tratamiento sin calcinación muestran un desempeño similar a los que sí fueron calcinados, con conversiones de CH<sub>4</sub> de 87%. Concluyen que la actividad del catalizador no se ve afectada por la etapa de calcinación (Juan-Juan et al., 2009). Además, muestran que las formas del níquel metálico obtenidas por reducción con hidrógeno y las obtenidas por reducción con gases de reformado no muestran diferencias en la actividad, parece que los catalizadores alcanzan un estado activo similar en las condiciones de reacción a 973 K puesto que aún los catalizadores sin pretratamiento, sin calcinar y sin reducir son

activos. Sin embargo, sí se presenta una mayor deposición de coque en los catalizadores sin pre-tratamiento, de 280 mg C/g catalizador, comparado con 180 y 140 mg C/g catalizador de los calcinados y sin calcinar respectivamente. Concluyen que el catalizador reducido a 973 K, sin calcinación, es un catalizador activo con la menor deposición de carbono, lo que significa que podría evitarse el pretratamiento de calcinación. (Juan-Juan et al., 2009). También presentan una auto-reducción (Zhou 2008; Hu 1997).

Se sintetizaron catalizadores con el método de impregnación de humedad incipiente multi-etapa y propusieron la reducción directa del níquel contenido en los precursores metálicos, usando un lecho fluidizado en la preparación del catalizador 20%Ni/5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en vez de la calcinación. También investigaron el efecto que tiene el flujo de gas H<sub>2</sub>/He empleado en el método de preparación del catalizador en sus propiedades estructurales, observándose que es necesario tener flujo alto. Se utilizaron tres flujos de hidrógeno diferentes durante la reducción: 1) Condición de lecho fijo, 2) Fluidización mínima y 3) Fluidización completa. Cuando los catalizadores son reducidos en un lecho fijo o fluidizado y las reacciones químicas de reducción directa son muy exotérmicas, tales como las reacciones reportadas arriba, 1, 2 y 3. El flujo de hidrógeno utilizado permitió controlar la temperatura eliminando el calor generado para evitar los puntos calientes que favorecen la formación de aluminatos a temperaturas mayores a 700 °C (Mazumder & de Lasa, 2015c). Lo anterior permitió que aumentara significativamente la reducibilidad, de 89 a 92% y la dispersión del Ni de 2.88 a 4.52%.

El flujo de gas H<sub>2</sub> durante la etapa de reducción del catalizador es de gran importancia debido a que libera el calor generado hacia los alrededores y tiene que ser removido rápidamente de manera efectiva para evitar la formación de LaAlO<sub>3</sub>, la transformación de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la sinterización. Las fallas en la remoción del calor generado resultan en una reducción de la interacción metal-soporte.

Se considera que a una temperatura de 480 °C, todos los nitratos se descomponen térmicamente, produciendo óxido de níquel, óxido de lantano y óxido de cerio, y cuando están en contacto con hidrógeno, solo el óxido de níquel se reduce a níquel metálico, pero los óxidos de cerio y el lantano no se reducen a cerio metálico y lantano, respectivamente, debido a que no son reducibles en las condiciones de preparación del catalizador seleccionadas (Konysheva, 2013). A la temperatura aplicada se obtiene una fase mixta con composición LaONO<sub>3</sub> · xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gobichon, Auffrédic, & Louër, 1996; Ivanov, Spassova, Milanova, Tyuliev, & Khristova, 2015).

Durante la descomposición térmica de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O a 255 °C (Gobichon et al., 1996), las especies de nitrato de lantano se deshidratan formando La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. También está documentado en la literatura que el Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sigue una descomposición térmica diferente a la de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Para los nitratos de Ni, el NO<sub>2</sub> se genera a través de la descomposición del nitrato de níquel  $2\text{H}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ . Por otro lado,

con respecto a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se descompone por conversión directa en óxidos de cerio, mientras que  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  implica varios pasos:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LaO}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{LaO}(\text{NO}_3)_x \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$  (Ivanov et al., 2015), y los dos últimos ocurren entre 500–745 °C.

### 2.7.2. Co-impregnación, impregnación sucesiva, impregnación húmeda o incipiente

Existen varios métodos de preparación de catalizadores para la incorporación del metal activo, como son sol-gel, deposición e impregnación. Éste último es uno de los métodos más utilizados en la preparación de catalizadores, que puede ser húmeda o incipiente.

Los métodos de preparación afectan drásticamente el tipo de especies de níquel presentes en el catalizador de níquel soportado en alúmina. (Ewbank, Kovarik, Diallo, & Sievers, 2015a) establecen que al variar solo el método de preparación, la comparación de catalizadores difiere principalmente en las interacciones metal-soporte en cargas bajas de níquel. La adsorción controlada induce fuertes interacciones metal-soporte en los catalizadores preparados, mientras que la interacción metal-soporte débil se presenta en la impregnación seca.

En el reformado en seco de metano se encuentra que el catalizador de níquel preparado por impregnación en seco, 2%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiene principalmente níquel presente como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> superficial. En contraste, los centros activos para el catalizador de níquel preparado por adsorción controlada consisten en partículas de níquel que están encapsuladas por una capa de aluminato de níquel con un espesor de 1 a 2 nm.

Los catalizadores preparados por el método de co-impregnación (4%Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), es decir, cuando se agregan en la misma solución los precursores del metal activo y del promotor, han mostrado un mejor desempeño en la gasificación de biomasa con vapor de agua que aquellos preparados por el método de impregnación secuencial o sucesiva, especialmente en lo que se refiere a la eliminación de alquitranes y coque. (Tomishige, Kimura, Nishikawa, Miyazawa y Kunimori, 2007) informaron que en la caracterización con TPR, el consumo de H<sub>2</sub> del catalizador preparado por co-impregnación, de  $1.01 \times 10^{-3}$  mol/g cat fue mayor que el preparado por impregnación sucesiva de  $0.95 \times 10^{-3}$  mol/g cat. Esto apoya que el Ni interactúa con CeO<sub>2</sub> más fuertemente sobre los catalizadores preparados por el método de co-impregnación, y esto también sugiere que la interacción más fuerte entre Ni y CeO<sub>2</sub> puede relacionarse a un mayor rendimiento catalítico.

También los catalizadores 16%Ni-4%Ce/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por co-impregnación reportan un área específica de 169 m<sup>2</sup>/g, tamaño de cristal pequeño de 8.3 nm, lo que significa una mejor dispersión o menor aglomeración de las especies de níquel en el soporte. El método de co-impregnación forma cristales de níquel más pequeños que los obtenidos en la impregnación consecutiva (Meng et al., 2015a).

Basados en lo anterior, se decidió usar el método de co-impregnación, debido a que es más conveniente porque no requiere la impregnación sucesiva de cargas de metal, no se requieren elevados porcentajes de níquel (del orden de 20% de níquel) y de esta forma es posible trabajar a bajas cargas, que según diversos autores han reportado resultados similares o mejores que los obtenidos con los catalizadores de mayor carga (superior al 10% de níquel).

## ***2.8. Diversos promotores usados en los catalizadores para mejorar la gasificación.***

Los avances más recientes en el desarrollo de los catalizadores de níquel empleados en la gasificación de biomasa se concentran en el efecto del soporte, del promotor y del tamaño de partícula (Chan & Tanksale, 2014).

Los promotores pueden ser clasificados principalmente en dos tipos: 1) promotor electrónico, que cambia la movilidad de los electrones del catalizador y 2) promotor estructural, que mejora la dispersión y la estabilidad térmica del catalizador cambiando la composición química, la textura del cristal, la estructura del poro, el estado de la dispersión y la fuerza mecánica del catalizador. Algunos óxidos pueden tener ambas funciones como promotores (Gao et al., 2015).

La actividad catalítica también se puede mejorar mediante la adición de promotores metálicos como el rutenio (Ru) (Álvarez, Centeno, & Odriozola, 2015). Al aumentar la interacción metal soporte se mejora la gasificación de carbono en el reformado de metano con vapor de agua a 750°C. La adición de Ru permitió una mayor reducibilidad, de 84% comparada con aquella sin Ru, de 74%, incrementando la conversión de CH<sub>4</sub> hasta el 50% (70% en el equilibrio). Con los catalizadores de 5%Ni y 0.25%, 0.5% and 1% Ru soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvieron fracciones molares de hidrógeno de 0.5 y 60% de reducción en la deposición de coque con respecto a los no promovidos (Calzada Hernández et al., 2020).

El catalizador PtNi /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.5% Pt, 13%Ni) presentó mayor actividad y estabilidad en la conversión de etanol en hidrógeno que sus homólogos mono-metálicos. La mejora en el rendimiento catalítico se asoció con la mayor actividad en la gasificación de los grupos metilo formados en la descomposición de especies de acetato junto con un efecto cooperativo entre las actividades de Pt y Ni. Por el contrario, establecen que los catalizadores mono-metálicos deshidrogenan estos grupos metilo formando coque (Sanchez-sanchez, Yerga, Kondarides, Verykios, & Fierro, 2010).

La adición de promotores como lantano o cerio también pueden reducir la deposición de carbono (Sutton et al., 2001b). Al controlar la cantidad de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básico, se reduce la acidez y se mejora la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y agua sobre la  $\gamma$ -alúmina (J. R. and B. H. J.-H. Rostrup-Nielsen, 1993), lo que resulta en una menor formación de coque en la superficie del catalizador (Mazumder & Lasa, 2014). Al añadir cerio al catalizador, aumenta la cantidad de agua adsorbida, lo que da como resultado una mayor concentración de oxígeno superficial

activo. Esto ayuda a que el carbono adsorbido de los fragmentos de hidrocarburos en la superficie del níquel se convierta rápidamente en productos. Por lo tanto, los depósitos de carbono disminuyen en la superficie (Zhuang & Chang, 1991).

Estos promotores metálicos mejoran la actividad aumentando la reducibilidad del óxido de níquel metálico, la dispersión del níquel metálico sobre el soporte, proporcionan una mayor resistencia a la formación de coque, juegan un papel muy importante en la minimización de la formación de alquitranes y aumentan la estabilidad de los catalizadores de Ni.

### 2.8.1. *El cerio (Ce) como promotor.*

El  $\text{CeO}_2$  se utiliza como promotor de catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a la combinación de la gran superficie específica y la estabilidad de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con la capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno del  $\text{CeO}_2$ . El aumento de los rendimientos catalíticos mediante la adición de  $\text{CeO}_2$  también está relacionada con la capacidad de aumentar la dispersión de Ni. Además, en atmósfera reductora a alta temperatura, el  $\text{CeO}_2$  soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  reacciona para formar especies similares a  $\text{CeAlO}_3$ . Como informaron varios autores, estas especies desempeñan un papel clave en la eliminación de residuos de carbono (W. Chen, Zhao, Xue, Chen, & Lu, 2013; Kim, Kim, Lee, & Woo, 2013; Shyu, Weber, & Gandhi, 1988).

En el reformado catalítico de vinagre de madera mediante pirólisis, los catalizadores de níquel promovidos con Ce han mostrado efectos positivos en la reducción del tamaño de cristal de níquel y en la disminución de la deposición de coque. El tamaño de los cristales de Ni se redujo desde 33 a 22 nm. Los pequeños cristales reducen significativamente la formación de depósitos de coque en la superficie del catalizador, lo que aumenta su vida útil. Mostraron alta actividad y selectividad con las partículas pequeñas de Ni. Además, la masa de los depósitos de carbono disminuyó de 3.45 a 2.64% y la temperatura para eliminar el depósito de carbono se redujo de 599 a 553°C. El depósito de carbono es filamentosos y no compacto (X. Xu & Jiang, 2014).

En el catalizador de 3.0% NiO/olivino dopado con 1.0%  $\text{CeO}_2$ , (R. Zhang, Wang, & Brown, 2007) reportan que el efecto promotor del óxido de cerio sobre los catalizadores de níquel probablemente se debe a mecanismos de oxidación-reducción. Parte del cerio podría estar en el estado de Ce (III) durante el proceso de reformado con vapor. El cerio en estado de valencia más bajo podría adsorber agua y disociarla, las especies resultantes  $-\text{O}$  y  $-\text{OH}$  se transfieren al níquel y reaccionan con especies superficiales de carbono para formar  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ .

La mejora en las actividades de los catalizadores promovidos con Ce también puede ser explicada en términos de los conceptos de ácido-base suaves y duros. Los sitios  $\text{Ce}^{3+}$  son del tipo ácido duro y tienen interacciones más fuertes con el átomo de oxígeno (base fuerte) de la molécula de CO quimisorbida. Estas interacciones debilitan el enlace C-O y esto facilita

la formación de carbono superficial el cual puede ser fácilmente hidrogenado para formar metano. La mejora en la reducibilidad del precursor de níquel puede ser atribuida a la disminución de las interacciones metal-soporte de los catalizadores promovidos (Xavier, Sreekala, & Rashid, 1999).

(Tomishige, Kimura, Nishikawa, Miyazawa, & Kunimori, 2007) informaron que el catalizador 4%Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método de co-impregnación mostró un rendimiento superior en la gasificación con vapor de biomasa (madera de cedro) para la formación de hidrógeno que 4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 4%Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por el método de impregnación secuencial, especialmente en la remoción de alquitranes y coque, con 2100, 1500 y 2000 μmol/min respectivamente. También el mismo catalizador mostró un mejor desempeño que el 12%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados indicaron que el óxido de cerio tiene una función importante que no se le atribuye al níquel.

La comparación de los resultados de caracterización por reducción de temperatura programada con hidrógeno entre Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub> indica que las especies de Ni soportadas en CeO<sub>2</sub> tienen mayor reducibilidad que las soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto significa que el cambio de temperatura más bajo del pico de consumo de H<sub>2</sub> por la adición de CeO<sub>2</sub> puede explicarse por la interacción entre las especies de Ni y el CeO<sub>2</sub>. La interacción más fuerte entre Ni y CeO<sub>2</sub> se puede relacionar con mayor rendimiento catalítico.

El efecto promocional de CeO<sub>2</sub> puede atribuirse principalmente a su capacidad para mejorar la reducibilidad de las especies de NiO para formar una superficie rica en Ni<sup>0</sup> y, en segundo lugar, atribuirse a la capacidad de CeO<sub>2</sub> para evitar la deposición de carbono al promover la oxidación de los precursores de carbono depositados sobre la superficie del níquel durante el proceso de reformado con vapor de tolueno suministrando las especies de oxígeno necesarias. La resistencia a la formación de coque, puede explicarse por la propiedad redox del CeO<sub>2</sub>, que tiene la capacidad de alternar fácilmente entre estados reducido y oxidado (es decir, Ce<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>), lo que le permite transportar especies de oxígeno en un amplio intervalo de temperatura. En consecuencia, la presencia de óxido de cerio aumenta la velocidad de las reacciones que ocurren a través de mecanismos redox (J. Ashok & Kawi, 2013).

### 2.8.2. El lantano (La) como promotor

Como se comentó en la sección anterior de alúmina, los iones de Ni<sup>2+</sup> se incorporan en los sitios tetraédricos cuando se trata de bajas cargas. La adición de un segundo metal a los catalizadores de níquel, como lantano, mostraron una deposición limitada de carbono durante la reacción de reformado seco de metano (DRM) debido al reducido número de sitios ácidos de Lewis (Morterra & Magnacca, 1996), que están involucrados en la formación de carbono, y que ayuda a la gasificación de los depósitos carbonosos.

(Mazumder & De Lasa, 2014c) probaron cargas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  desde 0% hasta 15 % en catalizadores con 20 % de Ni y comprobaron la utilidad del promotor en los catalizadores de Ni. Al utilizar el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en el catalizador de Ni/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron la gran influencia en las propiedades de textura, acidez, basicidad, reducibilidad de Ni y dispersión del metal. Obtuvieron una relación  $\text{H}_2/\text{CO}=2.2$  y una deposición de coque del 2.8% al utilizar catalizadores de 20% Ni/5 %La-  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gasificando a la glucosa. Mejoraron la estabilidad térmica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reduciendo la sinterización, con la adición de pequeñas cantidades de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5%).

Los óxidos de tierras raras como el  $\text{La}_2\text{O}_3$  aumentan la actividad catalítica porque actúan como dispersantes del Ni cuando se utilizan en pequeñas cantidades, pero cuando se usan en exceso, se forma el no deseado  $\text{LaAlO}_3$  al alcanzar  $1000^\circ\text{C}$ . Con la carga de 15% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  se facilitó la formación del aluminato de lantano, lo que ocasionó la aglomeración del níquel y la mayor formación de coque. La carga de 20% Ni se alcanzó en 8 diferentes etapas consecutivas para reducir la formación del aluminato de níquel, así como para incrementar la dispersión del metal. Usaron como promotor el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , el cual, dependiendo de la carga y la temperatura de calcinación, indicó que el lantano puede estar presente como óxido de lantano disperso, cristalino y/o como aluminato de lantano.

Reportaron que, a bajas cargas, el lantano existe como una fase dispersa indetectable por XRD, la cual redujo el sinterizado de la  $\gamma$ -alúmina. Mostraron que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  reduce las interacciones níquel-alúmina y limita la formación de aluminato de níquel. El aluminato de níquel superficial que es reducible a  $500^\circ\text{C}$  puede ser atribuido a que el ion  $\text{Ni}^{2+}$  ocupa los sitios octaédricos de la  $\gamma$ -alúmina, mientras que las especies irreducibles determinadas por TPR corresponden a los sitios tetraédricos detectados a temperaturas mayores a  $700^\circ\text{C}$ .

Concluyen que la adición de 5 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ayudó a mejorar la estabilidad térmica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reduciendo la sinterización. El  $\text{La}_2\text{O}_3$  incrementó la cantidad de las especies NiO fácilmente reducibles e inhibió la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . También, el  $\text{La}_2\text{O}_3$  redujo la acidez de Lewis e incrementó la basicidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este efecto combinado ayudó a inhibir la deposición de coque. El catalizador 20%Ni/5% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró estabilidad en las condiciones de oxidación y reducción del proceso de gasificación de glucosa y lignina. Los promotores juegan un papel muy importante en la minimización de la formación de alquitranes (Mazumder & de Lasa, 2015c).

El  $\text{La}^{3+}$  disperso sobre alúmina puede inhibir la incorporación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en la vacante tetraédrica de  $\gamma$ -alúmina y aumentar la relación de iones octaédricos  $\text{Ni}^{2+}$  a iones tetraédricos  $\text{Ni}^{2+}$  y, por lo tanto, aumentar el grado de reducción del precursor del catalizador. Como resultado, el catalizador Ni- $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró mayor actividad catalítica que el catalizador Ni/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con la misma carga de níquel. De esta forma, la proporción relativa de los sitios  $\text{Al}^{3+}$  octaédricos y tetraédricos es un indicador de la interacción metal-soporte en Ni/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este parámetro relevante fue estimado en esta investigación usando técnicas  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  y de  $\text{H}_2$  TPR (Ren et al, 2007).

En síntesis, un promotor sirve para dispersar el metal activo, eliminar la acidez del soporte, disminuir el tamaño de partícula del metal activo, reducir la deposición de coque, anclar mejor al metal activo, etc. Por lo anterior, en esta tesis se usarán Ce y La como promotores de los catalizadores que contienen 5% Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido a que han demostrado capacidad para mejorar el proceso de gasificación de biomasa según la literatura consultada.

### 2.8.3. Efecto de pH

Durante la síntesis del catalizador por el método de impregnación por humedad incipiente, el pH de la solución de impregnación y la carga en peso del níquel afectaron el funcionamiento de los catalizadores con níquel soportados sobre gama alúmina. La estructura, dispersión, actividad, selectividad y carbono total depositado durante la reacción, se correlacionaron con la carga metálica en peso (variando de 0.9 a 6.23 % en peso) y el pH inicial de la solución de impregnación (pH's de 1, 3 y 5). Obtuvieron, con cargas fijas de níquel, que la dispersión fue mayor para catalizadores preparados con pH bajo. Con pH 1 se tiene dispersión de 11.3% y con pH 5 se tiene una dispersión de 4.5% a la misma carga de 6.23%. También con cargas fijas de metal, en la reacción de metanación de CO e H<sub>2</sub>, la cantidad de residuos de carbono disminuyeron al aumentar el pH de la solución de impregnación. Con una carga de 6.23 % de Ni, a pH 1 obtuvieron 433.6  $\mu$ moles C/g catalizador y a pH 5, 280.4  $\mu$ moles C/g catalizador respectivamente (Y. Huang & Schwarz, 1987).

La estructura superficial de los catalizadores preparados a pH bajo es diferente de los preparados a pH más alto. A pH bajo, la disolución de la alúmina pueden afectar la interacción del precursor del metal y la superficie del soporte, lo que da como resultado diferentes estructuras superficiales (Y. J. Huang & Schwarz, 1987).

Al utilizar como precursor el nitrato de níquel, una mayor concentración implica una disminución en el pH de la solución. (Mieth, Huang, & Schwarz, 1988) indicaron que el pH de la solución de impregnación es muy importante en la preparación de catalizadores por impregnación húmeda. Para la preparación de catalizadores por impregnación incipiente, (Mieth & Schwarz, 1989) hicieron pruebas con sales de níquel y de rutenio para indicar el grado de disolución de la alúmina en la solución impregnante encontrando que el rutenio es mejor amortiguador del pH que el níquel. En el tiempo de preparación del catalizador, el pH se mantuvo igual en las soluciones con rutenio.

(Mieth & Schwarz, 1989) mostraron que un aumento en el pH inicial del sistema Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1 a 2 resultó en un aumento dramático en el pH de la solución después de solo una hora de contacto. Observaron que los aumentos en el pH inicial de Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las soluciones de impregnación tienen un efecto significativo sobre la dispersión del catalizador sintetizado.

Un aumento en el pH conduce a una menor velocidad de disolución de la alúmina, lo que da como resultado la generación de menos sitios de defectos en la superficie del soporte.

Investigaron el impacto de la disolución de la alúmina sobre la dispersión de los catalizadores de níquel y rutenio soportados por alúmina. La fuerte capacidad amortiguadora del tricloruro de rutenio permitió el mantenimiento de un pH bajo de la solución durante el transcurso de la impregnación. Como resultado, el aumento de la carga de los catalizadores de Ru / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provocó un aumento de la acidez de la solución, lo que generó sitios de defectos adicionales en el soporte. Concluyeron que la dispersión de catalizadores de Ru / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ve afectada por aumentos en la carga debido a la capacidad amortiguadora de la solución de impregnación. Por otro lado, se observó que el nitrato de níquel es amortiguador de la solución de impregnación mucho más débil que el tricloruro de rutenio. Por lo tanto, los catalizadores de Ni / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados se vieron fuertemente afectados por cambios en la concentración de metal de la solución de impregnación, además del pH inicial. No se ha considerado la naturaleza dinámica de la superficie del óxido, y muestran que este factor no puede ser excluido. Indican que los elementos a considerar en un modelo catalítico deberían incluir: la disolución del soporte, el efecto de la amortiguación de iones metálicos y la especiación de la sal catalítica en las condiciones predominantes durante la preparación del catalizador.

Debido a esta revisión de la literatura se eligieron los valores de pH 1 y 4 de las soluciones de impregnación para sintetizar los catalizadores, procurando porcentaje alto de dispersión.

## ***2.9. Deposición y reducción de coque.***

El níquel es uno de los elementos que más frecuentemente aparecen en las formulaciones de catalizadores de reformado debido a su alta actividad en la ruptura del enlace C-C. La formación de depósitos carbonosos es la principal causa de desactivación de los catalizadores de reformado. Estos depósitos pueden bloquear los centros activos y finalmente encapsular las partículas metálicas, desactivando por completo el catalizador. Por tanto, la estabilidad de los catalizadores está directamente relacionada con su tendencia a formar depósitos carbonosos.

La estructura de la fase activa, en particular el tamaño de la partícula metálica, puede afectar a la formación de depósitos carbonosos de dos maneras: (i) el crecimiento de filamentos carbonosos se impide para partículas pequeñas, como lo ha indicado (Bengaard et al., 2002) quienes compararon dos catalizadores de Ni con la misma actividad, pero distinta dispersión, mostraron que la etapa inicial de la formación de carbono se retarda sobre las partículas pequeñas y, (ii) en los catalizadores en los que el soporte tiene capacidad para promover la gasificación de los precursores de coque, las partículas pequeñas presentan mayor desarrollo de la interfase metal-soporte donde tiene lugar la reacción de gasificación.

La acidez del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la formación de coque por reacciones de polimerización, por lo que se requieren promotores básicos soportados sobre la superficie de la alúmina para mejorar el desempeño de los catalizadores en este tipo de reacciones para favorecer la adsorción de agua y la movilidad de la superficie del OH para reducir la tasa de deposición de coque en las superficie del catalizador (Sánchez-Sánchez, Navarro, & Fierro, 2007).

Para catalizadores preparados por impregnación con humedad incipiente, los datos muestran hasta cuatro tipos de especies que contienen carbono (Y. J. Huang & Schwarz, 1987); Se ha mostrado que el carbono filamentos ( $\text{C}\alpha$ ) no ocasiona una desactivación rápida del catalizador debido a que no encapsula los sitios de níquel metálico ( $\text{Ni}^\circ$ ) que permanecen accesibles a los reactantes (Luisetto et al., 2015). (Sehested, 2006) identificó tres tipos de depósitos de carbono: el pirolítico, el encapsulado y el filamentos. Las especies de carbono amorfo  $\alpha$  ( $310^\circ\text{C}$ ) provienen de la descomposición de metano y de las especies activas para la formación del gas de síntesis. El carbono  $\beta$  ( $485^\circ\text{C}$ ) es grafito de carbono y los depósitos de carbono  $\gamma$  son nanotubos, los cuales tienen la reactividad más baja y encapsulan las partículas de níquel y son responsables de la desactivación catalítica.

Los catalizadores de Ni con contenidos de metal bajos, como 1, 2.5 y 4%, presentaron una cantidad muy baja de depósitos de carbono ( $<0.01\%$  molar del carbono convertido) durante el reformado en seco de metano a 973 K. Se atribuye a la presencia de pequeñas partículas que dificultan el crecimiento de los filamentos de carbono. Con tamaños de partícula mayores a 6 nm se favorecen los depósitos de coque (José-Alonso et al., 2013).

Las reacciones de reformado de metano, gasificación de CO y de desplazamiento del gas-agua (reacciones 4, 6 y 3) son muy afectadas por las condiciones de reacción y determinan la composición final de los productos. Con la utilización de ciertas relaciones molares en la alimentación y temperaturas de reformado mayores a 773 K, los catalizadores de níquel son muy activos y estables, ya que favorecen el reformado de metano y se limita la deposición de carbono sobre los mismos.

Los depósitos carbonosos se forman según las reacciones:



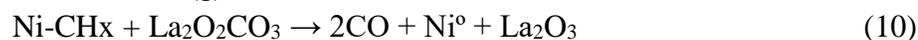
La más favorecida termodinámicamente en el intervalo de temperaturas usuales en el reformado (673-1073 K) es la reacción de Boudouard (BR) (Navarro, Peña, & Fierro, 2007).

Como resumen, un soporte básico podría mejorar la adsorción de CO<sub>2</sub> y vapor, de modo que podría eliminarse más coque de la superficie del catalizador como resultado de la reacción de Boudouard (C + CO<sub>2</sub> ↔ 2CO) y la reacción de desplazamiento heterogéneo agua-gas (C + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub> + CO) (Mazumder & De Lasa, 2014a). Agregaron La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básico al 5% para reducir la acidez y mejorar la capacidad de adsorción de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El resultado fue una menor formación de coque en la superficie del catalizador. También el 5% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejoró la dispersión de níquel al reducir las fuerzas de interacción metal-soporte y al formar cristales de níquel más pequeños (21 nm). (Mazumder & de Lasa, 2015c).

El efecto promotor del CeO<sub>2</sub> para las reacciones de reformado ha sido atribuido a sus capacidades para: (i) dispersar las fases activas, (ii) prevenir la sinterización de las partículas metálicas de las fases activas y, (iii) almacenar y ceder oxígeno lo que facilita la gasificación de los precursores de coque, lo cual es muy importante. Se ha observado que este óxido mejora la actividad en la reacción WGS de los catalizadores (Trovarelli, 1996). (Tomishige et al., 2007) obtuvieron cantidades bajas de coque entre 1.4 y 4.3 g/g que no causaron la desactivación del catalizador 4%Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la reacción de reformado de metano.

La incorporación de 2% de lantano o cerio en catalizadores con 5 % níquel soportado en γ-alúmina, causaron una deposición de coque de 0.41% usando La y 0.33 % usando Ce. Mientras que, sin usar promotor, se obtuvo 0.32%, y esto indica que el promotor no redujo la deposición de coque, en la gasificación de glucosa (González Castañeda et al., 2019).

Otro mecanismo de gasificación de depósitos carbonosos es el observado para el óxido de lantano. Este óxido tiene una elevada tendencia a captar CO<sub>2</sub> del gas de reformado a través de la formación de oxicarbonato de lantano La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (reacciones 9 y 10 ). La especie oxicarbonato, si se encuentra en las proximidades de la fase metálica, facilita la gasificación de las especies carbonosas adsorbidas sobre ésta, según la reacción (Z. Zhang & Verykios, 1996):



Un inconveniente del uso de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte para gasificación de biomasa deriva de su elevado número de centros ácidos superficiales. Para evitar este problema, frecuentemente se modifica la superficie de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la adición de elementos básicos (K, Mg, Ca, Ce, La) para neutralizar los centros ácidos, disminuir la deposición de coque, favorecer la adsorción de agua y la movilidad superficial de los grupos OH. Los sitios ácidos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los responsables de la deposición de coque vía ruptura de hidrocarburos, mientras que los sitios básicos facilitan el reformado de carbón a través de la reacción de Boudouard y la reacción de gasificación de carbón.

En esta tesis se usarán como promotores, al Ce y La debido a que disminuyen la acidez del soporte reduciendo con esto la deposición del coque y evitando la desactivación del catalizador, promueven la dispersión del níquel sobre el soporte, disminuyen el tamaño del cristal de níquel y todo esto contribuye a mejorar la actividad del catalizador.

### ***2.10. Análisis Estadístico.***

Los diseños experimentales, cuya metodología es ampliamente usada en la investigación se realizan a fin de comparar los efectos de las diferentes variables experimentales independientes conocidas con el nombre de factores sobre una variable dependiente conocida como variable de respuesta.

El análisis de varianza ANOVA se utiliza para interpretar los resultados experimentales y decidir si el cambio de un factor afecta significativamente o no a la variable de respuesta, o también si los factores tienen interacción entre ellos tal que afectan a la respuesta.

