



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

"Francisco García Salinas"

Unidad Académica de Ciencias Químicas

Maestría en Ciencia y Tecnología Química

TESIS

Producción de hidrógeno a través de la gasificación de glucosa usando catalizadores de 5%Ni con 2% de La, Ce y Mg y deducción de una ecuación de velocidad de reacción intrínseca.

Para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología Química

Presenta:

I.Q. Mario Alberto Gómez Gallardo

Director: Dr. Benito Serrano Rosales (UAZ)

Co-Director: Dr. Rafael Maya Yescas (UMSNH)

Noviembre 2019

DEDICATORIA

A Dios por haberme permitido realizar el posgrado y poder terminar la tesis.

A mis padres, gracias por todos sus sacrificios y esfuerzos, por los valores que me inculcaron, y por el cariño, gracias por que siempre han estado a mi lado para apoyarme y motivarme en ser mejor persona, ya que sin su apoyo no podría seguir cosechando éxitos académicos.

A mis hermanos Paco y Carlos, que son un motor y una motivación en cada momento, para ser un buen ejemplo para ellos y que se den cuenta que nunca se deben dar por vencidos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONACYT el apoyo otorgado bajo la convocatoria **CONACYT-SENER** sustentabilidad energética 2017, tipo b, segundo periodo con número de becario 836772.

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Reacciones Química de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química (MCTQ) de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Al Dr. Benito Serrano Rosales por todo su tiempo y su apoyo incondicional, durante toda la maestría y por haber sido mi director de tesis, no cabe duda de la gran persona que es y que siempre está al pendiente de nosotros los estudiantes.

Al Dr. Rafael Maya Yesca por haber sido mi co-director de tesis, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), por la guía académica otorgada y por todo su apoyo.

Al Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita (UAM-Iztapalapa) y la Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo (UASLP) por todos sus consejos y aportaciones en la realización de mis estancias de investigación que fueron de gran ayuda para el desarrollo de esta tesis. Gracias por darme una visión más amplia en el área científica de mi proyecto.

Al Consejo Zacatecano de Ciencia y Tecnología e Innovación (COZCYT) y al Instituto de la Juventud Zacatecana (INJUVE) por su apoyo económico para asistir a diversos congresos y para poder realizar las estancias de investigación.

A todos mis compañeros y amigos de laboratorio por su compromiso y aportes durante toda la experimentación: Gibran, Adriana, Iván, Daniel y Alfonso.

A todo el núcleo académico de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química por su enseñanza y su motivación día a día.

Al Dr. Alfonso Pinedo, Dra. Ismailia Escalante, Dr. Lázaro Canizalez, Dr. Rogelio Cárdenas por todo su apoyo brindado en la revisión de este trabajo y sus sabios consejos en todo momento.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMEN	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Energías renovables	2
1.2.1 Energía solar.....	2
1.2.2 Energía eólica.....	3
1.2.3 Energía geotérmica.....	4
1.2.4 Energía hidráulica.....	4
1.2.5 Energía nuclear.....	5
1.2.6 Energía a partir de biomasa	6
1.3 Hidrógeno como fuente de energía.....	8
1.4 Gasificación de biomasa para producir hidrógeno	11
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Mecanismo de gasificación.....	14
2.1.1 Zona de secado	14
2.1.2 Zona de volatilización	15
2.1.3 Zona de oxidación	15
2.1.4 Zona de reducción	16
2.2 Condiciones en la gasificación de biomasa	16
2.3 Tipos de gasificadores	17
2.5 Catalizador.....	18
2.6 Investigaciones realizadas por diversos centros de investigación	19
2.7 Investigaciones realizadas por el grupo CREC-Canadá-UAZ-México	23
3 JUSTIFICACIÓN	27
4 HIPÓTESIS	28
5 OBJETIVOS.....	28
5.1 Objetivo General	28
5.2 Objetivos Particulares.....	28
6. METODOLOGÍA	29

6.1	Síntesis de catalizadores	29
6.1.1	Catalizador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	29
6.1.2	Catalizador de Ni-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	31
6.1.3	Catalizador de Ni-La/ γ -Al ₂ O ₃	32
6.1.4	Catalizador de Ni-Mg/ γ -Al ₂ O ₃	32
6.2	Caracterización del catalizador	32
6.2.1	BET.....	33
6.2.2	PSD.....	34
6.2.3	XRD.....	34
6.2.4	TPR.....	36
6.2.5	TPD.....	37
6.2.6	AA.....	37
6.2.7	SEM.....	38
6.2.8	TEM.....	38
6.2.9	FTIR.....	39
6.3	Experimentación y operación del reactor CREC Riser Simulator	40
6.3.1	Manejo del reactor.....	44
6.4	Funcionamiento del cromatógrafo de gases	45
6.4.1	Operación del cromatógrafo de gases (GC).....	47
6.4.2	Cuantificación de los productos analizados.....	47
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
7.1	Caracterización de catalizadores	48
7.1.1	Estudio de Área superficial.....	48
7.1.2	Distribución de tamaño de partícula.....	49
7.1.3	Difracción de rayos X.....	49
7.1.4	Estudios programados de temperatura.....	52
7.1.5	Microscopias electrónicas.....	58
7.1.6	Determinación de carga nominal de catalizadores con níquel.....	61
7.1.7	Determinación de sitios ácidos y básico por FTIR.....	62
7.2	Gasificación de glucosa	64
7.3	Análisis cromatográfico de las muestras	67
7.4	Efecto de la temperatura	68
7.3.1	Experimentos térmicos.....	68
7.2.3	Experimentos catalíticos.....	70

7.5	Efecto del tiempo de reacción	79
8	MODELADO CINÉTICO	88
8.1	Cálculo de constante de equilibrio	101
8.2	Calculo de las constantes involucradas en la ecuación de velocidad de reacción.	106
8.2.1	Control por adsorción de H ₂	106
8.2.2	Control por la reacción superficial.....	108
8.2.3	Control por desorción de CH ₄	109
8.3	Determinación de fracciones molares en el equilibrio químico usando la plataforma navier.engr.colostate.edu “Bioanalytical Microfluids Program” de la Universidad de Colorado USA.....	115
9	CONCLUSIONES.....	116
10	TRABAJO A FUTURO	119
11	REFERENCIAS	120
	Apéndice I Curvas de Calibración	123
	Apéndice II Gráficas complementarias	126
	Apéndice III Micrografías del resto de catalizadores.....	131

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Presenta un resumen de las ventajas y desventajas de cada energía.</i>	7
<i>Tabla 2. Diferentes tecnologías de producción de hidrógeno.</i>	9
<i>Tabla 3. Reacciones químicas más importantes en el proceso de gasificación.</i>	13
<i>Tabla 4. Parámetros reportados para la producción de hidrógeno en la literatura</i>	22
<i>Tabla 5. Muestra las diferentes condiciones de operación en varios experimentos.</i>	25
<i>Tabla 6. Planificación de experimentos: Tipo, condiciones y número de experimentos a realizar.</i>	41
<i>Tabla 7. Áreas superficiales</i>	48
<i>Tabla 8. Resumen de EDX</i>	52
<i>Tabla 9. Consumo de H₂ para los cuatro catalizadores</i>	53
<i>Tabla 10. Densidad de sitios ácidos de los catalizadores.</i>	58
<i>Tabla 11 Porcentaje peso de níquel.</i>	61
<i>Tabla 12. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni a diferentes temperaturas.</i>	71
<i>Tabla 13. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos y térmicos con respecto a los térmicos.</i>	71
<i>Tabla 14. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-2%Ce a diferentes temperaturas.</i>	74
<i>Tabla 15. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%Ce y térmicos con respecto a los térmicos.</i>	74
<i>Tabla 16. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%N-2%La a diferentes temperaturas.</i>	76
<i>Tabla 17. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%La y térmicos con respecto a los térmicos.</i>	76
<i>Tabla 18. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%N-2%Mg a diferentes temperaturas.</i>	78
<i>Tabla 19. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%Mg y térmicos con respecto a los térmicos.</i>	78
<i>Tabla 20. Resumen de producción de compuesto y diferencias relativas entre experimentos catalíticos con respecto a los térmicos.</i>	79
<i>Tabla 21. Resumen de las fracciones mol obtenidas.</i>	85
<i>Tabla 22. Datos de entalpías y energía libre de Gibbs para la reacción de reformado de metano con vapor.</i>	104
<i>Tabla 23. Datos de los parámetros a, b, c y d.</i>	105
<i>Tabla 24. Keq para diferentes temperaturas.</i>	106
<i>Tabla 25. Datos usados en Polymath</i>	111
<i>Tabla 26. Valores obtenidos después de resolver la ecuación lineal.</i>	111

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Consumo mundial de energía.....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. Celda de combustible, que usa hidrógeno.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3. ChemiSorb 2720 Micrometrics.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4. LS 13 320 Beckman Coulte.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 5. Equipo de análisis XRD, D8 ADVANCE.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 6. Reactor de reacción para TPR y TPD acoplado con un TCD.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. Varian Spectra 220Fs.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 8. LYRA3 XMU.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 9. Joel-Jem-2100 para tomar micrografías por TEM.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 10. Espectrómetro Bruker Vector 22 FTIR.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 11. Estructura de la Glucosa.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 12. Fotografía del reactor: a) vista frontal del reactor CREC Riser Simulator (b) vista interior del reactor.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 13. Esquema general del sistema del reactor sus equipos auxiliares.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 14. El reactor con su patrón de flujo.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 15. Vista frontal del Cromatógrafo de gases.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 16. Tamaño de partícula promedio del catalizador soportado.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 17. Difractograma de Rayos X.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 18. EDX para 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 19. EDX para 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH1.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 20. EDX para 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 21. EDX para 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ pH4.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 22. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ pH4.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 23. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 24. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 25. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH1.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 26. Perfil de TPD de NH₃ sobre el catalizador de Ni/γ-Al₂O₃ después de un proceso de reducción con H₂ a 500°C.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 27. Perfil de TPD de NH₃ sobre el catalizador de Ni-La/γ-Al₂O₃ después de la reducción con H₂ a 500°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 28. Perfil de TPD de NH₃ sobre el catalizador de Ni-Ce/γ-Al₂O₃ después de la reducción con H₂ a 500°C.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 29. Imágenes SEM del catalizador con solo níquel a) 200 μm, b) 100 μm, c) 50 μm y d) 5 μm.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 30. Micrografía por TEM a 200 nm del catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.....</i>	<i>60</i>

<i>Figura 31. Micrografía por TEM a 50 nm del catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.</i>	60
<i>Figura 32. Micrografía por TEM a 10 nm del catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.</i>	61
<i>Figura 33. FTIR desorción de piridina a 100°C para los diferentes catalizadores.</i>	62
<i>Figura 34. FTIR desorción de piridina a 500°C para los diferentes catalizadores.</i>	63
<i>Figura 35. FTIR desorción de CO₂ a 100°C para los diferentes catalizadores.</i>	63
<i>Figura 36. FTIR desorción de CO₂ a 500°C para los diferentes catalizadores.</i>	63
<i>Figura 37. Perfiles de presión para un experimento y sus dos repeticiones.</i>	66
<i>Figura 38. Cromatograma TCD típico de una muestra obtenida de gasificación.</i>	67
<i>Figura 39. Curva de calibración para hidrógeno</i>	68
<i>Figura 40. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos térmicos de glucosa a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.</i>	69
<i>Figura 41. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.</i>	70
<i>Figura 42. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.</i>	73
<i>Figura 43. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.</i>	75
<i>Figura 44. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ pH1, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.</i>	77
<i>Figura 45. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos térmicos de glucosa, a diferentes tiempos de reacción, S/B=1 y 550°C.</i>	80
<i>Figura 46. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.</i>	81
<i>Figura 47. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.</i>	82
<i>Figura 48. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.</i>	83
<i>Figura 49. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para gasificación de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.</i>	84
<i>Figura 50. Comparación del experimento térmico y los tres catalizadores diferentes a 650°C, S/B de uno y 20s.</i>	87
<i>Figura 51. Comparación de datos experimentales con los datos reportados por el software en el equilibrio químico termodinámico.</i>	116

RESUMEN

Actualmente se ha presentado la problemática de producir energía de manera sustentable y amigable con el medio ambiente, de tal forma que los sistemas basados en energías renovables deben tomar mayor relevancia. La biomasa es un material que consiste en carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y minerales, se considera una energía renovable, barata, eficiente, con menos emisiones de gases y ayuda al reciclaje de residuos orgánicos.

se considera un recurso renovable.

La gasificación de biomasa genera residuos de carbono y alquitranes, por lo que se tiene que buscar la forma de utilizar un catalizador que minimice la producción de alquitranes y producir más hidrógeno. Los catalizadores sintetizados y probados fueron 5%Ni/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ y 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ todos ellos preparados por la técnica de co-impregnación de humedad incipiente, fueron caracterizados usando Brunauer, Emmett y Teller (BET), Distribución de tamaño de partícula (PSD), Difracción de rayos X (XRD) , Reducción a temperatura programada (TPR), Desorción a temperatura programada (TPD), Adsorción atómica (AA), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transición (TEM) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se varió la temperatura (550, 600 y 650°C) y el tiempo de reacción (5,10,20,30 y 40 segundos) para todos los catalizadores, además también se hicieron experimentos térmicos para ver si existe una mejora al utilizar catalizadores. Los productos de la gasificación fueron analizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica y se determinaron cuantitativamente los compuestos H₂, CH₄, CO y CO₂.

Finalmente se encontró que el mejor catalizador fue el de 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ a 650°C, 20s con una relación de vapor/glucosa de uno y catalizador/biomasa de dos, debido a que se presentó un aumento de la cantidad de H₂ (0.61) y CO₂ (0.21), y una disminución de CO (0.09) y CH₄(0.09). Lo anterior indica que se efectúan principalmente las reacciones de desplazamiento de agua ($CO+H_2O\leftrightarrow H_2+CO_2$), reformación con vapor de metano ($CH_4+H_2O\leftrightarrow 3H_2+CO$) y reformación en seco de metano ($CH_4+CO_2\leftrightarrow 2H_2+2CO$).

Palabras Clave: Gasificación, Biomasa, Glucosa, Co-impregnación, Hidrógeno.

ABSTRACT

Currently, the problem of producing energy in a sustainable and environmentally friendly way is a challenge, in such a way that systems based on renewable energies must take greater relevance. Biomass is a material consisting of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and minerals, which is considered a renewable resource due to its low sulfur content and emissions.

The biomass gasification generates waste carbon and tars, so we have to find a way to use a catalyst that minimizes the production of tars and produce more hydrogen. The catalysts synthesized and tested were 5%Ni/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ y 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ all of them prepared by the incipient moisture co-impregnation technique, were characterized using Brunauer, Emmett and Teller (BET), particle size distribution (PSD), X-ray diffraction (XRD), programmed temperature reduction (TPR) , Programmed temperature desorption (TPD), atomic adsorption (AA), scanning electron microscopy (SEM), transition electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). The temperature was varied (550, 600 and 650°C) and the reaction time (5, 10, 20, 30 and 40 seconds) for all the catalysts, in addition thermal experiments were also done to see if there is an improvement when using catalysts. The gasification products were analyzed in a gas chromatograph coupled to a thermal conductivity detector and the H₂, CH₄, CO and CO₂ compounds were determined quantitatively.

Finally it was found that the best catalyst was 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ at 650 °C, 20s with a vapor / glucose ratio of one and catalyst / biomass of two, because there was an increase of the amount of H₂ (0.61) and CO₂ (0.21), and a decrease of CO (0.09) and CH₄ (0.09). This indicates that water gas shift reactions ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$), methane vapor reformation ($CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$) and dry methane reforming ($CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$).

1 INTRODUCCIÓN

Con el paso de los años se presentan nuevos problemas, tales como: los aumentos de la población mundial y la demanda energética[1]. Además, otro problema que se tiene que solucionar de la mano con los anteriores es la contaminación ambiental, por ello se han venido desarrollando técnicas alternativas para producir energía y atender la demanda. Las reservas del petróleo han sido pronosticadas para unos 60 años según el ritmo de consumo actual [2].

El aumento en el consumo de petróleo ocurrió en los países con economía emergente, los cuales mantuvieron crecimientos constantes en su economía. Para el 2017 el consumo del petróleo como fuente primaria de energía alcanzó el 34.20% [3]. En la Figura 1 se muestra el consumo de energías primarias en el mundo.

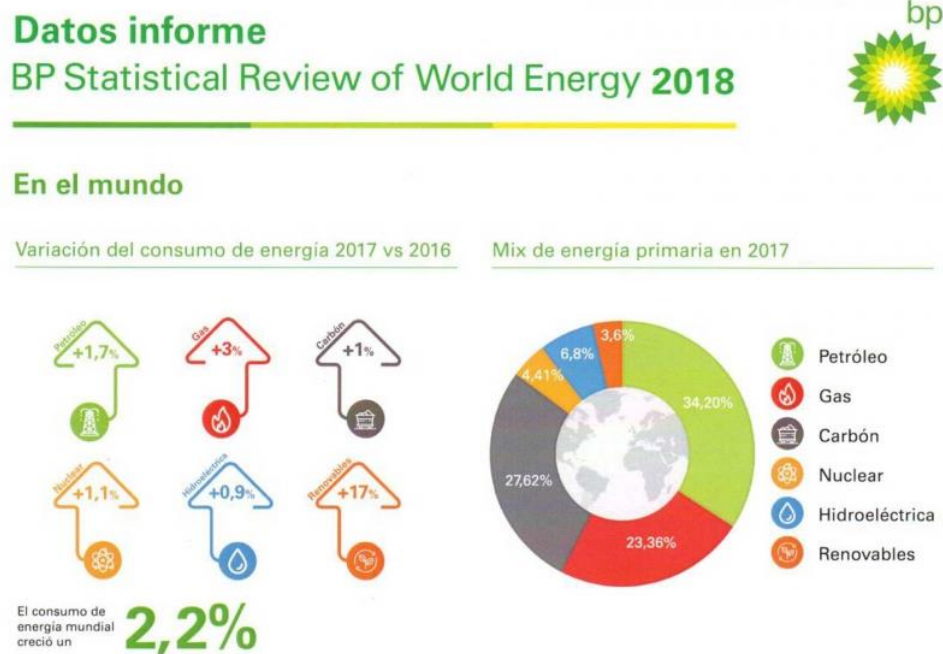


Figura 1. Consumo mundial de energía.

El consumo del gas natural también se incrementó, especialmente en los países más desarrollados, los cuales han ido sustituyendo progresivamente al petróleo en la producción de electricidad.

El uso de estos combustibles tiene consecuencias graves para nuestro planeta, ya que generan compuestos tóxicos, como los gases de efecto invernadero: Clorofluorocarbonos (CFC),

Dióxido de Carbono (CO₂), Metano (CH₄), Óxidos de nitrógeno (NO_x), Ozono (O₃), etc. los cuales son los principales causantes al calentamiento global.

Actualmente la producción de energía eléctrica depende de combustibles fósiles, los cuales son recursos no renovables y la sociedad necesita buscar fuentes alternativas para generar energía.

1.1 Planteamiento del problema

Actualmente, el abastecimiento de energía depende básicamente de los combustibles fósiles los cuales se van a agotar en un futuro no muy lejano. [4] Así que el problema principal que se enfrenta es la producción de energía pues el 95 % se obtiene por el reformado de combustibles fósiles y sólo el 5 % restante es por medio de fuentes de energía alterna (renovables) tales como solar, eólica, hidráulica, nuclear, geotérmica, biomasa, etc.[4].

1.2 Energías renovables

Algunas energías renovables son: la energía solar, eólica, geotérmica, biomasa, nuclear, hidráulica, entre otras, que se describen a continuación. En donde todas tienen la capacidad de generar energía eléctrica de forma directa o producir compuestos biocombustibles o gases con alto poder calorífico, como el caso del hidrógeno.

1.2.1 Energía solar

Históricamente, el uso de la energía solar para calentar un fluido fue uno de los primeros medios para aprovechar la radiación solar. Los primeros logros notables datan del siglo XVIII, utilizando equipos de concentración complejos que requieren el seguimiento de la trayectoria del sol.[5] El calentamiento solar es uno de los métodos más eficientes para recuperar energía solar. De hecho, se estima que se puede obtener una potencia promedio de 30 a 60 W/m² utilizando un colector solar.

Todas las instalaciones solares requieren, para su diseño y dimensionamiento, conocimiento del movimiento aparente del sol con respecto a un punto fijo en la Tierra, donde se encuentran los colectores. La Tierra gira sobre su eje en la misma dirección de rotación que gira alrededor del sol. Un parámetro importante es la declinación del sol, que es el ángulo formado por una línea que va de la Tierra al sol con el plano del ecuador.[6]

La energía solar fotovoltaica es una tecnología de rápido crecimiento. El mayor obstáculo para su uso en gran escala es el alto costo de inversión inicial, por lo que el uso de generadores fotovoltaicos está limitado a aplicaciones en las que el costo de introducción de la red eléctrica convencional es alto o limitado.[7]

Existen múltiples desventajas en la energía solar como[5]:

- Carencias de bases de datos con mediciones fidedignas del potencial solar local.
- Definición de políticas para su aplicación masiva.
- Desarrollo incompleto de normatividad sobre los diseños y usos.
- Introducción mínima de las tecnologías disponibles en el mercado.
- Difusión y conocimiento escaso sobre la existencia de las tecnologías por parte de los empresarios y usuarios.
- Capacitación insuficiente del personal que instala estos sistemas.