Los resultados de ANOVA se utilizan para verificar si los intervalos de un valor promedio no se superponen con los intervalos del promedio de otro resultado, y entonces la variable que causó esa diferencia en los resultados tiene un efecto significativo. Si los intervalos sí se superponen, el efecto de esa variable no es significativo. Otra interpretación valiosa de los resultados de ANOVA es identificar la interacción de una variable con otra (Gutiérrez Pulido y Vara Salazar 2012), (Statgraphics Centurion 18 ®).

La idea central de ANOVA es separar la variación total de la respuesta en las partes que participan de cada factor del experimento. Las pruebas F en ANOVA permiten identificar los factores sobre la variable dependiente y para cada nivel de factor, cuáles son significativamente diferentes de los demás. Con la gráfica de medias y la gráfica de interacción, se interpretan los efectos significativos. Con el gráfico de residuos se comprueban los supuestos subyacentes al análisis de varianza. El ANOVA supone que la variable de respuesta se distribuye normal, con varianza constante y que las mediciones son independientes entre sí.

### ***2.11. Análisis termodinámico y cinético de la gasificación de biomasa con vapor de agua***

Los modelos termodinámicos y cinéticos permiten calcular las composiciones de equilibrio de un sistema reaccionante y las constantes cinéticas respectivamente. En esta sección se describen los resultados obtenidos por diferentes autores.

#### ***2.11.1. Análisis termodinámico***

El análisis termodinámico proporciona una herramienta valiosa para evaluar el efecto sobre la composición del gas producto, de las distintas condiciones de operación de los

gasificadores de biomasa, mediante modelos que ayudan a identificar las condiciones que alcanzan los rendimientos más altos como la relación  $H_2/CO$  y la composición en equilibrio.

Un modelo termodinámico fue desarrollado basado en balances elementales utilizando un conjunto de nueve ecuaciones independientes algebraicas no lineales, con fracciones molares como variables, fue resuelto por el modelo de Newton-Raphson, utilizando la subrutina HYSYS del simulador de procesos Aspen Plus. Este modelo fue capaz de predecir las fracciones molares de los productos para reacciones de máximo 30 segundos. Establecieron una temperatura de  $800^\circ C$  y una relación S/B entre 0.5 - 0.7 g/g como óptima, donde el modelo predice una relación  $H_2/CO$  de 2. En el modelo no incluyeron los alquitranes. Para tiempos de contacto menores a 10 s el modelo no hace predicciones adecuadas, por lo que establece la necesidad de desarrollar modelos de no equilibrio donde la gasificación catalítica de biomasa está controlada por la cinética (Salaices et al., 2010).

Con un enfoque estequiométrico y no estequiométrico, (Mazumder & de Lasa, 2016) realizaron un análisis termodinámico de la gasificación de glucosa y 2 metoxi-4-metil fenol. En lo que respecta al estequiométrico se hicieron las siguientes consideraciones: se despreciaron las especies de N y S, las cenizas no afectan el equilibrio, el coque se consideró solo como especies de carbono, los productos gaseosos se consideran gas ideal con mezclado perfecto y temperatura uniforme. Como productos relevantes se considera a  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  y  $C_2H_6$  y para los alquitranes se consideraron como sustancias modelo: tolueno, naftaleno, pireno y fenol representando aromáticos de uno, dos y tres anillos y sustancias fenólicas respectivamente.

Este enfoque resulta en un modelo conteniendo doce ecuaciones con doce incógnitas y tres balances algebraicos elementales que fue resuelto con el método de Newton-Raphson en MATLAB. Para el enfoque no estequiométrico se utilizó el Simulador de Procesos Aspen Plus con los módulos RYield y RGibbs. El primer módulo se utilizó para romper los constituyentes de la biomasa en elementos y moléculas, las cuales fueron alimentadas al módulo RGibbs con vapor como agente gasificante. Se realizaron algunas adecuaciones en los módulos para simular el volumen constante del reactor (flujo continuo en RGibbs) y que la presión dependiera de los moles totales del gas producido. Para el cálculo de las propiedades termodinámicas, se consideraron varios métodos disponibles, pero se observó que, en las condiciones de temperatura y presión investigadas, los gases tenían comportamiento de gas ideal.

Concluyen que: 1) con los dos enfoques se obtienen resultados similares y en ambos se incluyeron los alquitranes y el coque, 2) que los dos modelos son adecuados para predecir en comportamiento del CREC Riser Simulator con volumen constante. 3) las predicciones del modelo están de acuerdo con los resultados experimentales, cuando se utiliza el catalizador de Ni-La. 4) A  $700^\circ C$  se obtuvo para glucosa 98% de conversión de carbono sin formación

de alquitranes y para el 2-metoxi-4-metilfenol 90% de conversión de carbono, 5.7% de alquitranes y 3.3% de coque. La relación  $H_2/CO$  es mayor a 2.0 y se considera un gas útil en la síntesis de alcohol. 5) De acuerdo al modelo, se puede obtener mayor conversión de carbono y mayor rendimiento aumentando la temperatura y la relación S/B, pero puede presentarse aglomeración de cenizas, por lo que se limitan las gasificaciones a 700°C. Se trabajó con una relación catalizador-biomasa de 12.5 y 20 s de tiempo de contacto. Se seleccionaron estos parámetros para poder extrapolar los resultados a unidades continuas.

Se propone un modelo de gasificación de biomasa sólida (Torres et al., 2019), efectuada en una unidad gasificadora de corriente descendente de pulpa de café de 15-20 kg/h, operada en ICAFE-Costa Rica, que considera un tramo central heterogéneo con “flujo descendente” y un tramo de salida “flujo ascendente” homogéneo, ambos operando en equilibrio químico. Cada una de las secciones incluye una serie de reacciones químicas independientes relevantes. La biomasa se incorpora al modelo utilizando su composición elemental y su contenido de agua. Examinan diferentes trayectorias de reacción para analizar la aplicabilidad de los distintos supuestos considerados.

El modelo establecido toma en cuenta las propiedades termodinámicas del biocarbón, así como las temperaturas de funcionamiento del gasificador en la sección homogénea de "flujo ascendente", utilizando un método de ajuste numérico. Con este enfoque, el modelo propuesto predice con éxito las fracciones molares de varios componentes de gas de síntesis, en particular, las fracciones de  $CH_4$  e  $H_2$  a través de la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , así como el carbono convertido. Para la validación del modelo, se utilizan datos experimentales obtenidos en una unidad gasificadora de corriente descendente de pulpa de café de 15-20 kg/h, operada en ICAFE-Costa Rica. Se prevé que el modelo desarrollado proporcione una valiosa herramienta de simulación y diseño para gasificadores de biomasa de corriente descendente ampliados.

Además, se han propuesto modelos termodinámicos para gasificación de glucosa que consideran el enfoque estequiométrico y la validación con datos experimentales de la gasificación de glucosa a 550, 600 y 650°C usando el simulador Aspen Plus (González Castañeda et al., 2019). En la gasificación de la sustancia modelo 2-metoxi-4-metilfenol, para el cálculo de la composición en equilibrio de la mezcla, Calzada (2020) propuso un modelo termodinámico basado en la definición de la constante de equilibrio de reacción, permitiendo construir un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales para obtener las fracciones molares de cada compuesto, cuya solución presentó pequeñas diferencias con los datos experimentales.

En esta tesis se usarán los resultados del modelo de equilibrio González Castañeda (2019) como referencia para comparación de los resultados experimentales obtenidos.

### 2.11.2. *Análisis cinético de la gasificación de biomasa con vapor de agua*

En el CREC Riser Simulator se puede obtener información para proponer modelos cinéticos y termodinámicos. Las ecuaciones diferenciales que representan los cambios químicos pueden ser resueltas por métodos numéricos. Se usaron intervalos de tiempos de reacción, desde 5-30 s.

En las gasificaciones de glucosa con tiempos de reacción cortos, donde el modelo termodinámico no reproducía adecuadamente los valores experimentales, (Salaices, de Lasa, & Serrano, 2012) desarrollaron un modelo cinético. Utilizaron un enfoque donde las velocidades de reacción para varias especies son el resultado de la suma algebraica de las reacciones dominantes. En las reacciones catalíticas se utilizó el mecanismo Langmuir-Hinshelwood para describir las velocidades de cada reacción, donde se considera que los reactivos son adsorbidos y las reacciones se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Consideraron como reacciones dominantes a WGS, SRM y DRM. Utilizaron glucosa como sustancia modelo representando a la celulosa con relaciones S/B desde 0.4 hasta 1.0, con el catalizador de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Utilizaron como condición inicial los gases producidos a 5 s. El modelo matemático propuesto es no lineal, las constantes de adsorción aparecen en el denominador de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood. Esta no linealidad ocasiona la sobre parametrización y fuerte correlación entre los parámetros. Para superar lo anterior, los parámetros de adsorción se determinaron experimentalmente en el CREC Riser simulator, para desacoplar los parámetros físicos y cinéticos y no tener necesidad de estimar los parámetros de adsorción. Se encontró que el CO<sub>2</sub> fue el compuesto con mayor adsorción, usando 1 g de catalizador a 600, 650 y 700 °C. Los autores concluyeron que el modelo cinético aditivo de tres reacciones es adecuado para representar la gasificación de biomasa con vapor de agua para varias especies.

La propuesta de un modelo cinético global a partir de reacciones linealmente independientes y en los compuestos con concentraciones significativas consistió en la suma de las reacciones involucradas. Calzada (2020) estimó constantes cinéticas, factores pre exponenciales y energías de activación obteniendo resultados realistas y de acuerdo a la literatura.

### **2.12. *Trabajo realizado por el grupo CREC-UAZ.***

En esta sección se presentan las condiciones de operación, resultados y aspectos sobresalientes de los trabajos realizados por el grupo CREC-UAZ. Todos los experimentos fueron realizados en el reactor CREC-Riser – Simulator, con excepción de (Torres et al., 2019).

Tabla 2.4 Resumen de resultados Grupo CREC-UAZ

Año / Autor	Catalizador	Condiciones de operación Reactor	Aspectos
2010/ Salaices, de Lasa y Serrano	Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5 %)	800°C, S/B de 0.5 a 1.0, H <sub>2</sub> /CO = 2	Modelo Termodinámico: No toma en cuenta los alquitranes Glucosa Adecuado en reacciones de 30 s Fallas en < 10 s, Fracción molar de hidrógeno : 0.5 (S/B=1).
2012/ Salaices, de Lasa y Serrano	Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.3 %)	800°C, S/B de 0.5 a 0.7, H <sub>2</sub> /CO = 2	Modelo Cinético: modelo aditivo de reacciones dominantes (WGS, SRM y DRM) Desacoplamiento de parámetros cinéticos intrínsecos de los de adsorción de glucosa
2014, 2015 a, b, 2016, 2018/Mazumder et. al.	Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% Ni / 5 %La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Sasol $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glucosa 98% CC*, 700°C, no alquitranes 2-metoxi-4-metilfenol 90% CC, 5.7 % de alquitranes, 3.3% coque H <sub>2</sub> /CO >2  650°C	Presenta modelo termodinámico incluyendo alquitranes y coque Enfoque estequiométrico y no estequiométrico presentan resultados similares Cerca del equilibrio 20 s 12 ecuaciones y 12 incógnitas Solución del modelo usando Newton-Raphson MATLAB Flujo alto 12 L de hidrogeno/min 10% H <sub>2</sub> -He 100% CC glucosa 81 % de conversión de metoxi a carbono, resultando 10.5 % de alquitranes y 6.8 % de coque, H <sub>2</sub> /CO=1.8
2018/Amanda Kuhn Bastos		Biomasa solida (Bark, Canmet pellet, Broza), 550 y 600 °C,	Agentes gasificantes: vapor-CO <sub>2</sub> y vapor-gas inerte
2019/Cindy Torres		Biomasa sólida (pulpa de café), 556-605°C,	Datos obtenidos en un reactor industrial ICAFE-Costa Rica. El modelo propuesto predice con éxito las fracciones molares de varios componentes de gas de síntesis. Fracción molar de hidrógeno= 0.18 con una razón de equivalencia ER= 6.8.

2019/ Gibrán González.	Glucosa, 5Ni2Ce 5Ni2La / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fracciones molares de hidrógeno > 0.51 No hay efecto del promotor
2020/Alan Calzada	2-metoxi-4- metilfenol, 5Ni0.25 Ru/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fracciones molares de hidrógeno=0.51 Con mayores porcentajes de Ru ya no se consiguen mejores resultados.

\*CC = conversión de carbono

De la tabla se observa que se han propuesto diversos modelos termodinámicos y cinéticos y cada vez se mejoran en la medida que toman en cuenta diferentes reacciones, agentes gasificantes, etc.

En base a la revisión bibliográfica realizada, es evidente que el área de oportunidad es sintetizar nuevos catalizadores para hacer el proceso de gasificación de biomasa más eficiente. El desempeño de los catalizadores en la gasificación de biomasa también está correlacionado con las propiedades estructurales del catalizador, lo que permitirá el diseño de catalizadores basado en requerimientos de proceso.

En el presente estudio se propone sintetizar catalizadores con 5% en peso de níquel soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidizable y lantano y cerio como promotores añadidos debido a que tienen una gran promesa de reducir el coque y el sinterizado. Los catalizadores se van a sintetizar utilizando un método de reducción directa sin calcinación del catalizador y por co-impregnación utilizando bajas cargas de promotor para aprovechar que este método permite sintetizar fácilmente a los catalizadores obteniendo buenos resultados en la gasificación. Los catalizadores fluidizables se van a evaluar en el CREC-Riser para la gasificación de glucosa con vapor a 873 K.

El interés se justifica debido a que los catalizadores de níquel suelen ofrecer un buen rendimiento durante la gasificación de la biomasa. En resumen, el principal objetivo de este trabajo es intentar determinar la carga del metal promotor para encontrar catalizadores altamente activos y estables (baja deposición de coque) con el menor contenido de metales promotores.

### **2.13. Hipótesis**

De acuerdo a la experiencia previa adquirida en mi grupo de investigación, a cargas de promotores cerio o lantano del 2% sobre catalizadores 5 % Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cristales de níquel son pequeños (~15 nm), tienen dispersión de ~9% y acidez media del soporte. Entonces, para la producción de hidrógeno por gasificación con vapor de glucosa, la modificación al catalizador de 5 % Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con promotores lantano o cerio en los valores menores a 2%, de 0.5 % o 1.0 % p/p (considerados bajas cargas), incrementa la fracción mol de hidrógeno a valores mayores a 0.5 y reduce la cantidad de coque depositado sobre la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un porcentaje superior al 25% con respecto al obtenido con solo Ni durante la gasificación de glucosa y es posible modelarlo cinéticamente, a través de la suma de expresiones intrínsecas de las reacciones independientes.

### **2.14. Objetivo**

#### *2.14.1. General*

Fundamentar la influencia de las bajas cargas de lantano o cerio (0.5 o 1.0 % en peso) en los catalizadores fluidizables con 5% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con el método de co-impregnación, para producir hidrógeno por gasificación de glucosa y describir el comportamiento del sistema reaccionante a través de un modelo cinético.

#### *2.14.2. Específicos*

- Determinar el efecto de los promotores lantano o cerio con bajas cargas (0.5 o 1.0 %) co-impregnados sobre catalizadores 5% Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la producción de hidrógeno durante la gasificación de glucosa.
- Determinar el desempeño de catalizadores sintetizados con el método de co-impregnación y reducción directa (en atmósfera libre de oxígeno).
- Determinar el efecto y la interacción de las variables pH (1 o 4), tipo de promotor (La o Ce) y carga de los promotores (0.5 o 1.0 % peso) en la producción de hidrógeno durante la gasificación de glucosa en el reactor CREC Riser Simulator de los catalizadores fluidizables.
- Determinar la significancia a través del análisis estadístico ANOVA del efecto y la interacción de las variables pH (1 o 4), tipo de promotor (La o Ce) y carga de los promotores (0.5 o 1.0 % peso).
- Asociar los resultados de la caracterización (XRD, BET, TPR, TPD, AA y TEM) de cada catalizador con la actividad catalítica durante los experimentos en el reactor CREC Riser Simulator.

- Predecir el comportamiento del sistema reaccionante a través de un modelo cinético consistiendo en la adición de las expresiones de velocidad de reacción intrínseca de las reacciones linealmente independientes.

## Capítulo 3

### 3. Metodología Experimental

En este capítulo se presentan y describen los procedimientos experimentales correspondientes a la preparación y caracterización de catalizadores, la descripción y operación del sistema de reacción para llevar a cabo las gasificaciones en el Reactor CREC - RISER Simulator así como la cuantificación de los productos en el cromatógrafo de gases.

#### 3.1. Preparación de catalizadores.

La calcinación y la reducción son dos pasos importantes en la conversión de un precursor catalítico (Juan-Juan et al., 2009). Las temperaturas de calcinación elevadas deben evitarse ya que pueden formar especies menos reducibles y una mayor cantidad de aluminatos de níquel (Ho & Chou, 1995). Debido a lo anterior, en el presente estudio se usa una reducción directa con una atmósfera libre de oxígeno para la conversión del precursor metálico.

Con respecto a la preparación del catalizador, los siguientes catalizadores de níquel promovidos con tierras raras y no promovidos, fueron preparados: 5% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Ni-0.5% La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Ni-1% La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Ni-0.5% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5% Ni-1% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En todos los casos, los métodos de impregnación húmeda incipiente (Bartholomew & Farrauto, 1976) y co-impregnación (Meng et al., 2015a; Tomishige et al., 2007) fueron utilizados. El nitrato de níquel fue utilizado como precursor del metal activo y los nitratos de lantano y cerio fueron seleccionados como precursores de los promotores. Como soporte mesoporoso fluidizable se eligió a Sasol Catalox ® SSCa5/200  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cada muestra de catalizador fue preparada usando una solución ácida con valores de pH de 1 o 4 (Y. Huang & Schwarz, 1987).

Para sintetizar los materiales sin promotor, 5% Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la solución de impregnación a dos valores de pH (1 o 4), se realizaron los siguientes pasos:

- a) El soporte de alúmina (5 g) se secó durante 12 h a 110 ° C para eliminar el exceso de agua.
- b) Se preparó una solución "A" con 1.23 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (CAS: 13478-00-7) de Sigma-Aldrich y 1.29 g de agua desionizada.
- c) El pH de la solución "A" se ajustó a 1 o 4, con una solución de HCl, 0.1 M.
- d) El soporte de alúmina se colocó en un matraz Kitasato bajo un vacío de 50 mm Hg y se agitó durante 20 minutos.

- e) La solución "A" resultante se añadió gota a gota al matraz, hasta que se llenó el volumen del poro de soporte. Ver ilustración 3.1.
- f) El polvo húmedo obtenido se secó durante 12 horas en una estufa a 110 °C.

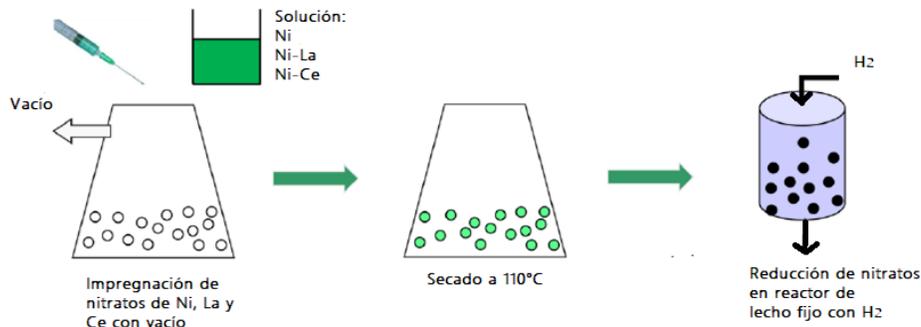


Ilustración 3.1 Representación del método de síntesis del catalizador

- h) El polvo seco se colocó en un tubo de cuarzo sobre vidrio poroso y lana de vidrio (reactor de lecho fijo).
- g) Una vez colocado el catalizador fresco (impregnado con el precursor de níquel) en el tubo de cuarzo, se instaló en el sistema de reducción (ver ilustración 3.2) y se redujo bajo un flujo de hidrógeno puro de 160 cm<sup>3</sup> / min, elevando la temperatura desde ambiente hasta 260 ° C, usando una rampa de 5 ° C / min. Luego se dejó a 260 ° C durante 1 hora.

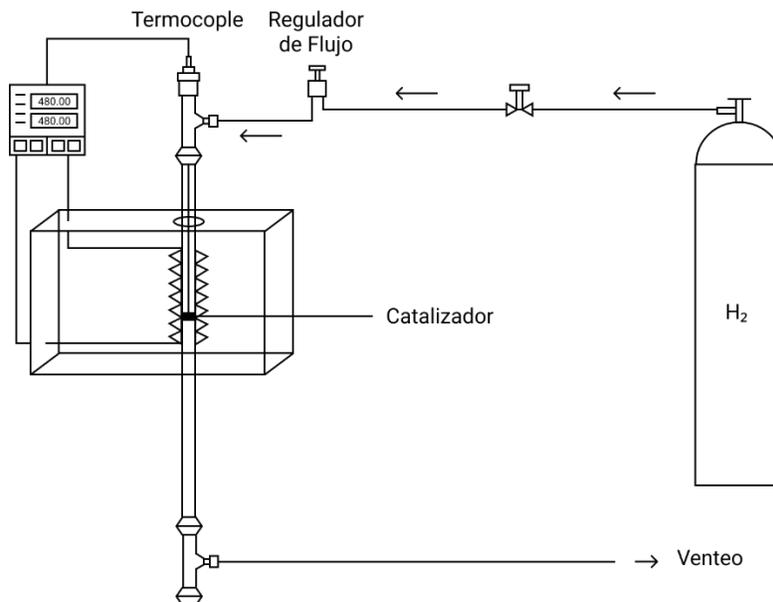


Ilustración 3.2 Reactor de lecho fijo usado para la descomposición y reducción del Precursor Catalítico con flujo de H<sub>2</sub>.

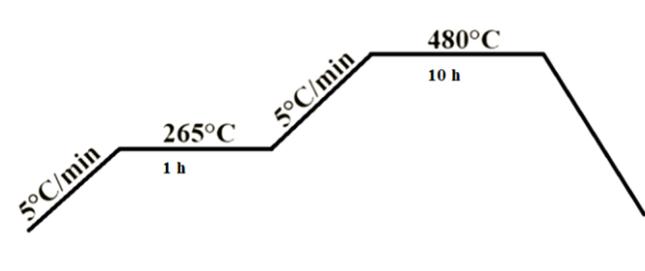


Ilustración 3.3 Esquema de la rampa de calentamiento para la reducción del catalizador.

- h) Después de esto, la muestra de catalizador se calentó hasta 480 °C a 5 °C/min y finalmente se dejó a 480 °C durante 10 horas (ver ilustración 3.3).
- i) Una vez que se completaron estos pasos, el horno se apagó y la muestra de catalizador se enfrió durante 2 horas.

Para 5%Ni-x%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (donde x = 0.5 o 1), el procedimiento de preparación de catalizador fue parecido al usado para los catalizadores no promovidos, implementando los siguientes cambios:

- Para 5%Ni-0.5%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso, se usó una solución “B”, 1.23 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.0775 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. El pH fue ajustado a 1 o 4 con 0.1 M de HCl.
- La solución “B” resultante fue añadida gota a gota bajo vacío a 5 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Más aun, los pasos de reducción adicional fueron idénticos a los usados con los catalizadores no promovidos. También, en la preparación de 5%Ni-0.5%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5%Ni-1%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todos los pasos fueron idénticos a los usados para los catalizadores promovidos con lantano. Sin embargo, en este caso, se usó Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CAS: 10294-41-4 de Sigma–Aldrich) en lugar de La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Después de la impregnación, los precursores de nitratos metálicos fueron descompuestos térmicamente y reducidos bajo un flujo de hidrógeno, evitando todo contacto con el aire.

La Ilustración 3.2 muestra el equipo de reducción del catalizador, con 160 cm<sup>3</sup> / min de hidrógeno puro siendo alimentado en la sección superior del reactor. El hidrógeno fluye hacia abajo de la unidad, ingresa a la sección de cuarzo empacada con vidrio poroso (40-100  $\mu$ m) cubierta con lana de vidrio utilizada para soportar el catalizador. El flujo de hidrógeno entra en contacto con el catalizador que contiene el nitrato de níquel y lo reduce para obtener solo níquel metálico y, como resultado, se activa el catalizador.

Con el propósito de identificación de catalizadores, se adoptará la descripción abreviada descrita en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Catalizadores Sintetizados y sus abreviaturas.

<i>Catalizadores</i>	<i>Fase activa</i>	<i>Promotor</i>	<i>Soporte</i>
5Ni1	5%Ni	-	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni4	5%Ni	-	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni0.5La1	5%Ni	0.5%La-pH1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni0.5La4	5%Ni	0.5%La-pH4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni0.5Ce1	5%Ni	0.5%Ce-pH1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni0.5Ce4	5%Ni	0.5%Ce-pH4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni1La1	5%Ni	1.0%La-pH1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni1La4	5%Ni	1.0%La-pH4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni1Ce1	5%Ni	1.0%Ce-pH1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5Ni1Ce4	5%Ni	1.0%Ce-pH4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Es importante enfatizar que en esta tesis se usarán cargas de promotores más bajas que aquellas usadas previamente en nuestro grupo de investigación (González Castañeda et al., 2019), donde las cargas de promotores fueron 2% para ambos promotores y ahora se usaron 0.5 y 1%, como continuación del trabajo.

### 3.2. Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores 5Ni1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni0.5La1 y 5Ni1La1 fueron caracterizados después de la reducción directa y una post reducción a condiciones de reacción (600°C). Las técnicas usadas fueron: TEM, XRD, AA, Área superficial (BET), TPR, TPD, Quimisorción de Hidrógeno y FTIR.

Las propiedades físicas y químicas de los catalizadores se evaluaron por diferentes técnicas de caracterización para conocer la interacción entre el metal activo (Ni), el promotor y el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinar sitios ácidos, área superficial, tamaño de cristal, entre otras. Esta información es muy importante para relacionarla con la actividad del catalizador durante la gasificación. A continuación, se describirán las técnicas de caracterización.

#### 3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD).

Para la identificación de las estructuras cristalinas de los catalizadores se utilizó la técnica de difracción de Rayos X. Los espectros de difracción de rayos X de material en polvo se obtuvieron usando un difractómetro Bruker D8 Advance con una radiación Cu K $\alpha$  estándar, filtrada por Ni. Las muestras se escanearon de 5 ° a 70 ° en la escala de 2 $\theta$  utilizando una constante de tiempo de exploración de 6.87 s. El tubo de Rayos X posee un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA. La identificación de las fases se realizó con la base de datos de la literatura.

### 3.2.2. *Área superficial específica. (BET)*

Las áreas específicas del catalizador (SSA) se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando el equipo Micromeritics Chemisorb 2720. Anteriormente, las muestras se desgasificaron utilizando flujo de nitrógeno con el procedimiento BET estándar (Webb, 2003).

### 3.2.3. *Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)*

El porcentaje en peso de níquel de los catalizadores se determinó en el equipo Buck -210-VGP. Se disolvieron 50 mg de cada catalizador en un recipiente de plástico de 60 ml con agua regia (30 ml de HCl y 20 ml de  $\text{HNO}_3$ ). Cada muestra de 50 mg se dejó en reposo durante 48 horas y después de eso, se tomaron 10 ml y se aforaron hasta 100 ml con agua desionizada. Para medir la cantidad de níquel, se utilizó una lámpara de níquel específica a la longitud de onda requerida de 232 nm. Además, se prepararon soluciones de 5, 10 y 25 ppm de nitrato de níquel hexahidratado para construir la curva de calibración.

### 3.2.4. *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*

La FTIR con piridina se realizó con un espectrómetro Bruker Vector 22FTIR. La solución de referencia se hizo con una pastilla de KBr. El software del equipo fue OPUS. Los espectros fueron registrados a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en un dominio definido de  $2400\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ , 200 intervalos. Se utilizó un flujo de nitrógeno de  $100\text{ ml / min}$ , con una celda ambiental con inyección de piridina a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Antes de la adsorción de piridina, las muestras se trataron térmicamente a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  con flujo de nitrógeno durante 2 horas y se enfriaron hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.5. *Reducción a Temperatura Programada (TPR)*

Los análisis de TPR se realizaron en un equipo Micromeritics 2920 (Norcross, G.A., EE. UU) utilizando muestras de catalizador de 30 mg para determinar la cantidad de especies reducibles. Cada muestra fue precalentada primero para el acondicionamiento en línea, con un flujo de nitrógeno de  $50\text{ ml / min}$  durante un período de 30 minutos. Luego, la temperatura se incrementó hasta  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo durante 30 minutos. Esto permitió la eliminación de la humedad de la muestra, del soporte de la muestra y de las líneas de conexión. Después de esto, una mezcla de  $10\%\text{ H}_2 / 90\%\text{ Ar}$  fluyó a una velocidad de  $50\text{ ml/min}$  y la temperatura se aumentó hasta  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . El consumo de hidrógeno se registró utilizando un detector de conductividad térmica (TCD).

### 3.2.6. *Desorción a Temperatura Programada (TPD).*

Se usó un equipo Micromeritics 2920 (Norcross, G.A., EE. UU.) para determinar la acidez del catalizador por la técnica de desorción de  $\text{NH}_3$ . Muestras de 100 mg de cada catalizador se pretrataron con un flujo de 10%  $\text{H}_2$ / 90% Ar a 600 ° C durante 20 minutos. La muestra se enfrió a 100 ° C bajo un flujo de gas He para purgar. Cuando se alcanzó la temperatura de 100 ° C, una mezcla de  $\text{NH}_3$  al 5% en gas He entró en contacto con la muestra durante 60 minutos. Luego, un flujo de gas portador de He de 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  entró en contacto con el catalizador y usando una rampa de 10 °C/min se aumentó la temperatura de 100 a 500 °C. El  $\text{NH}_3$  desorbido se midió usando un detector de conductividad térmica (TCD) lo cual permite medir la cantidad de sitios ácidos de la superficie del catalizador. Esta propiedad es importante para predecir el comportamiento de los catalizadores durante la gasificación y en la deposición de coque.

### 3.2.7. *Quimisorción con $\text{H}_2$*

La dispersión del metal y el tamaño promedio del cristal de Ni se calcularon mediante la técnica de quimisorción de hidrógeno.

Para iniciar, las muestras de los catalizadores se redujeron químicamente a 600 °C con una mezcla de gases 10 %  $\text{H}_2$ /90% v/v Ar durante 20 min a un flujo 30 ml/min. La muestra se enfrió a 100°C con un flujo de Ar de 30 ml/min. Se inyectaron varios pulsos de  $\text{H}_2$  consecutivos (10% de  $\text{H}_2$  en argón) en un gas portador de argón hasta que se alcanzó la saturación de la muestra de catalizador con 1.5 min de retraso entre cada inyección. La saturación de la muestra se estableció cuando se observaron áreas de pulso sin cambios medidas por un detector de conductividad térmica (TCD) colocado a la salida de la celda que contiene el catalizador. La cuantificación del  $\text{H}_2$  químicamente adsorbido total se realizó utilizando las diferencias entre las áreas de pulso inyectado y las áreas de salida medidas por el TCD. Se necesitaron veinte pulsos de 59  $\mu\text{l}$  de hidrógeno para completar un experimento de quimisorción de hidrógeno. Este hidrógeno químicamente adsorbido junto con el hidrógeno consumido en TPR, proporcionó la información necesaria para calcular el porcentaje de metal disperso y para evaluar los tamaños promedio de los cristales de Ni.

### 3.2.8. *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).*

Para determinar el tamaño y la ubicación de los cristales de níquel en el catalizador, se realizó el análisis TEM en un microscopio de transmisión TEM (Joel, Jem-2100), que opera a un voltaje de aceleración en el rango de 100 a 200 keV. Antes de las mediciones de TEM, las muestras se dispersaron en etanol, se ultrasonicaron y se depositaron en un soporte de muestra. El mismo equipo se utilizó para hacer el análisis EDX.

### 3.3. Diseño de experimentos

Se realizó un análisis estadístico de los resultados de gasificación de catalizadores de níquel soportados en gamma alúmina reportados en la tesis de un integrante del equipo de trabajo de UAZ (García, 2017). Se efectuó el análisis ANOVA de los resultados de la gasificación con diferentes temperaturas (600, 650 y 700°C), diferentes relaciones vapor-biomasa S/B (0.4, 0.6, 0.8 y 1) y diferentes cantidades de catalizador (50, 100, 125 y 250 mg). La variable dependiente que se evaluó fue la relación H<sub>2</sub>/CO. Se encontró que no había diferencia significativa entre las cantidades de catalizador a usar (14 observaciones). Sin embargo, para la temperatura sí se obtuvo una mayor relación H<sub>2</sub>/CO a 600°C y para la relación vapor S/B de 1.

Considerando los resultados del análisis estadístico se planteó el diseño de experimentos para evaluar el efecto de tres factores en la fracción molar de hidrógeno (variable respuesta): el promotor, la carga del promotor y el pH de la solución de impregnación. En la tabla 3.2 se muestra el diseño de experimentos.

Tabla 3.2 Diseño de experimentos

Factores	1. Tipo de promotor 2. Carga de promotor 3. pH
Niveles	1. Lantano y Cerio 2. 0.5, 1 y 2 3. 1 y 4
Variable respuesta	Fracción mol de hidrógeno
Réplicas	4

Los experimentos se llevaron a cabo en forma aleatoria una vez sintetizados todos los catalizadores a probar.

### 3.4. Gasificación de Biomasa

#### 3.4.1. Reactor CREC-Riser Simulator

Los experimentos de gasificación de glucosa se realizaron en el Reactor CREC- Riser – Simulator. Se pueden encontrar más detalles del reactor en la literatura (patente n° 5.102.628,

1992). Este es un reactor por lotes de recirculación interno a escala de banco con una capacidad de 53 cm<sup>3</sup> que permite la carga de hasta 1 g de catalizador.

Un diagrama del prototipo experimental CREC Riser Simulator se muestra en la Ilustración 3.4. Esta figura ilustra la intensa recirculación de gases en el CREC Riser Simulator, mientras que las partículas del catalizador se fluidizan y confinan dentro de la canasta contenida entre dos rejillas Inconel. La Ilustración 3.5 describe los diversos componentes del CREC Riser Simulator, incluyendo el reactor, la válvula de 4 vías, la válvula de 6 vías y la cámara de vacío. Se proporcionan detalles adicionales sobre el funcionamiento del CREC Riser Simulator en Patente No. 5,102,628, 1992.

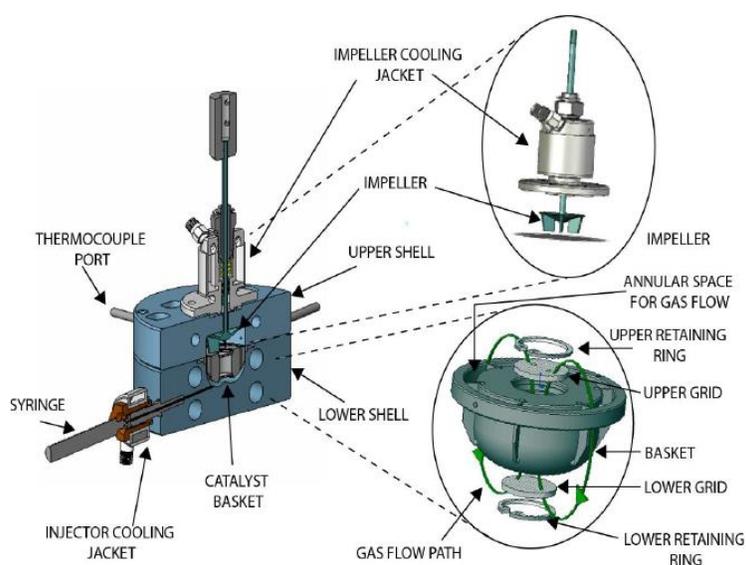


Ilustración 3.4 Diagrama del Reactor CREC Riser Simulator con las Trayectorias de Recirculación del Gas (Quddus, 2013)

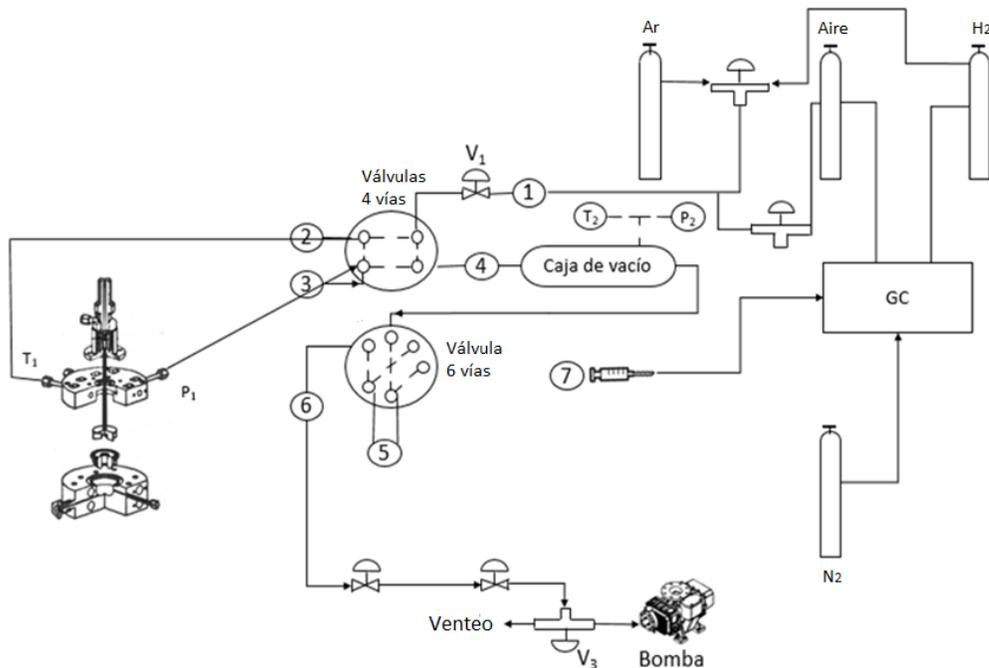


Ilustración 3.5 Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator y sus Componentes Auxiliares (Quddus, 2013).

Antes de cada experimento, cada catalizador, pre-reducido en el reactor de lecho fijo (a una temperatura máxima de 480 ° C, Ilustración 3.2), se colocó en la canasta del Reactor CREC Riser Simulator. El sistema del reactor se selló, se probaron fugas y se calentó a la temperatura de reacción seleccionada (600 ° C) bajo una atmósfera de argón. Luego, se inyectó una cantidad determinada de mezcla de glucosa-agua (glucosa con 99,5% de pureza de Sigma-Aldrich CAS: 50-99-7 y agua desionizada) a través del punto de inyección del reactor.

Como se muestra en la Ilustración 3.6, después de la inyección, la presión del reactor aumentó súbitamente durante la primera fracción de segundo y durante el tiempo de reacción restante, de forma gradual. Estos cambios de presión total se asignaron a la vaporización y volatilización rápida de la mezcla glucosa – agua y a las reacciones de gasificación primarias, seguidas de las reacciones de gasificación secundarias que son mucho más lentas.

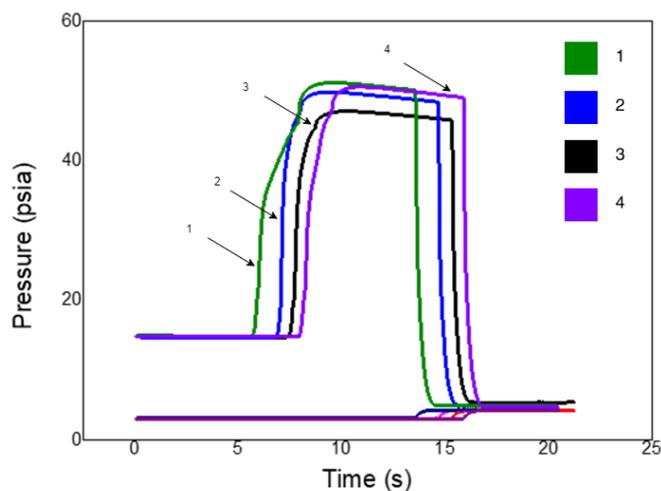


Ilustración 3.6 Perfiles de Presión para 5 Inyecciones Consecutivas Usando el Catalizador 5Ni1La1.

Los gases producidos se mezclan intensamente con el impulsor a 5000 rpm, permitiendo también la fluidización y el contacto del reactivo con el catalizador, de una manera homogénea. Una vez que se alcanzó el tiempo de reacción pre-establecido, los productos de reacción se evacuaron del reactor a la caja de vacío para su posterior análisis. La Tarjeta de Adquisición Personal Daq registró los datos de presión del reactor y de la caja de vacío en función del tiempo de reacción.

Las gasificaciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: a) 600 ° C, b) 1 atm de gas inerte argón, c) inyección líquida de 25 microlitros, d) 20 segundos de tiempo de reacción y e) 0.050 gramos de catalizador en la canasta. Esto dio como resultados una relación catalizador / biomasa (C / B) de 3.2 y una relación vapor/biomasa (S / B) de 1.

Durante los experimentos catalíticos, también se realizó la reducción del catalizador in situ en el CREC Riser. Para lograr esto, cada nueva muestra de catalizador se trató con hidrógeno durante 20 minutos a 600 ° C para asegurar la activación completa del catalizador y se espera que el óxido de níquel todavía presente en el catalizador se reduzca completamente a níquel metálico, como se mostrará en la sección de resultados de TPR. Después de esto, el catalizador está en condiciones para la primera inyección. Una vez hecha la primera inyección, siguió una serie de corridas consecutivas.

En todas estas corridas y para entender mejor las condiciones de reactivación del catalizador entre experimentos y asegurar que el catalizador tenga las mismas condiciones de activación, se realizó lo siguiente: a) poner en contacto el catalizador durante 15 minutos con aire para quemar el coque en la superficie (pero se produce óxido de níquel), b) en seguida se pone en

contacto con hidrógeno durante otros 15 minutos para reducir el óxido de níquel y así obtener nuevamente níquel metálico y de esta manera regenerar el catalizador y c) finalmente purgar con argón

### 3.4.2. *Análisis de las muestras*

Los gases permanentes producto de la gasificación que se acumularon en la caja de vacío se analizaron en un cromatógrafo de gases y a los catalizadores usados se les determinó el coque depositado.

#### 3.4.2.1. *Cromatógrafo de gases*

Las muestras de gases se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A, con dos columnas capilares Agilent CP 7430 (Molsieve 5A y Parabond Q). Estas columnas se conectaron en paralelo a un detector de conductividad térmica (TCD) y a un detector de ionización de llama (FID). Se tomaron muestras de 1 ml manualmente de la caja de vacío, y se inyectaron en el GC.

Se usó el siguiente programa de temperatura con nitrógeno como gas acarreador: a) a 50 ° C durante 6,5 min, b) usando una rampa de 15 ° C / min hasta alcanzar 250 ° C, c) a 250 ° C durante 6 minutos.

Una mezcla certificada se utilizó para la elaboración de curvas de calibración (Ver Apéndice A). La composición de la mezcla fue: 5.33 % v/v de H<sub>2</sub>, 5.01 % v/v de CO, 5.02 % v/v de CO<sub>2</sub> y 5.01 % v/v de CH<sub>4</sub>, balanceada con N<sub>2</sub>. Con las curvas se cuantificó la cantidad de gases generados en los experimentos de gasificación.

Para el análisis, se tomó una muestra de gas de 1 ml con una jeringa y se inyectó en el cromatógrafo de gases. Cada experimento se realizó con al menos 5 réplicas para garantizar la reproducibilidad. Este procedimiento se usó de manera consistente tanto para corridas catalíticas como térmicas, con la única excepción de que para experimentos térmicos, el catalizador no se cargó en la canasta del reactor.

#### 3.4.2.2. *Deposición de coque*

Después de la gasificación, se midió el coque depositado en la superficie del catalizador con el Analizador de carbono orgánico total, TOC-V-CPH Shimadzu.

### 3.4.3. *Análisis estadístico*

Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para analizar los resultados experimentales. La idea central del ANOVA es separar la variación total en las partes que participan en cada fuente de variación en el experimento. Se aplicó un diseño factorial para estudiar el efecto de

tres factores: tipo de promotor, carga del promotor y pH de la solución de impregnación. De esta forma se identificó el efecto y la significancia de cada variable estudiada.

Las pruebas F en el ANOVA permiten identificar los factores significativos en la variable dependiente (fracción molar de cada gas) y para cada factor, identifica cuáles son significativamente diferentes de los demás. Con la gráfica de medias y la gráfica de interacciones se interpretan los efectos significativos. Con las gráficas residuales se verifican los supuestos involucrados al análisis de varianza.

Los resultados del ANOVA se utilizan para verificar si los intervalos de un valor promedio se superponen con los intervalos del promedio de otro resultado, y luego identificar si la variable que causó esa diferencia en los resultados tiene un efecto significativo. De lo contrario, el efecto de esa variable no es significativo. Otra interpretación valiosa de los resultados de ANOVA es que permite identificar la interacción de una variable con otra. (Gutiérrez H., 2012).

## Capítulo 4

### 4. Resultados y Discusión

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores sintetizados con Ni y con los promotores La y Ce. Las propiedades fisicoquímicas como área superficial, tamaño de cristal, especies reducidas y cantidad de sitios ácidos son importantes para explicar su desempeño en la gasificación. En la segunda parte, se presentan los resultados de los experimentos de gasificación de glucosa con vapor de agua y la cantidad de coque depositado sobre el catalizador. Se realiza un análisis estadístico de los resultados estudiando el efecto del pH, tipo y carga de promotor para determinar el efecto de cada variable en la producción de H<sub>2</sub> y los otros gases permanentes (CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) así como la interacción entre las variables.

En el trabajo previo de nuestro grupo de investigación, (González Castañeda et al., 2019) se reportó la gasificación con vapor de glucosa usando catalizadores no promovidos de 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y promovidos con 2% de La o Ce. Ahora, se estudia la actividad catalítica de esos materiales con cargas más bajas que 2% de los mismos promotores Ce o La: 0.5 y 1.0 % usando glucosa como compuesto modelo.

#### 4.1. Caracterización de Catalizadores.

##### 4.1.1. Distribución del Tamaño de Partícula.

Las partículas de soporte fluidizables de alúmina determinaron el comportamiento de los catalizadores estudiados. Pertenecen al grupo B (Yang, 2007), con una moda del tamaño de partícula de 73  $\mu$ m, densidad aparente de partícula de 725 kg/m<sup>3</sup> (González Castañeda et al., 2019). Estas partículas fluidifican bien en el reactor CREC Riser Simulator. La adición de níquel 5% en peso y de La o Ce, de 0.5 y 1.0% en peso no afecta significativamente ni el tamaño ni la densidad de partícula.

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

Los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores reducidos 5Ni1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1 se muestran en la Ilustración 4.1.

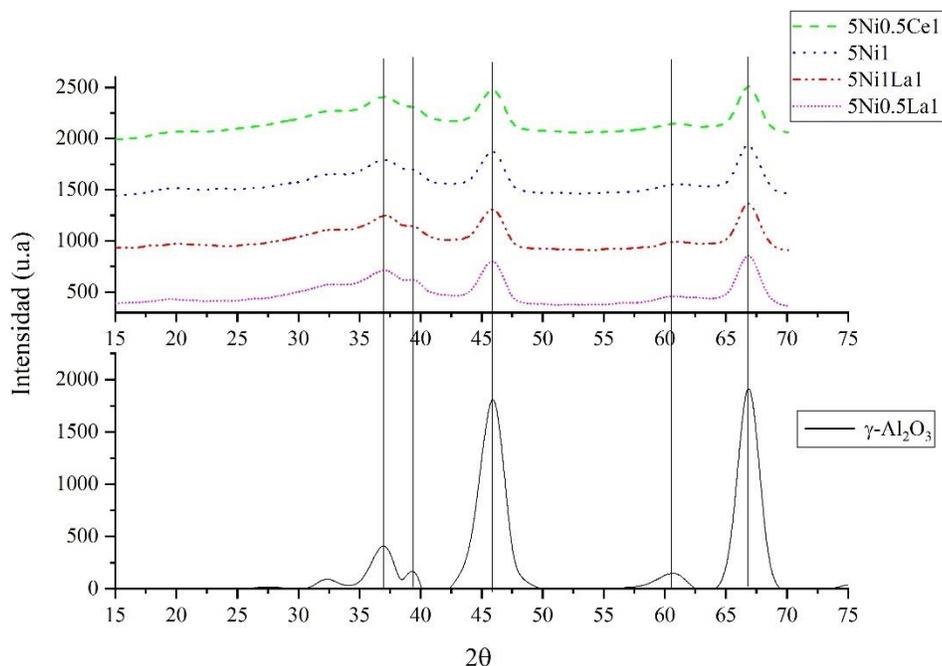


Ilustración 4.1 Difractogramas para el soporte alúmina, 5Ni1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni0.5La1 y 5Ni1La1.

Los espectros de difracción de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Brucker D8 Advance, usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , filtrada por Ni con una señal monocromática, constante de tiempo de escaneo de  $2^\circ/\text{min}$ . La ilustración 4.1 muestra los difractogramas para cuatro catalizadores, incluyendo el de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para comparación.

Los picos de baja intensidad centrados en  $2\theta$ : 37.6, 45.8, 67.1 son los picos característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  según JCPDS 10-0425. En la ilustración 4.1 se aprecia que los espectros de rayos X para todos los catalizadores son similares a los del soporte. Se puede observar que los metales Ni, Ce y La no se detectaron, ya que están por debajo del límite de detección (Mazumder & De Lasa, 2014b) y su presencia no afectó la fase de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se observa que los espectros de difracción de los catalizadores muestran una reducción en las intensidades con respecto a los picos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.3. Área superficial específica BET

La tabla 4-1 reporta los resultados de la caracterización con el BET, áreas superficiales, para todos los catalizadores con cargas bajas y los obtenidos por (González Castañeda et al., 2019), para 2 % de cargas de promotor.

Tabla 4.1 Área Superficial Específica para Catalizadores Reducidos.

% nominal de metal.	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)			
	La 1	Ce 1	La 4	Ce 4
0.5	140	189	121	130
1	95	118	123	144
2*	114*	139*	117*	130*

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=197 m<sup>2</sup>/g, 5Ni1\*=115 m<sup>2</sup>/g; 5Ni4\*= 126 m<sup>2</sup>/g, \* Gonzalez et al., 2019.

Los resultados de la tabla 4.1 muestran que el área superficial específica del soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de la impregnación fue de 197 m<sup>2</sup>/g. La adición de níquel al 5% la reduce a 126 y 115 m<sup>2</sup>/g para 5Ni4 y 5Ni1, respectivamente, lo que indica el efecto del pH (González Castañeda et al., 2019). Se observa también en la Tabla 4.1 el efecto de los promotores La o Ce, donde la carga del 1% reduce significativamente esta área superficial específica, reportando los valores más bajos en el intervalo de 95 m<sup>2</sup>/g -118 m<sup>2</sup>/g a pH 1. Esta reducción del área superficial específica es consistente con el bloqueo de los poros más pequeños de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según lo observado por (Mazumder & De Lasa, 2014b) y (G. Li et al., 2006). Liu et al., 2014 obtuvieron resultados similares de reducción del área, lo que sugiere que el NiO bloquea los poros. Además, el cerio presenta para todas las cargas los mayores valores de área, con respecto a los de lantano para ambos valores de pH, 1 y 4.

A pesar de que usamos lecho fijo para la síntesis de los catalizadores, éstos disminuyeron su área en comparación con la alúmina fresca, como resultado de la combinación del proceso de síntesis y la diferente carga del promotor. Se calculó el flujo de H<sub>2</sub> utilizado, en base a una velocidad espacial de 1500 h<sup>-1</sup>, resultando en 160 cm<sup>3</sup>/min lo que permitió remover el calor generado en la síntesis y así mantener la temperatura casi constante dentro del reactor, evitando la sinterización del catalizador.

En síntesis, las presencias de níquel y los promotores Ce y La reducen el área superficial del soporte, siendo la carga del 1% la que reporta la mayor reducción debido al bloqueo de los poros más pequeños.

#### 4.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Análisis de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).

En la Ilustración 4.2, se muestran imágenes representativas TEM de los catalizadores reducidos.

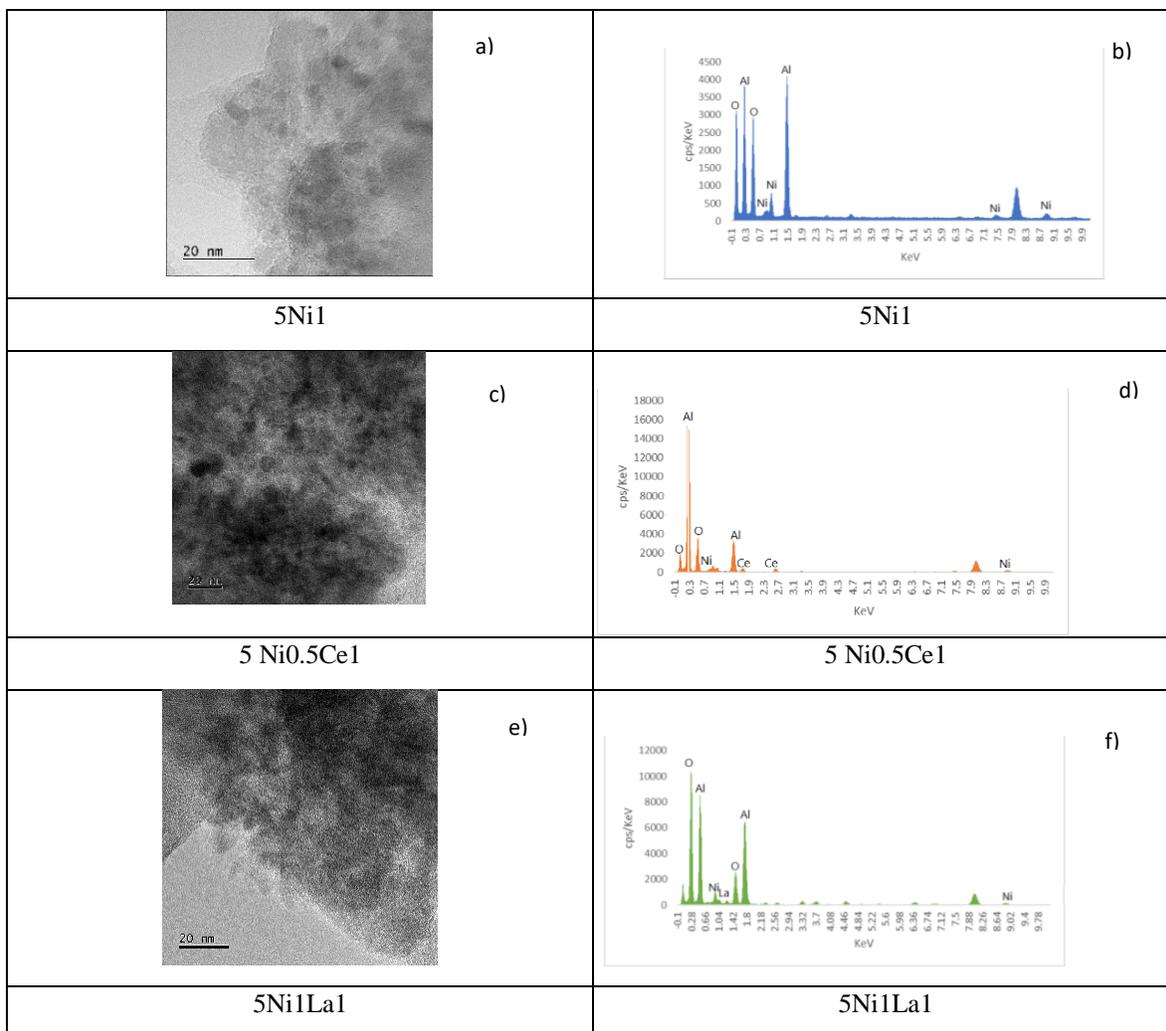


Ilustración 4.2 Imágenes TEM de catalizadores reducidos: a), c) y e) son micrografías de 5Ni1, 5Ni0.5Ce1 y 5Ni1La1, respectivamente. Mientras que b), d) y f) son gráficas EDX de 5Ni1, 5Ni0.5Ce1 y 5Ni1La1, respectivamente.

En la ilustración 4.2-a se observa la presencia de cristales de níquel (puntos negros), con distribución homogénea y en la ilustración 4.2-b (EDX) se muestra la presencia de átomos de níquel, oxígeno y aluminio. El contraste entre los colores de las partículas de Ni y el soporte es débil, lo que indica que el níquel estaba presente inicialmente como cristales pequeños y dispersos (Ilustración 4.2-a). Mientras tanto, las micrografías de 5Ni0.5Ce1 (Ilustración 4.2-c) muestran una mayor distribución de cristales de níquel que las del 5Ni1 (Ilustración 4.2-a). Con el promotor de Ce (Ilustración 4.2-c), los cristales de Ni son evidentes en los catalizadores, representados por los puntos negros. La presencia de Ce se confirma en los gráficos EDX (Ilustración 4.2-d). Para el catalizador 5Ni1La1 (Ilustración 4.2-e), los cristales de níquel son menos notorios que en el caso del catalizador promovido con cerio. La presencia de lantano se detecta en el análisis EDX (Ilustración 4.2-f). Así, con el análisis

TEM-EDX se confirma cualitativa y cuantitativamente (Tabla 4.2) la presencia de átomos de níquel, cerio y lantano en la superficie del soporte, aunque en el análisis con XRD no se detectaron.

La siguiente tabla presenta un resumen de los resultados obtenidos con TEM-EDX.

Tabla 4.2 Resumen EDX

Catalizador	Oxígeno %	Aluminio %	Níquel %	Promotor %
5Ni 1	51.9	46.4	1.6	0
5Ni0.5Ce1	60	37.5	1.9	0.6
5Ni1La1	80.1	17.2	2.4	0.3

Se observa que la carga de cerio es de 0.6% en peso y la de lantano es de 0.3% en peso, según lo detectado por TEM-EDX. Sin embargo, las discrepancias entre los valores nominales y experimentales del níquel se encuentran en el intervalo 52 y el 68%. Mientras tanto, para los promotores, la diferencia para Ce es del 20% y para La es del 70%.

En síntesis, TEM-EDX confirma la presencia de los metales Ni, La y Ce sobre la superficie del soporte, los cuales no fueron detectados con XRD.

#### 4.1.5. Determinación de la carga de níquel mediante absorción atómica (AA).

La tabla 4.3 reporta el porcentaje nominal en peso de níquel usando la técnica de absorción atómica.

Tabla 4.3 Porcentaje en masa de Níquel

Catalizador	% Níquel
5Ni1	2.29
5Ni0.5La1	2.45
5Ni1La1	2.32
5Ni0.5Ce1	3.07

El contenido real de níquel es inferior al valor nominal y en todos los casos los porcentajes reales están en el mismo orden de magnitud y, a pesar de esta diferencia, esto muestra que el método de impregnación incipiente es adecuado para depositar metales en soportes de gamma alúmina.

Podemos observar que los porcentajes de carga obtenidos con AA (Tabla 4.3) son mayores que los obtenidos con EDX (Tabla 4.2). Esto es consistente debido a que el análisis de AA detecta el níquel total presente en todo el volumen del catalizador, mientras que el análisis EDX reporta el níquel contenido en la capa externa con 1  $\mu\text{m}$  de grosor de la partícula del catalizador.

#### 4.1.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Las cantidades de Ni metálico, Ce y La presentes en los catalizadores son propiedades muy relevantes debido a que las partículas de estos elementos son los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones de gasificación con vapor de glucosa. Las cantidades de Ni, Ce y La reducibles fueron determinadas por la técnica de reducción a temperatura programada, midiendo la cantidad de  $\text{H}_2$  consumido durante las reacciones de reducción de los metales.

La Ilustración 4.3 presenta los perfiles de TPR típicos para los catalizadores seleccionados de pH1, usando un 10% de  $\text{H}_2$  en un flujo de argón de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  con una rampa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Asimismo, para comparar con los resultados de (González Castañeda et al., 2019), también se incluyeron los perfiles de TPR con carga de 2% en peso de promotores, Ce y La (5Ni2La1 y 5Ni2Ce4).

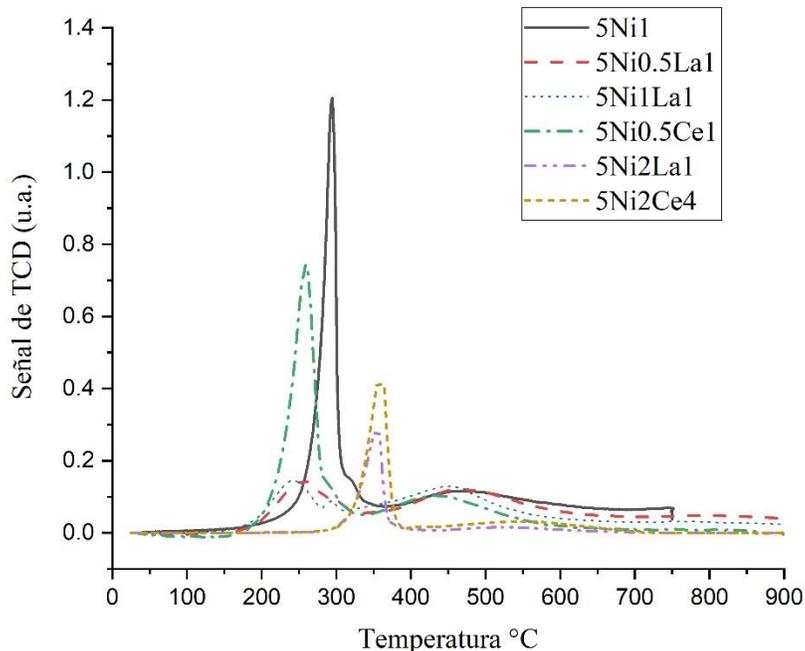


Ilustración 4.3 Perfiles TPR para catalizadores frescos sin usar 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1, 5Ni0.5Ce1, 5Ni2La1\* y 5Ni2Ce4\*, (\*González Castañeda et al., 2019)

En los perfiles TPR se muestran dos picos característicos, centrados en los valores de temperatura reportados en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Temperaturas de reducción de los picos de TPR.