1.2.2 Energía eólica

La energía eólica representa actualmente el 2,8% de la energía eléctrica. En el 2010 la potencia alcanzo 75.000 MW y se prevé que para el 2020 sea de 180.000 MW. [5]

Varios factores científicos y tecnológicos están contribuyendo a este crecimiento:

- La energía eólica es abundante, limpia, el viento es inagotable y es un recurso renovable.
- Las turbinas eólicas no producen contaminación ya que no liberan sustancias nocivas al medio ambiente y no produce residuos. Presenta algunas desventajas tales como:

- La energía eólica es una función de la velocidad del viento, lo que hace a este tipo de energía intermitente y difícil de programar (son necesarias grandes velocidades de viento (25 km/h)).[5]
- En el caso de una falla en la red, si la energía capturada no puede transmitirse, es necesario tener frenos suficientemente grandes para absorber la energía cinética de la turbina y la energía capturada durante el frenado, incluso si hay un problema de transmisión, lo que supone un sistema de frenado en el eje de la turbina (par de frenado muy alto).
- Además, el ruido de las turbinas es muy grande, afectan el ecosistema al cambiar el flujo del aire y presenta un impacto visual.

1.2.3 Energía geotérmica

La energía geotérmica es la energía térmica contenida en la Tierra, y su producción cubre todos los procesos que permiten la extracción y el procesamiento industrial de este calor interno. Se debe en parte a un proceso heredado (la energía gravitacional de la formación del planeta) y en parte a la continua descomposición de los materiales radiactivos (U, Th y K) durante un largo período de tiempo, que están contenidos dentro de la corteza continental, a un espesor medio de 30 km. Se transfiere, en partes estables del globo, por conducción hacia la superficie de un flujo de calor relativamente bajo (65 mW/m^2), lo que genera un gradiente térmico promedio de $30 \text{ }^\circ\text{C} / \text{km}$. [5]

La estructura interna de la Tierra es tal que el 99% de su masa está sometida a temperaturas superiores a $1,000^\circ\text{C}$ y solo el 0,1% tiene una temperatura inferior a 100°C , los extremos son más de $6,000^\circ\text{C}$ para la parte interna del núcleo y un promedio de 15°C para la superficie del planeta, donde los humanos evolucionaron. La producción interna de calor se estima en $20,000 \text{ GW}$, el flujo de calor terrestre, que deja escapar una potencia térmica en el rango de $42,000 \text{ GW}$, está llevando a un enfriamiento muy lento de la Tierra. [5]

La energía geotérmica permite producir electricidad o calor; Cada método de aprovechamiento del calor de la Tierra utiliza distintas tecnologías para diferentes aplicaciones.

Algunos beneficios son los bajos costos de su sistema de bombas. Aunque también presenta inconvenientes: su ciclo de producción de electricidad es un circuito cerrado y eso modifica el medio ambiente del lugar, además la salida de calor interno de la tierra debe ser continua, la variabilidad de las presiones de trabajo de las bombas es muy extremo y requieren mantenimiento en tiempos cortos de trabajo.

1.2.4 Energía hidráulica

La energía hidráulica es la energía cinética del movimiento de masas de agua y la energía potencial disponible a una cierta altura. Su origen es la evaporación del agua de océanos, lagos, etc. por la acción de la energía solar que cae en forma de lluvia o nieve en altas superficies terrestres (montañas).

Las centrales se pueden clasificar según la forma en la que se recibe y se produce la acumulación del agua o por la potencia producida; así, pueden ser de agua fluente o de flujo

regulado (a través de un depósito de ajuste diario, semanal o mensual). En cuanto a su potencia se tienen: Micro centrales (1 a 100 KW), Mini centrales (100 KW a 1.0 MW) y Pequeñas centrales (de 1.0 a 30.0 MW). [7]

Algunas desventajas que presenta la energía Hidráulica son:

- Las centrales hidroeléctricas requieren de un importante desarrollo de la infraestructura que producirá la electricidad.
- La construcción de las grandes presas, como cualquier otra obra civil, genera efectos negativos sobre el entorno durante el periodo de construcción.
- Una vez puestas en operación, pueden seguir ocasionando daños al medio ambiente, ya que modifican el hábitat ecológico de la vegetación del entorno y de los peces y demás especies que viven en el agua.
- Otros inconvenientes están relacionados con la dificultad de prever la producción de energía que serán capaces de generar las instalaciones, ya que dependen del caudal disponible en los ríos en cada momento.
- Las centrales hidroeléctricas suelen estar en lugares retirados de los centros de consumo, lo que obliga a la construcción de líneas de transporte. Esta necesidad, además de encarecer la inversión, provoca pérdidas de energía.

1.2.5 Energía nuclear

La energía nuclear se obtiene de las reacciones nucleares de fusión o fisión nuclear. En la fusión dos núcleos atómicos muy ligeros se unen (se fusionan) y en la fisión un núcleo atómico muy pesado es dividido (fisionado) cuando un neutrón con cierta energía lo golpea. En ambos procesos la masa de los reactivos es superior a la de los productos por lo que se libera una gran cantidad de energía.[7]

La energía nuclear aún representa un pequeño porcentaje del abastecimiento al consumo global de la sociedad. [7]

Un importante factor en contra del uso de la energía nuclear tiene que ver con la seguridad en las centrales. También se debe considerar que las plantas nucleares se deterioran rápidamente durante su funcionamiento, y resulta peligroso que no trabajen en condiciones óptimas.

1.2.6 Energía a partir de biomasa

La biomasa se refiere a los materiales orgánicos derivados de todos los seres vivos [8]. El primer combustible usado por los humanos fue la biomasa proveniente de las plantas. El hidrógeno puede obtenerse a partir de una fuente renovable como es la biomasa, mediante varios procesos termoquímicos, tales como la combustión, licuefacción, pirolisis y gasificación.

Desde el punto de vista energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, elevados contenidos de oxígeno y compuestos formados por cadenas largas del tipo C_nH_m , y sus productos de gasificación contienen CO_2 , CO , H_2 y CH_4 que concentran una gran parte del poder calorífico de la biomasa, el cual depende del tipo de biomasa y su humedad, los cuales se pueden dar en base seca o base húmeda [9].

Los diferentes tipos de biomasa se pueden clasificar en cuatro categorías [10].

- *Cultivos Energéticos.* Son aquellos sembrados con el propósito de producir plantaciones energéticas: los cuales comprenden cultivos herbáceos, industriales y agrícolas. Ejemplos típicos son los eucaliptos, sauces, álamos, cañas de azúcar, alcachofas, frijoles de soya y algodones.
- *Residuos Agrícolas.* Grandes cantidades de residuos de plantas agrícolas se producen anualmente alrededor del mundo y son ampliamente subutilizadas. El residuo agrícola más común es la cascara de arroz, la cual representa el 25% de la masa del arroz, otros residuos vegetales incluyen la fibra de caña de azúcar (bagazo), cascaras de coco, cascara de maní y paja. También dentro de los residuos agrícolas se encuentra el residuo animal (estiércol), debido al bajo valor calorífico del gas de síntesis producido con estiércol animal. El estiércol no es técnicamente factible, un ejemplo, es el estiércol de vaca, que puede ser utilizado como un combustible suplementario mezclado con una biomasa leñosa, como el aserrín.
- Otro tipo de desechos de fuentes domésticas o industriales es el combustible derivado de la basura (RDF), el cual es un material combustible compuesto principalmente de materia vegetal, pero también puede incluir algunos residuos plásticos de la basura, el cual puede utilizarse sin tratar o en forma procesada (gránulos).
- *Residuos Forestales.* Estos desechos y residuos incluyen los de madera y tala de árboles y arbustos. Los combustibles de madera (leña y carbón vegetal) provienen de

bosques naturales o plantaciones forestales, donde el combustible de madera es la principal fuente de energía a pequeña escala en las zonas rurales, sin embargo, es necesaria la reforestación debido a las demandas crecientes de energía conforme aumenta la población mundial.

- *Residuos industriales y municipales.* Estos residuos abarcan los sólidos municipales, lodos y de la industria.

La gasificación catalítica con vapor de la biomasa en lechos fluidizados es un enfoque prometedor debido al rápido calentamiento de la biomasa, su eficiente transferencia de calor y de masa entre fases reaccionantes, y su temperatura de reacción uniforme. Además, toma en cuenta una amplia distribución de tamaño de partículas [11].

Trabajar con la biomasa permite resolver dos problemas: el primero, la generación de energía limpia a partir de la producción de hidrógeno y, el segundo la limpieza del medio ambiente dado que el objetivo es utilizar desperdicios de biomasa y con ello dejar de depender de los combustibles fósiles. También presenta algunas desventajas, como su producción y almacenamiento dependiendo del tipo de biomasa que sea, ya que algunos de estos procesos son caros.

En la tabla siguiente se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de cada energía mencionada con anterioridad.

Tabla 1. Presenta un resumen de las ventajas y desventajas de cada energía.

Tipo de energía	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Energía solar	Donde es abundante puede ser una fuente importante de energía.	No es uniforme en todo el planeta. Es intermitente.	Se puede usar para construir celdas solares y almacenarla.
Energía eólica	Es abundante, limpia, el viento es inagotable y es un recurso renovable.	El ruido de las turbinas es muy grande, afectan el ecosistema al cambiar el flujo del aire y presenta un impacto visual.	No produce ningún residuo contaminante.

Energía geotérmica	Nuestro planeta tierra posee un calor interno que se estima en 20,000 GW, potencial que se puede aprovechar.	El ciclo de producción de electricidad es un circuito cerrado y eso modifica el medio ambiente del lugar.	Es importante mencionar que los beneficios son bajos costos de su sistema de bombas.
Energía nuclear	Es una manera limpia de obtener energía de reacciones simples, pero con alto potencial.	La seguridad de sus plantas es muy estricta y las políticas de varios países no las aprueban como seguras.	Se debe tener cuidado con los residuos radioactivos que se generan.
Energía hidráulica	Materia prima limpia y abundante.	La construcción de las grandes presas, como cualquier otra obra civil, genera efectos negativos sobre el entorno durante el periodo de construcción.	Las centrales hidroeléctricas suelen estar en lugares retirados de los centros de consumo, lo que obliga a la construcción de líneas de transporte. Esta necesidad, además de encarecer la inversión, provoca pérdidas de energía.

1.3 Hidrógeno como fuente de energía

El hidrógeno como combustible ha recibido una gran atención en los últimos años, debido a que es un vector energético y por lo mismo es capaz de almacenar energía química que al romperse ese enlace genera energía eléctrica de manera controlada, su elevado poder calorífico, combustión limpia en el sentido que no produce CO₂, puede servir como combustible a motores de combustión interna alternativa, a turbinas de gas y a celdas de combustible.

El hidrógeno no existe libre en la, su obtención depende de varias maneras como se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Diferentes tecnologías de producción de hidrógeno.

<p><i>Reformación catalítica con vapor.</i></p>	<p>Este es un proceso catalítico que involucra la reacción ya sea de metano del gas natural o de otros hidrocarburos ligeros para generar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La mezcla es entonces separada para obtener hidrógeno de alta pureza. Este método es la tecnología más eficiente y a pesar de sus condiciones de reacción: 979-1100 K y 3.5 MPa. Pero sus principales desventajas son: Cantidades de dióxido de carbono muy altas. La materia prima es un recurso no renovable.[12]</p>
<p><i>Oxidación parcial.</i></p>	<p>Este proceso involucra la reacción de un combustible fósil con un limitado suministro de oxígeno para producir una mezcla rica en hidrógeno, el cual es posteriormente purificado. La oxidación parcial puede ser aplicada a una gran cantidad de hidrocarburos, Se trabaja con temperaturas mayores a 1000K. La principal desventaja son las emisiones de CO₂ y CO.[7]</p>
<p><i>Gasificación.</i></p>	<p>Este proceso consiste principalmente en hacer reaccionar oxígeno y biomasa, para obtener una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, además de ciertas impurezas presentes. Las condiciones de reacción: 1073K y 3.5 MPa y se lleva a cabo una oxidación parcial.[12]</p>
<p><i>Electrólisis.</i></p>	<p>Es el uso de energía eléctrica en un electrolizador para extraer el hidrógeno del agua, descomponiéndola en oxígeno e hidrógeno. Este método no es muy eficiente actualmente en relación con el costo-beneficio (técnicamente sí lo es), en comparación con reformación de metano, pero puede permitir la generación del hidrógeno mediante energía eléctrica proveniente de fuentes renovables. [12]</p>
<p><i>Fotólisis</i></p>	<p>La luz actúa como catalizador en el proceso de descomposición de agua o biomasa. Pueden usarse microorganismos para que lleven a cabo el proceso y la única desventaja es la condición incipiente de esta tecnología.[7]</p>

Biofotólisis	<p>Uso de microorganismos y su fotosíntesis para capturar energía solar y producir hidrógeno. Ocurre una electrolisis y una desventaja es que las enzimas productoras de hidrógeno son muy sensibles a la concentración de oxígeno por lo tanto es el método con rendimientos más bajos.[4]</p>
---------------------	---

Adicionalmente, su uso para generación de electricidad en dispositivos de conversión de energía como las celdas de combustible (Figura 2) que permiten un mejor aprovechamiento del contenido energético, debido a la alta eficiencia de conversión (40%-75% según tipo de celda).

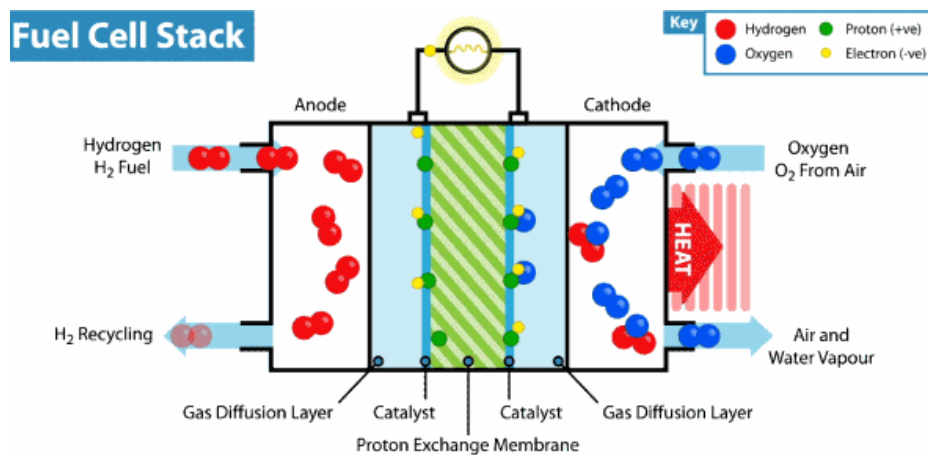


Figura 2. Celda de combustible, que usa hidrógeno.

Además, cuando el hidrógeno es empleado como combustible para generar electricidad (la forma más práctica de utilizarlo), las emisiones son exclusivamente vapor de agua y calor. Por todo lo anterior el hidrógeno, así como su alta compatibilidad con energías e insumos renovables, es hoy en día un candidato muy atractivo para sistemas energéticos eficientes, limpios y sustentables.

Todas las energías mencionadas tienen ventajas y desventajas, pero el hidrógeno presenta una gran promesa debido a su elevado poder calorífico. Particularmente su producción a través de la biomasa es una tecnología con mucho potencial debido a la abundancia de la biomasa y a su ciclo de carbono neutro.

El hidrógeno es candidato para abastecer de energía a la sociedad debido a que presenta ventajas tales como: un elevado poder calorífico (122 kJ por kg), aproximadamente 2.75 veces mayor que otros combustibles de hidrocarburos [13], los productos generados en su combustión son principalmente agua y oxígeno, los cuales no son considerados peligrosos.

El hidrógeno será un portador de energía importante en el futuro, pero su producción es uno de los retos más significativos.

Aun así, el hidrógeno, no se encuentra en forma elemental, sino como parte de moléculas como el agua y/o hidrocarburos. Actualmente uno de los principales problemas a los que se enfrenta su producción es que el 95 % se obtiene por el reformado de combustibles fósiles y sólo el 5 % restante es por medio de fuentes de energía alterna tales como biomasa [14]. Por ello se requiere disminuir la dependencia energética con respecto a los combustibles fósiles, por lo que es necesario diseñar métodos sostenibles, que no provoquen contaminación y usen fuentes de energía alternativa.

El hidrógeno tiene el mayor poder calorífico de todos los combustibles y los productos energéticos.

Para disminuir la formación de contaminantes, debe considerarse la producción de hidrógeno a partir de fuentes sostenibles de energía, las cuales son llamadas métodos verdes de producción de hidrógeno. Entre estas fuentes; biomasa, energía solar, energía eólica y energía hidroeléctrica, sólo la biomasa puede generar hidrógeno directamente [14].

Por lo anterior, se tienen que buscar alternativas para el desarrollo de la humanidad y sin estar perjudicando el medio ambiente. Se considera que la gasificación de biomasa es una tecnología muy apropiada debido a que es abundante, se pueden aprovechar residuos para producir energía, el almacenamiento de la materia prima no es complicado, tiene una eficiencia de producción eléctrica (12-30%) y térmica (60-80%) etc.

Actualmente, los métodos utilizados son la gasificación por vapor (directa o indirecta) y otros procesos avanzados como la gasificación con agua supercrítica, aplicaciones de ciclos termoquímicos y la conversión de intermedios. Se está trabajando en estos procesos, ya que no han demostrado una buena eficiencia y conversión de gases esperados (principalmente gas de síntesis).

1.4 Gasificación de biomasa para producir hidrógeno

La gasificación de biomasa representa una oxidación parcial del carbono en la materia prima. Los productos principales de la fase gaseosa son: una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), conocida como gas de síntesis (syngas), además de metano (CH₄), y algunos hidrocarburos ligeros, tales como etano y propano, e hidrocarburos pesados, como

alquitranes, que condensan a temperaturas entre 250 y 300 °C. También se producen gases indeseables como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y cloruro de hidrógeno (HCl) o gases inertes como nitrógeno (N_2). La composición de la fase gaseosa dependerá de la materia prima utilizada y de las condiciones de operación en el proceso de gasificación [15].

La celulosa y lignina son los principales constituyentes de la biomasa. La primera es un polímero de glucosa con una unidad de repetición $C_6H_{10}O_5$ entre sí mediante enlaces β -glucosídico[16]. En una composición típica de la biomasa, la celulosa oscila entre 30 a 50% en peso y la lignina en el rango 17-27% [17]. La glucosa se utiliza como un compuesto modelo que representa la celulosa.

De lo anterior se desprende que es necesario sintetizar nuevos catalizadores para reducir las temperaturas de reacción, evitar la producción de alquitranes y diseñar y construir prototipos para realizar experimentos de gasificación de biomasa que reporten información cinética y física para establecer modelamiento cinético y termodinámico de las reacciones. Todo esto permitirá obtener constantes cinéticas de reacción, constantes de equilibrio de reacción, constantes de equilibrio de adsorción, energías de activación para cada etapa, orden de reacción, esquemas de reacción, mecanismos de reacción, etc.

En los últimos años, la gasificación de vapor de la biomasa se ha convertido en un área de interés, ya que produce un gas de síntesis con relativamente mayor contenido de hidrógeno. Este gas de síntesis se podría utilizar en aplicaciones industriales, tanto para la producción de electricidad altamente eficiente y como materia prima para la síntesis química.

La conversión de la biomasa añade valor al gas de síntesis aumentando los rendimientos de H_2 y CO [18]. El gas de síntesis, producido a partir de biomasa, debe ser limpiado de trazas de H_2S , COS , CS_2 , HCl , NH_3 , y HCN en el nivel de ppb. Para lograr esto sin un impacto negativo en la eficiencia térmica del proceso, el gas de síntesis tiene que ser limpiado a temperaturas superiores a 600°C, o dependiendo de la composición que presente [8].

La gasificación de biomasa puede ser efectuada por procesos térmicos y catalíticos. Los primeros se llevan a cabo a temperaturas elevadas, del orden de 1000°C mientras que usando un catalizador se pueden reducir estos valores a 550°C, y esto trae importante disminución en el riesgo de corrosión del reactor utilizado, peligrosidad, costos de operación, etc.

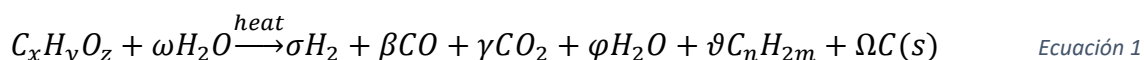
En este estudio se va a realizar investigación acerca de la gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno y gas de síntesis (CO y H_2), usando diversos catalizadores basados

en 5%Ni/ γ -alúmina promovidos con óxido de lantano u óxido de cerio y con ello disminuir la formación de alquitranes y poder generar elevadas conversiones para disponer de información para proponer un estudio cinético.

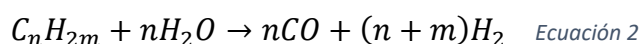
Se va a usar el reactor CREC- Riser Simulator, a través de experimentos térmicos usando glucosa, así como experimentos catalíticos usando Ni/ γ -alúmina con distintos promotores, variando la relación vapor/ biomasa, tiempo de reacción, agente gasificante y temperatura.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La gasificación con vapor de la biomasa implica una compleja red de reacciones heterogéneas. El proceso se puede clasificar en tres pasos: secado, desvolatilización y gasificación. Se puede considerar gasificación de biomasa como una combinación de las reacciones primarias y secundarias. Las reacciones primarias descomponen las moléculas de biomasa vaporizadas, formando gases permanentes, hidrocarburos superiores, alquitranes y coque.