Catalizador	Primer pico (°C)	Segundo pico (°C)
5Ni1	294	477
5Ni0.5Ce1	260	432
5Ni0.5La1	260	472
5Ni1.0La1	242	453
5Ni4*	300*	420*
5Ni2Ce4*	380*	550*
5Ni2La1*	380*	520*

\*Gonzalez et al., 2019

A partir de la Ilustración 4.3 y la tabla 4.4, se observa que los segundos picos tienen sus puntos máximos a temperaturas relativamente bajas, menores de 500 °C, excepto los catalizadores con 2% de Ce y La. Esto permite proponer que las tierras raras a estas bajas cargas influyen en la reducibilidad del níquel en el origen del segundo pico de TPR.

Se reporta que los perfiles TPR del catalizador 5Ni1 preparado mediante co-impregnación reportan: a) un primer pico asociado a la descomposición térmica del precursor en óxido de níquel, b) un segundo pico vinculado a la reducción del óxido de níquel en níquel metálico disperso en sitios de alúmina octaédrica. A este respecto, la preparación del catalizador propuesta no requiere que las especies de Ni se reduzcan a temperaturas más altas, lo que probablemente conduzca a sitios de alúmina tetraédrica y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (C. Li & Chen, 1995; G. Li et al., 2006). Así, el método de reducción directa propuesto sin calcinación, permite formar especies de níquel metálico a temperaturas de reducción más bajas (Juan-Juan et al., 2009).

Con respecto al catalizador de Ni sobre alúmina del presente estudio, varios autores reportan la formación de especies de aluminato de níquel no reactivas. (Ewbank et al., 2015b; Y. Huang & Schwarz, 1988) informaron que con una carga baja de Ni, por debajo del 1% en peso, es difícil reducir el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  formado. A baja carga de Ni, por debajo del 1%, solo se produce  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  superficial, difícil de reducir. Además, en el intervalo de 2-5% en peso de Ni (Y.-J. Huang & Schwarz, 1988), se observó la presencia tanto de Ni como de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En contraste, usando el método de preparación de reducción directa del presente estudio, con 5% en peso de Ni, no se detectó  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  vía TPR.

También es interesante observar que el perfil TPR para el catalizador 5Ni1, muestra un primer pico de 294°C correspondiente a los óxidos nitrosos formados a partir de la descomposición térmica del precursor de nitrato. Adicionalmente, el perfil del 5Ni0.5Ce1 también reporta un primer pico asociado con la descomposición térmica del nitrato

de cerio a 260°C, que es inferior a los 294°C del 5Ni1. Por lo tanto, se puede argumentar que la adición de Ce por co-impregnación debilita la interacción entre las especies de Ni y el soporte de alúmina, lo que facilita la formación de sitios activos a una temperatura de reducción de descomposición de nitrato disminuida (Meng et al., 2015a). La Ilustración 6 también muestra un segundo pico en los perfiles de TPR que se puede atribuir, como se indicó, a la reducción del óxido de níquel (Konysheva, 2013).

Si se comparan los picos de TPR de cerio con los de lantano, se pueden notar picos de TPR más pequeños para La, siendo esto cierto tanto para cargas de La más bajas como más altas. Según (Gobichon et al., 1996), durante la descomposición térmica de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 255°C, las especies de nitrato de lantano se deshidratan formando  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . A esta temperatura, se observó un primer pico de TPR tanto para 0.5 como para 1.0% de La.

También está bien documentado en la literatura que el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sigue una descomposición térmica diferente a la de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para los nitratos de Ni, el  $\text{NO}_2$  se genera a través de la descomposición del nitrato de níquel  $2\text{H}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ . Por otro lado, con respecto a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se descompone por conversión directa en óxidos de cerio, mientras que  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  implica varios pasos de la siguiente manera:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LaO}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{LaO}(\text{NO}_3) \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$  (Ivanov et al., 2015), los dos últimos ocurren entre 500–745 °C. Sin embargo, dado que en la preparación del catalizador del presente estudio, la temperatura máxima alcanzada fue de 480 °C, es poco probable que se formara  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Estas propuestas de descomposición de nitrato están de acuerdo con (Ivanov et al., 2015), quien afirma que  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  forma  $\text{CeO}_2$  a 300°C con  $\text{NO}_2$  detectado por el TCD. Por otro lado, los La-nitratos se convierten parcialmente en La-óxidos que conducen a una fase mixta  $\text{LaONO}_3 \cdot x\text{La}_2\text{O}_3$  en el intervalo 320–470 °C con  $\text{NO}_2$  muy limitado, detectado por el TCD.

Con bajas cargas de promotor de 0.5 % y 1% (esta tesis), la temperatura de reducción disminuyó con respecto a la de 5Ni1. Sin embargo, González et al., 2019 reportó temperaturas de reducción más elevadas para cargas de 2% de promotores, mostrando un efecto opuesto. El comportamiento de los perfiles para todos los catalizadores demostró que la temperatura de reducción seleccionada de 480 °C es suficiente para reducir todas las especies presentes en el soporte.

La Ilustración 4.4 muestra la variación de las temperaturas de reducción máximas para los picos 1 y 2, teniendo el catalizador de Ni con diferentes cargas de promotor lantano.

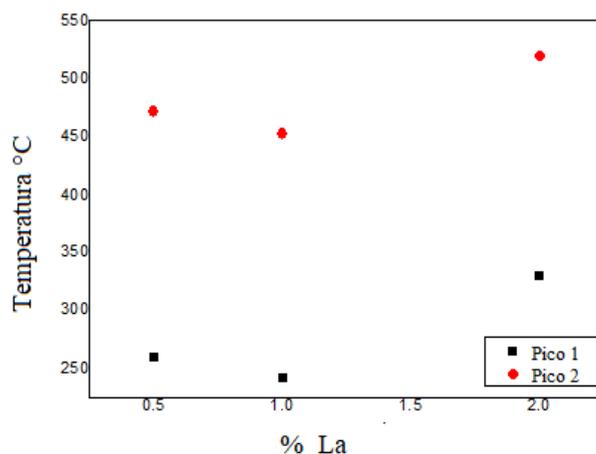


Ilustración 4.4 Efecto de la carga de lantano en las temperaturas de reducción indicadas por los picos 1 y 2, para catalizadores de níquel sobre alúmina.

Se puede observar que la Ilustración 4.4 muestra tendencias similares para el primer y segundo pico cuando aumenta la concentración de lantano. A este respecto, parece que la temperatura más baja tanto para el primer como para el segundo pico se observa al 1% de La. Por otro lado, (González Castañeda et al., 2019), reportó una tendencia diferente para Ce, donde, con respecto al catalizador no promovido, la temperatura de reducción aumenta cuando se añade 2% de Ce. Por otro lado, cuando se agregó 0.5% de Ce (esta tesis), la temperatura fue menor que la del catalizador no promovido (Tabla 5). Cabe señalar que se observaron tendencias similares para áreas específicas con un valor mínimo tanto para 1% en peso de La como para Ce (Tabla 4.1).

---

#### 4.1.7. Quimisorción con $H_2$

La Tabla 4.5 informa el consumo de hidrógeno con el porcentaje de níquel metálico. Como también fue el caso de los TPR, se detectó níquel metálico a bajas temperaturas, incluso con cargas bajas de níquel, en línea con (Gil-Calvo, Jiménez-González, de Rivas, Gutiérrez-Ortiz, & López-Fonseca, 2017a) y (Qin et al., 2015). Sin embargo, en el caso del presente estudio, no se detectaron especies de aluminato irreductibles en estas cargas más bajas de níquel como lo encontraron (G. Li et al., 2006). El catalizador 5Ni0.5La1 reportó el mayor consumo de hidrógeno y la mayor cantidad de Ni metálico, mientras que el 5Ni1 mostró el más bajo consumo de hidrógeno. Lo anterior indica la importancia de agregar el promotor de lantano.

Como se mostrará más adelante en los resultados de gasificación, el catalizador 5Ni0.5La1 reportó el mejor resultado para la producción de hidrógeno lo que muestra la importancia de agregar un promotor en el catalizador siendo el lantano mejor promotor que cerio.

Tabla 4.5 Consumo de hidrógeno con porcentaje de níquel metálico

Catalizador	Consumo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /g STP)	Ni metálico (%)
5 Ni1	2.23	0.584
5Ni0.5 Ce1	3.61	0.946
5Ni0.5 La1	5.43	1.422
5Ni1La1	5.06	1.326

(Ewbank et al., 2015a) afirman que variando solo el método de preparación, se afecta la interacción metal-soporte. Con la adsorción controlada observaron que se favorece la interacción fuerte metal-soporte, mientras que el método de impregnación en seco favoreció las interacciones metal-soporte débiles. En este estudio se utilizó la impregnación seca que condujo a interacciones metal-soporte débiles y, como consecuencia se obtuvieron temperaturas de reducción más bajas.

La Tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos en dispersión de níquel y el tamaño de cristal de Ni usando quimisorción de H<sub>2</sub>. Se puede observar que la adición de lantano como promotor aumenta la dispersión del metal y disminuye el tamaño del cristal de níquel. En un artículo de nuestro equipo de investigación (González Castañeda et al., 2019), se reportaron resultados para 2% de lantano, y ahora, en esta tesis, utilizando cargas menores de promotor, los resultados han mejorado ya que las dispersiones son mayores y los tamaños del cristal de níquel son menores, lo que contribuye a mejorar la actividad del catalizador.

Tabla 4.6 Dispersión de níquel y tamaño de cristal para catalizadores seleccionados

Catalizador	Dispersión de Níquel (%)	Tamaño de cristal de Ni (nm)
5 Ni1	3.40 ± 0.1	26.14 ± 0.70
5Ni0.5 La1	8.12 ± 0.2	10.39 ± 0.65
5Ni1La1	9.24 ± 0.1	9.12 ± 0.27
5Ni2La1* (Gonzalez et al, 2019)	2.86 ± 0.1	29.5 ± 1.05

En cuanto a los cristales de Ni, se considera que los cristales de níquel más pequeños son menos intrusivos en el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que contribuye a disminuir el bloqueo de los poros. Para 5Ni0.5La1 (Tabla 4.1), el área 140 m<sup>2</sup>/g es mayor que la de 5Ni2La1, 114 m<sup>2</sup>/g (González Castañeda et al., 2019), lo que indica que los tamaños de cristales de níquel más

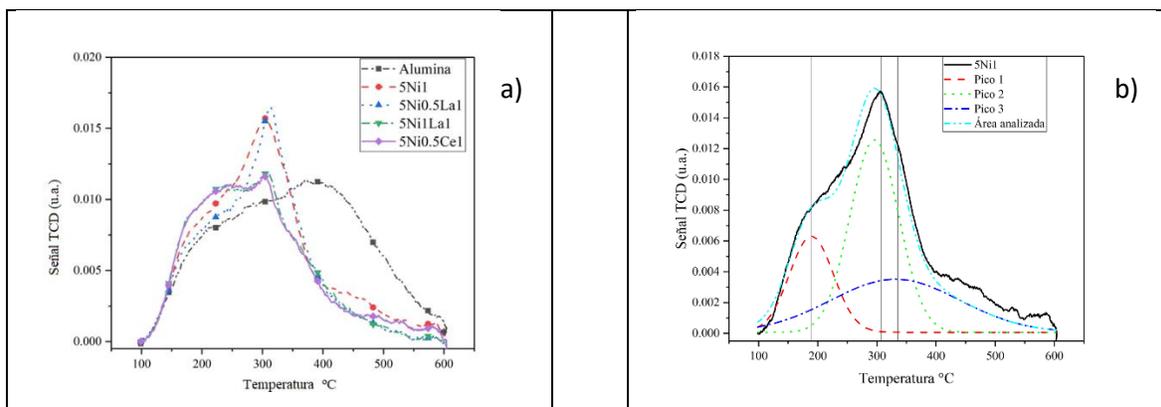
pequeños observados en los catalizadores con cargas bajas de lantano, aumentan, como se esperaba, la superficie específica.

La Tabla 4.6 también muestra que para los catalizadores preparados con níquel y lantano, la dispersión de los cristales de níquel varía significativamente con la carga del promotor. Se obtuvieron resultados similares con Ni y Ru (Calzada Hernández et al., 2020; Mieth & Schwarz, 1989). Otro beneficio de los cristales pequeños de níquel con cargas bajas de lantano es la disminución de la deposición de coque, como se muestra en la Tabla 4.8. La adición de lantano parece limitar la nucleación de carbono, la formación de coque y de carbono filamentosos (Shang et al., 2017), siendo también baja la conversión de CO<sub>2</sub> (X. Xu & Jiang, 2014).

En resumen, tamaños de cristales más pequeños proporcionan una mejor dispersión de Ni o menor aglomeración de especies de Ni (Iriondo, Barrio, Cambra, Arias, & Guemez, 2010), y el método de co-impregnación se considera que fue más favorable para formar cristales de Ni más pequeños que los métodos de impregnación secuencial (Meng, Li, Liu, Cui, & Zheng, 2015b).

#### 4.1.8. Desorción a Temperatura Programada (TPD).

Los sitios ácidos del catalizador se identificaron y midieron usando los picos de NH<sub>3</sub>-TPD. La Ilustración 4.5-a presenta perfiles TPD para los diferentes catalizadores. Se puede ver que los perfiles NH<sub>3</sub>-TPD mostraron formas similares, todas con un pico, pero es notorio que la pareja de catalizadores 5Ni1 y 5Ni0.5La1 tienen casi los mismos perfiles, mientras que, la pareja de catalizadores 5Ni1La1 y 5Ni0.5Ce1 tienen también perfiles similares, pero sus picos tienen menor intensidad que los de la primera pareja. La distribución se extiende desde 100 a 600 °C. Los máximos de los picos están en el intervalo de 310-320 °C.



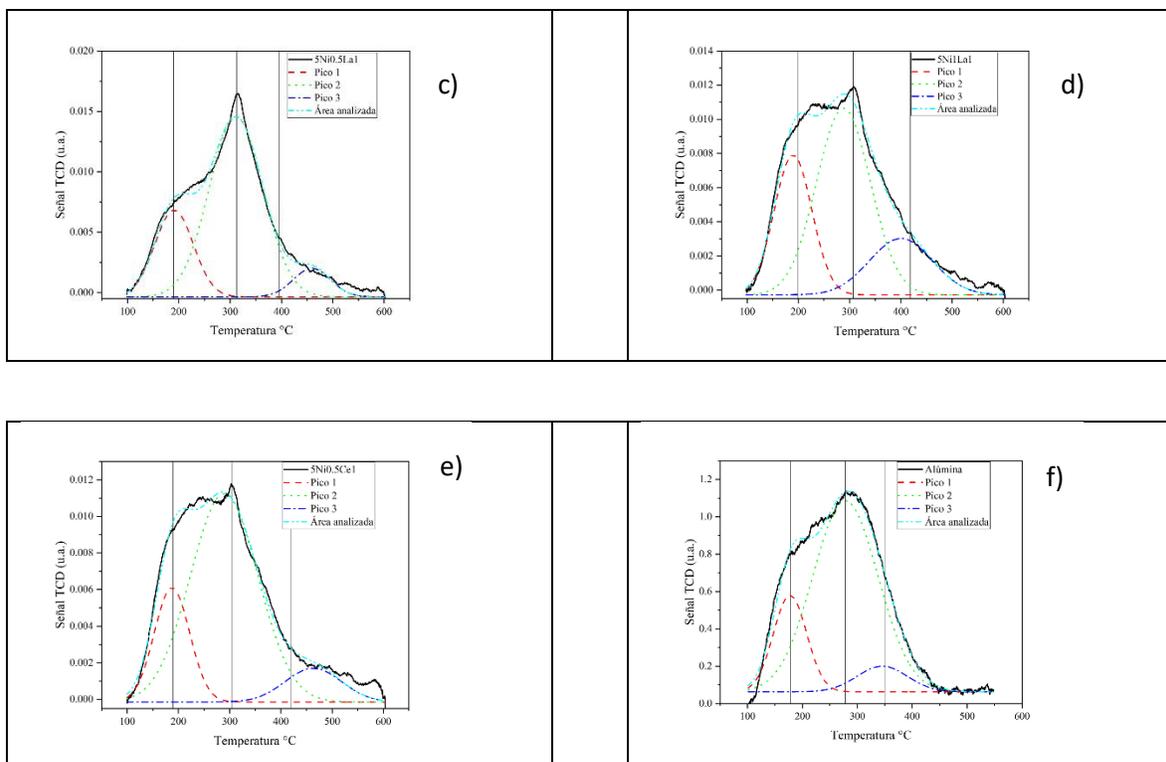


Ilustración 4.5 a) Perfiles TPD para los diferentes catalizadores 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1 y 5Ni0.5Ce1 soportados sobre gama alúmina. Deconvolución de los perfiles TPD correspondientes a: b) 5Ni1, c) 5Ni0.5La1, d) 5Ni1La1, e) 5Ni0.5Ce1 y f) gama alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Las ilustraciones 4.5-b, c, d, e y f presentan las deconvoluciones de los perfiles TPD–NH<sub>3</sub>, con asignación de picos para sitios ácidos débiles, medios y fuertes para 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1, 5Ni0.5Ce1 y gama alúmina, respectivamente. Debido a que los picos se superponen, fue necesario hacer deconvolución donde la función Gaussiana fue ajustada a los picos obtenidos y asociada a las diferentes regiones de fuerza de los sitios ácidos, según la temperatura de desorción de NH<sub>3</sub> y se clasificó en tres grupos (Berteau & Delmon, 1989): débiles (25–200 °C), medios (200–400 °C) y fuertes (400–600 °C).

La tabla 4.7 muestra los resultados de la deconvolución de los perfiles TPD de cada catalizador 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1La1 y 5Ni0.5Ce1.

No se detectaron sitios ácidos fuertes entre 400°C-600°C. Se resalta que los sitios ácidos de fuerza media son, en todos los casos, los más abundantes. Se observa también que la adición de níquel a alúmina los aumenta en 13.7 %, con respecto a 235  $\mu\text{moles/g}$  para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 272  $\mu\text{moles/g}$  para 5Ni1. Además, también se puede notar que la adición de La o Ce disminuye los sitios ácidos medios. Esto es deseable dado el papel importante de los sitios ácidos que promueven la formación de coque (Mazumder & de Lasa, 2015b).

Tabla 4.7 Distribución de sitios ácidos,  $\mu\text{moles/g}$  de  $\text{NH}_3$  desorbidos

Catalizador	Sitios ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ )			Total
	Débil (25 – 200°C)	Medio (200 – 400°C)	Fuerte (400 – 600°C)	
Alúmina	44	190	-	235
5Ni1	56	216	-	272
5Ni0.5La1	62	200	-	262
5Ni1La1	70	180	-	249
5Ni0.5Ce1	47	184	-	231

#### 4.1.9. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Ilustración 4.6 muestra los espectros FTIR con piridina de los catalizadores frescos 5Ni1, 5Ni0.5La1 y 5Ni0.5Ce1, después de la impregnación con el precursor  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y el secado.

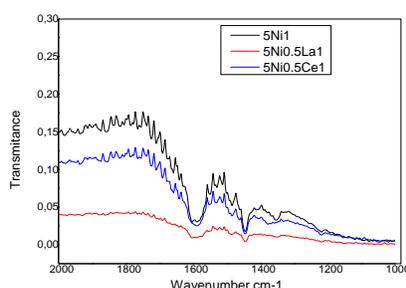


Ilustración 4.6 Espectros FTIR de 5Ni1, 5Ni0.5La1 y 5Ni0.5Ce1, frescos y secados a  $110^\circ\text{C}$

Se observa que los espectros tienen dos bandas centradas en los valles en  $1604$  y  $1379\text{ cm}^{-1}$ . Según J. Chen y Q.Z. Song, 1996 y He et al., 2015, esas bandas corresponden a vibración asimétrica y simétrica del nitrato de níquel, aunque sus valores están ligeramente desplazados, a  $1620$  y  $1376\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para 5Ni1, la banda de  $1379\text{ cm}^{-1}$  es más notoria que para los otros catalizadores. Lo anterior indica que el método de impregnación fue adecuado y que el nitrato de níquel está presente en la superficie del catalizador.

#### Resumen de caracterización

##### XRD

Se puede observar que los metales Ni, Ce y La no se detectaron, ya que están por debajo del límite de detección y su presencia no afectó la fase de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Mazumder & De Lasa, 2014b). Se observa que los patrones de difracción de los catalizadores muestran una reducción en las intensidades con respecto a los picos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Se muestran los picos característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y se aprecia que los espectros para todos los catalizadores son similares a los del soporte. La presencia de Ni, Ce y La no afectó la fase de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo que indica que el método de síntesis es adecuado.

#### Área específica

El área superficial específica del soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  antes de la impregnación fue de 197  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las presencias de níquel y los promotores Ce y La reducen el área superficial del soporte, siendo la carga del 1% la que reporta la menor reducción debido al bloqueo de los poros más pequeños.

#### TEM\_EDX

En síntesis, TEM-EDX confirma la presencia de los metales Ni, La y Ce sobre la superficie del soporte, los cuales no fueron detectados con XRD.

#### AA

Con el método AA, el contenido real de níquel es inferior al valor nominal y en todos los casos los porcentajes reales están en el mismo orden de magnitud. Podemos observar que los porcentajes de carga obtenidos con AA (Tabla 4) son mayores que los obtenidos con EDX (Tabla 3) y esto es consistente debido a que el análisis de AA detecta el níquel total presente en todo el volumen del catalizador. Mientras tanto, el análisis EDX reporta el níquel contenido en la capa externa con 1  $\mu\text{m}$  de grosor de la partícula del catalizador.

#### TPR

El método de reducción directa propuesto sin calcinación, permite formar especies de níquel metálico a temperaturas de reducción más bajas cuando se agregan los promotores Ce y La con cargas de 0.5 y 1%, tal como lo demuestran los resultados de TPR. Por lo tanto, se puede argumentar que la adición de Ce por co-impregnación debilita la interacción entre las especies de Ni y el soporte de alúmina, lo que facilita la formación de sitios activos a una temperatura de reducción de descomposición de nitrato disminuida.

El porcentaje del Ni metálico aumenta con la adición de La al 0.5% lo que está de acuerdo a los resultados de gasificación. Esta carga del promotor La es conveniente para la producción de hidrógeno.

#### Quimisorción

El catalizador 5Ni0.5La1 reportó el mayor consumo de hidrógeno y la mayor cantidad de Ni metálico, mientras que el 5Ni1 mostró el más bajo consumo de hidrógeno. Lo anterior indica la importancia de agregar el promotor de lantano como lo reportan los resultados de quimisorción.

Se puede observar que la adición de lantano con bajas cargas (0.5 y 1%) como promotor aumenta la dispersión del metal y disminuye el tamaño del cristal de níquel, lo cual favorece a las reacciones de gasificación.

#### TPD

De acuerdo a los resultados de TPD, se resalta que los sitios ácidos de fuerza media son los más abundantes. La adición de níquel al soporte gamma alúmina los aumenta en 13.7 % con respecto a gamma alúmina sola. Por otra parte, la adición de La o Ce disminuyen los sitios ácidos medios con respecto al catalizador únicamente con níquel y esto es deseable dado que se disminuye la formación de coque.

#### FTIR

De acuerdo a los resultados de FTIR, para 5Ni1, la banda de  $1379\text{ cm}^{-1}$  es más notoria que para los otros catalizadores y esto indica que el método de impregnación fue adecuado y que el nitrato de níquel está presente en la superficie del catalizador.

## 4.2. Resultados de Gasificación.

La ilustración 4.7 presenta las fracciones molares de todos los gases permanentes obtenidos durante la gasificación de glucosa con vapor de agua en el reactor CREC-Riser - Simulator, utilizando los catalizadores sintetizados. Los resultados de los catalizadores con 2% de carga y pH 1 y 4 (5Ni2La1, 5Ni2La4, 5Ni2Ce1, 5Ni2Ce4) y los datos del modelo de equilibrio están reportados en González et al., 2019.

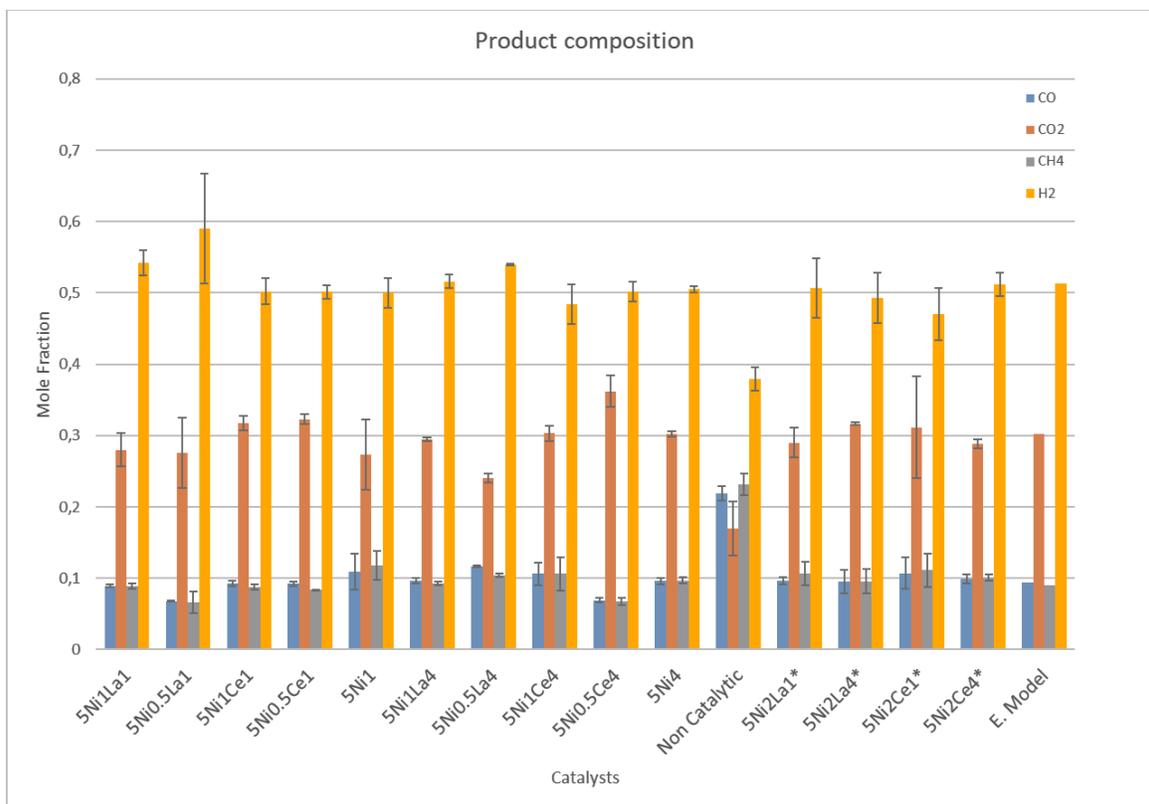


Ilustración 4.7 Fracciones molares de gases permanentes para diferentes catalizadores reportados en la tabla 1, a 600 ° C y 20 segundos, S/B = 1, Cat / Biomasa = 3.3. Los datos (\*) están reportados en (González Castañeda et al., 2019).

Se observa que en los datos de equilibrio (Modelo E.) (González Castañeda et al., 2019), 2019), la fracción molar de hidrógeno se calculó como 0.51 y las fracciones molares de hidrógeno producidas en los experimentos catalíticos y no catalíticos están alrededor de este valor y 5Ni0.5La1 tiene la fracción molar máxima de 0.58. Las fracciones molares de metano de los experimentos catalíticos están alrededor del valor calculado con el modelo de equilibrio. Además, las fracciones molares de CO y CO<sub>2</sub> calculadas tienen la misma tendencia, en ambos casos, para experimentos catalíticos.

Los experimentos no catalíticos, comparados con los valores de equilibrio, producen más CO y CH<sub>4</sub> y menos H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

Todo esto es coherente, debido a que, en el equilibrio, los productos H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> deben tener los valores máximos con respecto a aquellos obtenidos en los experimentos. Mientras tanto, en el equilibrio, los reactivos deben tener las concentraciones mínimas, indicando el consumo máximo.

Al comparar los resultados de los experimentos catalíticos y no catalíticos, se observa que para los experimentos no catalíticos, las fracciones molares de hidrógeno y CO<sub>2</sub> son más pequeñas y las fracciones molares de CO y CH<sub>4</sub> son mayores.

Todo esto indica que en los experimentos térmicos, la reacción primaria es efectuada y debido a ello, la fracción molar de hidrógeno es menor que aquella de los experimentos catalíticos y las fracciones molares de CO y CH<sub>4</sub> son mayores que aquellas de los experimentos catalíticos, pero con el catalizador, las reacciones secundarias (Ecuaciones 1 y 2) son favorecidas y el metano, otros hidrocarburos y CO son consumidos y ahora la fracción molar de hidrógeno se incrementa.

Se observa que la fracción molar más baja de hidrógeno (0.379) corresponde a los experimentos térmicos (no catalíticos) y añadiendo 5% de níquel como catalizador a ambos valores de pH, la fracción molar se incrementa en un 33%, hasta 0.51, indicando que el níquel impulsa las reacciones químicas. La adición de promotores en la mayoría de los casos, aumenta las fracciones molares y en otros casos las disminuyen, como se describirá más tarde. Los mejores valores corresponden a los catalizadores 5Ni0.5La1 y 5Ni1La1.

La fracción molar de CO para experimentos no catalíticos es 0.219 y usando níquel 5Ni1, la fracción molar es 0.109. Entonces, el uso de catalizadores reduce la fracción molar de CO en 50 %. El valor más bajo de la fracción molar de CO (0.068) corresponde a 5Ni0.5La1, y esto es coherente, debido a que este catalizador proporcionó la máxima fracción molar de hidrógeno, y la relación  $H_2/CO = 0.59/0.068 = 8.8$ , y siempre se busca obtener gas de síntesis con relaciones altas de H<sub>2</sub>/CO. Probablemente, la reacción de desplazamiento de vapor de agua es impulsada por este catalizador, debido a que CO es un reactivo y H<sub>2</sub> es un producto. Las reacciones de reformado de metano con vapor (SRM) y reformado seco de metano (DRM) producen CO, pero probablemente ellas son muy rápidas, porque el CO es consumido finalmente en la reacción WGS.

#### *Análisis Estadístico*

En esta sección, se efectúa el análisis de varianza (ANOVA) a los datos experimentales, para identificar cuales variables afectan significativamente las fracciones molares de los gases permanentes y la interacción entre las variables. Ver tablas de ANOVAS en Apéndice B.

#### 4.2.1. Análisis de Hidrógeno.

##### 4.2.1.1. Efecto de la carga y tipo de promotor sobre la fracción molar de hidrógeno.

La ilustración 4.8 presenta el efecto del tipo de promotor (lantano o cerio) sobre las fracciones molares de hidrógeno, incluyendo todas las cargas de promotor y valores de pH.

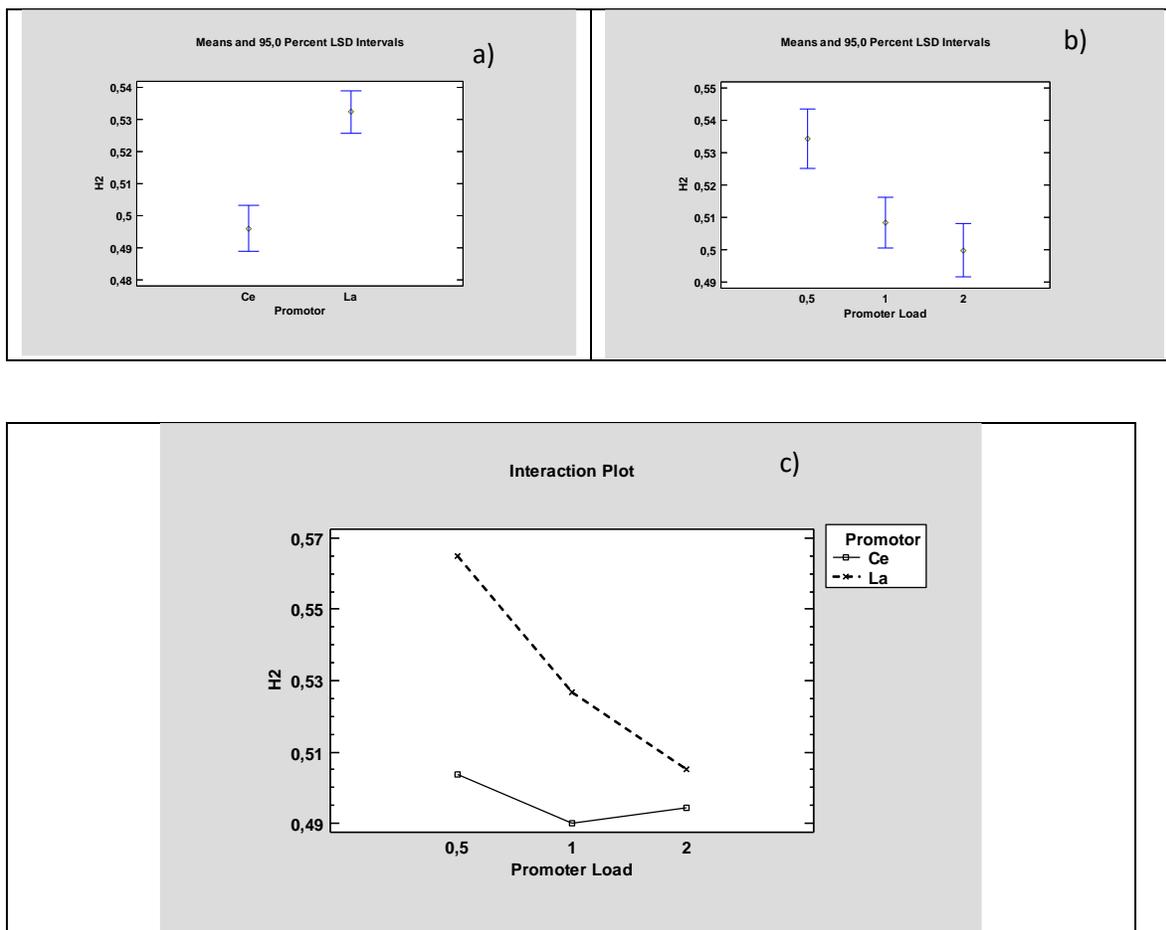


Ilustración 4.8 Efecto sobre la fracción molar de hidrógeno de a) tipo de promotor, b) carga de promotor y c) interacción de promotor y carga. Carga de 2% y valores de pH de 1 y 4 están reportados en Gonzalez et al., 2019.

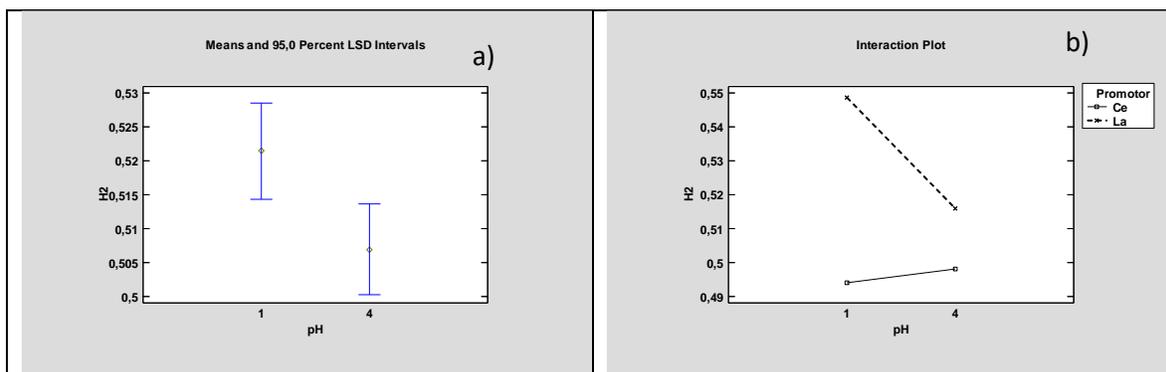
En este caso, los resultados de los experimentos sin catalizador (térmicos) y sin promotores, con solo 5% de níquel, no son incluidos y únicamente los resultados con catalizadores promovidos son discutidos. Se observa que, el lantano reportó fracciones molares de hidrógeno más grandes que las obtenidas con cerio y la diferencia es significativa (Ver Ilustración 4.8 – a), debido a que los intervalos de cada variable no se superponen. Para el mejor de los casos con lantano, la fracción molar fue 0.532.

Se observa que las cargas de promotor más pequeñas de 0.5%, sin distinción del cerio o lantano, están asociadas con las fracciones molares de hidrógeno más grandes (Ilustración 4.8-b). La diferencia de fracciones molares 0.5 y 1 es significativa y también, la diferencia de fracciones molares entre 0.5 y es significativa. Sin embargo, la diferencia entre 1 y 2% no es significativa.

De la ilustración 4.8-c, se observa que la interacción del tipo de variables y carga de promotor. El lantano tiene más efecto que el cerio sobre la fracción molar de hidrógeno, debido a que su perfil reporta una pendiente más pronunciada, mientras tanto, el perfil asociado cerio es casi plano. Para la carga de 0.5%, la diferencia en la fracción molar de hidrógeno entre cerio y lantano es la más grande, donde 0.5% de lantano reporto el valor más alto de la fracción molar de hidrógeno, el cual fue 0.5627. A cargas de 2%, esta diferencia es muy pequeña.

4.2.1.2. Efecto del pH de la solución impregnadora y la carga de promotor sobre la fracción molar de hidrógeno.

La Ilustración 4.9 presenta el efecto de la solución impregnadora, carga de promotor y la interacción sobre la fracción molar de hidrógeno.



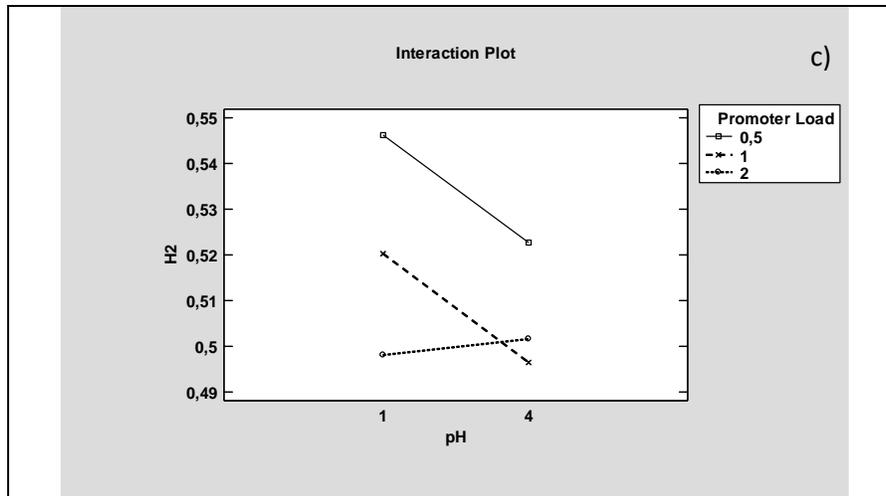


Ilustración 4.9 Efecto sobre la fracción molar de hidrógeno de: a) valor de pH, b) interacción del pH y tipo de promotor. y c) interacción del pH y carga del promotor. Carga de 2% y valores de pH de 1 y 4 están reportados en Gonzalez et al., 2019.

Se observa, para todas las cargas de cerio y lantano, en la ilustración 4.9-a, la diferencia de resultados entre pH 1 y 4 es significativa, donde el pH 1 favorece la producción de hidrógeno. Un cambio en el pH altera la carga superficial de gama alúmina (Y. J. Huang & Schwarz, 1987; Y. Huang & Schwarz, 1987).

Se observa que las fracciones molares de hidrógeno obtenidas con los catalizadores promovidos con lantano son más sensibles al valor del pH con respecto a los catalizadores promovidos con cerio (Ilustración 4.9-b) debido a que la pendiente del perfil de lantano es más pronunciado que aquella del perfil de cerio, ya que este último es casi plano, mostrando que no hay efecto. El valor bajo de pH = 1 permite obtener el mejor valor de la fracción molar de hidrógeno para cargas bajas de 0.5% (Ilustración 4.9-c). Entonces, es más conveniente trabajar con pH 1, lantano y baja carga de 0.5%.

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditado a que los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia se cumplan. Como los residuos son la diferencia entre la respuesta observada y la respuesta predicha, una forma de verificar el supuesto de varianza constante es graficando los predichos contra los residuos. En la Ilustración 4.10 se observan que los puntos se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal sin ningún patrón claro y contundente, entonces se cumple el supuesto de igual varianza, por lo que al verificarse se da validez al análisis.

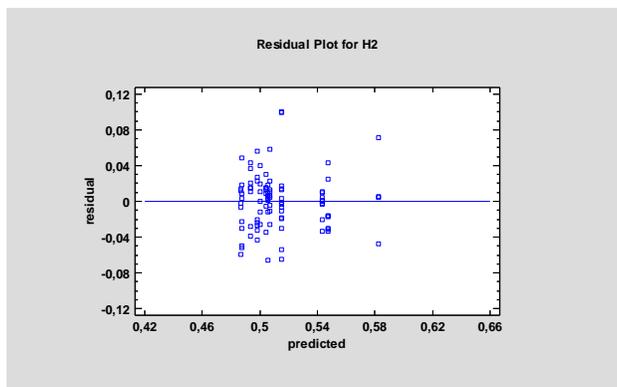
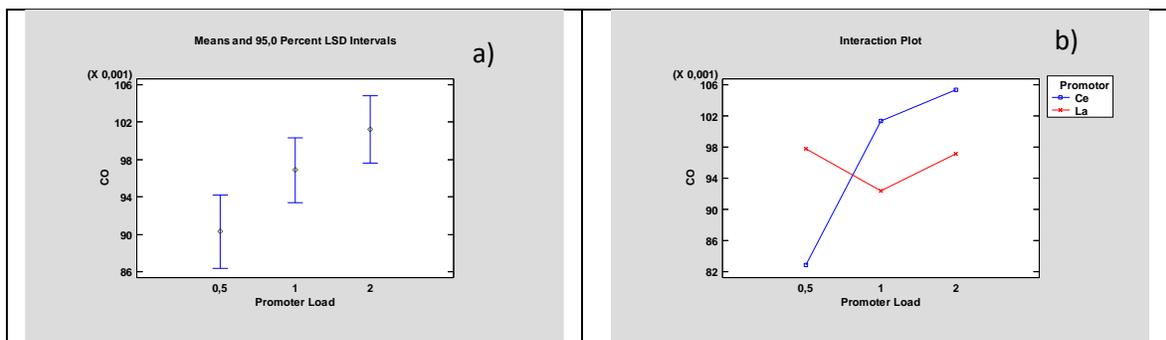


Ilustración 4.10 Gráfica de residuos para hidrógeno

#### 4.2.2. Análisis de monóxido de carbono.

El valor máximo de la fracción molar de CO corresponde a los experimentos térmicos o no catalíticos, indicando probablemente que es producido principalmente durante las reacciones primarias, y que el uso del catalizador va a promover las reacciones secundarias donde CO va a ser consumido y como consecuencia, su fracción molar decrece (Ilustración 4.7).

La Ilustración 4.11 presenta los efectos de cargas, interacción entre cargas y tipo de promotor y la interacción de pH y carga de promotor sobre la fracción molar de CO.



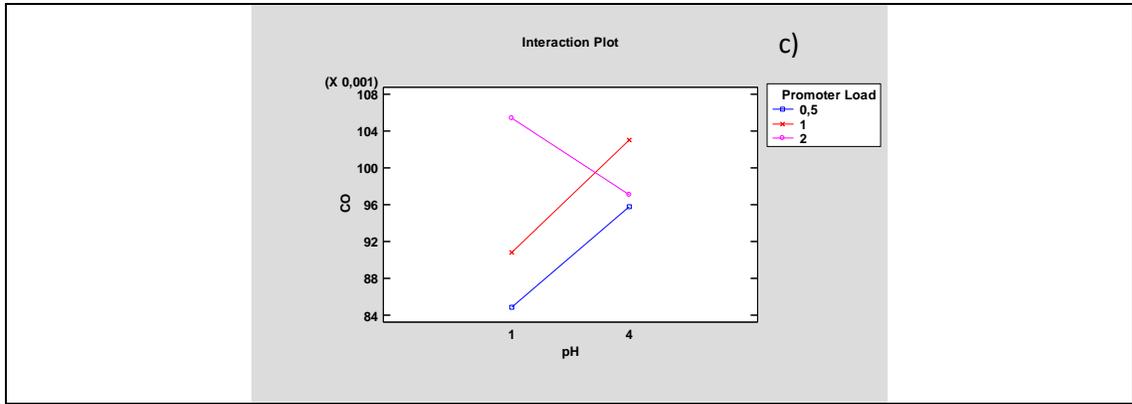


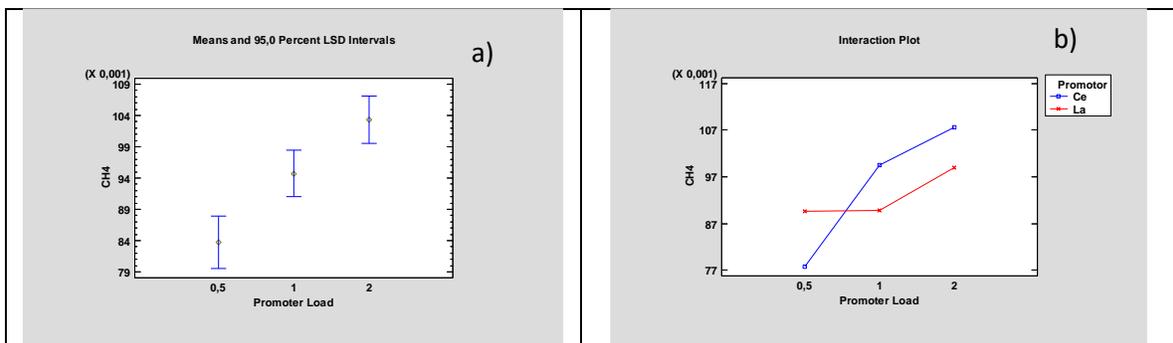
Ilustración 4.11 Efecto sobre la fracción molar de CO de a) cargas, b) interacción entre el tipo y carga de promotor, c) interacción entre pH y carga de promotor. Cargas de 2% y valores se pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019.

Una diferencia significativa es apreciada en la fracción molar de CO entre el catalizador con porcentajes de 0.5 y 2%, incluyendo ambos promotores (Ilustración 4.11-a). Para interpretar las Ilustraciones 4.11-b y c, es valioso recordar que, si absolutamente no hay interacción, las líneas serían paralelas. Conforme la interacción es más fuerte, las formas de las líneas son cada vez más diferentes. De la Ilustración 4.11-b, para cargas bajas de 0.5 y 1%, hay interacción entre las cargas y tipo de promotor (las líneas se intersectan), pero a cargas más altas, entre 1 y 2%, la interacción no es apreciada pues las líneas son casi paralelas.

Las fracciones molares de CO tienen una diferencia significativa para las cargas 0.5 y 2% a pH 1. A pH 4, esta diferencia es también significativa entre las cargas 1 y 2% debido a que las líneas se intersectan (Ilustración 4.11-c).

#### 4.2.3. Análisis de Metano.

La Ilustración 4.12 presenta los efectos de cargas, interacción de carga y tipo de promotor e interacción de pH y tipo de promotor sobre la fracción molar de CH<sub>4</sub>.



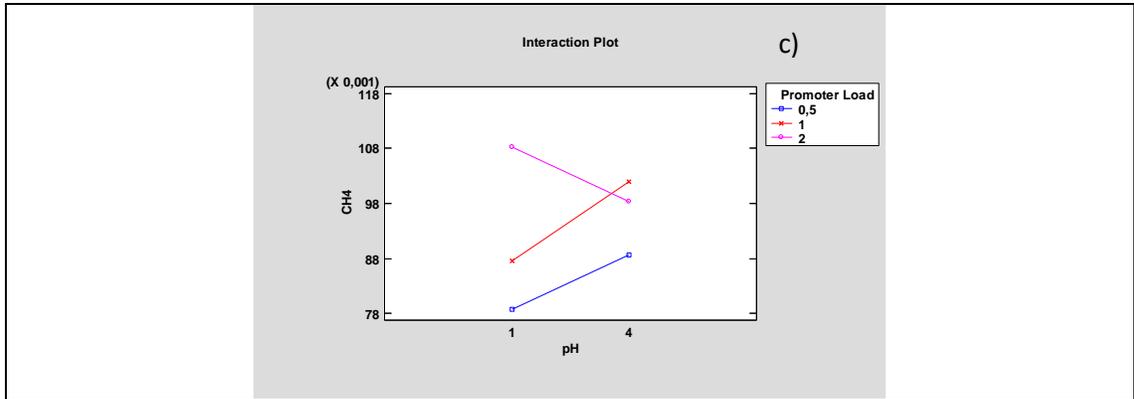
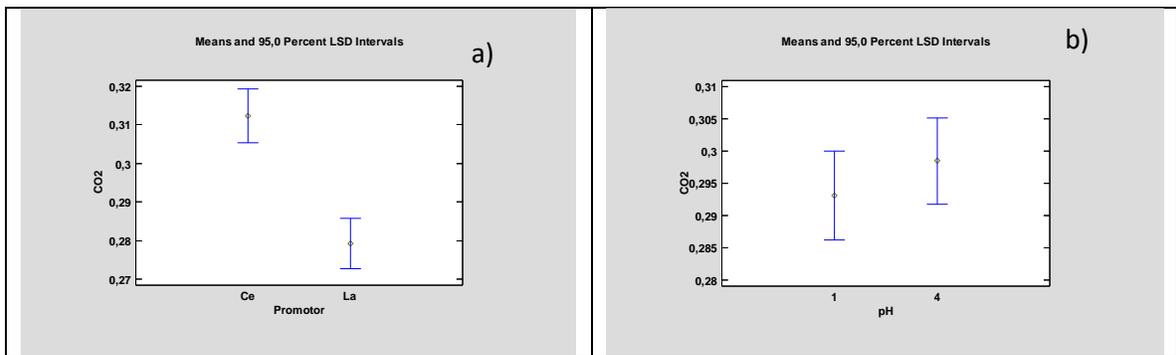


Ilustración 4.12 Efecto sobre la fracción molar de CH<sub>4</sub> de a) carga, b) interacción entre carga y tipo de promotor y c) interacción entre carga y tipo de promotor. Cargas de 2% y valores se pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019.

Para el metano, la tendencia es muy similar a aquella del monóxido de carbono. Existe una diferencia significativa en las fracciones molares de CH<sub>4</sub> entre los catalizadores con cargas de 0.5 y 2%, tanto para cerio como lantano (Ilustración 4.12-a). De la Ilustración 4.12-b, para cargas bajas de 0.5 y 1.0%, hay una interacción entre las cargas y el tipo de promotor (las líneas se intersectan), pero a cargas más altas, entre 1 y 2%, la interacción no es apreciada (las líneas son casi paralelas). A pH 4, esta diferencia es también significativa entre las cargas 1 y 2% debido a que las líneas se intersectan. (Ilustración 4.12-c).

#### 4.2.4. Análisis de CO<sub>2</sub>

La Ilustración 4.13 presenta las fracciones molares de CO<sub>2</sub> obtenidas con catalizadores que contienen: a) diferentes promotores, cerio o lantano y diferentes cargas en cada caso, b) incluye los dos valores de pH.



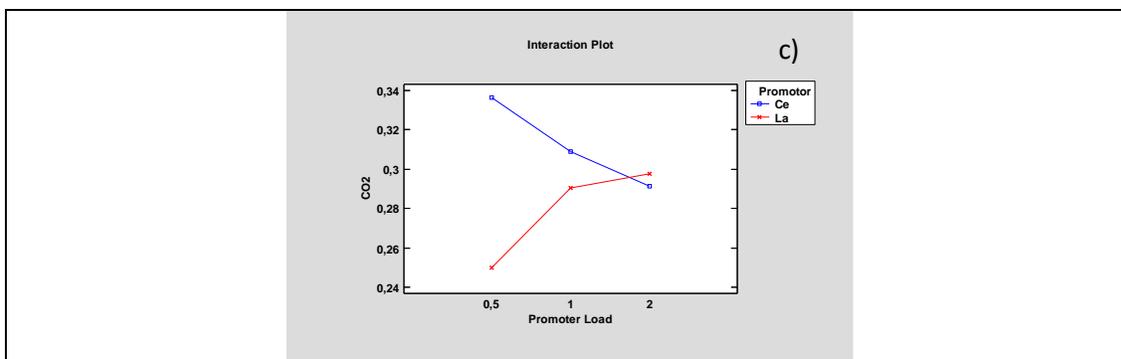


Ilustración 4.13 Efecto sobre la fracción molar de CO<sub>2</sub> de a) tipo de promotor, b) pH y c) interacción de carga y tipo de promotor. Cargas de 2% y valores de pH de 1 y 4 fueron reportados por González et al., 2019.

El efecto del cerio es mayor que el de lantano y la diferencia es significativa (Ilustración 4.13-a) y el pH no tiene efecto en la fracción molar de CO<sub>2</sub> (Ilustración 4.13-b). De la Ilustración 4.13-c, se observa la interacción entre la carga y tipo de promotor. El efecto de la fracción molar depende de los niveles de los niveles de promotor y carga. Aumentando la carga de cerio, la fracción molar decrece, pero para lantano, ocurre el efecto opuesto y la fracción se incrementa. A 0.5%, la diferencia de fracciones molares es mayor con respecto a aquella de 2%.

En esta forma, basados en los resultados de gasificación y en la información de la caracterización de catalizadores, se ve que 5Ni0.5La1 y 5Ni1La1 fueron los mejores catalizadores o catalizadores con carga baja, en el sentido que ellos producen las mayores cantidades de hidrógeno, las cantidades mínimas de monóxido de carbono y con esto, la relación del gas de síntesis es H<sub>2</sub>/CO = 8.8, lo cual es una relación muy alta y deseable, cantidad mínima de metano, la cual es también esperada, debido a que el metano contiene hidrógeno y con esos catalizadores, fue consumida la máxima la cantidad máxima posible de metano con respecto a los otros catalizadores. Las siguientes reacciones fueron impulsadas con estos catalizadores.



Se pueden comparar estos resultados con aquellos del equilibrio reportados en nuestro artículo previo Gonzalez et al., 2019, y se observa que para el hidrógeno, los catalizadores 5Ni1La1 y 5Ni0.5La1 (Ilustración 4.7) reportan los valores más altos, los cuales superan los valores de las predicciones del modelo de equilibrio en el intervalo de 5 a 15%. Este modelo de equilibrio se toma como una referencia. En resumen, los catalizadores con cargas de lantano menores que 2%, mostraron mejor actividad catalítica que aquellos con 2% de lantano.

### 4.3. Deposición de coque.

La siguiente tabla reporta los porcentajes de coque depositado sobre los catalizadores usados, después de los experimentos, calculada como (g de coque/g de catalizador) x 100.

Tabla 4.8 Coque depositado sobre los catalizadores 5Ni1, 5Ni0.5La1, 5Ni1.0La1, 5Ni0.5Ce1 durante la gasificación de glucosa, 600 °C, S/B = 1.

Catalizador	Peso promedio (%)	Desviación estándar (STD)
5Ni1	0.27	0.022446
5Ni0.5La1	0.26	0.000253
5Ni1.0La1	0.29	0.000106
5Ni0.5Ce1	0.20	0.003756
5Ni4*	0.32*	0.001669*
5Ni-2La1*	0.41*	0.001718*
5Ni2Ce4*	0.33*	0.004724*

\*Gonzalez et al., 2019

De la tabla 4.8, se puede observar que utilizando cargas de 0.5-1 % de La o Ce en lugar del 2%, como reporta (González Castañeda et al., 2019), se logra: a) para el catalizador promovido con lantano, una reducción en la deposición de carbono de 37 %, cuando la carga de lantano disminuyó de 2 % a 0.5 %, b) para cerio, se alcanzó una disminución de la deposición de carbono de 39%, para un cambio en las cargas de 2 a 0.5%. Éstos resultados tienen la misma tendencia que (Tomishige et al., 2007; J. Xu et al., 2009; X. Xu & Jiang, 2014), quienes determinaron porcentajes de deposición de carbono en el intervalo de 1.4 – 4.3%, para los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los cristales de níquel que resultan de catalizadores promovidos con Ce o La, reducen significativamente la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador, lo cual incrementa el tiempo de vida del catalizador. Las cargas bajas de promotor y níquel en catalizadores soportados en alúmina (0.5 y 1 % de contenido nominal de Ce o La) estudiadas en esta tesis producen cantidades bajas de coque (<0.3 % de carbono convertido) durante la gasificación de glucosa a 873 K. Para el promotor La, estos resultados también están de acuerdo con (Mazumder & de Lasa, 2015b) quienes demostraron que La sobre catalizadores de Ni-alúmina influyen tanto en el tamaño del cristal de Ni como en la formación de coque.

Los sitios ácidos medios predominaron en los catalizadores con cargas bajas de lantano, 0.5 y 1.0% evaluados en esta tesis, reducen los porcentajes de coque depositado, como se muestra en la tabla 4., debido a que ellos contienen sitios ácidos medios principalmente.

En resumen, los catalizadores con cargas bajas de promotor, 0,5-1% y 5% níquel (esta tesis) permitieron obtener buenos resultados, debido a que ellos tuvieron áreas superficiales grandes (140 m<sup>2</sup>/g, para 5Ni0.5La1), cristales de níquel pequeños (hubo una reducción de 67%) y un incremento de 200% en la dispersión. Estos catalizadores muestran una promesa

especial para la gasificación de biomasa con un gas de síntesis resultante con alto contenido de hidrógeno y baja formación de coque.

## Capítulo 5

### 5. Modelamiento cinético

En este capítulo se describe el modelamiento cinético realizado basado en los datos experimentales obtenidos. Se inicia con el cálculo del número de reacciones linealmente independientes, planteamiento del mecanismo de cada reacción a través de una secuencia de pasos de adsorción, reacción superficial y desorción de productos, deducción de una ecuación de reacción para cada paso del mecanismo y deducción de la ecuación de reacción intrínseca suponiendo que cada uno de los pasos es controlante.

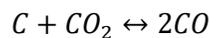
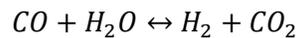
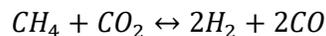
Se propone una velocidad de reacción global del sistema reaccionante considerando una suma de las velocidades de reacción independientes. Se realiza una estimación de los parámetros cinéticos usando regresión no lineal.

En la Tabla 5.1 se reportan las reacciones secundarias debido a la ruptura de los hidrocarburos pesados, obtenidos en la reacción primaria.

Tabla 5.1 Reacciones de gasificación

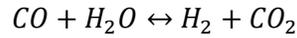
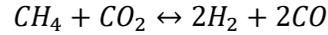
Ecuación	Tipo de reacción	Reacción química
1	Reformado seco de metano DRM	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$
2	Desplazamiento de agua a gas WGS	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$
3	Reformado de metano con vapor SRM	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$
4	Reacción de Boudouard B	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
5	Gasificación hidrogenada HG	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$
6	Reacción de producción de metano ChG	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

A partir de estas seis reacciones se determinaron las reacciones linealmente independientes usando el método de Gauss para incluirlas en el modelo cinético. Se realizó un arreglo matricial y el procedimiento puede verse en el Apéndice C. Las reacciones linealmente independientes obtenidas son la 1(DRM), 2(WGS) y 4(B):



Debido a que experimentalmente las cantidades de carbono depositado son muy pequeñas (< 0.5%) y en un sistema similar el análisis termodinámico de las reacciones de carbono 4, 5 y 6 de la tabla 5.1 a condiciones de operación similares (Salaices et al., 2012) se concluyó que

la formación neta de carbono es insignificante. Por lo anterior no se consideró a la reacción 4(B) debido a que no contribuye significativamente, se descartó y se consideraron únicamente las reacciones 1(DRM) y 2(WGS).



Estas reacciones serán la base para la propuesta del modelo cinético.

### 5.1. Mecanismos de reacción.

En términos generales, la forma de un modelo cinético para una reacción heterogénea consiste en un cociente donde el numerador debe incluir reactivos y productos en la fase fluida, similar a como ocurre en las reacciones homogéneas. El denominador considera las adsorciones de cada reactivo y producto, y ésta es precisamente la diferencia con los modelos de reacciones homogéneas. La siguiente ecuación presenta este modelo donde se considera el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual asume que todas las especies son adsorbidas y acomodadas en la superficie antes de que participen en cualquier reacción.