Las reacciones secundarias forman hidrocarburos superiores y alquitranes en hidrocarburos más ligeros y gases permanentes [13].



De acuerdo a la ecuación 2 se derivan las siguientes reacciones secundarias (Tabla 3) que son las más importantes en el proceso de gasificación.

Tabla 3. Reacciones químicas más importantes en el proceso de gasificación.

Reacción de desplazamiento de agua-gas	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	$\Delta H^\circ = -41.16 \text{ KJ/mol}$
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H^\circ = 205.81 \text{ KJ/mol}$
Reformado de metano en seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	$\Delta H^\circ = 246.98 \text{ KJ/mol}$
Desplazamiento heterogéneo con gas	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	$\Delta H^\circ = 131.29 \text{ KJ/mol}$

Reacciónn Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H^\circ = 172.46 \text{ KJ/mol}$
Gasificación de hidrogenación	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H^\circ = -74.52 \text{ KJ/mol}$

Las reaciones anteriores son reversibles con sus respectivas constantes de equilibrio y se pueden interpretar en un sentido o en otro.

El objetivo principal de la gasificación de la biomasa es producir hidrógeno y para mejorar la eficiencia del proceso se requiere eliminar los alquitranes que son compuesto poliaromáticos no deseados pero cuya degradación permite producir más hidrógeno.

Derivado de lo anterior se plantea que la biomasa tiene un gran potencial de producción de hidrógeno, gas de síntesis y otros hidrocarburos.

Se ha estudiado la gasificación catalítica de lignina con vapor, usando un catalizador fluidizable Ni/ γ -alúmina, la cual tiene otras ventajas: (i) se produce un gas con un mayor poder calorífico, (ii) se reduce el efecto de dilución de N_2 del aire, y (iii) se elimina la necesidad de una planta de oxígeno costosa cuando el aire y el oxígeno se utilizan como mediadores en la gasificación [13].

2.1 Mecanismo de gasificación

Para el equilibrio químico termodinámico que se lleva a cabo en la gasificación de vapor de biomasa se considera un análisis tanto estequiométrico y no estequiométrico. Estos análisis incluyen productos gaseosos, alquitranes y coque, además de considerar varias condiciones de operación. A medida que aumenta el tiempo de reacción, los resultados experimentales se acercan al equilibrio químico [19].

Generalmente los equipos de gasificación contienen 4 zonas: secado, volatilización, oxidación y reducción.

2.1.1 Zona de secado

La zona de secado recibe energía mediante transferencia de calor desde otras regiones. La velocidad de secado depende de la temperatura del medio, contenido de humedad del gas de secado, el tipo de biomasa, etc.

A medida que la biomasa sin ser tratada entra a la zona de secado, su temperatura se incrementa a 100-150 ° C [20]. No se producen reacciones químicas en esta zona.

2.1.2 Zona de volatilización

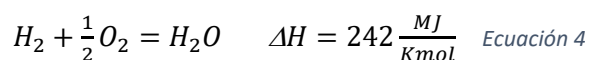
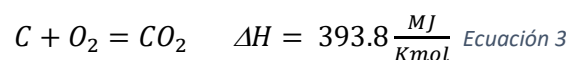
La transferencia de calor desde la zona caliente provoca la volatilización de la biomasa alimentada. La temperatura en esta región aumenta rápidamente debido a su diferencia entre aquellas de la biomasa alimentada y los gases calientes. El aumento de temperatura se controla mediante transferencia de calor. A medida que la biomasa alimentada se volatiliza, se produce un rápido carbonizado y reducción en sus volúmenes, provocando considerables variaciones en la estructura, así como en las propiedades físicas y térmicas de la biomasa alimentada [21].

Los productos de la zona de volatilización son principalmente gases permanentes, alquitrán y carbón. Los productos indeseables deben ser controlados y minimizados en los gasificadores. Las cantidades de cada uno de estos productos de la zona de reducción varían dependiendo de la temperatura de la zona, la velocidad de calentamiento, la estructura de la biomasa y la composición.

2.1.3 Zona de oxidación

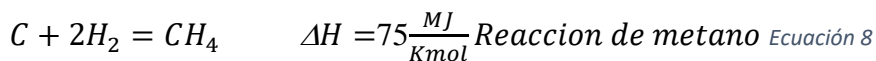
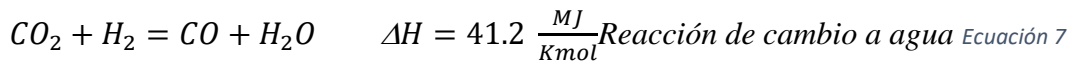
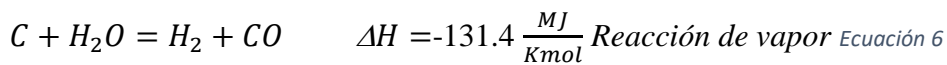
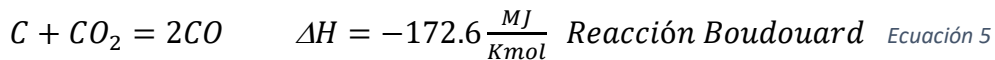
En la zona de oxidación, hay una serie de cambios químicos y físicos. El material se introduce en el lecho del reactor y el oxígeno reacciona con una porción de carbono de la biomasa hasta que casi todo el carbono se libera como CO₂. Los procesos de oxidación ocurren usualmente a temperaturas de 975 a 1275 K [22].

Las reacciones heterogéneas entre el oxígeno y un combustible sólido producen CO₂ cuando se utiliza aire en el proceso de gasificación. Además, el contenido de oxígeno disminuye de 21 a 0%, mientras que el porcentaje de CO₂ producido aumenta proporcionalmente [23]. Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones involucradas en esta zona, la temperatura alcanzada es la más alta dentro de todo el proceso. Las principales reacciones en la zona de oxidación se enumeran a continuación.



2.1.4 Zona de reducción

En la zona de reducción, se producen varias reacciones químicas a alta temperatura en ausencia de oxígeno. Suponiendo un proceso de gasificación utilizando biomasa como materia prima. La primera etapa del proceso es la descomposición termoquímica de la biomasa con la producción de gases y alquitranes [24]. Las principales reacciones de gasificación que se producen en el proceso de reducción se mencionan a continuación:



Las principales reacciones muestran que las necesidades de calor durante el proceso de reducción son considerables. Como resultado, la temperatura del gas disminuye en esta zona de reducción ya que proporciona el calor para la reacción química. Al momento de llevarse a cabo la gasificación, todo el carbono se quema o se reduce a monóxido de carbono. La biomasa no convertida permanece como ceniza y carbón [8].

De esta forma se han descrito en términos generales las etapas que ocurren durante la gasificación de la biomasa y que deben ser consideradas durante el diseño de un reactor químico.

2.2 Condiciones en la gasificación de biomasa

Al llevarse a cabo la experimentación algunos investigadores señalan el proceso de las reacciones de la gasificación, iniciando con la inyección de una mezcla con una cierta relación de vapor y agua, el agua se evapora y se aumenta drásticamente la presión en el reactor, la reacción química se efectúa de acuerdo con el tiempo de reacción programado.

Después de la reacción, los productos se evacúan a la caja de vacío, lo cual hace descender la presión. Desde la caja de vacío, las muestras de gas se enviaron sistema GC a través de líneas de transferencia aisladas [8].

Los experimentos de gasificación de vapor se realizaron en el reactor CREC Riser Simulator fluidizado a una temperatura de reacción de 550-650 °C, la relación de catalizador/biomasa (Cat/B) de 12,5 g/g, el tiempo de reacción de 20 s y S/B=1 [18]. En donde los Catalizadores se compararon en términos de:

- (i) El rendimiento de gas seco (moles de H₂, CO, CO₂ y CH₄ producidas / moles de biomasa alimentados).
- (ii) La conversión de carbono para gases permanentes.

El trabajo de Mazumder y de Lasa consistió en utilizar La₂O₃ fluidizable como promotor del catalizador Ni / Sasol γ -Al₂O₃ y encontraron que es capaz de gasificar 100% de glucosa sin alquitranes detectables formados a 650 °C. En cambio, en la gasificación de metoxi-4-metilfenol produce 85.5% de conversión de carbono a los gases permanentes con solamente la formación de alquitrán 8.3% y el 5.7% la deposición de carbono como coque.

La adición de La₂O₃, hasta un 5% en peso, ayuda a reducir la temperatura de reacción y la acidez de Lewis del catalizador sintetizado [18].

Actualmente se están realizando esfuerzos para encontrar una manera de degradar y remover los alquitranes del gas combustible, proveniente de la gasificación de la biomasa. Los diferentes enfoques para la eliminación de alquitrán hasta la fecha pueden ser categorizados como sigue: (i) de tratamiento de gas de síntesis directo en el interior del gasificador (métodos primarios) y (ii) la limpieza de gas caliente después del proceso de gasificación (métodos secundarios) [8].

Para producir gas de síntesis o H₂ y CO (moléculas más pequeñas que se pueden obtener a partir de la biomasa) los compuestos modelo simplificados son buenos, pero para las moléculas más grandes (fenol, benceno, etc.) es necesario el uso de la estructura química de la lignina o un compuesto modelo lignocelulósico [25].

2.3 Tipos de gasificadores

A lo largo del tiempo se han venido desarrollando algunos tipos de gasificadores de biomasa. Los cuales operan con diferentes hidrodinámicas, agentes de gasificación y condiciones de funcionamiento tales como temperatura y presión. Los tipos más importantes de gasificadores son: de lecho fijo, que funcionan a contracorriente (corriente ascendente), co-

corriente (corriente descendente), gasificadores de lecho fluidizado y gasificadores de flujo de arrastre [26].

Los gasificadores se pueden dividir en dos tipos principales: reactores de lecho fijo y reactores fluidizables, cada uno de ellos con sus respectivas variaciones. Existe un tercer tipo, el gasificador de suspensión ha sido desarrollado para la gasificación finamente dividida del carbón (<0.1-0.4 milímetros). Este tipo de gasificador no se recomienda para materiales fibrosos como la madera, debido a que el proceso es inadecuado para la mayoría de los materiales de biomasa [27].

2.5 Catalizador

El catalizador promueve las reacciones de gasificación y ayuda a la destrucción del alquitrán, una vez que se optimizan las transferencias efectivas de calor y masa entre las partículas. Estudios demuestran que los catalizadores con níquel y con óxidos metálicos alcalinos son mejores para las reacciones de gasificación [28]. El catalizador no afecta la producción del gas pero controla su composición. Los catalizadores cuyo soporte es alúmina y la fase activa es níquel son más activos en la gasificación de carbón a partir de hidrocarburos ligeros. Un catalizador debe tener alta eficiencia en la eliminación de alquitrán, ser amigable con el medio ambiente (es decir, no producir contaminación secundaria), debe tener bajo costo y fácil regeneración.

El catalizador de Ni bajo las altas temperaturas de gasificación, que se requieren para conseguir conversiones significativas de materia prima, puede producirse la desactivación de catalizadores basados en Ni, debido a la deposición de coque, sinterización y aglomeración cristalina. Por lo tanto, los catalizadores a base de níquel se desactivan por carbono de dos maneras: i) a través de la encapsulación de cristales de níquel por capas carbonosas inactivas de material y ii) a través de la formación de fases de carburo de níquel. Debido a esto, los nuevos catalizadores para la gasificación de biomasa deben tener larga vida útil, para prevenir la formación de alquitrán, el ensuciamiento de carbono y la aglomeración cristalina bajo las condiciones de operación de un gasificador. Para lograr esto, el uso de promotores ha desempeñado un papel muy importante en la minimización de la formación de alquitrán y en el aumento de la estabilidad de los catalizadores de Ni [29].

El Ni siempre en la catálisis presenta cambios en el tamaño y morfología de las partículas de Ni, las cuales se aplanan y se estabilizan en la superficie parcialmente reducida del soporte, con los óxidos metálicos.

2.6 Investigaciones realizadas por diversos centros de investigación

Investigadores de diversos grupos de investigación han realizado también importantes estudios de la gasificación de la biomasa empleando otros catalizadores y otros prototipos de reactor.

Algunos investigadores como: Singfoong Cheah (2008), Katherine R. Gaston, Yves O. Parent, Mark W. Jarvis, Todd B. Vinzant, Kristin M. Smith, Nicholas E. Thornburg, Mark R. Nimlos, Kimberly A. Magrini-Bair usaron Cerio en sus experimentos, ya que por sus propiedades químicas ayudan a disminuir la formación de alquitranes.

Singfoong Cheah et al., [17] utilizaron olivino de Cerio-Níquel modificado como un material fluidizado en el gasificador de biomasa. Los olivinos son meso silicatos que cristalizan de manera ortorrómbica. Mientras más hierro contiene más denso es el olivino. La conversión de glucosa, como compuesto modelo de biomasa se trabajó a temperaturas de 600 a 800 °C. El biocarbono fue producido con olivino modificado a una temperatura de 800 °C, lo que resulto ser menor del 40% al producirlo con olivino puro. El catalizador al ser caracterizado mostró una fracción de NiO al reducirse en el gasificador. Además, el catalizador contribuyo a la formación de oxígeno en el gasificador lo que favoreció una menor cantidad de coque, que la obtenida sin oxígeno.

La dolomita, es un mineral con fórmula general $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, ha sido considerada como un catalizador en la gasificación de la biomasa, es descartable, barato y puede reducir significativamente el contenido de alquitrán del gas producto. El principal problema con estos materiales es su fragilidad, ya que son suaves y las condiciones en las que se usan deben ser bajo régimen turbulento en los lechos fluidizados.

Dalai et al., 2003 [30], estudiaron el rendimiento de un catalizador de CaO variando su carga de 0 a 8.9% en peso durante la gasificación programada de temperatura (TPG) y procesos de gasificación a temperatura constante (CTG). Los experimentos mostraron que el uso de CaO como catalizador redujo la temperatura de gasificación hasta 150°C. Además, los

rendimientos totales de combustible (H_2) y los rendimientos de carbono aumentaron significativamente cuando gasificaron celulosa, cedro y álamo temblón.

Hu et al. [31], 2006, trabajaron olivino calcinado y dolomita con catalizadores en un reactor de lecho fijo. Los resultados muestran que las actividades catalíticas de los catalizadores calcinados son mayores que las de los naturales.

Un sistema similar fue utilizado por Lopamudra et al., [32] 2005, quienes observaron que la conversión de alquitrán aumenta con un aumento de temperatura de 800 a 900 ° C. Se encontró que los compuestos heterocíclicos solubles en agua se pueden convertir al 100% a 900 ° C.

Además, la conversión de poliaromáticos pesados puede aumentar de 48% a 71% con el uso de 17% en peso de olivino en arena a 900°C, en comparación con una conversión de hasta 90% con el mismo porcentaje en peso de dolomita calcinada. Una cantidad total de alquitrán de 4.0 g / m³ se redujo a 1.5 y 2.2 g / m³ utilizando dolomita y olivino, respectivamente.

La lignina, un compuesto polimérico que se encuentra en la biomasa, es una gran fuente de energía. Sin embargo, es difícil convertir la lignina a gas de síntesis. Esto puede ser debido a la existencia de unidades estables de p-hidroxifenilpropano [33]. Por lo tanto, un catalizador es necesario para la gasificación de la lignina a gas, algunos aportes de investigadores son:

Antal et al. [34][35] informó que el carbón activado es un buen catalizador para la gasificación de glucosa o de celulosa en SCW (agua supercrítica) en 873 K y 34.5MPa, en un reactor de lecho empacado. Obtuvieron 0.88% de H_2 en peso, 1.78% de alquitranes

Minowa et al. [36] [37] llevó a cabo la descomposición de la celulosa en agua caliente a 623 K utilizando un catalizador de níquel soportado en MgO, lo cual mostró mejor rendimiento bajo condiciones ensayadas. Utilizaron un reactor autoclave (120 cm³ de capacidad y 18 cm³ de espacio de cabeza) con un agitador magnético. Concluyeron que el tipo de soporte tiene un fuerte efecto sobre el rendimiento del gas, y la actividad catalítica depende del tamaño global del catalizador en lugar de la superficie debido a que el soporte debe tener una buena área superficial para la distribución de la fase activa y así generar sitios activos para la producción de los gases deseados. La producción de hidrógeno fue de 15 mmol.

Yoshida et al. [38] [39], examinaron la gasificación de mezclas de celulosa, xileno, y lignina y biomasa real en SCW a 623K y 25 MPa con catalizador de Ni comercial. En primer lugar, se informó que el contenido de lignina afecta significativamente la cantidad y la composición

del producto gaseoso. En segundo lugar, encontraron que el catalizador estaba siendo desactivado por producto alquitranado de la reacción entre celulosa y lignina de madera blanda (sulfato de lignina). Sin embargo, la gasificación de mezclas con lignina de madera dura y hojas de plantas era mucho más fácil. En tercer lugar, realizando la gasificación de la mezcla de glucosa-lignina a 673K y 25.7MPa usando un sistema de reactor de flujo, que consiste en un reactor de pirolisis, un reactor de oxidación y un reactor catalítico. Luego, lograron una alta eficiencia de gasificación en un máximo de carbono al 96% con tiempo de residencia total de alrededor de 1 min, y los principales productos de gas eran H_2 y CO_2 . Obtuvieron 10 mmol de hidrógeno.

Cortright et al. [28], informó que el hidrógeno puede ser producido a partir de azúcares y alcoholes a 500K en una fase acuosa de un solo reactor de proceso de reformado usando un catalizador a base de platino. El reactor tubular fue de acero inoxidable (que tiene un diámetro interior de 5 mm y una longitud de 45 cm).

Watanabe et al. [40], llevaron a cabo los experimentos en un reactor discontinuo para la producción de hidrógeno (2% en peso) a partir de biomasa (celulosa y glucosa) con el catalizador en ZrO_2 SCW (673-713K y 30-35MPa). Se encontró que el rendimiento de hidrógeno con ZrO_2 fue casi dos veces tan alto como aquel conseguido sin catalizador debido a la buena dispersión del Zr.

Calvo et al. [41], llevó a cabo la degradación de desechos de materia orgánica (glucosa) en agua supercrítica (SCW) con la adición de NaOH proporcionando 25% de oxígeno estequiométrico, y encontraron que alrededor del 77% de glucosa se convirtió en ácido acético (17%), ácido glicólico (22%) y ácido fórmico (38%). En la experimentación utilizaron un reactor discontinuo y un continuo.

Hao et al.[42], utilizado un sistema de gasificación SCW con un reactor tubular continuo, encontró que la glucosa a baja concentración (0,1 M) puede ser completamente gasificada en 923 K, 25 MPa y 3.6 min tiempo de residencia y no se observó carbón o alquitrán. Pero el rendimiento de hidrógeno en mmol fue de 32-50%.

Pinkwart et al. [43], llevó a cabo los experimentos en un reactor tubular con gasóleo y mostraron la posibilidad de conversión a baja temperatura con un elevado vapor comercial utilizando catalizadores de reformado de Ni. Algunos otros aportes se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros reportados para la producción de hidrógeno en la literatura

Investigador	Tipo de reactor	Tiempo de reacción	Temperatura (°C)	Tipo de biomasa	Hidrógeno producido y catalizador utilizado
Salaices et al.	Lecho fluidizado	10 a 30 s	700	Glucosa con relación S/B=0.2 a 1	51% H ₂ con Ni-Al ₂ O ₃
Michel R. et al.	Lecho fluidizado	60 min	800 a 900	Partículas de 8 mm de Miscanthus X giganteus	50% de H ₂ con Ni/(Mg, Fe ²⁺) ₂ SiO ₄
Mermelstein et al.	Lecho de lecho fijo	30 min	650 a 800	Gas de síntesis	25% de H ₂ con NiO/CGO
Smolinski et al.	Lecho Batch a escala	40 min	700	Lignina	6.59 % de H ₂
Commandré et at.	Flujo de arrastre	0.5 a 2 s	650 a 950	Madera seca	5.89% de H ₂
Kitzler et al.	Lecho fluidizado	50 a 350 min	720 a 900	Madera	38% de H ₂
Di Felice et al.	Lecho fijo	400 min	650 a 800	C ₁₁ H ₁₀	9.8 % de H ₂ con Ni/CaO
Kipcak et al.	Forma espiral	150 s	400 a 600	Extracto de olivo	9.23 % de H ₂
Erlich et al.	Corriente descendente		650 a 900	Bagazo de caña y cascaras de fruta	12.9 % de H ₂
Mohammed et al.	Lecho fijo		900	Aceite de palma y cascaras de almendras	37.28% de H ₂ con La/Al ₂ O ₃
Ginsburg et al.	Lecho fluidizado	10 a 40 s	850	Residuos de madera	37% de H ₂ con Ni/Al ₂ O ₃
Masel et al.	Lecho fluidizado	30 minutos	600 a 1000	Biomasa de madera	60 % de H ₂ con Cao

El comportamiento de la descomposición de la lignina a una temperatura de 673 K, se reportó una conversión en alquilfenoles y formaldehído a través de la hidrólisis [44].

2.7 Investigaciones realizadas por el grupo CREC-Canadá-UAZ-México

Salaices et al. [45] trabajaron a diferentes condiciones de operación, las cuales desempeñan un papel muy importante en la conversión de glucosa: La composición del producto y la formación y reducción de alquitrán. Los parámetros de influencia más importantes incluyen: temperatura, presión, tipo de gasificador, tipo de catalizador, y tiempo de residencia.