El mecanismo de LH

$$r_i = \frac{V}{WRT} \frac{dP_i}{dt} = \frac{k_i K_i^A P_i}{(1 + \sum_{j=1}^n K_j^A P_j)^m}$$

donde  $r_i$  es la velocidad de reacción del componente i en mol/(g cat·s),  $K_j^A$  es la constante de adsorción del componente i en 1 / atm,  $P_i$  es la presión parcial del componente i en atm. El término n es el número de especies químicas, mientras que j es un subíndice para denotar cada componente en el término denominador y m el número de sitios catalíticos involucrados en la reacción catalítica.

La expresión de velocidad para reactores por lote o ecuación de diseño, como el CREC Riser Simulator, con buen mezclado es la siguiente (Salaices et al., 2010):

$$r_i = \frac{V}{W} \frac{d\left(\frac{P_i}{RT}\right)}{dt}$$

Donde V es el volumen del reactor en cm<sup>3</sup>, W es la masa del catalizador en gramos,  $P_i$  es la presión parcial de la especie “i”, R es la constante de los gases en cm<sup>3</sup>·atm·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, T es la temperatura del reactor en Kelvin y t es el tiempo en segundos.

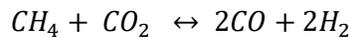
Igualando las ecuaciones anteriores y despejando la derivada, se obtiene:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{WRT}{V} \frac{k_i K_i^A P_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^n K_j^A P_j\right)^m}$$

$k_i$ ,  $P_i$  y  $K_j$  son constantes cinéticas, presiones parciales y constantes de adsorción respectivamente.

Esta ecuación representa el cambio de la presión de cualquier reactivo o producto con respecto al tiempo y las ecuaciones de reacción intrínseca que se van a desarrollar a continuación usarán este formato.

Iniciando el desarrollo para el análisis cinético con la reacción de reformado seco de metano (DRM) donde S es el sitio activo:



Esta reacción se desarrolla en un sistema heterogéneo, no es elemental y se propone que se efectúa a través de la adsorción de los reactivos, reacción superficial de las especies adsorbidas y desorción de los productos tal como se ilustra en la siguiente tabla:

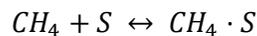
Tabla 5.2 Etapas de adsorción, reacción y desorción durante la reacción heterogénea

Reacción	Reacción
$CH_4 + S \leftrightarrow CH_4 \cdot S$	R1
$CO_2 + S \leftrightarrow CO_2 \cdot S$	R2
$CH_4 \cdot S + CO_2 \cdot S \leftrightarrow 2(CO \cdot S) + 2(H_2 \cdot S)$	R3
$2(CO \cdot S) \leftrightarrow 2CO + 2S$	R4
$2(H_2 \cdot S) \leftrightarrow 2(H_2) + 2S$	R5

Para la resolución de la cinética se considera la aproximación del quasi-equilibrio, donde se supone que una etapa elemental determina la velocidad global intrínseca mientras que las otras etapas son lo suficientemente rápidas que pueden ser consideradas que están en quasi-equilibrio.

El mecanismo de Reformado seco de metano:

1. La ecuación de velocidad para la adsorción de metano R1 es:



$$r_1 = k_{CH_4}^A P_{CH_4} C_V - k_{CH_4}^D C_{CH_4 \cdot S}$$

La constante de equilibrio de adsorción se define como:

$$K_{CH_4}^A = \frac{k_{CH_4}^A}{k_{CH_4}^D}$$

Si se multiplica y divide por  $k_{CH_4}^A$

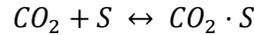
$$r_1 = k_{CH_4}^A P_{CH_4} C_V - \frac{k_{CH_4}^A}{k_{CH_4}^D} k_{CH_4}^D C_{CH_4 \cdot S}$$

Se factoriza  $k_{CH_4}^A$ , quedando:

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{k_{CH_4}^D}{k_{CH_4}^A} C_{CH_4 \cdot S} \right)$$

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{CH_4}^A} \right)$$

2. La ecuación de velocidad para la adsorción de dióxido de carbono R2:



$$r_2 = k_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V - k_{CO_2}^D C_{CO_2 \cdot S}$$

La constante de equilibrio de adsorción se define como:

$$K_{CO_2}^A = \frac{k_{CO_2}^A}{k_{CO_2}^D}$$

Si se multiplica y divide por  $k_{CO_2}^A$

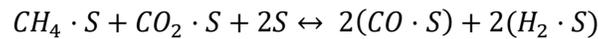
$$r_2 = k_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V - \frac{k_{CO_2}^A}{k_{CO_2}^D} k_{CO_2}^D C_{CO_2 \cdot S}$$

Se factoriza  $k_{CO_2}^A$ , quedando:

$$r_2 = k_{CO_2}^A \left( P_{CO_2} C_V - \frac{k_{CO_2}^D}{k_{CO_2}^A} C_{CO_2 \cdot S} \right)$$

$$r_2 = k_{CO_2}^A \left( P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} \right)$$

3. La ecuación de velocidad para la reacción superficial R3 es:



$$r_3 = k_{sd} C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - k_{si} C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2$$

La constante de equilibrio se define como:

$$K_S = \frac{k_{sd}}{k_{si}}$$

Si se multiplica y divide por  $k_{sd}$

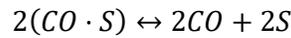
$$r_3 = k_{sd} C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - k_{si} \frac{k_{sd}}{k_{sd}} C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2$$

Se factoriza  $k_{sd}$ , quedando:

$$r_3 = k_{sd} \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{k_{si}}{k_{sd}} C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 \right)$$

$$r_3 = k_{sd} \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2}{K_S} \right)$$

4. La ecuación de velocidad para la desorción de monóxido de carbono R4:



$$r_4 = k_{CO}^D C_{CO \cdot S}^2 - k_{CO}^A P_{CO}^2 C_V^2$$

La constante de equilibrio de desorción se define como:

$$K_{CO}^D = \frac{k_{CO}^D}{k_{CO}^A}$$

Si se multiplica y divide por  $k_{CO}^D$

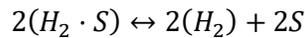
$$r_4 = k_{CO}^D C_{CO \cdot S}^2 - \frac{k_{CO}^D}{k_{CO}^D} k_{CO}^A P_{CO}^2 \cdot C_V^2$$

Se factoriza  $k_{CO}^D$ , quedando:

$$r_4 = k_{CO}^D \left( C_{CO \cdot S}^2 - \frac{k_{CO}^A}{k_{CO}^D} P_{CO}^2 \cdot C_V^2 \right)$$

$$r_4 = k_{CO}^D \left( C_{CO \cdot S}^2 - \frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} \cdot C_V^2 \right)$$

5. La ecuación de velocidad para la desorción de hidrógeno R5:



$$r_5 = k_{H_2}^D C_{H_2 \cdot S}^2 - k_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2$$

La constante de equilibrio de desorción se define como:

$$K_{H_2}^D = \frac{k_{H_2}^D}{k_{H_2}^A}$$

Si se multiplica y divide por  $k_{H_2}^D$

$$r_5 = k_{H_2}^D C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{k_{H_2}^D}{k_{H_2}^D} k_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2$$

Se factoriza  $k_{H_2}^D$  quedando:

$$r_5 = k_{H_2}^D \left( C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{k_{H_2}^A}{k_{H_2}^D} P_{H_2}^2 C_V^2 \right)$$

$$r_5 = k_{H_2}^D \left( C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2 \right)$$

A continuación, en la tabla 5.3 se resumen las ecuaciones de velocidad desarrolladas anteriormente:

Tabla 5.3 Resumen de ecuaciones de velocidad para DRM

Reacción		Ecuación	
$CH_4 + S \leftrightarrow CH_4 \cdot S$	R1	$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{CH_4}^A} \right)$	E1
$CO_2 + S \leftrightarrow CO_2 \cdot S$	R2	$r_2 = k_{CO_2}^A \left( P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} \right)$	E2
$CH_4 \cdot S + CO_2 \cdot S + 2S \leftrightarrow 2(CO \cdot S) + 2(H_2 \cdot S)$	R3	$r_3 = k_{sd} \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2}{K_S} \right)$	E3
$2(CO \cdot S) \leftrightarrow 2CO + 2S$	R4	$r_4 = k_{CO}^D \left( C_{CO \cdot S}^2 - \frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} C_V^2 \right)$	E4
$2(H_2 \cdot S) \leftrightarrow 2(H_2) + 2S$	R5	$r_5 = k_{H_2}^D \left( C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2 \right)$	E5

En seguida se deducen las ecuaciones de velocidad intrínseca suponiendo que cada uno de los pasos descritos en el mecanismo controla el proceso de reacción.

Si la adsorción de metano es la etapa controlante (RDS), o sea la etapa más lenta, entonces:

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{CH_4}^A} \right)$$

Considerando que las demás etapas están en cuasi-equilibrio, y por lo tanto son muy rápidas, entonces se considerará que las constantes de proporcionalidad en las demás ecuaciones son

muy grandes comparadas con la  $k_{CH_4}^A$ . Será necesario encontrar la expresión de  $C_{CH_4 \cdot S}$  en términos de la concentración de metano en la fase gas adyacente a la partícula,

De la ecuación  $r_2$  :

$$r_2 = k_{CO_2}^A \left( P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} \right)$$

$$\frac{r_2}{k_{CO_2}^A} = \left( P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} \right)$$

En consecuencia, el cociente  $\frac{r_2}{k_{CO_2}^A}$  es muy pequeño, aproximadamente cero, debido a que  $k_{CO_2}^A$  es muy grande

$$\frac{r_2}{k_{CO_2}^A} = \left( P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} \right) = 0$$

Se obtiene:

$$P_{CO_2} C_V - \frac{C_{CO_2 \cdot S}}{K_{CO_2}^A} = 0$$

$$C_{CO_2 \cdot S} = K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V$$

Considerando que las demás etapas están en cuasi-equilibrio, entonces se considerará que las constantes de proporcionalidad en las demás ecuaciones son muy grandes comparadas con la  $k_{CH_4}^A$ .

De la ecuación  $r_3$

$$r_3 = k_{Sd} \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_S} C_{H_2 \cdot S}^2 \right)$$

$$\frac{r_3}{k_{Sd}} = \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_S} C_{H_2 \cdot S}^2 \right)$$

En consecuencia, el cociente  $\frac{r_3}{k_{Sd}}$  es muy pequeño, aproximadamente cero:

$$\frac{r_3}{k_{Sd}} = \left( C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_S} C_{H_2 \cdot S}^2 \right) = 0$$

Sustituyendo  $C_{CO_2 \cdot S}$  obtenida anteriormente de  $r_2$

$$C_{CH_4 \cdot S} K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_S} C_{H_2 \cdot S}^2 = 0$$

$$C_{CH_4 \cdot S} K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V C_V^2 = \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_S} C_{H_2 \cdot S}^2$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2}{K_S K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V^3}$$

Considerando que las demás etapas están en cuasi-equilibrio, entonces se considerará que las constantes de proporcionalidad en las demás ecuaciones son muy grandes comparadas con la  $k_{CH_4}^A$ .

De la ecuación de  $r_4$

$$r_4 = k_{CO}^D \left( C_{CO \cdot S}^2 - \frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} \cdot C_V^2 \right)$$

De manera análoga a lo anterior se obtiene:

$$C_{CO \cdot S}^2 - \frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} \cdot C_V^2 = 0$$

$$C_{CO \cdot S}^2 = \frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} \cdot C_V^2$$

De la ecuación  $r_5$

$$r_5 = k_{H_2}^D \left( C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2 \right)$$

De manera análoga a lo anterior se obtiene:

$$C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2 = 0$$

$$C_{H_2 \cdot S}^2 = \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2$$

De la ecuación RDS:

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{CH_4}^A} \right)$$

Para obtener  $C_{CH_4 \cdot S}$  en  $r_1$ , se substituyen todas las especies adsorbidas obtenidas:

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2}{K_S K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V^3} = \frac{\frac{P_{CO}^2}{K_{CO}^D} \cdot C_V^2 \cdot \frac{P_{H_2}^2}{K_{H_2}^D} C_V^2}{K_S K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V^3} = \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2 C_V}{K_S K_{CO_2}^A K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}}$$

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left( P_{CH_4} C_V - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2 C_V}{K_{CH_4}^A K_{CO_2}^A K_S K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}} \right)$$

Sustituyendo  $K_{DRM} = K_{CH_4}^A K_{CO_2}^A K_S K_{CO}^D K_{H_2}^D$  y factorizando  $C_V$  se obtiene:

$$r_1 = k_{CH_4}^A C_V \left( P_{CH_4} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{DRM} P_{CO_2}} \right)$$

Factorizando  $P_{CH_4}$

$$r_1 = k_{CH_4}^A P_{CH_4} C_V \left( 1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{DRM} P_{CH_4} P_{CO_2}} \right)$$

El balance de sitios es:

$$C_T = C_V + C_{CH_4 \cdot S} + C_{CO_2 \cdot S} + C_{CO \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}$$

Sustituyendo

$$C_T = C_V + \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2 C_V}{K_S K_{CO_2}^A K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}} + K_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V + \frac{P_{CO}}{(K_{CO}^D)^{1/2}} C_V + \frac{P_{H_2}}{(K_{H_2}^D)^{1/2}} C_V$$

Factorizando  $C_V$

$$C_T = C_V \left( 1 + \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_S K_{CO_2}^A K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}} + K_{CO_2}^A P_{CO_2} + \frac{P_{CO}}{(K_{CO}^D)^{1/2}} + \frac{P_{H_2}}{(K_{H_2}^D)^{1/2}} \right)$$

Despejando  $C_V$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_S K_{CO_2}^A K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}} + K_{CO_2}^A P_{CO_2} + \frac{P_{CO}}{(K_{CO}^D)^{1/2}} + \frac{P_{H_2}}{(K_{H_2}^D)^{1/2}}}$$

Sustituyendo  $C_V$  en  $r_1$

$$r_1 = k_{CH_4}^A P_{CH_4} C_V \left( 1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{DRM} P_{CH_4} P_{CO_2}} \right)$$

$$r_1 = k_{CH_4}^A P_{CH_4} \left( \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_S K_{CO_2}^A K_{CO}^D K_{H_2}^D P_{CO_2}} + K_{CO_2}^A P_{CO_2} + \frac{P_{CO}}{(K_{CO}^D)^{1/2}} + \frac{P_{H_2}}{(K_{H_2}^D)^{1/2}}} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{DRM} P_{CH_4} P_{CO_2}} \right) \left( 1 \right)$$

Esta es la ecuación de la velocidad de reacción global, intrínseca, cuando controla la adsorción de metano.

En el apéndice E se reportan los procedimientos para deducir las ecuaciones de velocidad de reacción intrínseca cuando controlan las otras etapas. También en el apéndice se reportan las deducciones de las velocidades de reacción intrínseca cuando controlan las otras etapas de la reacción WGS.

### Constantes de equilibrio

Es necesario conocer las constantes de equilibrio de cada reacción a la temperatura de reacción de 600 °C.

Para calcular las constantes de equilibrio de reacción a temperaturas diferentes a la estándar, se usará la siguiente ecuación deducida a partir de la expresión de Van't Hoff (Stanley, 4ª ed):

$$\ln \frac{Ka(T_2)}{Ka(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{rxn}^\circ(T)}{RT^2} dt$$

Realizando las integraciones requeridas se obtiene la expresión:

$$\ln \frac{Ka(T_2)}{Ka(T_1)} = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R} (T_2^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[ -\Delta H_{rxn}^\circ(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] * \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad 5.3$$

En esta ecuación aparecen los coeficientes de la capacidad calorífica de cada compuesto en términos de la temperatura.

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^{-2}$$

Donde  $v_i$  es el coeficiente estequiométrico de un compuesto en su reacción.  $\Delta a = \sum \Delta v_i a_i$ ,  $\Delta b = \sum \Delta v_i b_i$  y así respectivamente. Se toma la  $T_1 = 25^\circ C$  y  $\Delta H_{rxn}^\circ(T = 25^\circ C) = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ(T = 25^\circ C)$ . Para calcular  $\ln Ka(T_1) = -\frac{\Delta G_{rxn}^\circ}{RT}$  donde  $\Delta G_{rxn}^\circ(T = 25^\circ C) = \sum v_i \Delta_f G_i^\circ(T = 25^\circ C)$ .

La información presentada en la Tabla 5.4 (Stanley, 4ª ed) se usó para calcular las constantes de equilibrio de cada reacción DRM y WGS a 600°C mediante la ecuación 5.4.

Tabla 5.4 Coeficientes de capacidades caloríficas, entalpías y energías libres de formación.

Especie	a	b	c	d	$\Delta H_{f}^{\circ}$	$\Delta G_{f}^{\circ}$
CH <sub>4</sub>	19.875	5.021E-02	1.268E-05	-1100E-08	-74.5	-50.5
H <sub>2</sub> O	32.218	1.920E-03	1.055E-05	-3.593E-09	-241.8	-228.6
CO <sub>2</sub>	22.243	5.977E-02	-3.499E-05	7.464E-09	-393.5	-394.4
CO	28.142	1.670E-03	5.370E-06	-2-221E-09	-110.5	-137.2
H <sub>2</sub>	26.879	4.350E-03	-3.300E-07	0	0	0

Ref. Stanley, 4ª ed

Haciendo los cálculos correspondientes se obtienen los valores reportados en la siguiente tabla 5.5 (ver detalles de cálculo en Apéndice D):

Tabla 5.5 Constantes de equilibrio

	Tipo de reacción	Reacción química	K
1	Reformado seco de metano DRM	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$	0.1943
2	Desplazamiento de agua a gas WGS	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	2.50

Debido al valor pequeño de la constante de equilibrio de reacción DRM se va a trabajar con la reacción inversa o reversa RDRM con K=5.1517.

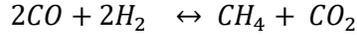
La mayoría de las reacciones heterogéneas se verifican a través de un control por la reacción superficial entre las especies adsorbidas (Calzada, 2020) y por lo mismo, en esta tesis se usarán únicamente las velocidades de reacción intrínseca correspondientes a la etapa donde la reacción superficial es la más lenta.

Diversos autores (Mazumder & de Lasa, 2018; Salices et al., 2012) reportan que únicamente el CO<sub>2</sub> se adsorbe, por lo que las constantes de equilibrio de adsorción del hidrógeno, del metano, agua y de monóxido de carbono se eliminan y se simplifican los denominadores.

Para evitar la estimación de la constante de adsorción y considerando que se tiene el mismo soporte del catalizador,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la misma carga de níquel (5%) en el catalizador, se utilizó el valor experimental de la constante de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenido por Calzada (2020) que es de  $K_{CO_2}^A = 0.4 \text{ atm}^{-1}$ .

Resultando las siguientes ecuaciones:

RDRM



Se usa la ecuación del apéndice E.

$$\text{Sea } k'_{RDRM} = k_{sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_T^4$$

$$r_{RDRM} = k'_{RDRM} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

WGS



Se usa la ecuación del apéndice E.

$$\text{Sea } k'_{WGS} = k_{sd} K_{CO}^A K_{H_2O}^A C_T^2$$

$$r_{WGS} = k'_{WGS} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^2 \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$$

## 5.2. Modelo aditivo

El sistema reaccionante se describe a través de la suma de las velocidades de reacción intrínsecas de cada una de las reacciones linealmente independientes (Calzada Hernández et al., 2020; Mazumder & de Lasa, 2018; Salaices et al., 2012).

A continuación se reporta el modelo cinético aditivo que contiene los parámetros a estimar y para cada reacción se consideran los coeficientes estequiométricos reportados en la siguiente tabla:

Tabla 5.6 Coeficientes estequiométricos

	Compuesto	RDRM	WGS
1	CH <sub>4</sub>	1	0
2	CO <sub>2</sub>	1	1
3	CO	-2	-1
4	H <sub>2</sub>	-2	1
5	H <sub>2</sub> O	0	-1

$$\frac{dP_i}{dt} = \nu_{RDRM} r_{RDRM} + \nu_{WGS} r_{WGS}$$

El sistema aditivo de ecuaciones se muestra en la tabla 5.7 con los parámetros a estimar  $k'_{WGS}$  y  $k'_{RDRM}$  es el siguiente:

Tabla 5.7 Modelo cinético aditivo

Sistema de ecuaciones	Ecuación
$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{WRTk'_{RDRM}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$	5.1
$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{WRTk'_{RDRM}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right) + \frac{WRTk'_{WGS}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^2 \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	5.2
$\frac{dP_{CO}}{dt} = -2 \frac{WRTk'_{RDRM}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right) - \frac{WRTk'_{WGS}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^2 \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	5.3
$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -2 \frac{WRTk'_{RDRM}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right) + \frac{WRTk'_{WGS}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^2 \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	5.4
$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = - \frac{WRTk'_{WGS}}{V} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^2 \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	5.5

---

$W= 0.050 \text{ g}, R=82.05 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol K}, T= 873 \text{ K}, V= 50 \text{ cm}^3$

La complejidad de las ecuaciones de velocidad Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), se debe a su característica altamente no-lineal y a la presencia de un denominador, por lo que es necesario el uso de técnicas adecuadas para la optimización de los parámetros cinéticos. En este trabajo se consideraron las técnicas de regresión no-lineal basadas en el algoritmo de Levenberg, K., 1944 y Marquart, D. W., 1963 para la estimación de los parámetros cinéticos.

Debido a que en la ecuación de LH aparecen los parámetros cinéticos en el numerador y los parámetros de adsorción en el denominador, y con el objetivo de usar datos experimentales y realistas, reducir la correlación entre los parámetros y reducir el número de parámetros del modelo, se usaron datos reportados por nuestro grupo de investigación (Calzada, 2020; Salaces, 2012) y únicamente se van a estimar los parámetros cinéticos.

Un análisis cinético de estos procesos requiere el uso de herramientas numéricas y computacionales (MatLab®) que permitan determinar los parámetros cinéticos utilizando el método de mínimos cuadrados. Se empleó la minimización de la función objetivo  $S(\Theta)$ , la cual se define de la forma siguiente:

$$S(\Theta) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{cal})^2$$

Donde  $n$  = número de reacciones,  $m$  = número de datos experimentales (variables independientes),  $y_{ij}^{exp}$  = respuesta experimental y  $y_{ij}^{cal}$  = respuesta calculada con el modelo matemático.

Se utiliza el comando `lsqcurvefit`, que es útil cuando se tienen sistemas de ecuaciones no lineales.

Como variables de entrada se tienen las mediciones experimentales y los valores iniciales de los parámetros a determinar.

Usando la función `ode45`(Runge Kutta) junto con el comando `lsqcurvefit` de MatLab® es posible determinar las constantes  $k'RDRM$  y  $k'WGS$  del modelo. Se creó una función externa que contiene el sistema de ecuaciones diferenciales de la tabla 5.6. Además del conjunto de datos de presión vs. Tiempo.

En el Apéndice I se reporta el código de Matlab usado para estimar los parámetros. El ajuste del modelo a los datos experimentales se reporta en las siguientes gráficas:

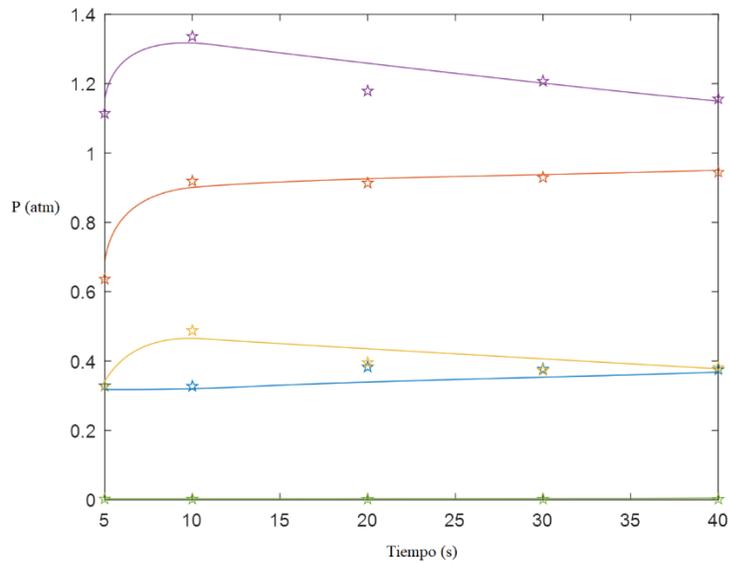


Ilustración 5.1 Ajuste del modelo con los datos experimentales de presiones parciales de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O durante la gasificación con vapor de glucosa con el catalizador 5%NiLa/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con S/B=0.5, 1 y 1.5 g/g y Cat/B =2.63.

En la tabla 5.8 se reportan los valores de los parámetros estimados.

Tabla 5.8 Constantes cinéticas estimadas para glucosa

Constante cinética	Valor	Intervalo de confianza	de Salaiques	Mazumder
$k'_{RDRM}$ ( $mol\ gcat^{-1}s^{-1}atm^{-2}$ )	7.83E-04	$\pm 3.22E - 05$	1.13E-09	3.81E-04
$k'_{WGS}$ ( $mol\ gcat^{-1}s^{-1}atm^{-2}$ )	3.09E-04	$\pm 1.03E - 05$	1.98E-06	6.11E-05

Éstos resultados indican que los valores de los parámetros se encuentran en el rango reportado en la literatura.

En síntesis los valores obtenidos de las constantes obtenidas con el modelo propuesto son consistentes con los valores reportados en la literatura. Se obtienen valores mayores y esto debido a la actividad catalítica del material el cual posee un área superficial reportada en esta tesis 140 m<sup>2</sup>/g similar a los valores obtenidos de 167 m<sup>2</sup>/g obtenido por Mazmunder et al 2014 respectivamente, menor tamaño de cristal, de 10 nm comparada con 21 nm, menor

deposición de coque, una menor relación catalizador-biomasa de 2.3 g/g comparada con 12.5 g/g de Mazumder.

## Conclusiones

Derivado de los resultados experimentales y las interpretaciones teóricas, se proponen las siguientes conclusiones:

1. El lantano reportó fracciones molares de hidrógeno más grandes que las obtenidas con cerio y la diferencia es significativa y se demuestra que cargas bajas de 0.5 % de lantano sobre catalizadores fluidizables de 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestran un efecto favorable sobre el funcionamiento catalítico de la gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno. El lantano tiene más efecto que el cerio sobre la fracción molar de hidrógeno.
2. Se prueba que la co-impregnación de níquel y el precursor lantano seguidos por reducción directa, el cual es un método muy sencillo (atmósfera libre de oxígeno) produjo un catalizador sintetizado con las propiedades superficiales deseadas. Para todas las cargas de cerio y lantano, el efecto del pH es significativo entre pH 1 y 4, donde el pH 1 favorece la producción de hidrógeno.
3. La mayor producción de hidrógeno y la gran reducción de la deposición de coque fueron efectuadas por el catalizador 5Ni0.5La1, debido a que tiene una buena dispersión y tamaños pequeños de cristales de níquel, áreas superficiales grandes, acidez media y probablemente la presencia de compuestos LaONO<sub>3</sub>·xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante su descomposición térmica.
4. Se demuestra que los catalizadores preparados con los porcentajes más bajos de La de 0.5 %, reportan en un reactor fluidizado CREC Riser Simulator, un muy buen funcionamiento en términos de la gasificación de glucosa. Estos indicadores favorables son dados por las fracciones molares de hidrógeno cercanos al equilibrio termodinámico, así como la formación de coque reducida significativamente.
5. Se demuestra usando análisis estadístico, que las fracciones molares de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> son influenciadas por el pH de la solución y las cargas del promotor, con el CO<sub>2</sub> siendo afectado únicamente por el tipo de promotor, con poca interacción entre esos factores.
6. Se propuso un modelo cinético basado en la adición de las ecuaciones de velocidad intrínseca de las dos reacciones linealmente independientes que fueron significativas, y se estimaron los parámetros de las constantes específicas de la velocidad de reacción los cuales se encuentran en el intervalo de valores reportados por la literatura.

## Trabajo a Futuro

1. Realizar un análisis de la química de los compuestos Ce y La para proponer un mecanismo catalítico que permita explicar el comportamiento del sistema reaccionante y la composición de los productos en la fase gaseosa.
2. Realizar un análisis del efecto de las variables de operación sobre la gasificación de biomasa para producir hidrógeno, estudiando la variación del pH.
3. Realizar una mayor caracterización de los catalizadores de Ce y La sintetizados con pH 4 principalmente, usando la técnica XPS, para conocer los estados de oxidación de las especies presentes.
4. Realizar experimentos para la gasificación del compuesto representativo de lignina (2-metoxi, 4-metil fenol) usando los mismos catalizadores para ampliar el estudio de la eficiencia catalítica de éstos materiales.
5. Proponer nuevos materiales catalíticos basados en la combinación de los materiales sintetizados y reportados en esta tesis.

## Referencias

- Álvarez, A., Centeno, M. Á., & Odriozola, J. A. (2015). *Ru-Ni CATALYST IN THE COMBINED DRY-STEAM REFORMING OF METHANE: THE IMPORTANCE IN THE METAL ORDER ADDITION*. 1–20.
- Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 165(March), 696–719. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>
- Arteaga-pérez, L. E., & Casas-ledón, Y. (2015). *Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación*. (5641), 138–145.
- Ashok, J., & Kawi, S. (2013). Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO<sub>2</sub> promoted Ni/CaOeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(32), 13938–13949. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.029>
- Ashok, Jangam, Dewangan, N., Das, S., Hongmanorom, P., & Hui, M. (2020). Recent progress in the development of catalysts for steam reforming of biomass tar model reaction. *Fuel Processing Technology*, 199(May 2019), 106252. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106252>
- Aznar, M. P., Corella, J., Delgado, J., & Lahoz, J. (1993). KINETICS , CATALYSIS , AND REACTION ENGINEERING Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res*, 32(1), 1–10. <https://doi.org/10.1021/ie00013a001>
- Balance Nacional de Energía*. (n.d.).
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3158–3168. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.013>
- Bartholomew, C. H. (1976). *Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts*. 53, 41–53.
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (1976). Chemistry of nickel-alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 45(1), 41–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2006). *FUNDAMENTALS OF INDUSTRIAL CATALYTIC PROCESSES* (2nd Ed.). Wiley-Interscience.
- Bastos, A. K., Torres, C., Mazumder, A., & de Lasa, H. (2018). CO<sub>2</sub> Biomass Fluidized Gasification: Thermodynamics and Reactivity Studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(OCTOBER), 2176–2184. <https://doi.org/10.1002/cjce.23316>
- Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis. In *Biomass Gasification and Pyrolysis*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7>
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. Elsevier.
- Bengaard, H. S., Nørskov, J. K., Sehested, J., Clausen, B. S., Nielsen, L. P., Molenbroek, A. M., &

- Rostrup-Nielsen, J. R. (2002). Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis*, 209, 365–384. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3579>
- Berteau, P., & Delmon, B. (1989). Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub> TPD. *Catalysis Today*, 5(2), 121–137. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80020-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80020-3)
- Calzada Hernández, A. R., González Castañeda, D. G., Sánchez Enriquez, A., de Lasa, H., & Serrano Rosales, B. (2020). Ru-promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidized catalyst for biomass gasification. *Catalysts*, 10(3), 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10030316>
- Chan, F. L., & Tanksale, A. (2014). Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.011>
- Chen, D., & He, L. (2011). *Towards an Efficient Hydrogen Production from Biomass : A Review of Processes and Materials*. 3, 490–511. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000345>
- Chen, W., Zhao, G., Xue, Q., Chen, L., & Lu, Y. (2013). High carbon-resistance Ni/CeAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Applied Catalysis B, Environmental*, 136–137, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.044>
- Colby, J. L., Wang, T., & Schmidt, L. D. (2010). Steam Reforming of Benzene As a Model for Biomass-Derived Syngas Tars over Rh-Based Catalysts. *Energy Fuels*, 24(9), 1341–1346. <https://doi.org/10.1021/ef901033d>
- de Lasa, H. I. (1992). *Patent No. 5,102,628*.
- de Lasa, H., Salaices, E., Mazumder, J., & Lucky, R. (2011). Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. *Chemical Reviews*, 111(9), 5404–5433. <https://doi.org/10.1021/cr200024w>
- De Lasa, H., Salaices, E., Mazumder, J., & Lucky, R. (2011). Catalytic steam gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chemical Reviews*, 111(9), 5404–5433. <https://doi.org/10.1021/cr200024w>
- Demirbaş, A. (2002). Hydrogen production from biomass by the gasification process. *Energy Sources*, 24(1), 59–68. <https://doi.org/10.1080/00908310252712307>
- Ehsan, S., & Wahid, M. A. (2016). *Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources : Promising green energy carrier for clean development*. 57, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
- Ewbank, J. L., Kovarik, L., Diallo, F. Z., & Sievers, C. (2015a). Effect of metal-support interactions in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with low metal loading for methane dry reforming. *Applied Catalysis A: General*, 494, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.029>
- Ewbank, J. L., Kovarik, L., Diallo, F. Z., & Sievers, C. (2015b). Effect of metal-support interactions in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with low metal loading for methane dry reforming. *Applied Catalysis A: General*, 494, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.029>
- Furusawa, T., & Tsutsumi, A. (2005). Comparison of Co / MgO and Ni / MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification. *Applied Catalysis A: General*, 278, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.035>

- Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., & Su, F. (2015). Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 5(29), 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/c4ra16114a>
- Geldart, D. (1973). Types of Gas Fluidization. *Powder Technology*, 7, 285–292.
- Gil-Calvo, M., Jiménez-González, C., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J. I., & López-Fonseca, R. (2017a). Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>
- Gil-Calvo, M., Jiménez-González, C., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J. I., & López-Fonseca, R. (2017b). Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>
- Gobichon, A. E., Auffrédic, J. P., & Louër, D. (1996). Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. *Solid State Ionics*, 93(1–2), 51–64. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(96\)00498-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(96)00498-5)
- González Castañeda, D. G., Sánchez Enríquez, A., Cruz Reyes, I., Hernández, A. R. C., & Serrano Rosales, B. (2019). Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a  $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1–17. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0104>
- Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., & Abudula, A. (2016). Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 450–461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.316>
- Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X., Abudula, A., Ahmed, W., Awadallah, A. E., ... Moulijn, J. A. (2011). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36(1), 5404–5433. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068>
- Gupta, A. K., & Cichonski, W. (2007). Ultrahigh temperature steam gasification of biomass and solid wastes. *Environmental Engineering Science*, 24(8), 1179–1189. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0120>
- Haryanto, A., Fernando, S. D., Pordesimo, L. O., & Adhikari, S. (2009). Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33(5), 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.010>
- Ho, S.-C., & Chou, T. (1995). The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra. *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 2279–2284.
- Huang, Y.-J., & Schwarz, J. A. (1988). Effect of Catalyst Preparation on Catalytic Activity VI. Chemical Structures on Nickel / Alumina Catalysts : their Impact on the Rate-Determining Step in the Hydrogenation of Carbon Monoxide. *Applied Catalysis*, 36, 177–188.
- Huang, Y. J., & Schwarz, J. A. (1987). THE EFFECT OF CATALYST PREPARATION ON CATALYTIC ACTIVITY: IV. THE DESIGN OF Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS PREPARED BY INCIPIENT WETNESS. *Applied Catalysis*, 32, 59–70.

- Huang, Y., & Schwarz, J. A. (1987). The Effect of Catalyst Preparation on Catalytic Activity: III. The Catalytic Activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Incipient Wetness. *Applied Catalysis*, *32*, 45–57.
- Huang, Y., & Schwarz, J. A. (1988). Effect of Catalyst Preparation on Catalytic Activity V. Chemical Structures on Nickel / Alumina Catalysts. *Applied Catalysis*, *36*, 163–175.
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, *106*(9), 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Inaba, M., Murata, K., Saito, M., & Takahara, I. (2006). Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites. *Energy & Fuels*, *(8)*, 432–438. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef050283m>
- Iriondo, A., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Arias, P. L., & Guemez, M. B. (2010). Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(20), 11622–11633. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.105>
- Ivanov, B., Spassova, I., Milanova, M., Tyuliev, G., & Khristova, M. (2015). Effect of the addition of rare earths on the activity of alumina supported copper cobaltite in CO oxidation, CH<sub>4</sub> oxidation and NO decomposition. *Journal of Rare Earths*, *33*(4), 382–390. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60430-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60430-0)
- Jacono, M. Lo, Schiavello, M., & Cimino, A. (1971). Structural, Magnetic, and Optical Properties of Nickel Oxide Supported on  $\gamma$ - and  $\delta$ -Aluminas. *The Journal of Physical Chemistry*, *76*(8), 1044–1050.
- José-Alonso, D. S., Illán-Gómez, M. J., & Román-Martínez, M. C. (2013). Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(5), 2230–2239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.080>
- Juan-Juan, J., Román-Martínez, M. C., & Illán-Gómez, M. J. (2009). Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane. Effect of pretreatments. *Applied Catalysis A: General*, *355*(1–2), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.058>
- Kester, K., Zagli, E., & Falconer, J. (1986). METHANATION OF CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE ON Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS: EFFECTS OF NICKEL LOADING. *Applied Catalysis*, *22*, 311–319.
- Kim, T. Y., Kim, S. M., Lee, W. S., & Woo, S. I. (2013). Effect and behavior of cerium oxide in Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on autothermal reforming of methane: CeAlO<sub>3</sub> formation and its role on activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(14), 6027–6032. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.115>
- Konysheva, E. Y. (2013). Reduction of CeO<sub>2</sub> in composites with transition metal complex oxides under hydrogen containing atmosphere and its correlation with catalytic activity. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, *7*(3), 249–261. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-1333-6>
- Kumar, A., Jones, D. D., & Hanna, M. A. (2009). Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. *Energies*, *2*(3), 556–581.

<https://doi.org/10.3390/en20300556>

- Li, C., & Chen, Y. W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*, 256(2), 457–465. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02177-P](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02177-P)
- Li, C. P., Proctor, A., & Hercules, D. M. (1984). Curve Fitting Analysis of ESCA Ni 2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *APPLIED SPECTROSCOPY*, 38(6), 880–886. <https://doi.org/doi.org/10.1366/0003702844554530>
- Li, G., Hu, L., & Hill, J. M. (2006). Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Applied Catalysis A: General*, 301, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.013>
- Liu, B., & Shengfu Ji. (2013). Comparative study of fluidized-bed and fixed-bed reactor for syngas methanation over Ni-W / TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, 22(5), 740–746. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60098-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60098-4)
- Liu, D., Quek, X. Y., Cheo, W. N. E., Lau, R., Borgna, A., & Yang, Y. (2009). MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction. *Journal of Catalysis*, 266(2), 380–390. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.004>
- Luisetto, I., Tuti, S., Battocchio, C., Lo Mastro, S., & Sodo, A. (2015). Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. *Applied Catalysis A: General*, 500, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.004>
- Luque, R., Lin, C. S. K., Wilson, K., & Clark, J. (2016). Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition. In *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*.
- Lv, P. M., Xiong, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y., & Zhu, J. X. (2004). An experimental study on biomass air – steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, 95, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.003>
- Mazumder, J., & De Lasa, H. (2014a). Fluidizable Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161(1), 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.042>
- Mazumder, J., & De Lasa, H. (2014b). Fluidizable Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161(1), 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.042>
- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2015a). Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169(C), 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.009>
- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2015b). Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169(C), 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.009>
- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2015c). Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam

- gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168–169(C), 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.009>
- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2016). Catalytic steam gasification of biomass surrogates: Thermodynamics and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 293, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.034>
- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2018). Steam gasification of a cellulosic biomass surrogate using a Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a CREC fluidized riser simulator. Kinetics and model validation. *Fuel*, 216(November 2017), 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.074>
- Mazumder, J., & De Lasa, H. I. (2014c). Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading. *Catalysis Today*, 237, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.015>
- Mazumder, J., & Lasa, H. I. De. (2014). Ni catalysts for steam gasification of biomass : Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading. *Catalysis Today*, 237, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.015>
- Meng, F., Li, Z., Liu, J., Cui, X., & Zheng, H. (2015a). Effect of promoter Ce on the structure and catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalyst for CO methanation in slurry-bed reactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.041>
- Meng, F., Li, Z., Liu, J., Cui, X., & Zheng, H. (2015b). Journal of Natural Gas Science and Engineering Effect of promoter Ce on the structure and catalytic performance of Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO methanation in slurry-bed reactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.01.041>
- Mieth, J. A., Huang, Y. J., & Schwarz, J. A. (1988). Experimental procedures to evaluate dissolution, metal ion buffering, and catalytic precursor speciation during catalyst preparation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 123(2), 366–379. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90258-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90258-5)
- Mieth, J. A., & Schwarz, J. A. (1989). Effects of alumina dissolution and metal ion buffering on the dispersion of alumina supported nickel and ruthenium catalysts. *Applied Catalysis*, 55(1), 137–149. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82324-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82324-6)
- Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1), 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- Morterra, C., & Magnacca, G. (1996). A case study : surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas , as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, 27, 497–532.
- Navarro, R. M., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks : Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews*, 107, 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- Parthasarathy, P., & Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass : Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renewable Energy*, 66, 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025>
- Pérez, P., Aznar, P. M., Caballero, M. A., Gil, J., Martín, J. A., & Corella, J. (1997). Hot gas cleaning

- and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures. *Energy and Fuels*, 11(6), 1194–1197.  
<https://doi.org/10.1021/ef970046m>
- Qin, Z., Ren, J., Miao, M., Li, Z., Lin, J., & Xie, K. (2015). The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 18–30.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.047>
- Quddus, M. R. (2013). A Novel Mixed Metallic Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion: Preparation, Characterization & Kinetic Modeling. The University of Western Ontario.
- Ren, J., Cao, J., Zhao, X., Yang, F., & Wei, X. (2019). Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification : A critical review on reactors , catalysts , catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116(October), 109426. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109426>
- Rostrup-Nielsen, J. R. (1977). Mechanisms of Carbon Formation on Nickel-Containing Catalysts. *Journal of Catalysis*, 48, 155–165.
- Rostrup-Nielsen, J. R. and B. H. J.-H. (1993). rostrupnielsen1993 CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> transition metals.pdf. *Journal of Catalysis*, 144, 38–49.
- Salaices, E. (2010). *Catalytic Steam Gasification of Biomass Surrogates : A Thermodynamic and Kinetic Approach*. (December).
- Salaices, E., de Lasa, H. I., & Serrano, B. (2012). Steam Gasification of a Cellulose Surrogate over a Fluidizable Ni/a-Alumina Catalyst: A Kinetic Model. *AIChE Journal*, 58(5), 1588–1599.  
<https://doi.org/DOI 10.1002/aic.12696>
- Salaices, E., Serrano, B., & Lasa, H. De. (2010). *Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator*. (ii), 6834–6844.
- Sánchez-Sánchez, M. C., Navarro, R. M., & Fierro, J. L. G. (2007). Ethanol steam reforming over Ni / M x O y – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( M = Ce , La , Zr and Mg ) catalysts : Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1462–1471.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.025>
- Sanchez-sanchez, M. C., Yerga, R. M. N., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., & Fierro, J. L. G. (2010). Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production on Pt , Ni , and PtNi Catalysts Supported on γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> †. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3873–3882.  
<https://doi.org/10.1021/jp906531x>
- Sehested, J. (2006). Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, 111, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>
- Shahbaz, M., Yusup, S., Inayat, A., Patrick, D. O., & Ammar, M. (2017). The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(January), 468–476.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.153>
- Shang, Z., Li, S., Li, L., Liu, G., & Liang, X. (2017). Highly active and stable alumina supported nickel

- nanoparticle catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B, Environmental*, 201, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.019>
- Shyu, J. Z., Weber, W. H., & Gandhi, H. S. (1988). Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria. *J. Phys. Chem*, 92(17), 4964–4970. <https://doi.org/10.1021/j100328a029>
- Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., & Fujimoto, K. (2005). A highly efficient catalyst for tar gasification with steam. 6, 437–440. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.03.014>
- Sutton, D., Kelleher, B., & Ross, J. R. H. (2001a). *biomass gasification ž / ž /*.
- Sutton, D., Kelleher, B., & Ross, J. R. H. (2001b). Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73, 155–173. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
- Tomishige, K., Asadullah, M., & Kunimori, K. (2004). Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts and fluidized bed reactor. *Catalysis Today*, 89(4), 389–403. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.01.002>
- Tomishige, K., Kimura, T., Nishikawa, J., Miyazawa, T., & Kunimori, K. (2007). Promoting effect of the interaction between Ni and CeO<sub>2</sub> on steam gasification of biomass. *Catalysis Communications*, 8(7), 1074–1079. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.051>
- Torres, C., Urvina, L., & Lasa, H. De. (2019). Biomass and Bioenergy A chemical equilibrium model for biomass gasification . Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit. *Biomass and Bioenergy*, 123(August 2018), 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.025>
- Trovarelli, A. (1996). Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>
- Tu, X., & Whitehead, J. C. (2012). Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge : Understanding the synergistic effect at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.006>
- Valderrama Rios, M. L., González, A. M., Lora, E. E. S., & Almazán del Olmo, O. A. (2018). Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass and Bioenergy*, 108(July 2017), 345–370. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>
- Walawender, W. P., Hoveland, D. A., & Fan, L. T. (1985). *Steam Gasification of Pure Cellulose . 1 . Uniform Temperature Profile*. 24, 813–817. <https://doi.org/10.1021/i200030a048>
- Webb, P. A. (2003). Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications*, 1–12.
- Wei, J., & Iglesia, E. (2004). Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 224, 370–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>
- Wei, L., Xu, S., Liu, J., Lu, C., Liu, S., & Liu, C. (2006). A Novel Process of Biomass Gasification for Hydrogen-Rich Gas with Solid Heat Carrier : Preliminary Experimental Results. *Energy Fuels* 2006, 20(5), 2266–2273. <https://doi.org/doi.org/10.1021/ef060137w>
- Xavier, K. O., Sreekala, R., & Rashid, K. K. A. (1999). Doping effects of cerium oxide on Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation. *Catalysis Today*, 49, 17–21.

- Xu, J., Zhou, W., Li, Z., Wang, J., & Ma, J. (2009). *Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts*. 34, 6646–6654.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.038>
- Xu, X., & Jiang, E. (2014). Hydrogen from wood vinegar via catalytic reforming over Ni/Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.12.003>
- Yang, W. (2007). Modification and re-interpretation of Geldart 's classification of powders. *Powder Technology*, 171, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.08.024>
- Yung, M. M., Jablonski, W. S., & Magrini-bair, K. A. (2009a). Re V iews Citations tar reforming and catalytic candle filters Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23(4), 1874–1887.
- Yung, M. M., Jablonski, W. S., & Magrini-bair, K. A. (2009b). *Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas*. (4), 1874–1887.
- Zhang, L., Xu, C. (Charles), & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969–982.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>
- Zhang, R., Wang, Y., & Brown, R. C. (2007). Steam reforming of tar compounds over Ni / olivine catalysts doped with CeO<sub>2</sub>. *Energy Conversion and Management*, 48, 68–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.001>
- Zhang, Z., & Verykios, X. E. (1996). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 138, 109–133.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00238-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00238-3)
- Zhuang, Q., & Chang, L. (1991). Promoting effect of cerium oxide in supported nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming. *Applied Catalysis*, 70, 1–8.

## Apéndice A. Curvas de calibración.

Se elaboraron las siguientes curvas de calibración, analizando la respuesta de los diferentes gases en el cromatógrafo de gases. En la Ilustración A.1 se presenta para el caso del hidrógeno, así como la ecuación de la línea de tendencia.

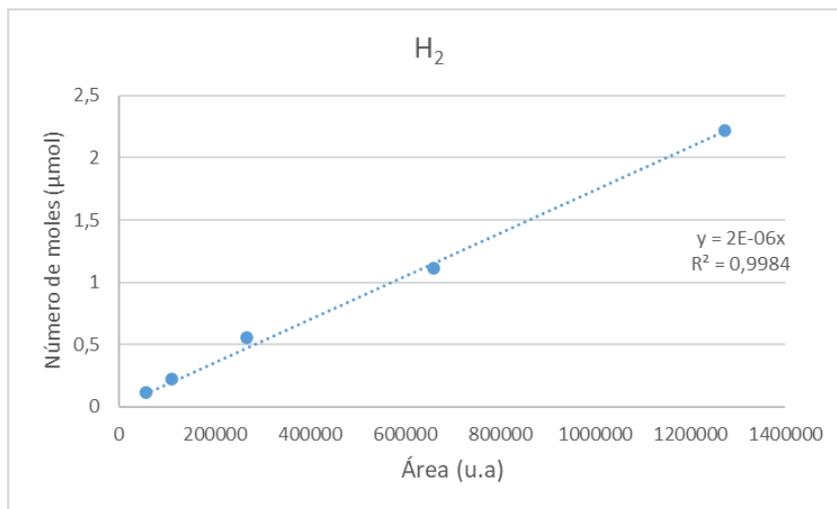


Ilustración 0.1 Curva de calibración de Hidrógeno con su ecuación de línea de la tendencia

Enseguida se muestran las curvas de calibración de los gases monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano en las ilustraciones A.2, A.3 y A.4 respectivamente.

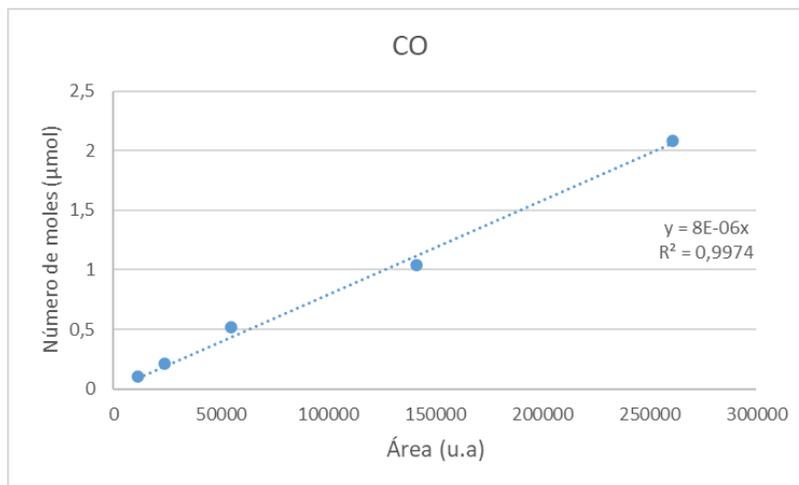


Ilustración 0.2 Curva de calibración de monóxido de carbono con su ecuación de línea de la tendencia

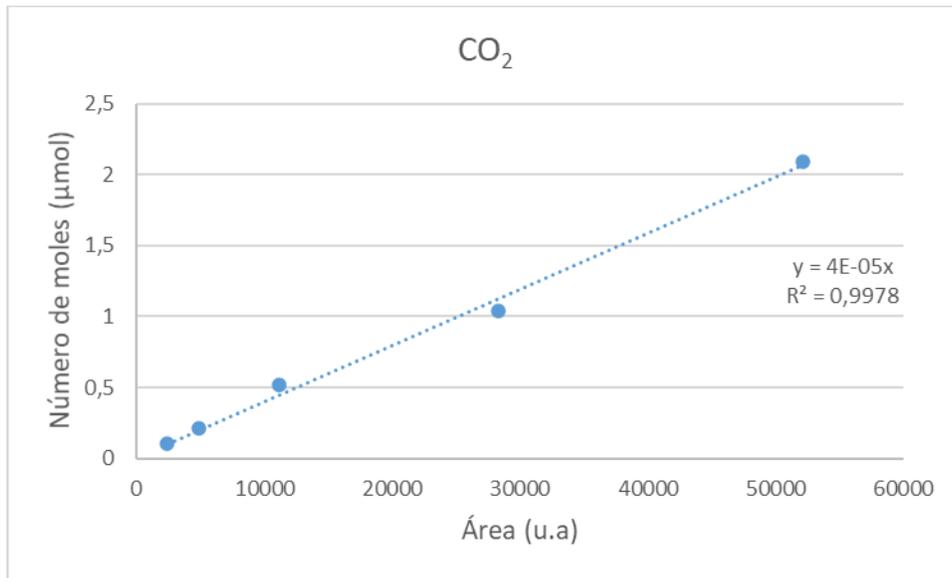


Ilustración 0.3 Curva de calibración de dióxido de carbono con su ecuación de línea de la tendencia

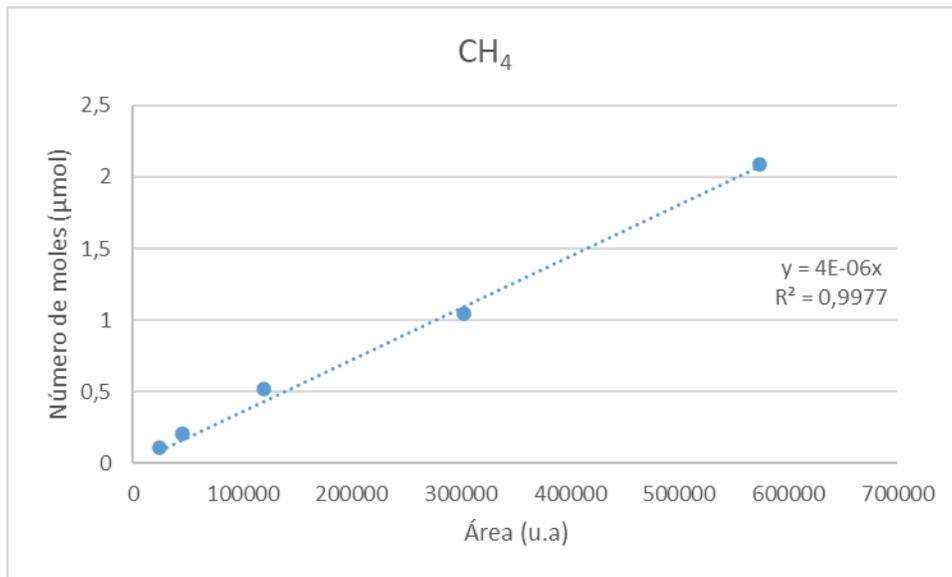


Ilustración 0.4 Curva de calibración de metano con su ecuación de línea de la tendencia

## Apéndice B. ANOVAS

Tabla 0.1 Análisis de varianza para H<sub>2</sub>

**Analysis of Variance for H<sub>2</sub> - Type III Sums of Squares**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Promotor	0,0278692	1	0,0278692	26,40	0,0000
B:Carga	0,0150228	2	0,00751142	7,12	0,0014
C:pH	0,00494995	1	0,00494995	4,69	0,0332
INTERACTIONS					
AB	0,00824788	2	0,00412394	3,91	0,0238
AC	0,00639312	1	0,00639312	6,06	0,0159
BC	0,00275604	2	0,00137802	1,31	0,2764
RESIDUAL	0,0897293	85	0,00105564		
TOTAL (CORRECTED)	0,142573	94			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Tabla 0.2 Análisis de varianza para CO

**Analysis of Variance for CO - Type III Sums of Squares**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Promotor	0,0000115084	1	0,0000115084	0,06	0,8120
B:Carga	0,00166303	2	0,000831514	4,11	0,0198
C:pH	0,000539789	1	0,000539789	2,67	0,1060
INTERACTIONS					
AB	0,00246832	2	0,00123416	6,10	0,0033
AC	0,00188888	1	0,00188888	9,34	0,0030
BC	0,0020236	2	0,0010118	5,00	0,0088
RESIDUAL	0,0171927	85	0,000202267		
TOTAL (CORRECTED)	0,0254628	94			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Tabla 0.3 Análisis de varianza para CO<sub>2</sub>

**Analysis of Variance for CO<sub>2</sub> - Type III Sums of Squares**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Promotor	0,0235598	1	0,0235598	22,95	0,0000
B:Carga	0,000764197	2	0,000382098	0,37	0,6904
C:pH	0,000628542	1	0,000628542	0,61	0,4361
INTERACTIONS					
AB	0,0309087	2	0,0154544	15,05	0,0000
AC	0,000183972	1	0,000183972	0,18	0,6731
BC	0,00194532	2	0,000972662	0,95	0,3918
RESIDUAL	0,0872705	85	0,00102671		
TOTAL (CORRECTED)	0,143582	94			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Tabla 0.4 Análisis de varianza para CH<sub>4</sub>

**Analysis of Variance for CH<sub>4</sub> - Type III Sums of Squares**

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
MAIN EFFECTS					
A:Promotor	0,000101131	1	0,000101131	0,44	0,5090
B:Carga	0,0053317	2	0,00266585	11,60	0,0000
C:pH	0,000486291	1	0,000486291	2,12	0,1495
INTERACTIONS					
AB	0,00201215	2	0,00100607	4,38	0,0155
AC	0,000525902	1	0,000525902	2,29	0,1341
BC	0,00263844	2	0,00131922	5,74	0,0046
RESIDUAL	0,019542	85	0,000229906		
TOTAL (CORRECTED)	0,0301339	94			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

## Apéndice C. Reacciones independientes.

Las siguientes reacciones se consideran para determinar las que son independientes:

Tabla 0.1 Reacciones de gasificación

	Tipo de reacción	Reacción química
1	Reformado seco de metano DRM	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$
2	Desplazamiento de agua a gas WGS	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$
3	Reformado de metano con vapor SRM	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$
4	Reacción de Boudouard BR	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
5	Gasificación hidrogenada HG	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$
6	Reacción de producción de metano ChG	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

Las reacciones se colocan en un arreglo matricial de acuerdo a los coeficientes estequiométricos (signo negativo para reactivos, signo positivo para productos) de los compuestos que intervienen. La posición de cada renglón corresponde a la posición de la reacción en la tabla C.1.

Para determinar el número independiente de reacciones se aplica el método de Gauss para transformar la matriz a una matriz escalonada. Las siguientes operaciones elementales de renglón se aplican:

1.  $M_i(C)$  multiplicar el i-ésimo renglón por una constante diferente de cero.
2.  $A_{ij}(C)$  multiplicar el i-ésimo renglón por C y sumar al j-ésimo.
3.  $P_{ij}$  permutar el i-ésimo renglón por j-ésimo renglón. Esta última operación no se aplicará puesto que los renglones que contienen los elementos no nulos a lo largo de la diagonal corresponden a las reacciones independientes (Balzhiser 1974).

R	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C
1	2	0	2	-1	-1	0
2	-1	-1	1	1	0	0
3	1	-1	3	0	-1	0
4	2	0	0	-1	0	-1
5	0	0	-2	0	1	-1
6	1	-1	1	0	0	-1

$A_{14}(-1)$

R	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C
1	2	0	2	-1	-1	0
2	-1	-1	1	1	0	0
3	1	-1	3	0	-1	0
4	0	0	-2	0	1	-1
5	0	0	-2	0	1	-1
6	1	-1	1	0	0	-1

$M_1\left(\frac{1}{2}\right)$

R	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C
1	1	0	1	-1/2	-1/2	0
2	-1	-1	1	1	0	0
3	1	-1	3	0	-1	0
4	0	0	-2	0	1	-1
5	0	0	-2	0	1	-1
6	1	-1	1	0	0	-1

$A_{12}(1)$

R	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C
1	1	0	1	-1/2	-1/2	0
2	0	-1	2	1/2	-1/2	0
3	1	-1	3	0	-1	0
4	0	0	-2	0	1	-1
5	0	0	-2	0	1	-1
6	1	-1	1	0	0	-1

	<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>		<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>
$A_{13}(-1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0	$A_{16}(-1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0
	<b>2</b>	0	-1	2	1/2	-1/2	0		<b>2</b>	0	-1	2	1/2	-1/2	0
	<b>3</b>	0	-1	2	1/2	-1/2	0		<b>3</b>	0	-1	2	1/2	-1/2	0
	<b>4</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>4</b>	0	0	-2	0	1	-1
	<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1
	<b>6</b>	1	-1	1	0	0	-1		<b>6</b>	0	-1	0	1/2	1/2	-1

	<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>		<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>
$M_2(-1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0	$A_{23}(1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0
	<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0		<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0
	<b>3</b>	0	-1	2	1/2	-1/2	0		<b>3</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>4</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>4</b>	0	0	-2	0	1	-1
	<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1
	<b>6</b>	0	-1	0	1/2	1/2	-1		<b>6</b>	0	-1	0	1/2	1/2	-1

	<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>		<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>
$A_{25}(1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0	$M_4(-1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0
	<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0		<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0
	<b>3</b>	0	0	0	0	0	0		<b>3</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>4</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>4</b>	0	0	2	0	-1	1
	<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>5</b>	0	0	-2	0	1	-1
	<b>6</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>6</b>	0	0	-2	0	1	-1

	<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>		<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>
$A_{45}(1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0	$A_{46}(1)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0
	<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0		<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0
	<b>3</b>	0	0	0	0	0	0		<b>3</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>4</b>	0	0	2	0	-1	1		<b>4</b>	0	0	2	0	-1	1
	<b>5</b>	0	0	0	0	0	0		<b>5</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>6</b>	0	0	-2	0	1	-1		<b>6</b>	0	0	0	0	0	0

	<b>R</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C</b>
$M_4\left(-\frac{1}{2}\right)$	<b>1</b>	1	0	1	-1/2	-1/2	0
	<b>2</b>	0	1	-2	-1/2	1/2	0
	<b>3</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>4</b>	0	0	1	0	-1/2	1/2
	<b>5</b>	0	0	0	0	0	0
	<b>6</b>	0	0	0	0	0	0

De acuerdo al resultado anterior se determina que las reacciones linealmente independientes son las de la posición 1, 2 y 4 que corresponden a la DRM, WGS y BR.