Se utilizó un rango de temperaturas de 800 a 1000 °C [45]. El catalizador utilizado fue níquel soportado con α -alúmina (Ni/ α -Alúmina) y se preparó con la técnica de humedad incipiente, la α -alúmina se compró a la compañía Stream Chemicals, Inc, con una composición de 65% Al_2O_3 , 34.8% H_2O , y 0.15% Na_2O . Previamente se calcinó la α -alúmina en un horno a una temperatura de 1000°C durante 8 horas, esto para eliminar el exceso de agua, para después ser impregnado con el níquel. El níquel se redujo por etapas múltiples, para poder alcanzar un porcentaje de 20% en peso y después calcinar a condiciones de una atmosfera [45].

Para los experimentos catalíticos se usó la glucosa como un compuesto modelo para la celulosa contenida en la biomasa. Por lo general, el contenido de celulosa de la biomasa varía desde 22.5% hasta 50.3% en peso.

Las relaciones vapor-biomasa en peso fueron: 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0; el gas utilizado como acarreador en el reactor fue Argón, los tiempos de residencia variaron: 5, 10, 20 y 30 s, y las temperaturas de reacción 600, 650, y 700°C [45].

Actualmente se han estado realizando estudios de gasificación de biomasa por otros integrantes de este grupo de investigación, principalmente utilizando catalizadores fluidizables, tales como Ni y La_2O_3 soportado en γ - Al_2O_3 , preparados por la técnica de humedad incipiente por varias etapas. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, tiempos de reacción y relaciones de vapor / biomasa [18].

Trabajos posteriores en este grupo de investigación reportan el uso de γ - Al_2O_3 en vez de α - Al_2O_3 , además del níquel como catalizador, usaron La_2O_3 como promotor e incrementaron la carga de níquel de 2.5% a 20% en peso [18]. Usaron condiciones similares a Salaices y col. ,2010. Se muestra que la adición del óxido de lantano reduce la pérdida de área superficial en tanto que aumenta la estabilidad térmica de γ - Al_2O_3 .

Por otro lado, se demostró que la adición de La_2O_3 hasta un 5% en peso mejora la capacidad de adsorción de CO_2 , la dispersión del metal y la reducción de su acidez [13]

Para la gasificación 2-metoxi-4-metilfenol, 90% de conversión de carbono se obtiene con la formación de alquitrán solamente 5,7% en peso y 3,3% en peso de la deposición de coque. El equilibrio de la reacción química puede ser determinado por la energía libre de Gibbs usando la estequiometria. Los modelos estequiométricos se basan en las constantes de equilibrio establecidas para un conjunto de posibles reacciones químicas que tienen lugar en el gasificador. Los modelos termodinámicos son considerados aceptables para el reactor de volumen constante CREC Riser Simulator. Esto permite una comparación rigurosa con los resultados experimentales. Para evitar problemas potenciales, tales como la aglomeración de cenizas, las temperaturas de gasificación se limitan a 700°C [46]. Por otro lado, en todos los experimentos reportados sobre la gasificación de biomasa se encuentra un problema relacionado a la formación de alquitrán que crea numerosos problemas en el funcionamiento del gasificador;

Según Milne et al., 1998; "El alquitrán es el parámetro más engorroso y problemático en cualquier proceso de gasificación" [45].

El alquitrán puede ser reducido térmicamente. Sin embargo, esto requiere regularmente temperaturas altas, mayores de 1000°C. Sin embargo, es altamente deseable mantener la temperatura de funcionamiento del gasificador por debajo de 700 ° C, para reducir las condiciones severas de trabajo, disminuir riesgos de corrosión, para evitar la aglomeración de las cenizas etc. [45].

Las cenizas contienen con frecuencia CaO, K₂O, P₂O₅, MgO, SiO₂, SO₃ y Na₂O que pueden sinterizar, aglomerarse, depositarse en superficies y contribuir a la erosión y corrosión del gasificador. Además, los metales alcalinos reaccionan fácilmente en el gasificador con silicatos formando sulfatos alcalinos que producen azufre, dejando un depósito pegajoso y en muchos casos provocando la desfluidización del lecho [8].

Otros integrantes de este grupo de investigación han realizado contribuciones adicionales.

Blanca Flor Orozco Salazar realizó experimentos térmicos con glucosa y catalíticos con 2-metoxi-4metilfenol.

Para la gasificación de la glucosa se utilizó una relación vapor/glucosa (S/G, por sus siglas en inglés) de 1.0 y el tiempo de reacción fue de 20 segundos. Se realizaron dos experimentos térmicos a 600 y 650 °C y un experimento catalítico usando el catalizador 20% wt Ni/5% wt La₂O₃/γ-Al₂O₃ a 650 °C.

Para la Gasificación de 2-metoxi-4metilfenol (lignina) únicamente se efectuaron experimentos con catalizador. La temperatura de reacción, en todos los casos, fue de 650 °C, el tiempo de reacción fue de 20 segundos y se utilizó el catalizador 20 %wt Ni/ 5 %wt La₂O₃/γ-Al₂O₃. Se varió la razón vapor/lignina (S/L, por sus siglas en inglés).

José Ramsés García Elías trabajo con vario tipos de biomasa, y en diferentes condiciones de operación (Tabla 4). En todos los casos se hizo el balance de masa del reactor, balance en el reactor más caja de vacío, balance de carbón. Se agregó un 20% adicional de agua respecto al peso de la biomasa para mejorar la reacción, 30 min + 10 min como rampa de calentamiento, se hicieron ocho repeticiones de cada experimento, se trabajó a dos temperaturas de 550°C y 600°C, y se usaron dos atmosferas de reacción helio y CO₂.

Tabla 5. Muestra las diferentes condiciones de operación en varios experimentos.

Biomasa	Temperatura(°C)	Atmosfera	H₂/CO	Desviación estándar
<i>CANMET Pellet.</i>	550	Helio	1.0035	0.2753
<i>CANMET Pellet.</i>	550	CO ₂	0.75	0.2753
<i>CANMET Pellet.</i>	600	Helio	1.0035	0.2753
<i>CANMET Pellet.</i>	600	CO ₂	1.0035	0.2753
<i>BROZA</i>	550	Helio	1.0035	0.2753
<i>BROZA</i>	550	CO ₂	0.75	0.2753
<i>BROZA</i>	600	Helio	1.0035	0.2753
<i>BROZA</i>	600	CO ₂	1.0035	0.2753

Además, realizó experimentos catalíticos con glucosa y lignina, utilizando catalizadores con 15% en níquel, 5% Oxido de Cerio, sobre gama alúmina. La temperatura fue de 650 °C, relación vapor a biomasa de 1, 0.8, 0.6, 0.4, tiempo de contacto 20 seg, 30, 10, 5 seg. Se cambió también el peso del catalizador, 0.250, 0.03, 0.05, 0.1, 0.125 gramos.

A partir de la mayoría de todos esos resultados se ha propuesto un modelo de reacciones químicas, un modelo termodinámico y un modelo cinético.

Para el modelo termodinámico la formación de alquitrán no fue considerada en los cálculos debido a su baja concentración, aunque debe tenerse en cuenta en el funcionamiento ya de una planta. Por lo tanto, el balance total de masa simplificado para la reacción de gasificación se puede escribir como sigue: $C_xH_yO_z + \varpi H_2O \leftrightarrow \alpha H_2 + \beta CO + \gamma CO_2 + \psi H_2O + \zeta CH_4 + \Omega C + \varepsilon C_2H_4 + \eta C_2H_6 + \theta C_3H_8 + \lambda C_4H_{10} + \mu C_5H_{12} + \nu C_6H_{14}$ Ecuación 9

El modelado cinético se plantea a partir de la red compleja de reacciones heterogéneas que presenta la gasificación de biomasa. Las etapas primarias descomponen las moléculas de biomasa, formando coque y gases permanentes: $C_xH_yO_z + H_2O \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + H_2O + C_nH_{2m} + C_{(s)}$ Ecuación 10

Las etapas secundarias descomponen los hidrocarburos con mayor peso molecular en gases que se convierten en combustibles reducidos: $C_nH_{2m} + H_2O \rightarrow nCO + (n + m)H_2$ Ecuación 11

La velocidad de reacción en el modelo cinético para el hidrogeno:

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = \frac{k_{WGS}K_{CO_2}^A p_{CO} p_{H_2O}}{1 + K_{CH_4}^A p_{CH_4} + K_{CO_2}^A p_{CO_2}} \left(1 - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}\right) + \frac{k_{SR}K_{CH_4}^A p_{CH_4}}{1 + K_{CH_4}^A p_{CH_4}} \left(1 - \frac{p_{CO} p^3 H_2}{K_{SR} p_{CH_4} p_{H_2O}}\right) + \frac{k_{DRM}K_{CO_2}^A K_{CH_4}^A p_{CO_2} p_{CH_4}}{1 + K_{CH_4}^A p_{CH_4} + K_{CO_2}^A p_{CO_2}} \left(1 - \frac{p^2 CO p^2 H_2}{K_{DRM} p_{CO_2} p_{CH_4}}\right) \quad \text{Ecuación 12}$$

Otros investigadores también basan su estudio en un modelado cinético como:

Ranzi et al. [47] propusieron un modelo que se basa en la desvolatilización y descomposición en múltiples etapas de las tres especies clave de biomasa: celulosa, hemicelulosas y lignina. El modelo cinético también involucra la gasificación de la carbonización y las reacciones de combustión, con vapor u oxígeno, así como las reacciones secundarias de fase gaseosa homogénea de los gases alquilados y las partículas de alquitrán.

Lasa et al. [8]. Han obtenido modelos sofisticados para la gasificación de la biomasa, tomando los cambios fisicoquímicos que ocurren en la escala de partículas como los principales eventos determinantes. Estos son los siguientes:

- Pirólisis, que explica la descomposición de la biomasa sólida inicial en gases permanentes, gases condensables llamados alquitranes y un residuo sólido llamado char.
- Gasificación, que considera la reacción del residuo sólido con gases reactivos como el vapor.

Los modelos se basan en balances de masa y energía sobre la partícula, así como en las condiciones de contorno asociadas.

Queda evidente que el grupo de investigadores dirigidos por H. de Lasa ha realizado contribuciones muy importantes en la gasificación de diversas biomásas, sintetizando novedosos catalizadores, proponiendo modelos termodinámicos estequiométricos y no estequiométricos y lo más importante diseñar y trabajar con un reactor llamado CREC Riser Simulator de escala laboratorio, con el cual es posible realizar estos estudios científicos.

En los últimos años las investigaciones se han centrado en los catalizadores de Ni como un material eficaz para la limpieza en la formación del gas catalítico. Por lo tanto, todos los catalizadores basados en Ni se aplican para la gasificación de biomasa en SCW y limpieza de gases calientes catalíticos. Los sistemas energéticos que utilizan materias primas que son necesarios para lograr una sociedad sostenible [48].

Dr. Benito Serrano Rosales de la UAZ, el "Responsable Técnico" (PI) en esta propuesta sobre la variación de vapor-biomasa ha conducido estudios de gasificación catalítica en colaboración con el Dr. Hugo de Lasa de la Universidad de Western Ontario. Se usó el reactor CREC – Riser Simulator, que es un prototipo adecuado para realizar experimentos, usando lignina como compuesto modelo de biomasa, de los cuales se puede obtener información valiosa para el modelamiento cinético y termodinámico y en esta tesis se pretende dar un paso adelante en los resultados conseguidos a la fecha por el grupo de investigación.

Los autores se han enfocado principalmente a la producción del hidrógeno y gas de síntesis, al estudio de diferentes catalizadores, reactores con mayor escala, etc. Todas estas contribuciones con muy importantes y se complementan entre sí.

En este trabajo se va a determinar la producción de hidrógeno y gas de síntesis en el reactor CREC- Riser Simulator, a través de experimentos térmicos, así como experimentos catalíticos usando Ni/ γ -alúmina con distintos promotores, variando la relación vapor/biomasa, tiempo de reacción, agente gasificante y temperatura.

3 JUSTIFICACIÓN

Este trabajo de tesis será realizado para investigar las tecnologías que será necesario diseñar para proporcionar energía alternativa ante el inminente agotamiento de los hidrocarburos.

Contribuyendo con el desarrollo de catalizadores con baja carga y la síntesis de estos sin calcinar, es el reto planteado para bajar el costo de la producción de hidrógeno, ya que puede ser producido de distintas maneras, pero la importancia de la investigación es la gasificación de biomasa para tener una fuente alternativa de energía y reducir la contaminación ambiental trabajando con residuos orgánicos.

4 HIPÓTESIS

Mediante la gasificación de glucosa en el reactor CREC-Riser Simulator y usando los catalizadores 5%Ni/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃, 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ y 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ preparados por el método de co-impregnación de humedad incipiente y por la baja carga del metal activo y los promotores, se obtendrán fracciones mol de hidrógeno superiores a 0.36 para los experimentos térmicos y 0.50 para los experimentos catalíticos, siendo muy cercanas a las correspondientes al equilibrio químico – termodinámico.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Producir hidrógeno y gas de síntesis a través de la gasificación de glucosa con vapor de agua, usando el reactor CREC- Riser Simulator y empleando catalizadores 5%Ni/ γ -Al₂O₃ sintetizados por el método de co-impregnación con los promotores Óxido de Cerio u Óxido de Lantano u Óxido de Magnesio con baja carga y para todos los casos, realizar experimentos modificando los valores de las variables temperatura y tiempo de reacción. Además, deducir una ecuación de velocidad de reacción intrínseca y comparar los resultados experimentales con las predicciones de esta última, así como con las predicciones de la plataforma de Colorado State University.

5.2 Objetivos Particulares

1. Sintetizar los catalizadores fluidizables: 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH1, 5%Ni-2%La / γ -Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4 y 5%Ni-2%Mg / γ -Al₂O₃ pH4 por el método de co-impregnación de humedad incipiente.
2. Caracterizar los catalizadores con las técnicas BET, PSD, XRD, TPR, TPD, AA, SEM, TEM y FTIR.
3. Determinar los perfiles de presión dentro del reactor y de la caja de vacío para estudiar el comportamiento de la presión durante la gasificación.
4. Efectuar experimentos térmicos y catalíticos en el reactor CREC – Riser Simulator, a temperatura de 550, 600 y 650 °C con una relación vapor/glucosa de 1 y argón como atmósfera inerte.

5. Efectuar experimentos catalíticos con diferentes tiempos de reacción usando Argón como agente gasificante en el reactor CREC-Riser Simulator, para obtener gas de síntesis y otros compuestos.
6. Proponer un modelo cinético para la gasificación de la glucosa en el reactor de lecho fluidizado basado en la reacción de reformado de metano con vapor, proponiendo un mecanismo con tres pasos: adsorción de reactivos, reacción superficial y desorción de productos.
7. Simular el comportamiento del sistema reaccionante, usando la plataforma de colorado State University, para obtener las composiciones en el equilibrio químico termodinámico en base seca a las condiciones de operación.

6. METODOLOGÍA

En esta sección se reportan los procedimientos que se llevaron a cabo en el laboratorio para sintetizar y caracterizar los catalizadores, además la forma en que se analizaron en el GC los gases obtenidos y como operar el reactor CREC- Riser-Simulator.

6.1 Síntesis de catalizadores

En este apartado se describe la síntesis de catalizadores de γ -alúmina impregnado con Níquel, Óxido de Cerio u Óxido de Lantano u Óxido de Magnesio, usando el método de co-impregnación de humedad incipiente.

6.1.1 Catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃

Se prepararon catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃ por el método de impregnación de humedad incipiente[49], a partir de un soporte de gamma alúmina fluidizable (Catalox SSCA 5/200 Sasol), que se calcina antes de impregnarle el metal.

Se hizo una solución con nitrato de níquel Hexa-hidratado, se debe saber el agua necesaria, por lo que se toma en cuenta el volumen de poro del soporte, el cual esta reportado como 0.35 cm³/g [50] y se utilizó la siguiente ecuación : $m_{H_2O\ total} = m_{soporte} \times V_{poro} \times \rho_{H_2O}$

Ecuación 13

Cantidad de agua con la que contribuye la sal hexa-hidratada ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

$$m_{H_2O \text{ sal}} = m_{sal} \left(\frac{6 \times pm_{H_2O}}{pm_{sal}} \right) \quad \text{Ecuación 14}$$

Se necesita eliminar el exceso de agua del polvo de alúmina por lo que se llevó a secado por 6 horas a una temperatura de 240°C, para después cargar el níquel en la gamma alúmina de la siguiente manera.

- Se colocó la gamma alúmina fluidizable en un matraz de cuarzo y se le agregó un agitador magnético en el matraz para después sellarlo con un tapón de goma.
- El sistema estuvo a vacío con una presión de 250 mm Hg.
- Se preparó una solución de nitrato de níquel con la que se impregnó la gama alúmina y se ajustó a pH=1 con HCl.

La solución de nitrato de níquel Hexa-hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), se preparó con la relación de 0.5 ml de agua por cada gramo de soporte de alúmina.

La cantidad de polvo de níquel Hexa-hidratado deseado se disuelve en agua y se calcula mediante la fórmula:

Cantidad de niquel

$$= \frac{\text{Porcentaje del metal en el catalizador (\%)} * \text{Peso del Alumina (g)}}{\text{Porcentaje del alumina en el catalizador (\%)}}$$

Cantidad de Ni ($(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

$$= \frac{\text{Peso molecular del la sal de nitrato} * \text{Cantidad de niquel}}{\text{Peso atomico de Niquel}}$$

$$\text{Factor} = \frac{\text{Volumen de poro del soporte}}{\text{Peso de la alumina}}$$

*Cantidad de H_2O en la solucion = Peso de la alumina * Factor*

H_2O presente en Ni ($(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

$$= \frac{\text{Cantidad de Ni } (NO_3)_2 \cdot 6H_2O * \text{Cantidad de } H_2O \text{ en la sal}}{\text{Peso molecular de Ni } (NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

H_2O requerida

$$= \text{Cantidad de } H_2O \text{ en la solucion} - H_2O \text{ presente en Ni } (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Peso del catalizador = Cantidad de niquel + Cantidad de alumina

$$m_{Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} = \frac{x_{Ni} MW_{Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} m_{Al_2O_3}}{MW_{Ni} x_{purity}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $m_{(Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}$ representa la masa de nitrato de níquel-hexahidratado añadido, X_{Ni} , denota el porcentaje de carga del metal, $MW_{Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$ es el peso molecular de nitrato de níquel-hexa-hidrato, $m_{Al_2O_3}$ significa la masa del soporte de alúmina, MW_{Ni} representa el peso atómico de níquel, y x_{purity} es el porcentaje de pureza de níquel-nitrato de Hexa-hidrato.

La solución precursora de níquel se introdujo en el matraz usando una jeringa con la técnica de gota a gota, el agitador magnético se utilizó para mezclar la gamma-alúmina impregnada, hasta que la mezcla sea homogénea (color uniforme pasta verde-esmeralda).

Una vez impregnado el soporte se secó a 110 °C por 12 horas y se colocó en el reactor de lecho fijo por donde circuló un gas de hidrógeno de alta pureza (nivel industrial) a una velocidad de 160 cm³/min para realizar la reducción directa del nitrato de níquel, a través de una rampa, la cual consta de varias etapas:

1. Calentamiento desde temperatura ambiente a 265° C a una velocidad de 5° C/min y manteniéndola así por una hora.
2. Luego, calentar a 480° C con una rampa de 5° C/min, manteniendo así por 6 h.
3. Finalmente, enfriamiento libre (sin calentamiento) hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de hidrógeno.

6.1.2 Catalizador de Ni-Ce/ γ -Al₂O₃

Además de preparar catalizadores con Ni se va a combinar con Ce, esto será por co-impregnación, en donde se preparó una solución que contenga los dos precursores[51], la sal de donde se toma el Cerio es Ce(NO₃)₃·6H₂O.

El procedimiento es el mismo que el catalizador con puro níquel, así que ya depositado en el catalizador se lleva al reactor en donde se hizo pasar hidrógeno industrial, manteniendo el sistema 6 horas a 480°C.

El nitrato de níquel se descompone primero en óxido de níquel, que luego se reduce en un segundo paso. Estos catalizadores de níquel tendrán una gran área superficial específica estabilizada por la gama alúmina.

6.1.3 Catalizador de Ni-La/ γ -Al₂O₃

Para este catalizador también se usó γ - Al₂O₃ (Catalox SSCa 5/200 Sasol). La sal utilizada fue nitrato de lantano hexa-hidratado (La(NO₃)₃ · 6H₂O) además de nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₃ · 6H₂O) y ambos se disuelven en agua. Con el mismo procedimiento que se prepararon los otros catalizadores se obtiene la gamma- alúmina impregnada con 5%Ni-2%La.

Esta solución precursora de níquel y lantano se introdujo en un matraz usando una jeringa, se colocó la gamma alúmina en un matraz a vacío (250mmHg) durante media hora y un agitador magnético es utilizado para mezclar. Se añadió la solución gota a gota, hasta obtener una mezcla homogénea en color (polvo color verde esmeralda) y por último también se redujo el catalizador.

6.1.4 Catalizador de Ni-Mg/ γ -Al₂O₃

Lo único que se varió con respecto de los otros catalizadores fue la sal utilizada, nitrato de magnesio hexa-hidratado (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) además de nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₃ · 6H₂O) y ambos se disuelven en agua. Con el mismo procedimiento que se prepararon los otros catalizadores se obtiene la gamma- alúmina impregnada con 5%Ni-2%Mg.

6.2 Caracterización del catalizador

En esta sección se describe el desarrollo de cada técnica para poder determinar algunas propiedades del catalizador, como el área superficial, el tamaño de partícula, la distribución de la fase activa sobre el soporte, la determinación de sitios ácidos, el metal reducido en el soporte, las fases presentes en el material del soporte catalítico.

Los materiales sintetizados se caracterizaron con las siguientes técnicas:

6.2.1 BET



Figura 3. ChemiSorb 2720 Micrometrics.

Para poder determinar el área superficial de los catalizadores, se hizo mediante la desorción de nitrógeno con una mezcla de 30% nitrógeno y 70 % helio en el equipo ChemiSorb 2720 Micrometrics (Figura 3).

El proceso consiste en la adsorción de Nitrógeno en la superficie del catalizador mediante el enfriamiento del catalizador pretratado con nitrógeno líquido y su posterior calentamiento hasta temperatura ambiente para la desorción. El gas que circula por la muestra pasa después a un detector TCD, con el cual se determina la cantidad de nitrógeno y luego el área superficial de la

muestra ajustando la isoterma de BET a los datos experimentales.

El procedimiento por seguir se comenta a continuación:

- a) Se pesan 40 mg de la muestra que se va a analizar y se colocan en una celda especial.
- b) La celda se coloca en el puerto de preparación, que se calienta con una mantilla eléctrica a 280 °C y se hace fluir una mezcla de 10% de Nitrógeno y 90% de Helio durante 30 min.
- c) Se pasa la celda del puerto de preparación al de muestreo y se calibra, inyectando 1 mL de Nitrógeno al equipo (a 1 mL de N₂ corresponde cierta cantidad de área superficial, dependiendo de la temperatura y presión) y ajustando la línea base del área superficial.
- d) Una vez calibrado el equipo, se analiza la muestra. Se coloca un recipiente Dewar con N₂ líquido bajo la celda y se registra la señal del TCD de la adsorción. Seguido de esto, se cambia rápidamente el Dewar por un Vaso de precipitados que contiene agua a temperatura ambiente y se obtiene la señal del TCD correspondiente a la desorción. A partir del área del pico de la señal, se obtiene la cantidad de nitrógeno que se adsorbió en la muestra y a su vez, el área superficial de ésta.
- e) Se pesa nuevamente la muestra al final de la determinación con la celda tapada, por medio de diferencia de masas con la celda vacía, se obtiene el peso verdadero del material, libre de compuestos adsorbidos.

La cantidad de nitrógeno adsorbido sobre la superficie del catalizador y la presión de adsorción en el equilibrio se utilizarán para calcular el volumen de una monocapa de nitrógeno usando la expresión de BET:

$$\frac{P_A}{V_{ads}(P_0 - P_A)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P_A}{V_m C P_0} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde: V_{ads} representa la cantidad de gas adsorbido a la presión P_A , P_0 la presión de saturación en el gas, V_m representa la cantidad de gas adsorbido y C es una constante.

El área superficial se calcula con:

$$S = \frac{V_m A_p N_A}{MV} \quad \text{Ecuación 17}$$

Siendo S el área superficial, A_p el área de la superficie ocupada por una sola molécula de gas adsorbente, N_A es el número de Avogadro y MV el volumen molecular a temperatura y presión estándar.

6.2.2 PSD



La distribución del tamaño de partícula del catalizador en polvo se analizó mediante difracción láser (LS 13 320 Beckman Coulter) (Figura 4). Para poder hacer este análisis no fue necesario un tamizado de los catalizadores.

Figura 4. LS 13 320 Beckman Coulte.

6.2.3 XRD

Los catalizadores reducidos se analizaron por difracción de rayos X, en un difractómetro D8 ADVANCE de la compañía Bruker (Figura 5), que utiliza una fuente de radiación estándar de $\text{Cu K}\alpha$, filtrada por Ni en una señal monocromática, a una velocidad de corrida de 6.87s. El rango de barrido corresponde de 5 a 70 ° en 2θ . El tubo posee un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA.

El principio esencial de esta técnica es enviar una onda que interfiera con los átomos de la materia y es posible que ocurran varios fenómenos como: la fluorescencia y la difracción, además de la dispersión, la absorción, la refracción y la reflexión.

Los pasos que se siguieron para el análisis fueron:

1. Tener la muestra preparada.
2. Limpiar bien la celda con acetona o alcohol para evitar contaminantes.
3. Colocar la muestra en el portaobjeto del equipo y alinear el haz.
4. Correr el programa con el barrido correspondiente.
5. Al final limpiar todo y guardar el archivo en el formato que más convenga.



Figura 5. Equipo de análisis XRD, D8 ADVANCE.

6.2.4 TPR

A lo largo de la experimentación el sistema de metal/ óxido metálico presenta diferentes fases dependiendo de las propiedades del metal y el material de soporte, las técnicas de preparación y la temperatura.

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó con el fin de caracterizar (Figura 6).

El procedimiento seguido fue el siguiente:

1. Pesar 0.0030 gramos del soporte y 100mg de fibra de vidrio, para colocarlos en el reactor de cuarzo y poder checar fugas.
2. Colocar el silica en la trampa y poner el termopar.
3. Abrir el programa ICID-SR-C2 en la computadora para poder mandar flujo de N_2 .
4. Si no hay fugas, encender el TCD y elevar la temperatura a $100^\circ C$, esperar una hora y dejar que la señal se estabilice en la pantalla de la computadora.
5. Cambia el gas de N_2 por $10\% H_2-90\% Ar$. Siempre hay que checar que exista flujo de gases.
6. Subir el puente y la polaridad del TCD y dejar estabilizar la señal para comenzar el experimento.
7. Al finalizar la rampa programada, ahora se baja la corriente y luego el puente del TCD, además que la temperatura se regresa a $20^\circ C$.
8. Hasta que bajo el puente y la temperatura del TCD a $20^\circ C$ se puede cambiar al tanque de N_2 para no gastar H_2 y revisar que este bien el flujo.
9. Correr otra vez el programa.
10. Quitar el flujo de nitrógeno del TCD y apagar el equipo.



Figura 6. Reactor de reacción para TPR y TPD acoplado con un TCD.

En la reducción a temperatura programada (TPR) la composición del gas reductor fue 10% de H₂ en balance de Ar. El flujo de gas utilizado en todas las pruebas fue 50 cm³/min. La velocidad de calentamiento fue 10 °C/min. Se determinó la reducción por medio de un detector de conductividad térmica (TCD) integrado al equipo ISM RIG-100.

6.2.5 TPD

Esta determinación se realizó con 20 mg de muestra de catalizador reducido, utilizando una mezcla con 5% de NH₃ en He, balance molar, con una rampa de 10 °C / min hasta alcanzar 500 °C, con el mismo equipo que se hizo TPR mostrado en la figura 6.

6.2.6 AA

Se utilizó la espectrometría de absorción atómica (AA) con Varian SpectrAA 220Fs (Figura 7) y un estándar de níquel para determinar la carga del metal. Para realizar el análisis, se realizó una metodología llamada digestión, colocando 0.05 g de cada catalizador en recipientes de plástico de 60 ml. Se agregaron 30 ml de HCl y 20 ml de ácido nítrico (Aqua Regia) a cada recipiente. Cada muestra se dejó en reposo durante 48 horas para después tomar 10 ml que se aforaron a 100 ml con agua desionizada. Para poder determinar la cantidad de níquel, se empleó la lámpara específica para medir Ni a la longitud de onda requerida. Además, que para poder realizar la curva de calibración de prepararon soluciones de 5, 10 y 25 ppm.



Figura 7. Varian Spectra 220Fs.

6.2.7 SEM

La microestructura de las superficies de los catalizadores se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM, LYRA3 XMU, TESCAN) (Figura 8).



Figura 8. LYRA3 XMU

6.2.8 TEM

La Microscopía electrónica de transmisión (por sus filar en inglés TEM) es una técnica de caracterización que se utiliza para determinar el tamaño y la forma de las partículas soportadas, la cual consiste en que los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones[52].

Para poder determinar el tamaño y ubicación de las partículas de Níquel en el catalizador se utilizó el TEM (Joel, Jem-2100 (Figura 9) utilizando una muestra de catalizador dispersada por ultrasonidos (en etanol) depositada en una rejilla de carbono). Haciendo acercamientos de 500 a 10 nm.

Las condiciones de funcionamiento típicas de un instrumento TEM son 100-200 keV electrones, vacío de 10^{-6} mbar, resolución de 0.5 nm.[52].

Se siguió la siguiente metodología:

1. Se prepararon las muestras diluidas en Etanol (1 ml) para poder colocar en las rejillas de cobre, cubiertas con una película de carbón.
2. Se ponen a sonificar 15 min para tener una disolución homogénea.
3. Se coloca una gota a la rejilla y se coloca en los porta muestras



Figura 9. Joel-Jem-2100 para tomar micrografías por TEM.

4. Se pone en un desecador.
5. Se lleva al equipo para hacer el barrido y poder obtener las imágenes de la superficie.

6.2.9 FTIR

Los espectrómetros FTIR son los de infrarrojo y tienen varias ventajas importantes: (1) La relación señal / ruido del espectro es significativamente alta. (2) La precisión del número de onda es alta. El error está dentro del rango de $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. (3) El tiempo de exploración de todas las frecuencias es corto (aproximadamente 1 s). (4) La resolución es extremadamente alta ($0.1 \sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$). (5) El rango de escaneo es amplio ($1000 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$). (6) Se reduce la interferencia de la luz parásita. Debido a estas ventajas, los espectrómetros FTIR han reemplazado los espectrómetros de infrarrojos dispersivos.



Figura 10. Espectrómetro Bruker Vector 22 FTIR.

El FTIR con piridina se realizó utilizando un espectrómetro Bruker Vector 22 FTIR (Figura 10). Los blancos se hicieron con una celda de KBr, el software del equipo es el OPUS, con un flujo de N_2 de 100 ml/ min con 200 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} , la técnica se hizo con una celda ambiental con inyección de piridina a 100°C .

Para el FTIR con CO_2 se siguió el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones a excepción que en lugar de inyectar piridina, se inyectaba CO_2 por 1 hora.

Antes de la adsorción de piridina, las muestras se trataron térmicamente a 500°C bajo flujo de N_2 durante 2 h y luego se enfriaron a 100°C . El procedimiento fue el siguiente:

1. Se tiene que calibrar el equipo
2. Revisar la Silica. Nota. Debe estar verde de lo contrario será necesario ponerla a secar.

3. Purgar el equipo por 1 hora con N_2 .
4. Encender el Equipo Infrarrojo. Verificar que el foco del lado izquierdo este amarillo y la del lado derecho verde.
5. Encender la computadora y al abrir el programa OPUS, verificar el Optic diagnostic.
6. Calibrar los espejos para tener una buena posición y amplitud.
7. Crear Carpeta con nombre de la muestra o fecha del análisis
8. Cargar Background de KBr
9. Instalar la celda ambiental
10. Colocar la muestra y el domo.
11. Después se tiene que conectar las mangueras del sistema de refrigeración en la celda y tener conectado el termopar al controlador de temperatura, además de conectar la salida de los gases para empezar el análisis de la muestra.
12. Tener cuidado que el termopar marque bien la rampa de temperatura durante el experimento y que la celda donde está colocada la muestra no se caliente.
13. Por último, al finalizar el experimento guardar todo y lavar los accesorios utilizados con acetona para evitar tener residuos.

6.3 Experimentación y operación del reactor CREC Riser Simulator

Se realizaron experimentos térmicos y catalíticos con glucosa (Figura 11). Estructura de la glucosa).

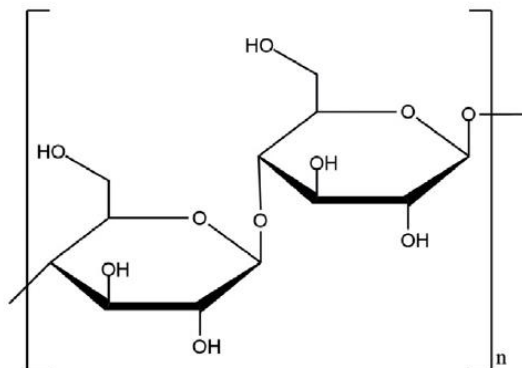


Figura 11. Estructura de la Glucosa.

De acuerdo con el siguiente plan experimental modificando la temperatura y los tiempos de reacción. Los casilleros indican repeticiones.

Tabla 6. Planificación de experimentos: Tipo, condiciones y número de experimentos a realizar.

	500 °C con Ar	550 °C con Ar	600 °C con Ar	
Experimentos térmicos con glucosa	2	2	2	
	2	2	2	
Experimentos catalíticos	2	2	2	5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃ pH4
	2	2	2	5%Ni-2%La/ γ -Al ₂ O ₃ pH1
	2	2	2	5%Ni-2%Ce/ γ -Al ₂ O ₃ pH4
	2	2	2	5%Ni-2%Mg/ γ -Al ₂ O ₃ pH4

Como indica la Tabla 6 se hicieron 2 repeticiones de cada experimento (3 en total), en los cuales se estudiaron diferentes variables como: tiempo de reacción (5, 10, 20, 30, 40 segundos) y la temperatura (550, 600 y 650 °C). La cantidad de catalizador siempre fue 50 mg.

Con los experimentos anteriores se pretende obtener información para construir un modelo cinético que permita obtener parámetros cinéticos tales como energías de activación, factores pre-exponenciales y velocidades de reacción y luego validar el modelo para comprobar que describe el sistema reaccionante.

Los experimentos de gasificación se llevaron a cabo en el reactor CREC Riser Simulator, fabricado por Recat Technologies Inc. bajo licencia exclusiva con la Universidad de Western Ontario. Es un reactor de lecho fluidizado a escala, discontinuo con reciclaje interno con una capacidad de 53 cm³ que permite la carga de 1 g de catalizador. Está diseñado especialmente para evaluación de catalizadores y estudios cinéticos bajo condiciones de lecho fluidizado. La Figura 12 presenta una fotografía del reactor.



Figura 12. Fotografía del reactor: a) vista frontal del reactor CREC Riser Simulator (b) vista interior del reactor.

La Figura 13 presenta un esquema general del reactor y sus equipos auxiliares.

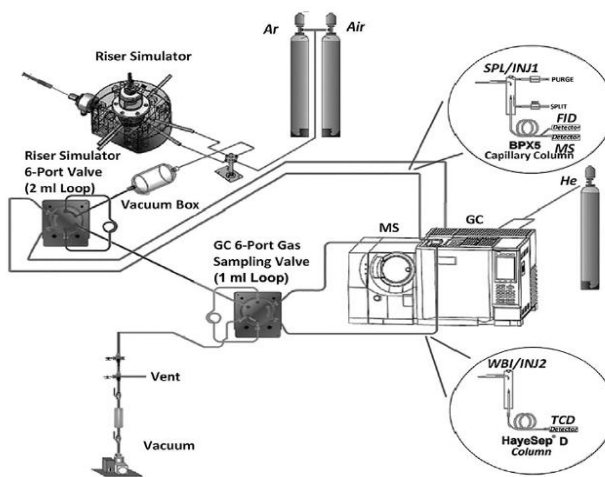


Figura 13. Esquema general del sistema del reactor sus equipos auxiliares

La Figura 14 presenta a el reactor y su patrón de flujo

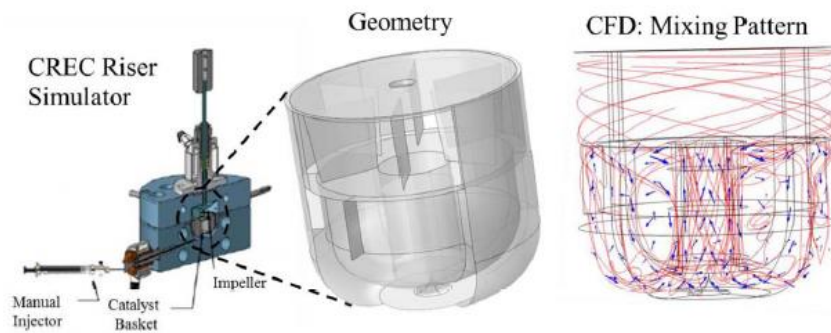


Figura 14. El reactor con su patrón de flujo.

Las figuras anteriores dan un amplio conocimiento del funcionamiento del reactor y el saber cómo están conectados.

El reactor cuenta con un espacio anular creado por la parte baja de la canastilla y la parte interna de la coraza inferior. Un rotor se encuentra en la parte superior, cuyo eje está rodeado por una cámara refrigerante y un empaque. Cuando se enciende, un gas inerte es forzado hacia las paredes, ocasionando una diferencia de presión en la región central del rotor, induciendo un flujo de gas hacia arriba, desde el fondo de la zona anular, a través de la canasta que contiene el catalizador. Esto crea una fluidización del catalizador y un intenso mezclado de los gases dentro del reactor. (15). Se muestra en la Figura 14 el patrón de mezclado reportado para este reactor (34).

El equipo cuenta con conexiones que permiten el flujo de varios tipos de gases hacia el reactor por medio de válvulas, por lo que se pueden utilizar para regenerar el catalizador y a su vez permite el aislamiento del reactor.

El panel permite controlar la temperatura y el tiempo de reacción, el cual una vez transcurrido, los gases son enviados a una cámara de vacío, que consiste en un compartimento cerrado, cuya presión se reduce por medio de una bomba de vacío.

Las condiciones de operación se seleccionaron en base al análisis de resultados previos del grupo de trabajo.

Algunas funciones del reactor son:

- a) La evaluación del desempeño del catalizador fluidizable en condiciones de gasificación controladas.

b) El desarrollo de modelos cinéticos para la gasificación de biomasa se basa en los parámetros cinéticos (energías de activación, calor de adsorción, constantes de adsorción) con los indicadores estadísticos adecuados (coeficientes de correlación bajos y reduce los intervalos de confianza del 95%).

6.3.1 Manejo del reactor

1. Para poder realizar los experimentos en el reactor, se cargó el catalizador y se verificó que no tuviera fugas.
2. Se subió la temperatura de la cámara de vacío y el reactor, tomando en cuenta que se tiene que hacer pasar refrigerante.
3. Se puso a circular el gas inerte en el reactor y en la cámara de vacío.
4. Cuando se consiguió alcanzar las condiciones de trabajo se realizó lo siguiente:
 - a. Se aumentó la presión a 24 psi haciendo pasar Argón.
 - b. Se mantuvo el venteo cerrado.
 - c. Se Cerró el paso de argón que va al reactor.
 - d. Se registró la presión y temperatura.
5. Capturar los datos en el formato de Excel en condiciones iniciales
6. Disminuir la presión del reactor a 14.7 psi, abriendo la válvula del reactor y el venteo, al tener esa presión cerrar los dos.
7. Abrir la válvula de la cámara de vacío hasta que alcance 3psi
 - a. Abrir la válvula de la cámara de vacío
 - b. Encender la bomba de vacío y abrir las llaves.
 - c. Una vez conseguida la presión deseada, cerrar llaves y apagar bomba, además de cerrar la válvula de cámara de vacío.
8. Iniciar el impeler
9. Iniciar pruebas de presiones
10. Revisar la presión del reactor antes del tiempo de reacción para tomar dato en la hoja de Excel.
11. Cuando el impeler alcance los 4500rpm, inyectar la muestra con su respectiva relación vapor/biomasa (S/B) y con esto se inicia el tiempo de reacción.

12. Al término de la reacción, la válvula del reactor se abre automáticamente, y se evacuan los gases para después igualarse las presiones del reactor y de la cámara de vacío. Registrarlas en la hoja de Excel.
13. Cerrar la válvula del reactor
14. Parar el impeler y parar las pruebas de presiones
15. Tomar muestra con la jeringa para analizarlo en el GC.
16. Y por último depurar el sistema, haciendo pasar argón.

6.4 Funcionamiento del cromatógrafo de gases

Se analizaron los productos gaseosos en un cromatógrafo de gases Agilent 7820 (Figura 15) con dos columnas, CP-Molsieve 5Å para varios gases permanentes (H_2 , CO, CO_2 , CH_4), y Porabond para hidrocarburos de hasta C_6 , el gas acarreador para las columnas será nitrógeno (N_2) además el equipo cuenta con dos detectores conectado en paralelo, el Detector de Conductividad Térmica (Termal Conductivity Detector, TCD) y el Detector de ionización de flama (Flame Ionization Detector, FID).



Figura 15. Vista frontal del Cromatógrafo de gases.

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Se requieren tres pasos principales en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante un GC. Ellos son:

1. **Inyectar** una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
2. **Separar** la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
3. **Detectar** qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).

Se realizó la inyección de la muestra manualmente. La mayoría de los sistemas de GC funcionan de la siguiente manera:

- Un gas portador inerte, tal como nitrógeno, se suministra de los tanques del gas al GC donde la presión se regula mediante controles de presión manuales o electrónicos.
- El gas portador se suministra a la entrada y fluye a través de la columna y dentro del detector.
- La muestra se inyecta en el orificio de inyección (usualmente) calentado, donde se volatiliza y se lleva a la columna por el gas portador.
- La muestra será separada dentro de la columna, con base de sílice con pequeño diámetro interno, por partición diferencial de los analitos entre las fases móvil y estacionaria, en base a la presión de vapor relativa y la solubilidad en la fase estacionaria líquida inmovilizada.
- Tras la elución del gas portador, los analitos pasan a un detector que responde a alguna propiedad fisicoquímica del analito y genera una señal electrónica que mide la cantidad de analito presente.
- El sistema de datos produce entonces un cromatograma.