## Apéndice D. Constantes de equilibrio

Se calcularon las siguientes constantes de equilibrio de cada reacción como se indicó en la metodología. En la tabla D.1 se presenta la hojas de cálculo con el valor obtenido para la constante de equilibrio para la reacción DRM.

Tabla 0.1 Cálculo de constante de equilibrio para la reacción DRM

CH4+CO2=2CO+2H2						R (J/mol)	8,31447 R		
Fuente: Stanley, 3a Ed. Apéndice II y IV						Temp rxn (°C)	600	873,15 K	
						Temp std (°C)	25	298,15 K	
v	a	b	c	d	ΔH°f	ΔG°f			
-1 CH4	19,875	5,021E-02	1,268E-05	-1,100E-08	-74,5	-50,5			
-1 CO2	22,243	5,977E-02	-3,499E-05	7,464E-09	-393,5	-394,4			
2 CO	28,142	1,670E-03	5,370E-06	-2,221E-09	-110,5	-137,2			
2 H2	26,879	4,350E-03	-3,300E-07	0,000E+00	0,0	0,0			
<b>Δ</b>	<b>67,924</b>	<b>-0,098</b>	<b>3,239E-05</b>	<b>-9,020E-10</b>	<b>2,470E+02</b>	<b>170,5</b>	<b>170500</b>		
Cp= J/mol.K						ΔH° f (298) kJ/mol	ΔH° f (298) J/mol	ΔG° f (298) kJ/mol	ΔG° f (298) J/mol
InKa(298)= -ΔG°rxn/RT=Σv ΔG°f/RT=	170500								
In(Ka(T2)/Ka(T1))=	67,14								
<b>Ka(600°C)=</b>	<b>0,1941</b>								

De igual forma en la tabla D.2 y tabla D.3 se muestran las hojas de cálculo de la constante de equilibrio para la reacción WGS y RDRM respectivamente.

Tabla 0.2 Cálculo de constante de equilibrio para la reacción WGS

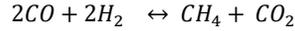
CO+H2O = H2 + CO2 WGS						R (J/mol)	8,31447 R		
Fuente: Stanley, 3a Ed. Apéndice II y IV						Temp rxn (°C)	600	873,15 K	
						Temp std (°C)	25	298,15 K	
v	a	b	c	d	ΔH°f	ΔG°f			
-1 H2O	32,218	1,920E-03	1,055E-05	-3,593E-09	-241,8	-228,6			
1 CO2	22,243	5,977E-02	-3,499E-05	7,464E-09	-393,5	-394,4			
-1 CO	28,142	1,670E-03	5,370E-06	-2,221E-09	-110,5	-137,2			
1 H2	26,879	4,350E-03	-3,300E-07	0,000E+00	0,0	0,0			
<b>Δ</b>	<b>-11,238</b>	<b>0,061</b>	<b>-5,124E-05</b>	<b>1,328E-08</b>	<b>-4,120E+01</b>	<b>-28,6</b>	<b>-28600</b>		
Cp= J/mol.K						ΔH° f (298) kJ/mol	ΔH° f (298) J/mol	ΔG° f (298) kJ/mol	ΔG° f (298) J/mol
InKa(298)= -ΔG°rxn/RT=Σv ΔG°f/RT=	-28600								
In(Ka(T2)/Ka(T1))=	-10,6221								
<b>Ka(T Rxn °C)=</b>	<b>2,50</b>								



## Apéndice E. Modelo cinético

Siguiendo con las opciones en la reacción de Reformado seco de metano, también bajo el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

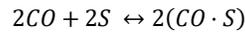
Reformado seco de metano inversa (**RDRM**):



A continuación se resumen las ecuaciones de velocidad desarrolladas anteriormente:

Reacción	Ecuación	Ecuación	Ecuación
$2CO + 2S \leftrightarrow 2(CO \cdot S)$	R1	$r_1 = k_{CO}^A \left( P_{CO}^2 C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_{CO}^A} \right)$	E1
$2(H_2) + 2S \leftrightarrow 2(H_2 \cdot S)$	R2	$r_2 = k_{H_2}^A \left( P_{H_2}^2 C_V^2 - \frac{C_{H_2 \cdot S}^2}{K_{H_2}^A} \right)$	E2
$2(CO \cdot S) + 2(H_2 \cdot S) \leftrightarrow CH_4 \cdot S + CO_2 \cdot S + 2S$	R3	$r_3 = k_{sd} \left( C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2}{K_S} \right)$	E3
$CH_4 \cdot S \leftrightarrow CH_4 + S$	R4	$r_4 = k_{CH_4}^D \left( C_{CH_4 \cdot S} - \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V \right)$	E4
$CO_2 \cdot S \leftrightarrow CO_2 + S$	R5	$r_5 = k_{CO_2}^D \left( C_{CO_2 \cdot S} - \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V \right)$	E5

De la adsorción de CO:



$$r_1 = k_{CO}^A P_{CO}^2 C_V^2 - k_{CO}^D C_{CO \cdot S}^2$$

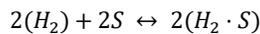
$$K_{CO}^A = \frac{k_{CO}^A}{k_{CO}^D}$$

$$r_1 = k_{CO}^A P_{CO}^2 C_V^2 - \frac{k_{CO}^A}{k_{CO}^D} k_{CO}^D C_{CO \cdot S}^2$$

$$r_1 = k_{CO}^A \left( P_{CO}^2 C_V^2 - \frac{k_{CO}^D}{k_{CO}^A} C_{CO \cdot S}^2 \right)$$

$$r_1 = k_{CO}^A \left( P_{CO}^2 C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_{CO}^A} \right)$$

De la adsorción de H<sub>2</sub>:



$$r_2 = k_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2 - k_{H_2}^D C_{H_2 \cdot S}^2$$

$$K_{H_2}^A = \frac{k_{H_2}^A}{k_{H_2}^D}$$

$$r_2 = k_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2 - k_{H_2}^D \frac{k_{H_2}^A}{k_{H_2}^A} C_{H_2 \cdot S}^2$$

$$r_2 = k_{H_2}^A \left( P_{H_2}^2 C_V^2 - \frac{k_{H_2}^D}{k_{H_2}^A} C_{H_2 \cdot S}^2 \right)$$

$$r_2 = k_{H_2}^A \left( P_{H_2}^2 C_V^2 - \frac{C_{H_2 \cdot S}^2}{K_{H_2}^A} \right)$$

De la reacción superficial:



$$r_3 = k_{sd} C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - k_{si} C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2$$

$$K_S = \frac{k_{sd}}{k_{si}}$$

$$r_3 = k_{sd} C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - k_{si} \frac{k_{sd}}{k_{sd}} C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2$$

$$r_3 = k_{sd} \left( C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{k_{si}}{k_{sd}} C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 \right)$$

$$r_3 = k_{sd} \left( C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{C_{CH_4 \cdot S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2}{K_S} \right)$$

De la desorción de CH<sub>4</sub>:



$$r_4 = k_{CH_4}^D C_{CH_4 \cdot S} - k_{CH_4}^A P_{CH_4} C_V$$

$$K_{CH_4}^D = \frac{k_{CH_4}^D}{k_{CH_4}^A}$$

$$r_4 = k_{CH_4}^D C_{CH_4 \cdot S} - k_{CH_4}^A \frac{k_{CH_4}^D}{k_{CH_4}^D} P_{CH_4} C_V$$

$$r_4 = k_{CH_4}^D \left( C_{CH_4 \cdot S} - \frac{k_{CH_4}^A}{k_{CH_4}^D} P_{CH_4} C_V \right)$$

$$r_4 = k_{CH_4}^D \left( C_{CH_4 \cdot S} - \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V \right)$$

De la desorción de CO<sub>2</sub>:



$$r_5 = k_{CO_2}^D C_{CO_2 \cdot S} - k_{CO_2}^A P_{CO_2} C_V$$

$$K_{CO_2}^D = \frac{k_{CO_2}^D}{k_{CO_2}^A}$$

$$r_5 = k_{CO_2}^D C_{CO_2 \cdot S} - k_{CO_2}^A \frac{k_{CO_2}^D}{k_{CO_2}^D} P_{CO_2} C_V$$

$$r_5 = k_{CO_2}^D \left( C_{CO_2 \cdot S} - \frac{k_{CO_2}^A}{k_{CO_2}^D} P_{CO_2} C_V \right)$$

$$r_5 = k_{CO_2}^D \left( C_{CO_2 \cdot S} - \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V \right)$$

De la reacción superficial:

$$r_3 = k_{sd} \left( C_{CO \cdot S}^2 C_{H_2 \cdot S}^2 - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_S} C_{CO_2 \cdot S} C_V^2 \right)$$

Sustituyendo las especies adsorbidas:

$$P_{CO}^2 C_V^2 - \frac{C_{CO \cdot S}^2}{K_{CO}^A} = 0$$

$$C_{CO \cdot S}^2 = K_{CO}^A P_{CO}^2 C_V^2$$

$$P_{H_2}^2 C_V^2 - \frac{C_{H_2 \cdot S}^2}{K_{H_2}^A} = 0$$

$$C_{H_2 \cdot S}^2 = K_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2$$

$$C_{CH_4 \cdot S} - \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V = 0$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V$$

$$C_{CO_2 \cdot S} - \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V$$

$$C_{CO_2 \cdot S} = \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V$$

$$r_3 = k_{sd} \left( K_{CO}^A P_{CO}^2 C_V^2 K_{H_2}^A P_{H_2}^2 C_V^2 - \frac{1}{K_S} \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V C_V^2 \right)$$

$$r_3 = k_{sd} \left( K_{CO}^A K_{H_2}^A P_{CO}^2 P_{H_2}^2 C_V^4 - \frac{1}{K_S} \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V^4 \right)$$

Factorizando  $C_V^4$  se obtiene:

$$r_3 = k_{sd} C_V^4 \left( K_{CO}^A K_{H_2}^A P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{1}{K_S} \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} \right)$$

$$r_3 = k_{sd} C_V^4 \left( K_{CO}^A K_{H_2}^A P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{K_{CO}^A K_{H_2}^A}{K_{CO}^A K_{H_2}^A K_S} \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{CH_4}^D K_{CO_2}^D} \right)$$

Factorizando  $K_{CO}^A K_{H_2}^A$

$$r_3 = k_{sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_V^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{CO}^A K_{H_2}^A K_S K_{CH_4}^D K_{CO_2}^D} \right)$$

Sustituyendo  $K_{RDRM} = K_{CO}^A K_{H_2}^A K_S K_{CH_4}^D K_{CO_2}^D$ , se tiene:

$$r_3 = k_{Sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_V^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

El balance de sitios es:

$$C_T = C_V + C_{CO \cdot S} + C_{H_2 \cdot S} + C_{CH_4 \cdot S} + C_{CO_2 \cdot S}$$

Sustituyendo

$$C_T = C_V + (K_{CO}^A)^{1/2} P_{CO} C_V + (K_{H_2}^A)^{1/2} P_{H_2} C_V + \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} C_V + \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} C_V$$

Factorizando  $C_V$

$$C_T = C_V \left( 1 + (K_{CO}^A)^{1/2} P_{CO} + (K_{H_2}^A)^{1/2} P_{H_2} + \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} + \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D} \right)$$

Despejando  $C_V$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + (K_{CO}^A)^{1/2} P_{CO} + (K_{H_2}^A)^{1/2} P_{H_2} + \frac{P_{CH_4}}{K_{CH_4}^D} + \frac{P_{CO_2}}{K_{CO_2}^D}}$$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + (K_{CO}^A)^{1/2} P_{CO} + (K_{H_2}^A)^{1/2} P_{H_2} + K_{CH_4}^A P_{CH_4} + K_{CO_2}^A P_{CO_2}}$$

Sustituyendo  $C_V$  en  $r_3$

$$r_3 = k_{Sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_V^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

$$r_3 = k_{Sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A \left( \frac{C_T}{1 + (K_{CO}^A)^{1/2} P_{CO} + (K_{H_2}^A)^{1/2} P_{H_2} + K_{CH_4}^A P_{CH_4} + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

Considerando solo la adsorción de  $CO_2$

$$r_3 = k_{Sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_T^4 \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

Sea  $k'_{RDRM} = k_{Sd} K_{CO}^A K_{H_2}^A C_T^4$

$$r_3 = k'_{RDRM} \left( \frac{1}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \right)^4 \left( P_{CO}^2 P_{H_2}^2 - \frac{P_{CH_4} P_{CO_2}}{K_{RDRM}} \right)$$

## Apéndice F. Código de Matlab

```

function RDRMWGS
% 2021
% NOTES:
% %Caso 2 RDRM + WGS

function P=kinetics(theta,t)
P0=[0.3; 0.6; 0.3; 1.1; 0.09]; %Condición inicial
[T,Pv]=ode45(@DifEq,t,P0); %T?
    function dP=DifEq(t,P)
        W=0.05; % masa del catalizador, g
        R=82.05; % atm.cm3/mol.K
        Temp=873; % 600°C
        V=50.7; %cm3
        F=W*R*Temp/V; % Factor
        K1=5.1517; %Constante Equilibrio termodinámico RDRM
        K2=3.16; %Constante Equilibrio termodinámico WGS
        kCO2=0.4; %Constante de adsorción de CO2 a 600°C
        dPdt=zeros(5,1);
        dPdt(1)=F*theta(1)*(1/(1+kCO2*P(2)))^4*(P(3).^2*P(4).^2-
P(1).*P(2)/K1);
        dPdt(2) =F*theta(1)*(1/(1+kCO2*P(2)))^4*(P(3).^2*P(4).^2-
P(1).*P(2)/K1)+F*theta(2)*(1/(1+kCO2*P(2)))^2*(P(3).*P(5)-
(P(4).*P(2)/K2));
        dPdt(3) =-2*F*theta(1)*(1/(1+kCO2*P(2)))^4*(P(3).^2*P(4).^2-
P(1).*P(2)/K1)-F*theta(2)*(1/(1+kCO2*P(2)))^2*(P(3).*P(5)-
(P(4).*P(2)/K2));
        dPdt(4) = -2*F*theta(1)*(1/(1+kCO2*P(2)))^4*(P(3).^2*P(4).^2-
P(1).*P(2)/K1)+F*theta(2)*(1/(1+kCO2*P(2)))^2*(P(3).*P(5)-
(P(4).*P(2)/K2));
        dPdt(5)=-F*theta(2)*(1/(1+kCO2*P(2)))^2*(P(3).*P(5)-(P(4).*P(2)/K2));
        dP=dPdt;
    end
P=Pv;
end

t=[5
10
20
30
40];

P=[0.3289 0.6364 0.3268 1.1143 0.0022
0.3273 0.9189 0.4879 1.3363 0.0017
0.3829 0.9132 0.3954 1.1788 0.0012
0.3771 0.9294 0.3733 1.2070 0.0016
0.3750 0.9445 0.3814 1.1558 0.0011];
theta0=[3.81E-7;6.1E-4];

[theta,Rsdnrm,Rsd,ExFlg,OptmInfo,Lmda,Jmat]=lsqcurvefit(@kinetics,theta0,
t,P);

```

```

fprintf(1, '\tRate Constants:\n')
for k1 = 1:length(theta)
    fprintf(1, '\t\tTheta(%d) = %8.5f\n', k1, theta(k1))
end

tv = linspace(min(t), max(t));
Cfit = kinetics(theta, tv);

figure(1)
plot(t, P, 'p')
hold on
hlp = plot(tv, Cfit);
hold off
grid
xlabel('tiempo, s')
ylabel('Presión parcial, atm')
legend(hlp, 'P_1(t)', 'P_2(t)', 'P_3(t)', 'P_4(t)',
'P_5(t)', 'Location', 'N')

end

```

## Curriculum Vitae

Apellido Paterno	Apellido Materno	Nombre(s)
Sánchez	Enríquez	Adriana

### Grados Académicos Obtenidos

Nombre de la Licenciatura	Institución	Periodo		Año de titulación
		del año	al año	
Ingeniería Química Industrial	Universidad de las Américas- Puebla	1990	1995	1995

Nombre de la Maestría	Institución	del año	al año	Año de titulación
		Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales	Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco	2005

Nombre del Doctorado	Institución	del año	al año	Año de titulación
		Cursando el Doctorado en Ciencias de la Inger	Universidad Autónoma de Zacatecas	2016

### Estudios de Especialización

Nombre de la especialización	Institución	Período (Años)	Año de Titulación
Diplomado en Desarrollo de Habilidades del pensamiento (150 h)	Universidad Madero Puebla	2001	

### Carrera Académica

Actividad o Puesto	Institución	Período (Años)			
		De: Mes	Año	A: Mes	Año
Docente de tiempo completo "A"	Universidad Politécnica de Zacatecas	11	2011		Actual
Docente de asignatura "A"	Universidad Politécnica de Zacatecas	09	2009	10	2011
Docente	Liceo Universidad Pedro de Gante	01	2003	12	2004

Materias Impartidas	Semestre o equivalente	No. de Veces	Años o Periodos
Biología Ambiental	Octavo	8	Ene-Abr 2021-2019; 2015-2010
Operaciones Unitarias	Sexto	14	May-Ago 2021, 2020, 2019, 2015-2013,
Balances de materia y energía	Cuarto	8	Sep-Dic 2015, 2014, 2013
Fenómenos de transporte de momento y calor	Quinto	2	Ene-Abr 2012
Transferencia de calor y masa	Tercero (Ing. Energía)	2	May-Ago 2011, 2010
Metodología de la Investigación	Segundo	3	Ene-Abr 2012, 2011
	Segundo		Sep-Dic 2015, 2010
Proyecto o Estancia I	Cuarto	2	
Termodinámica	Segundo (Ing. Biotecnología)	5	Ene-Abr 2016, 2015
Termodinámica con laboratorio	Segundo (Ing. Energía)		Ene-Abr 2014, 2011,
Desarrollo Sustentable	Noveno (Ing. Industrial)	3	May-Ago 2016 May-Ago 2015
Ingeniería Ambiental	Séptimo (Ing. Energía)	3	Sep-Dic 2016, 2015, 2011
	Séptimo (Ing. Energía)		
Química	Propedéutico (Ing. Biotecnología e Ing. Mecatrónica)	3	Agosto 2014, 2011, 2010
Seminario de Energía-Biomasa y Laboratorio biomasa	Sexto (Ing. Energía)	1	May-Ago 2010
Seminario de Energía-Hidrógeno y Laboratorio de hidrógeno	Cuarto (Ing. Energía)	1	Ene-Abr 2010
Química Inorgánica y Fundamentos de Química	Primero (Ing. Biotecnología e industrial)	1	Sep-Dic 2009, 2012 y 2013
Ecología, Álgebra, Química	Sexto y Primero	2	2004, 2003

Actividad o Puesto	Organización o Empresa	Período (Años)
Miembro fundador-Tesorera	Asociación Fresnillense Kiekari, A.C. (Proyectos ambientales no lucrativos)	2008-2012
Jefe de Departamento de Ecología	Comex (Planta Tepexpan, Edo. Mex.)	1998-1999
Supervisor de Ecología	Comex (Planta Tepexpan, Edo. Mex.)	1997-1998
Asistente técnico de Ecología	Comex (Planta Tepexpan, Edo. Mex.)	1996-1997

Especialista técnico "C"	Pemex Exploración y Producción (Reforma, Chis,)	1995-1996
--------------------------	--	-----------

Productos del quehacer académico en los rubros siguientes:

Docencia:	Libros	Notas de Clase	Material Didáctico:	Manuales de Prácticas:
	-	-	-	1
Investigación y/o Desarrollo Tec.	Artículos	Memorias de Congresos	Patentes:	Trabajos con la industria:
	3	6	-	3
Difusión:	Art. de Divulgación	Participación en Foros		
		2		
Vinculación:	Servicios a la Industria	Convenios con la Industria		
	-	-		

Artículos indexados:

Sánchez Enríquez, Adriana, González Castañeda, Daniel G., Calzada Hernández, Alan R., Cruz Reyes, Ivan and Serrano Rosales, Benito. "Hydrogen production via surrogate biomass gasification using 5% Ni and low loading of lanthanum co-impregnated on fluidizable  $\gamma$ -alumina catalysts" *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. , no. , 2020. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0186>

Calzada Hernández, A. R., González Castañeda, D. G., Sánchez Enriquez, A., de Lasa, H., &Serrano Rosales, B. (2020). Ru-promoted Ni/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidized catalyst for biomass gasification. *Catalysts*, 10(3), 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10030316>

González Castañeda, Daniel Gibran, Sanchez Enríquez, Adriana, Cruz Reyes, Ivan, Calzada Hernández, Alan Ruben and Serrano Rosales, Benito. "Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a  $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst" *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 17, no. 11, 2019. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0104>

Memorias de congresos:

Cultivo y Análisis *in vitro* de Especies Vegetales de Pasivos Ambientales contaminados con Metales Pesados. ISBN 978-9962-05-453-5. Chiriquí, Panamá. **2013**. (Memorias del III Congreso Latinoamericano de la Sociedad Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal).

#### Publicaciones nacionales:

Fitotoxicidad de la oxidación parcial del fenol *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2007**, Vol.1, Número especial ISSN 1870-1809. México, D.F. (Boletín de la Sociedad Química de México. 42° Congreso Mexicano de Química).

Oxidación de 2,5-diclorofenol con ozono. *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2007**, Vol.1, Número especial ISSN 1870-1809. México, D.F. (Boletín de la Sociedad Química de México. 42° Congreso Mexicano de Química).

#### Pertenencia a Asociaciones Profesionales

Nombre de la Asociación	Tipo de Membresía	Período
Sociedad Latinoamericana de Biotecnología	Asociado profesional	Septiembre 2011 (anual)
Ambiental y algal		

#### Premios y/o distinciones

Perfil Deseable PROMEP (7 de Octubre de 2013-2016; 10 Octubre 2016-2019; 12 Octubre de 2020-2023)
Medalla al mérito universitario. (Promedio: Diez) UAM- Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales.
Mención honorífica (Promedio acumulado: 9.5) UDLA-Puebla Lic. en Ingeniería Química Industrial

#### Logros

UPZ: Participación en la Acreditación ante CACEI de la carrera de Ingeniería en Biotecnología de 15 mayo 2020 a mayo 2023. Participación en el Cuerpo Académico Ingeniería Ambiental y Desarrollo Sustentable UPZAC-CA-6 colaborando con empresas de la región.

UAM: Implementación de métodos de prueba para la evaluación de la toxicidad de aguas mediante bacterias y semillas. Ponencia y publicación en 42° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México (SQM). Área de química ambiental.

COMEX: Consolidación del sistema de gestión de calidad en el departamento obteniendo resultados en la calidad del agua tratada y en los requisitos normativos de SEMARNAT. Implementación de procedimientos de cada proceso a cargo del departamento: tratamiento de agua de proceso, de agua residual (proceso biológico y físico-químico), de agua de servicios (calderas y torres de enfriamiento) y manejo de residuos peligrosos y no peligrosos, así como emisiones a la atmósfera. Arranque del sistema de gestión ambiental en colaboración con el departamento de Seguridad e Higiene. Fomentar en el personal sindicalizado y no sindicalizado de la Planta Tepexpan una actitud responsable hacia el medio ambiente dando a conocer los equilibrios de la naturaleza mediante cursos de capacitación sobre manejo de residuos peligrosos y no peligrosos.

Adriana Sánchez Enríquez, Daniel G. González Castañeda, Alan R. Calzada Hernández, Ivan Cruz Reyes and Benito Serrano Rosales\*

## Hydrogen production via surrogate biomass gasification using 5% Ni and low loading of lanthanum co-impregnated on fluidizable $\gamma$ -alumina catalysts

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0186>

Received September 26, 2020; accepted October 3, 2020;  
published online October 26, 2020

**Abstract:** Nickel on alumina support offers opportunity for gasification of biomass for hydrogen production. In a recent contribution from our research team, (González Castañeda, D. G., et al. 2019) showed that cerium or lanthanum co-impregnation at 2 wt% with nickel may have a favorable effect for biomass catalytic gasification. However, and given an observed influence of lanthanum on the formation of small Ni crystallite sizes, five Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based fluidizable La promoted catalysts were studied. Nickel-alumina catalysts promotion was effected varying La in the 0.5 and 1.0 wt% range. Once impregnation precursors loaded, they were reduced at 480 °C via an activation step. Catalysts were characterized using BET, XRD, AA, TPR, TPD, H<sub>2</sub>-chemisorption, TEM-EDX and FTIR. Catalyst performance was established in a fluidized CREC Riser Simulator, using: a) glucose as surrogate biomass, b) 600 °C, c) steam/biomass (S/B) ratio of 1, d) catalyst/biomass (C/B) ratio of 3.2 and e) 20 s reaction time. Data obtained was analyzed using an ANOVA statistical data analysis package with the 5 wt% Ni and 0.5–1 wt% La and Ce on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, prepared using a pH of 1 of impregnating solution were the best yielding 0.53–0.56 hydrogen molar fractions. These

catalysts also gave a 39% reduced coke, and this while compared with the coke formed on the 2% Ce – 5 wt%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (González Castañeda, D. G., et al. 2019). This promising performance was assigned to the dominant NH<sub>3</sub>-TPD medium acidity, the high catalyst specific surface (~140 m<sup>2</sup>/g), and the good 9% metal dispersion with 9–10 nm nickel crystallites.

**Keywords:** cerium; gasification; glucose; hydrogen; lanthanum; nickel.

### 1 Introduction

A large fraction of the energy demand is met nowadays worldwide using fossil fuels which are a declining source of energy, as well as they are considered to contribute to carbon dioxide and greenhouse gases emissions. Hydrogen is a very promising as alternative energy vector. This is due to its calorific value of 39.4 kWh/kg, as well as its clean combustion with no CO<sub>2</sub> formation. Hydrogen can be produced via biomass gasification, with a neutral carbon footprint. Biomass gasification is a thermochemical process converting biomass into synthesis gas. This can be achieved with the help of gasifying agents such as air/oxygen, steam and flue gases (Möilanen, Nasrullah, and Kurkela 2009; Nemtsov and Zabaniotou 2008).

Steam and dry reforming reactions (SR) and (DRM) are catalyzed by group VIII metals (non-noble and noble transition metals), with nickel being the most widely used in the industry (Rostrup-Nielsen and Bak Hansen 1993). Nickel can also contribute to reduce tars improving as a result the syngas quality (Chan and Tanksale 2014). Due to the high activity and low cost, Ni-based catalysts are extensively used for biomass catalytic gasification under different atmospheres (Ren et al. 2019). At higher temperatures, nickel enhances hydrogen yield while at lower temperatures it favors the syngas methane content.

To carry out biomass gasification, there are a variety of catalyst supports available such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, olivine, ZrO<sub>2</sub>,

\*Corresponding author: Benito Serrano Rosales, Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidades Académicas de Ingeniería Eléctrica y Ciencias Químicas, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara km 6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., 98160, Mexico, E-mail: beniser@prodigy.net.mx. <https://orcid.org/0000-0001-6546-7865>

Adriana Sánchez Enríquez, Daniel G. González Castañeda, Alan R. Calzada Hernández and Ivan Cruz Reyes, Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidades Académicas de Ingeniería Eléctrica y Ciencias Químicas, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara km 6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., 98160, Mexico, E-mail: adsaen@yahoo.com (A. Sánchez Enríquez), dgibrangocas@hotmail.com (D. G. González Castañeda), alanosch@gmail.com (A.R. Calzada Hernández), haveth02@hotmail.com (I. Cruz Reyes)

## Constancias



**ISAHOF**  
MAZATLÁN, MEXICO JUNE 9-12, 2019

**The Organizing Committee of the  
ISAHOF-2019**

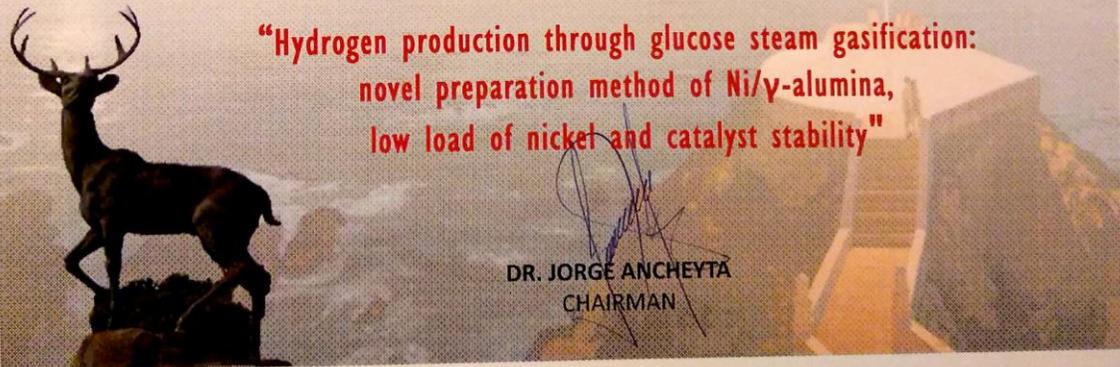
International Symposium on Advances in  
Hydroprocessing of Oil Fractions

**Certifies that**

**ADRIANA SÁNCHEZ ENRÍQUEZ, D.G. GONZÁLEZ CASTAÑEDA,  
A. R. CALZADA HERNÁNDEZ, M. A. GÓMEZ GALLARDO,  
A. TALAVERA LÓPEZ, S. M. DURÓN TORRES, H. I. DE LASA,  
B. SERRANO ROSALES**

**Contributed with the oral paper**

**“Hydrogen production through glucose steam gasification:  
novel preparation method of Ni/ $\gamma$ -alumina,  
low load of nickel and catalyst stability”**



**DR. JORGE ANCHEYTA**  
CHAIRMAN



The Mexican  
Academy  
of Energy



3rd International  
Energy Conference

— The Mexican Academy of Energy, A. C. bestows the following —  
**CERTIFICATE OF PARTICIPATION**

AWARDED TO

A. Sánchez Enríquez, D.G. González Castañeda, M.A. Gómez  
Gallardo, S.M. Durón Torres, H. I. de Lasa, B. Serrano Rosales

*For the Presentation entitled*

**NUEVA SÍNTESIS DE CATALIZADORES ESTABLES EN  
LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR GASIFICACIÓN  
DE GLUCOSA**

*During "The 3rd International Energy  
Conference" held on September 9-13, 2019  
in Morelia, Michoacán, Mexico.*

**Dra. Margarita M. González Brambila  
Chairwoman of the Mexican  
Academy of Energy**

**Dr. Carlos Omar Castillo Araiza  
Vice Chairman of the  
Mexican Academy of Energy**