La respuesta se amplifica y se representa en función del tiempo, dando lugar a un cromatograma.

Los componentes (tales como el disolvente de inyección) que no se mantienen dentro de la columna se eluyen a tiempo de retención. Existen varias formas de medir este parámetro usando compuestos no retenidos tales como metano o hexano.

Aquellos compuestos (analitos y componentes de la muestra) que se mantienen, se eluyen y son representados como picos de forma aproximadamente gaussiana más tarde en el cromatograma. Los tiempos de retención proporcionan el aspecto cualitativo del cromatograma y el tiempo de retención de un compuesto será siempre el mismo en condiciones cromatográficas idénticas. La altura del pico cromatográfico o el área del pico está relacionada con la cantidad de analito. Para la determinación de la cantidad real del compuesto, se compara el área o la altura con estándares de concentración conocida.

6.4.1 Operación del cromatógrafo de gases (GC)

1. Antes de iniciar con la experimentación y de encender el equipo, se abrió la válvula de los tanques de gases que abastecerán al GC.
2. Encender la computadora para operar el GC, a través del software del equipo.
3. Encender manualmente el equipo y después cargar el método de encendido en el software.
4. Esperar a que se estabilice las líneas de base de los detectores en el GC.
5. Cuando se estabilice el equipo a las operaciones de trabajo deseadas, se comienza a trabajar.
6. Se cargó el método a utilizar en la corrida del análisis de la muestra.
7. Se seleccionó el nombre del archivo para que se guarde la corrida a realizar para poder guardar el cromatógrafo.
8. Se cargó el método para apagar el equipo, y al correrlo se puede observar como la temperatura en las columnas va descendiendo en los dos detectores.
9. Revisar que las temperaturas hayan disminuido lo suficiente para poder apagar el equipo.
10. Por último, se apaga el equipo, la computadora y se cierran las válvulas de los tanques de gases.

6.4.2 Cuantificación de los productos analizados

La cuantificación de los gases se hizo en el cromatógrafo Agilent 7820A conectado a un TCD y una columna de relleno Agilent HayeSep D 100/12, con un diámetro interior de 2 mm y un espesor nominal de película de 2 μm con un flujo de 25 ml/min.

Esto permitió la separación de las diversas especies químicas en las muestras. La columna empacada se conectó a la parte posterior del GC con un divisor acoplado al TCD, permitiendo la identificación de las especies químicas.

La cuantificación de gases permanentes e hidrocarburos ligeros se realizó usando curvas de calibración que correlacionaron áreas calculadas con concentraciones en mezclas de hidrocarburos conocidas.

El método utilizado en el GC funciona con una rampa térmica de la siguiente manera:

- a) Se fija inicialmente 35°C durante 3 minutos.

- b) Después se incrementa 25°C / min a 250°C durante 8.40 min.
- c) Por último, al alcanzar la temperatura de 250°C ahí se mantiene por 9 minutos.

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos. Se presentan los resultados de las caracterizaciones para los catalizadores.

Se reportan gráficas para los distintos catalizadores y se presentan los resultados de cada experimento a través de los análisis de las muestras realizadas en el cromatógrafo de gases. Se realizaron experimentos en el Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas de la UAZ.

7.1 Caracterización de catalizadores

Para buscar una explicación a los procesos de gasificaciones en el reactor CREC Riser Simulator fue necesario analizar los catalizadores para ver el comportamiento catalítico y las características fisicoquímicas de los materiales preparados.

7.1.1 Estudio de Área superficial

La isoterma de BET ayudó a determinar el área superficial de los cuatro catalizadores soportados sobre γ -alúmina usando adsorción y desorción de N_2 (Tabla 7). Se observa que los materiales con níquel y promotor tienen una disminución del área superficial con respecto a la gama alúmina sin metal, posiblemente a que los promotores bloquean algunos poros del soporte.

Tabla 7. Áreas superficiales

Catalizador	Área (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	197
5% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ pH 4	126
5% Ni 2 % Ce/ γ -Al ₂ O ₃ pH 4	130
5% Ni 2 % La/ γ -Al ₂ O ₃ pH 1	114
5% Ni 2 % Mg/ γ -Al ₂ O ₃ pH 4	118

Se nota que el cerio, lantano y níquel tienen algún efecto en la reducción del área superficial. El cerio reporta una menor reducción del área con respecto al soporte alúmina indicando la

formación de partículas de níquel más pequeñas que obstruyen menos las entradas de los poros mientras que el lantano permite tamaños mayores del níquel los cuales obstruye más las entradas de los poros.

7.1.2 Distribución de tamaño de partícula

La técnica de PSD fue necesaria para poder conocer el tamaño de partícula promedio obtenido de los diferentes catalizadores (Figura 28), el intervalo principal para estos materiales se encuentra entre 64-82 μm , con un valor promedio de 73 μm . Este tamaño de partícula es adecuado para que se lleve a cabo el proceso de fluidización en el reactor, corresponden al grupo A de la clasificación Geldart y por lo mismo el material posee características de fluidización.

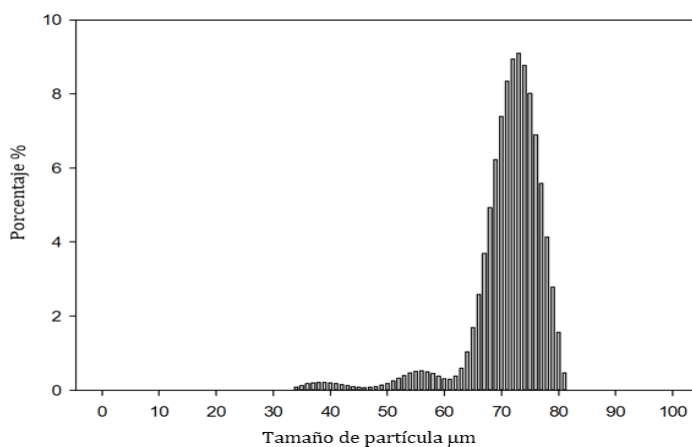


Figura 16. Tamaño de partícula promedio del catalizador soportado

7.1.3 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X muestran que la estructura original de la gamma alúmina no fue modificada al sintetizar diferentes catalizadores, cuando fue usada como soporte.

En la Figura 17 se reportan los difractogramas con las fases detectadas en los cuatro catalizadores, se observan los picos característicos de Ni a $2\Theta=43.9$ y 51.2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $2\Theta=39.8$, 46 y 67 , todo esto comparando con los patrones de difracción para los posibles compuestos que se pudieran observar (2013 International Centre for Diffraction Data).

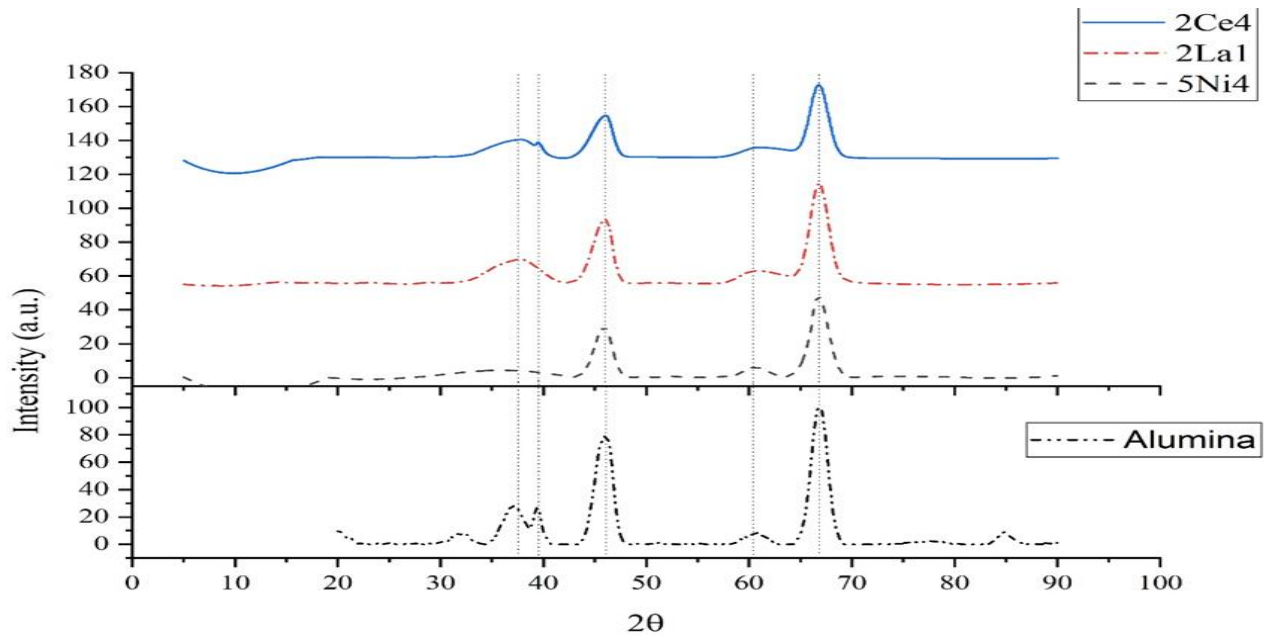


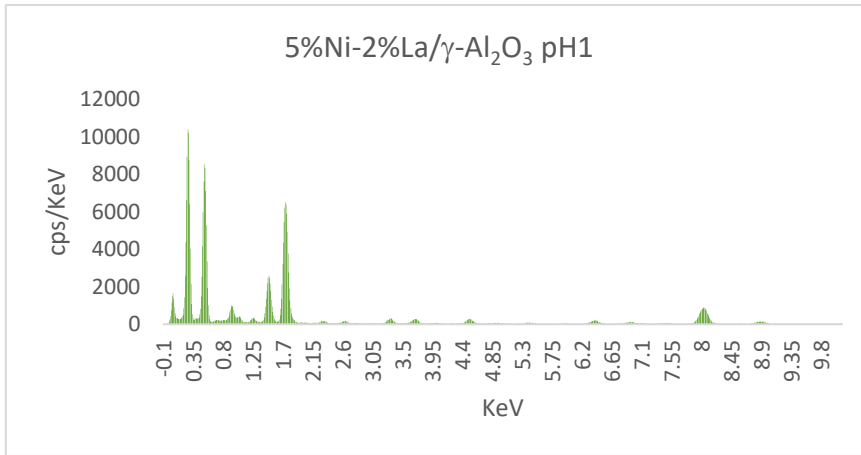
Figura 17. Difractograma de Rayos X

El níquel metálico no se detectó probablemente porque la carga nominal de 5%, no es detectada por el equipo. El lantano y el cerio también tienen poca carga, menos del 2% y tampoco se detectan.

La detección de la alúmina gamma en los catalizadores después de su síntesis indica que el método de preparación no altera la fase gamma, lo que revela una mayor estabilidad en la fase, lo que se ve reforzado por el promotor.[18]

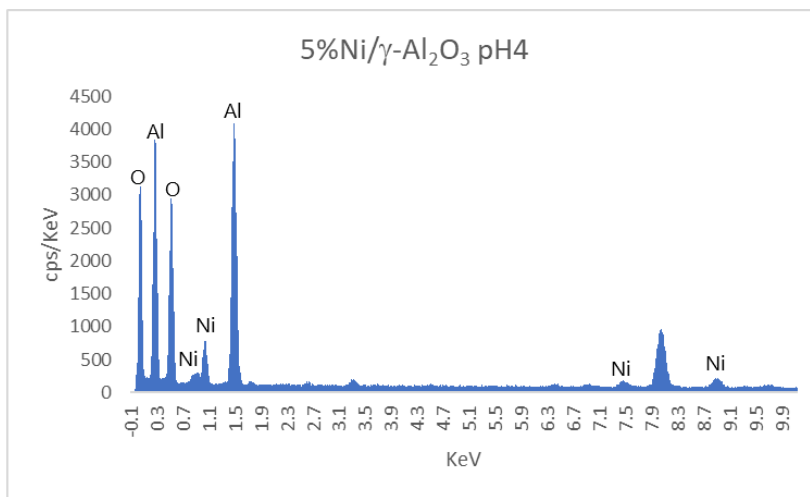
EDX (Dispersión de energía de rayos X)

Las medidas cuantitativas del análisis elemental de la superficie por EDX se reportan de la Figura 18 a la Figura 21. La gamma alúmina es un soporte que tiene una estructura del tipo de espinela con vacancias, lo que genera una posible difusión de las especies soportadas hacia el interior de la red.



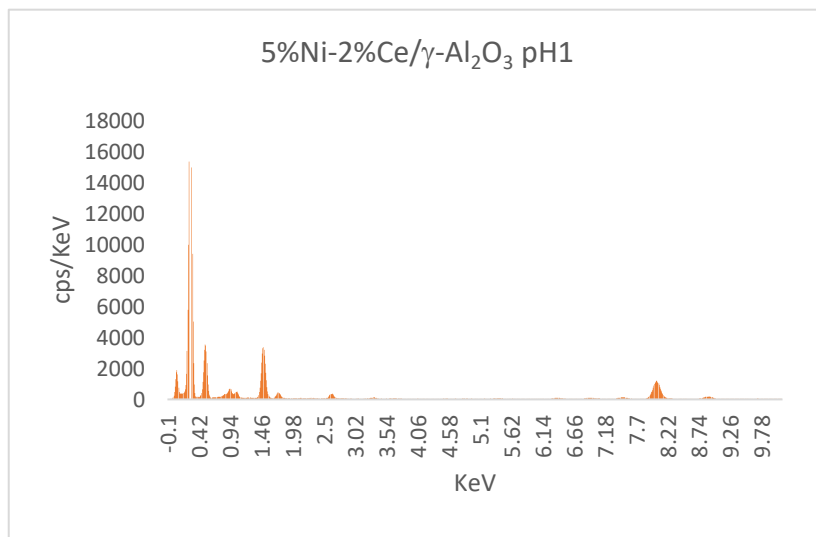
Elemento	Wt%	σ
O	80.1	0.2
Al	17.2	0.2
Ni	2.4	0.1
La	1.3	0.1

Figura 20. EDX para 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1.



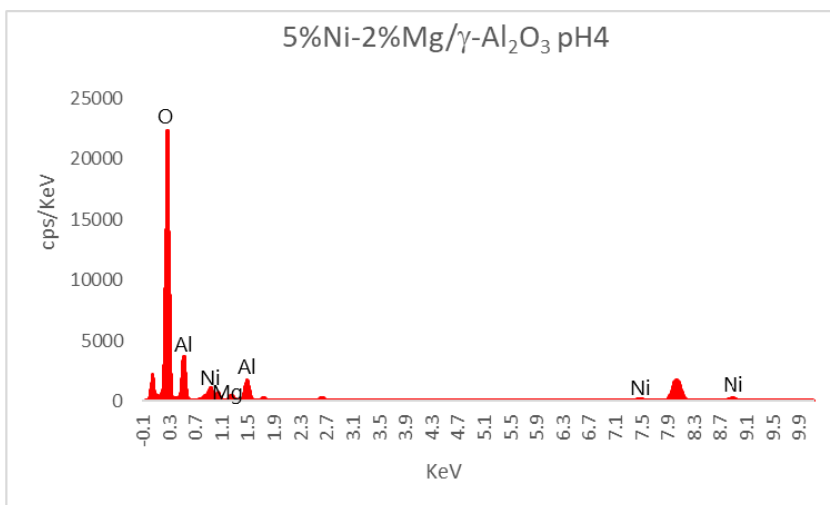
Elemento	Wt%	σ
O	51.9	0.4
Al	46.4	0.4
Ni	1.6	0.2

Figura 18. EDX para 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4.



Elemento	Wt%	σ
O	60	0.4
Al	37.5	0.4
Ni	1.9	0.1
Ce	1.6	0.3

Figura 19. EDX para 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH1.



Elemento	Wt%	σ
O	69.1	0.4
Al	20.9	0.3
Ni	5.5	0.2
Mg	4.5	0.2

Figura 21. EDX para 5%Ni-2%Mg/ γ - Al_2O_3 pH4.

Se observa que el porcentaje en peso de oxígeno sobre la superficie es mayor para el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ - Al_2O_3 . Se reporta algún efecto de los metales promotores en la composición superficial ya que los porcentajes de aluminio son modificados, según se reporta en la siguiente tabla resumen (Tabla 8).

Tabla 8. Resumen de EDX

Catalizador	Oxígeno %wt	Aluminio %wt	Níquel %wt	Promotor %wt
5%Ni- / γ - Al_2O_3	51.9	46.4	1.6	
5%Ni-2%Ce/ γ - Al_2O_3	60	37.5	1.9	1.6
5%Ni-2%La/ γ - Al_2O_3	80.1	17.2	2.4	1.3
5%Ni-2%Mg/ γ - Al_2O_3	69.1	20.9	5.5	4.5

7.1.4 Estudios programados de temperatura

Los perfiles de reducción de TPR de los catalizadores, se obtuvieron utilizando 50 mg de muestra con una rampa calentada entre 25°C y 800°C a una velocidad de 5°C/ min bajo un flujo de 30 ml/min de una mezcla de 5% H_2 /Ar.

El consumo total de H₂ y el porcentaje de área correspondiente a cada pico se muestran en la Tabla 9. Las cantidades son muy similares, pero se sugiere que para poder tener una mejor dispersión de óxidos sobre el soporte utilizar otras temperaturas al momento de las reducciones de los óxidos.

Tabla 9. Consumo de H₂ para los cuatro catalizadores

Catalizador	Área	H₂ consumido (μmol_{H2}/g)
5%Ni-2%Mg/ γ-Al ₂ O ₃	101715	1516.04817
5%Ni/ γ-Al ₂ O ₃	116208	1731.99387
5%Ni-2%Ce/ γ-Al ₂ O ₃	103005	1535.26917
5%Ni-2%La/ γ-Al ₂ O ₃	98498	1468.11487

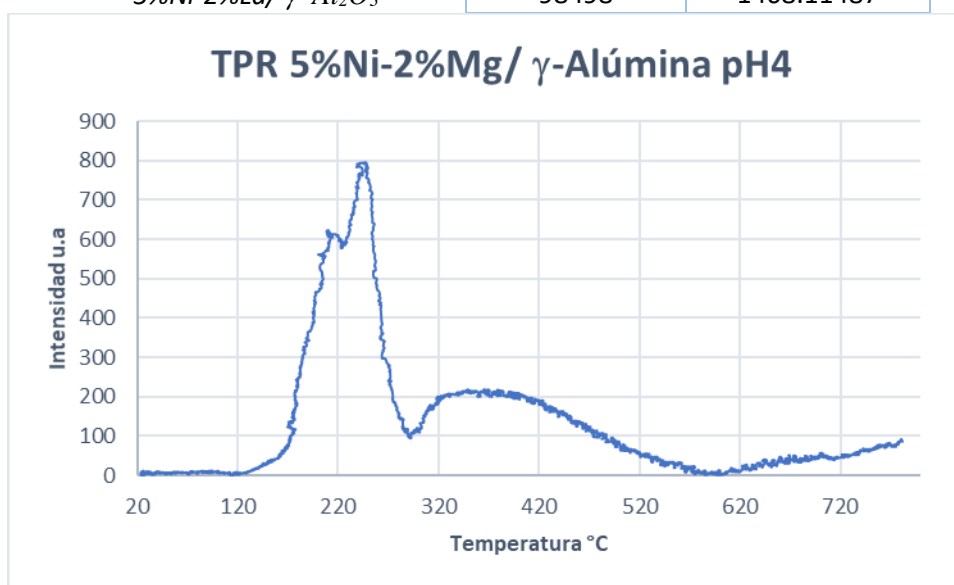


Figura 22. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ pH4

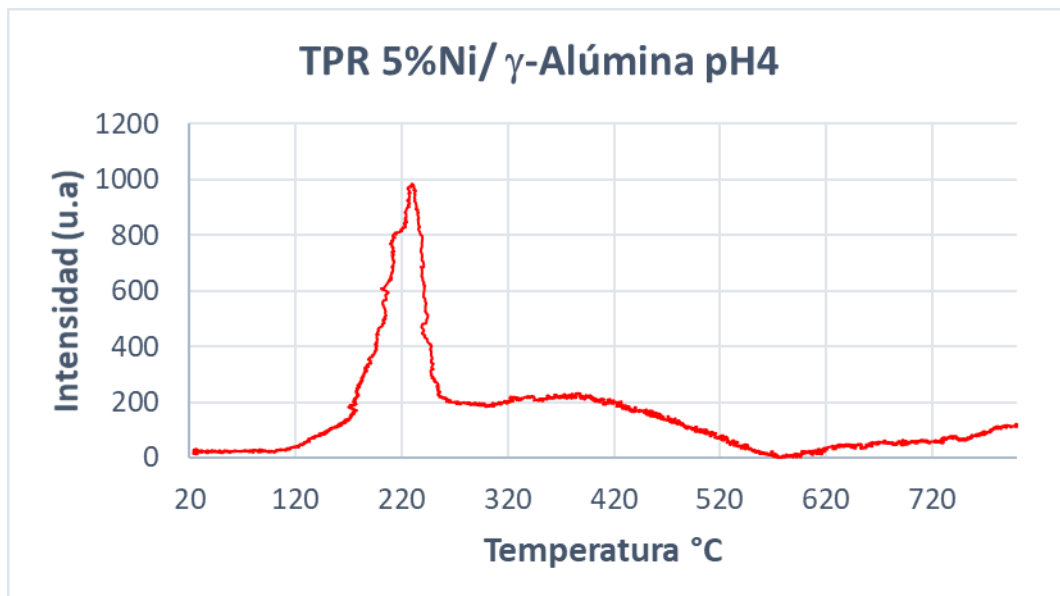


Figura 23. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni / γ -Al₂O₃ pH4

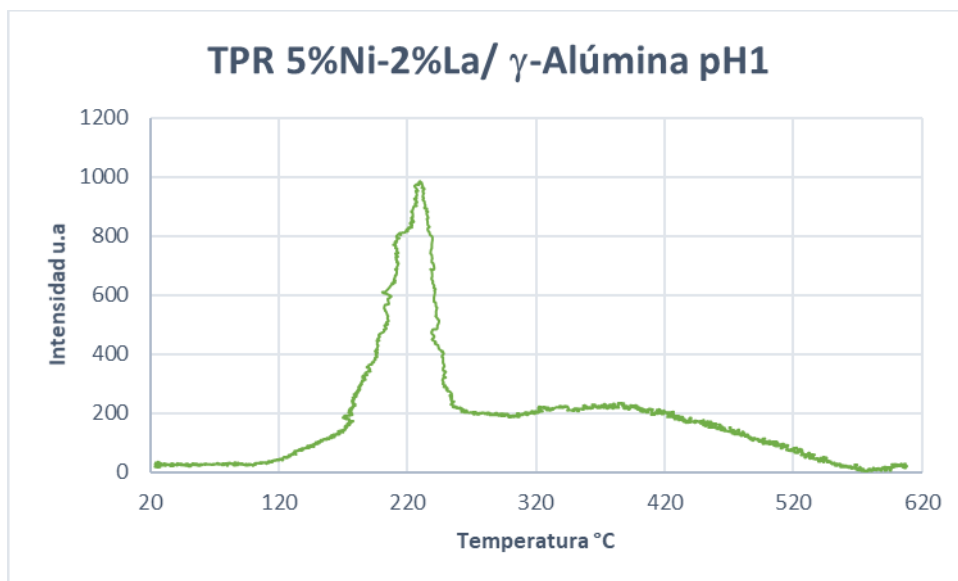


Figura 24. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1

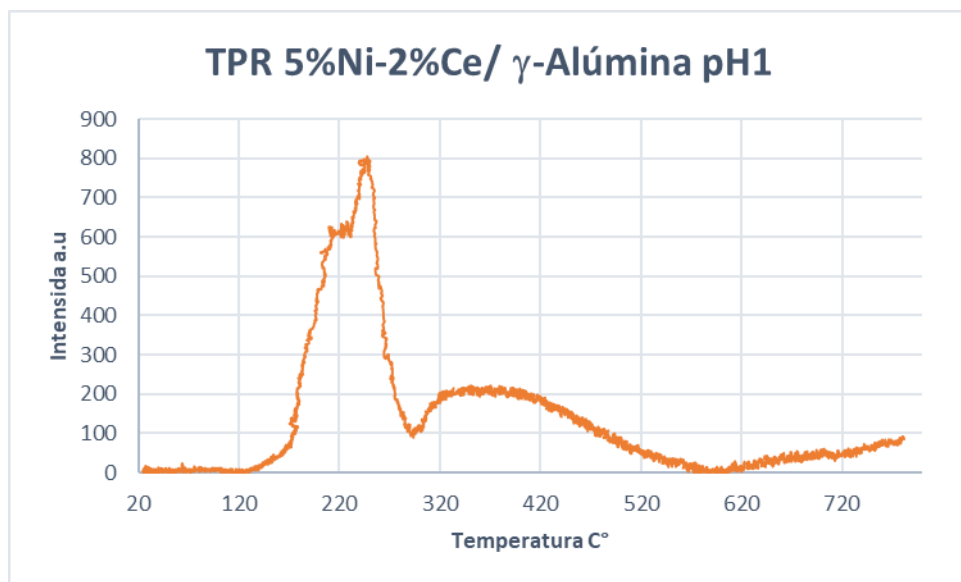
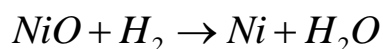


Figura 25. Perfil de TPR para el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH1

Los termogramas de reducción muestran los picos característicos de los componentes en donde se puede ver que todos los TPR muestran un pico agudo a bajas temperaturas y un pico extremadamente ancho a temperaturas más altas, en el intervalo de 200 a 700 ° C.

El primer pico para todos los casos aparece de 240 a 250°C y se presenta un hombro de 340 a 350 °C. Este primer pico se atribuye a la oxidación térmica de la sal del promotor y el segundo pico se atribuye a la reducción de este óxido para obtener níquel metálico, según la reacción[53]:



En términos generales durante todo el proceso, iniciando desde la sal precursora ($Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) hasta que se convierte en NiO y finalmente en níquel metálico (Ni) la serie de reducciones del ion níquel es la siguiente:



TPD

La acidez de los catalizadores fue analizada mediante desorción programada por temperatura (TPD) de NH₃. La Figura 38 reporta los perfiles de desorción para el catalizador con solo níquel y los catalizadores con promotor Ce y La al 2% soportados en γ - Al₂O₃. Las muestras

producen un pico de desorción asimétrica en el intervalo de temperatura de 100 a 500°C con una parte alta ancha. El perfil del catalizador de Ni muestra un pico en 190°C y un pico máximo alrededor de 280 °C. El perfil del catalizador de La presenta también un pico en 190°C, pero un máximo en 250°C y una cola larga más asimétrica que la de Ni. El perfil del catalizador de Ce tiene una forma similar, pero más amplia puesto que el primer pico inicia en 180°C y tiene el pico máximo en 280°C, también muestra asimetría. En las deconvoluciones tienen una composición similar los catalizadores con promotor, diferente a la de solo níquel. La temperatura de desorción media puede asignarse a la presencia de sitios ácidos de Lewis medios.

En las Figuras 26 a 28 se presentan las deconvoluciones de los perfiles de Desorción a Temperatura Programada de NH₃ (TPD de NH₃) de los catalizadores de Ni/Al, Ni-La/Al y Ni-Ce/Al respectivamente. Los picos obtenidos se ajustaron a una función gaussiana y son asociados a las diferentes regiones de fuerza de los sitios ácidos, que de acuerdo a la temperatura de desorción de NH₃ estas pueden clasificarse en tres grupos: débiles (25-200°C), medios (200-400°C) y fuertes (400-600°C). Con base en esto, es posible observar que los sitios ácidos de los tres catalizadores se encuentran en las regiones de fuerza débil y fuerza media, ya que la temperatura del máximo del pico (T_m) de los tres materiales se encuentra por debajo de los 200°C, mientras que los últimos dos picos se encuentran en el intervalo de 200 a 400°C.

La densidad de sitios ácidos ($\mu\text{molNH}_3/\text{g}$) totales y por región, se presenta en la Tabla 10. Se puede observar que la densidad de los sitios ácidos de fuerza débil de los tres catalizadores (Ni/Al, Ni-La/Al y Ni-Ce/Al) son prácticamente iguales, por lo que la adición de La o Ce no influye sobre estos; sin embargo, es notable que la densidad de sitios ácidos de fuerza media, sufre una disminución por la adición de La y Ce, donde La al parecer afecta en mayor proporción a la acidez del catalizador.

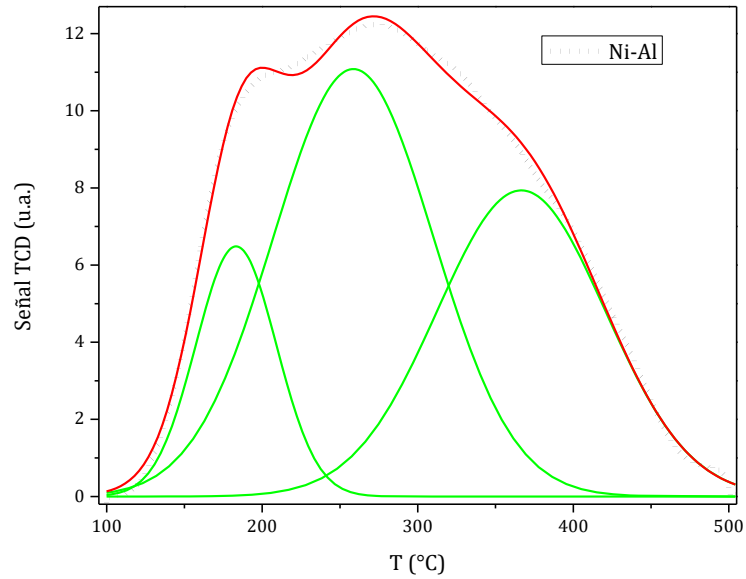


Figura 26. Perfil de TPD de NH₃ sobre el catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃ después de un proceso de reducción con H₂ a 500°C.

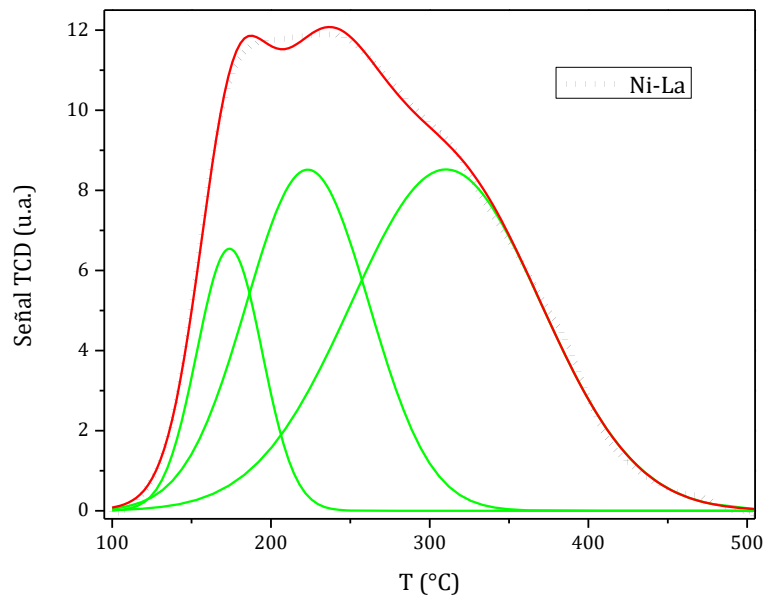


Figura 27. Perfil de TPD de NH₃ sobre el catalizador de Ni-La/ γ -Al₂O₃ después de la reducción con H₂ a 500°C.

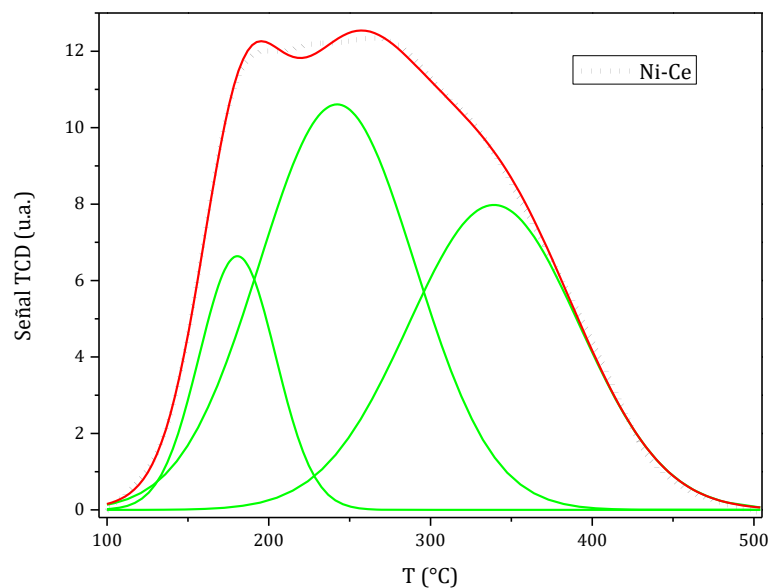


Figura 28. Perfil de TPD de NH_3 sobre el catalizador de Ni-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reducción con H_2 a 500°C .

Tabla 10. Densidad de sitios ácidos de los catalizadores.

Catalizador	sitios ácidos ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)			Total
	débiles	medios	fuertes	
	(25-200°C)	(200-400°C)	(400-600°C)	
5%Ni/Al pH4	20	134	---	154
5%Ni-2%La/Al pH1	17	112	---	129
5%Ni-2%Ce/Al pH4	18	119	---	138

Según los resultados de la tabla anterior no se tienen sitios ácidos fuertes.

7.1.5 Microscopias electrónicas

Las imágenes SEM (Figura 29) reportan la morfología de las partículas con una estructura semi esférica en la mayoría de los casos y no se presenta aglomeración y a un mayor acercamiento de 50 a 5 micras, para esta última ya se observan los detalles rugosos de la superficie, pero todavía no es posible apreciar ni al níquel ni a los promotores cerio y lantano.

En las micrografías obtenidas por TEM de la Figura 30 hasta la Figura 32 se observan imágenes típicas de la gamma alúmina, en donde se ve incrustada la estructura de níquel, se puede ver distintas aglomeraciones a las diferentes escalas utilizadas desde 200 nm a 10nm. Algunas partículas de los metales utilizados como Ce y Mg tienen una forma circular, pero son pequeñas para poder ser fluidizables en el reactor en el rango de nm. Pero en general todas las partículas tienen una forma irregular sobre la gamma alúmina.

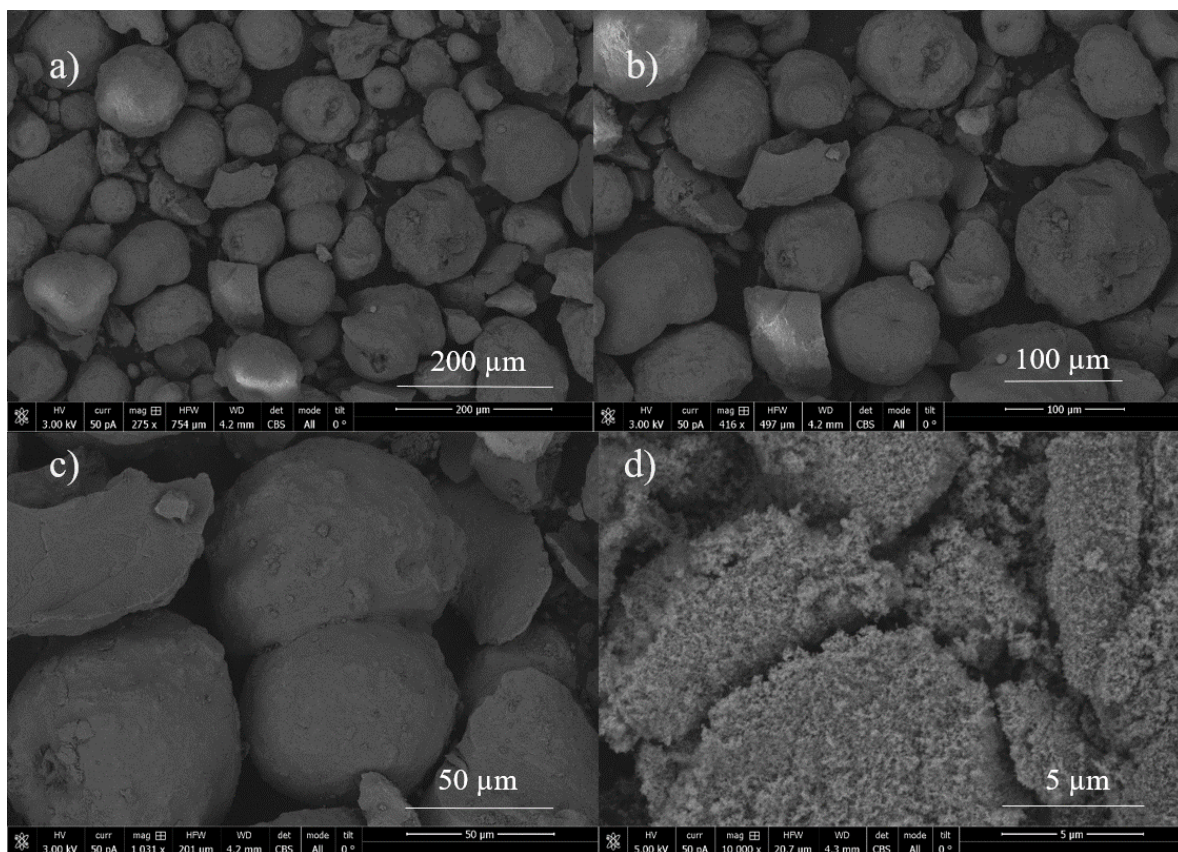


Figura 29. Imágenes SEM del catalizador con solo níquel a) 200 μm, b) 100 μm, c) 50 μm y d) 5 μm.

Figura 30. Micrografía por TEM a 200 nm del catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4.

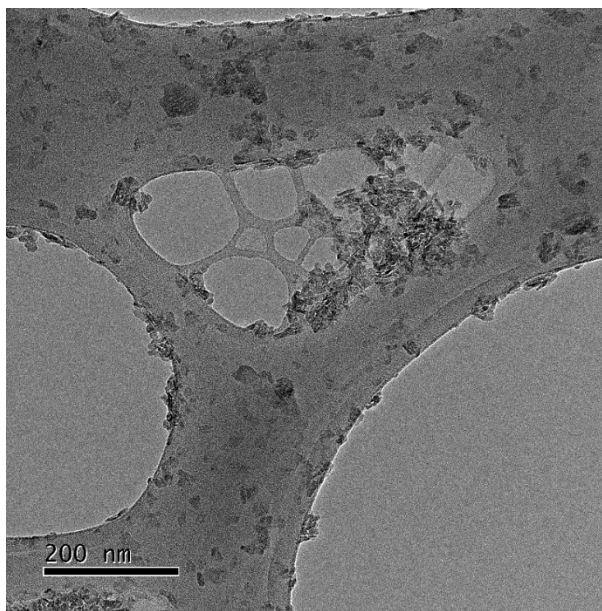


Figura 31. Micrografía por TEM a 50 nm del catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4.

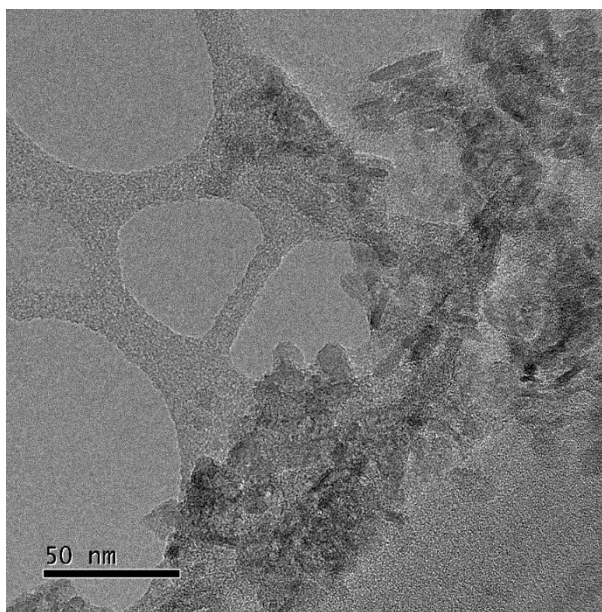
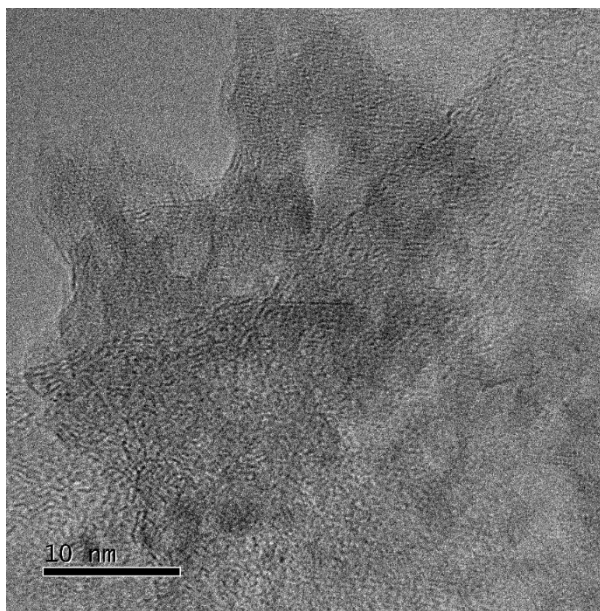


Figura 32. Micrografía por TEM a 10 nm del catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4.



Las micrografías de los catalizadores restantes se presentan en el Apéndice III.

En general, incrementando el acercamiento usando TEM, al pasar de la escala de micras a nanómetros se puede observar el níquel, cerio y lantano, aunque no se puede definir su forma, si es esférica, cilíndrica, irregular, probablemente por la interferencia del níquel con el haz de electrones del equipo.

7.1.6 Determinación de carga nominal de catalizadores con níquel

En la tabla 11 se reporta el porcentaje de peso nominal del níquel en los catalizadores, usando la técnica de adsorción atómica.

Tabla 11 Porcentaje peso de níquel

Catalizador	% Níquel
5%Ni pH4	3.99
5%Ni-2%La pH1	3.22
5%Ni-2%Ce pH4	4.53
5%Ni-2%Mg pH4	3.89

El contenido real de níquel es razonablemente cercano a los valores nominales, indicando que el método de co-impregnación de humedad incipiente deposita la cantidad del metal en el soporte.

7.1.7 Determinación de sitios ácidos y básico por FTIR

La técnica de FTIR se utilizó para determinar sitios ácidos o básico en las muestras, esto utilizando piridina para sitios ácidos y CO₂ para sitios básicos.

Las formas de adsorción se hicieron en una celda de KBr a través de la cual atraviesa un haz de luz infrarroja.

El espectro de piridina adsorbida se obtuvo en un equipo infrarrojo con transformada de Fourier a varias temperaturas de adsorción, hasta alcanzar 500°C las bandas localizadas en 1580 y 1420 cm⁻¹ que se atribuyen a piridina fisisorbida, pero principalmente la banda en 1453 cm⁻¹, siendo todas ellas representativas de sitios Lewis.

Al adsorber piridina en la Al₂O₃ (Figura 33 y 34), se observaron bandas en 1453, 1494, 1577 y 1621cm⁻¹ correspondientes a acidez Lewis. No se detectaron bandas atribuidas a acidez tipo Brønsted (1541 y 1638 cm⁻¹)[18].

Piridina

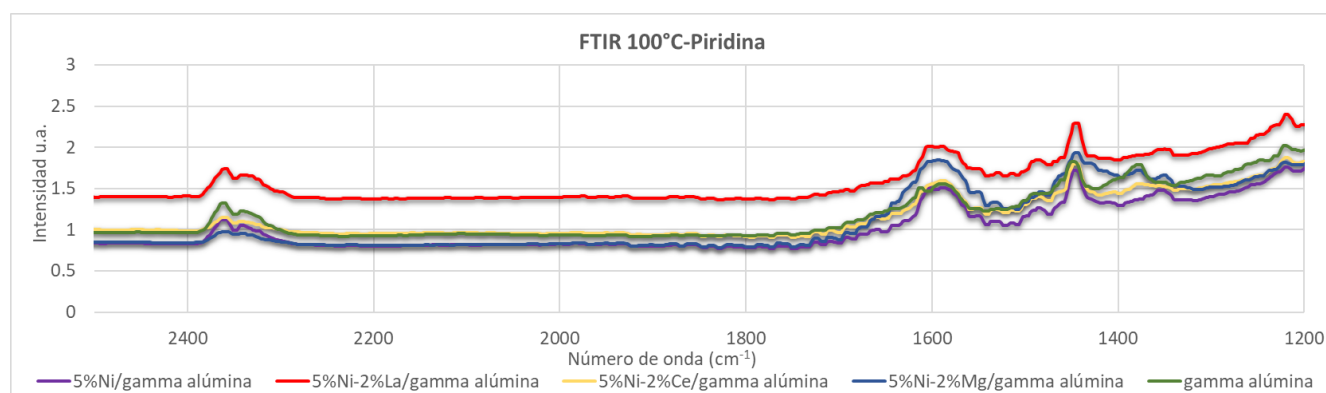


Figura 33. FTIR desorción de piridina a 100°C para los diferentes catalizadores.

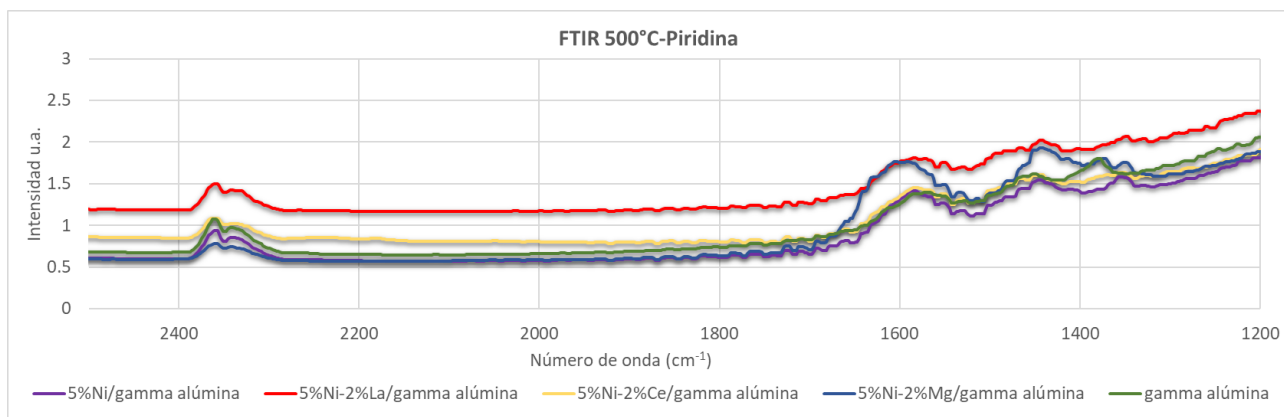


Figura 34. FTIR desorción de piridina a 500°C para los diferentes catalizadores.

CO₂

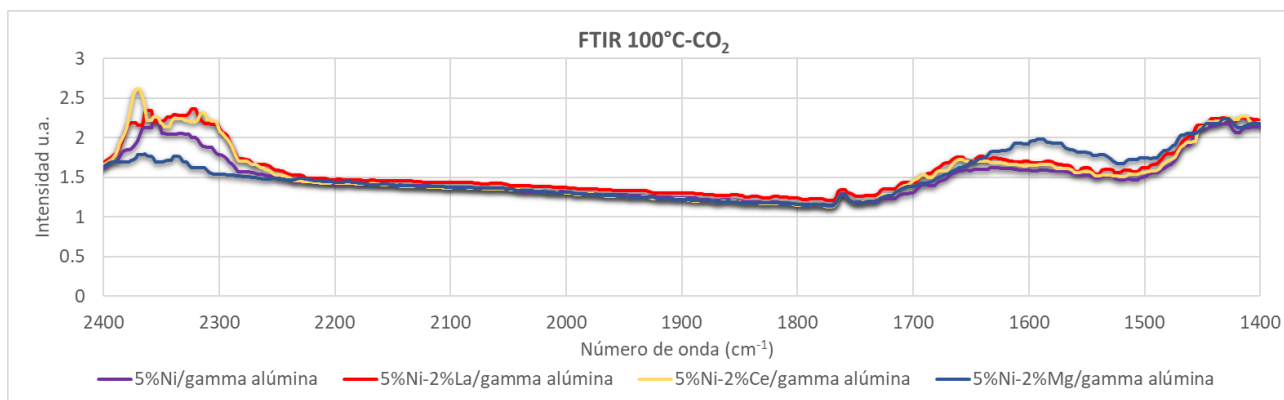


Figura 35. FTIR desorción de CO₂ a 100°C para los diferentes catalizadores.

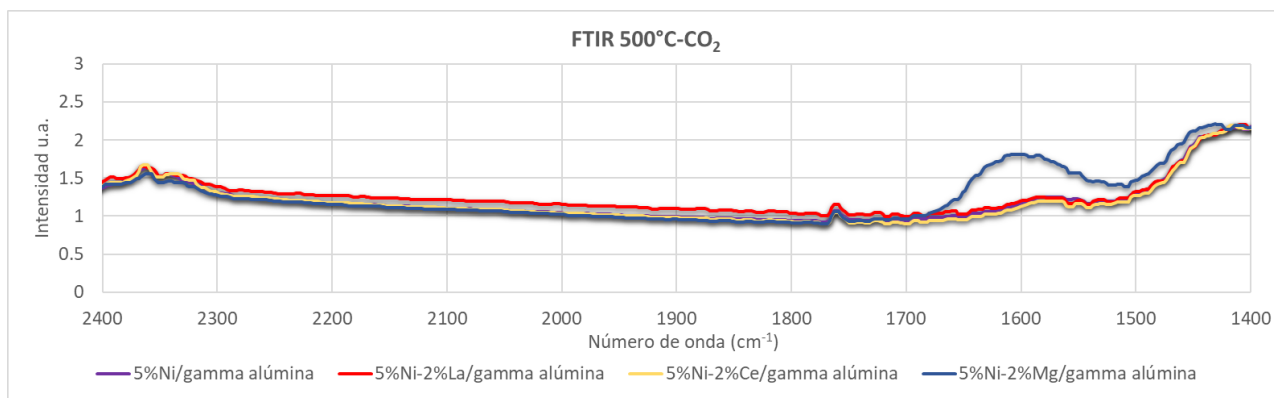


Figura 36. FTIR desorción de CO₂ a 500°C para los diferentes catalizadores.

La piridina interactúa con diferentes sitios ácidos a través del par de electrones libres de sus átomos de nitrógeno. Se ha informado que existen tres tipos de especies de piridina adsorbidas: (a) piridina adsorbida molecularmente que coordina su par de electrones libres del átomo de nitrógeno en la superficie de los sitios ácidos de Lewis (b) piridina con enlaces de hidrógeno con el átomo de nitrógeno a sitios de superficie hidroxil débilmente ácidos, y (c) ión piridinio formado al extraer un protón de un sitio de superficie hidroxil ácido Brønsted [54].

Además, también se trató de ver si los catalizadores tenían sitios básicos y no fue así, no se encontraron bandas características a estos sitios.

7.2 Gasificación de glucosa

Se realizó una serie de experimentos catalíticos y térmicos, usando glucosa y variando la temperatura y los tiempos de reacción. En este caso la relación vapor/glucosa se mantuvo fija al igual que la cantidad de catalizador. Las temperaturas de trabajo fueron 550, 600 y 650°C y los tiempos de reacción fueron de 5, 10, 20, 30 y 40 segundos. La presión en el reactor al iniciar la experimentación fue de 14.7 psi y en la cámara de vacío de 3 psi, la cantidad de catalizador se mantuvo en 50 mg.

En este caso se eligieron porcentajes de níquel bajos (inferiores a 20% en peso), comparados con otros trabajos para tratar de optimizar [45]. Además, que el pH a valores más ácidos, reportan aumento en el número de sitios ácidos y por lo tanto mayores sitios activos donde se depositó el promotor[55].

Para los experimentos catalíticos se usaron cuatro catalizadores sintetizados 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4 y 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1. Para cada experimento se hicieron 3 repeticiones.

En todos los casos al iniciar cada experimento, se inyecta la muestra y se registra un cambio súbito de la presión debido a la vaporización de la mezcla, hasta alcanzar un valor constante durante el tiempo de reacción programado.

Aumento de presión en el reactor.

Derivado de la ecuación de gas ideal

$$PV = nRT \text{ Ecuación 18}$$

Y despejando la n para conocer el número de moles

$$n = \frac{PV}{RT} \text{ Ecuación 19}$$

Y se conocen los datos

$$V = 53 \text{ cm}^3 = 0.052 \text{ L}$$

$$P = 14.7 \text{ psi} = 1 \text{ atm}$$

$$T = 600^\circ\text{C} = 873.15 \text{ K}$$

$$R = 0.0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$

Sustituyendo estos valores podemos obtener el número de moles:

$$n = \frac{(1 \text{ atm})(0.052 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right)(873.15 \text{ K})} = 7.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Conociendo los moles podemos determinar el trabajo realizado en el proceso y así poder justificar el cambio tan drástico de presión con un volumen tan pequeño. Para un proceso isotérmico tenemos que:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV \text{ Ecuación 20}$$

Resolviendo la integral tengo que

$$W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ Ecuación 21}$$

Sé que $V_B = 25 \times 10^{-6} \text{ L}$ y $V_A = 0.052 \text{ L}$

Y sustituyendo valores obtengo

$$W = (7.25 \times 10^{-4} \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (873.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{25 \times 10^{-6} \text{ L}}{0.052 \text{ L}}\right) = -40.21 \text{ J}$$

Como el trabajo es negativo el sistema realiza trabajo, ya que su volumen incrementa al inyectar la muestra y su energía interna disminuye.

La Figura 37 presenta el perfil de presión para un experimento y dos repeticiones.

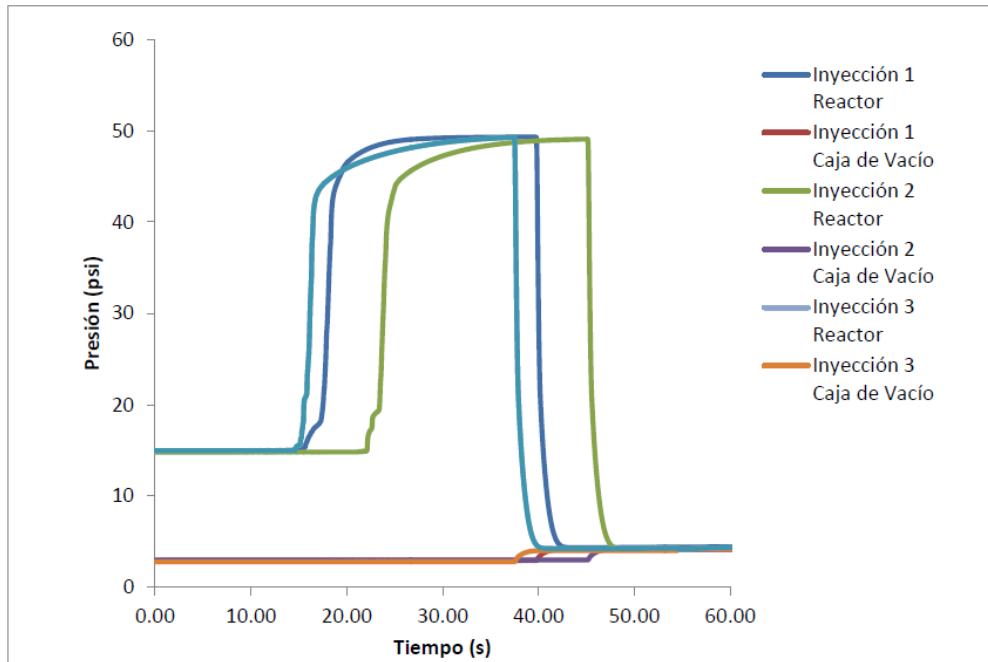


Figura 37. Perfiles de presión para un experimento y sus dos repeticiones.

Se muestra un perfil de presión típico representativo para un experimento con relación vapor/glucosa de uno, a 600 °C. La presión inicial es de 14.6 psia para el reactor y de 3.0 psia para la caja de vacío. El incremento de presión es debido a que inmediatamente que se inyecta la biomasa mezclada con el agua, se volatiliza la mezcla, lo cual produce vapores, pero también tiene que ver la forma de inyección lo que provoca que el incremento de presión varíe. Otro factor es la composición de la muestra inyectada. La reacción química se efectúa durante 20 segundos representados en la parte superior del diagrama y luego se abre la válvula que comunica a la caja de vacío con el contenedor, y se evacúan los gases a la caja de vacío. Se reduce la presión en el contenedor hasta igualarla con aquella de la caja de vacío, lo que indica el final de la gasificación. Durante el tiempo de reacción se aprecia un ligero aumento en la presión que se atribuye a la formación y consumo de productos de gasificación, a través de reacciones en serie y paralelo.

En síntesis, los experimentos de gasificación la presión se incrementa debido a la volatilización de la biomasa asociada con las reacciones primarias y durante el tiempo de reacción se efectúan las reacciones secundarias.

7.3 Análisis cromatográfico de las muestras

En esta sección se muestran los picos resultantes en un cromatograma para un experimento representativo.

La figura 38 presenta el cromatograma de una muestra obtenida al realizar el experimento 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4, donde se observa que los picos principales son los siguientes: CO a un tiempo de 2.83 min con un área promedio de 44238.145 unidades, CO₂ a 3.09 min y área de 25774.227, H₂O de 4.03 min con 194238.066, H₂ a 6.06 min y 2168390.167, Ar a 8.06 min y 3260959.67, O₂ a 8.19 min y 56620.841 (el oxígeno presente se debe a la inyección manual), y CH₄ a 14.36 min y 87788.547. Además, se pueden identificar dos picos a 2.69 min y 2.72 min, que representan la composición de la muestra que no tuvo afinidad con la columna Porabond. Los picos negativos (pertenecientes al Argón) se deben que la conductividad térmica del argón es menor que la del nitrógeno, además que la polaridad del detector de conductividad térmica se encuentra invertida para lograr que los demás picos sean positivos. Los picos son positivos si la conductividad térmica del compuesto es menor que la del gas de referencia, al cambiar la polaridad este efecto se invierte.

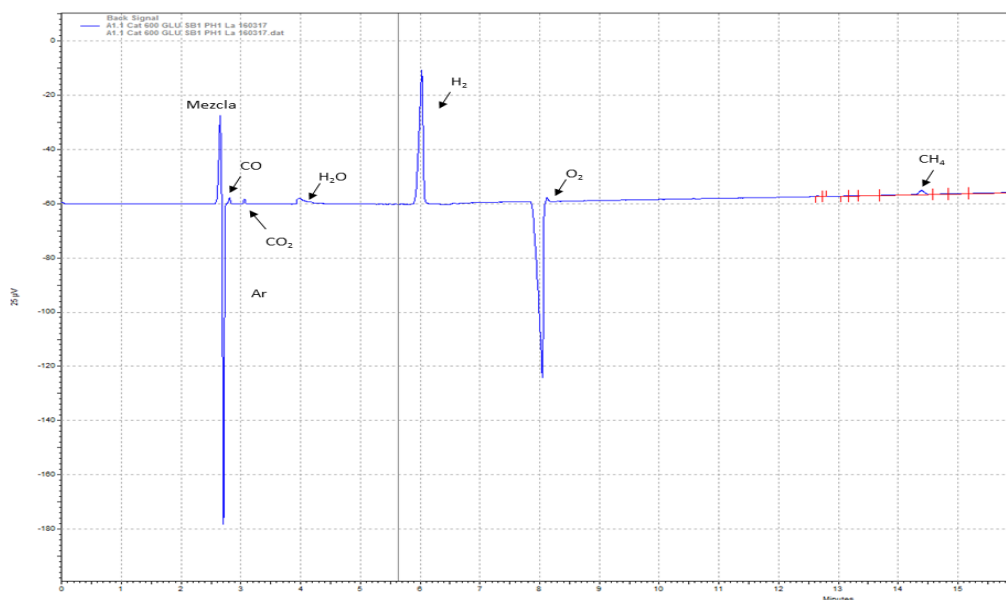


Figura 38. Cromatograma TCD típico de una muestra obtenida de gasificación.

A continuación, se ilustra cómo se obtuvo un punto de la curva de calibración correspondiente al H₂.

1. Fue necesario comprar mezclas de gases, que contienen los compuestos que queremos detectar.

2. Se tomó una muestra para inyectarla en el reactor CREC-Riser Simulator.
3. Al tener el gas capturado en el reactor, se hace comunicación entre la caja de vacío y el reactor, de donde tomaremos la muestra que será analizada en el GC.
4. Se usaron diversos volúmenes en las inyecciones al GC, el cual se relacionó con la señal detectada en el TCD.
5. El área obtenida de cada pico se relaciona al número de moles, se calculó con la ecuación de gases ideales (bajas presiones, altas temperaturas, partículas puntuales que no interactúan entre sí), multiplicada por la fracción de la mezcla de H₂ o cualquier componente a identificar en el GC.

Y en la figura siguiente (Figura 39) se presenta la curva de calibración del hidrógeno.

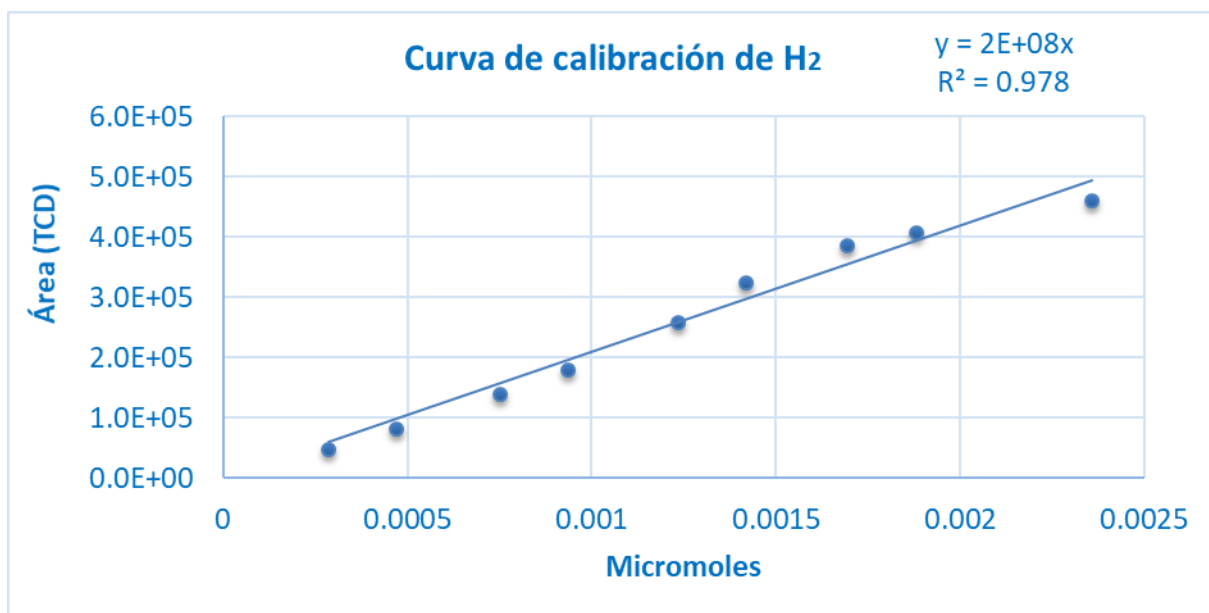


Figura 39. Curva de calibración para hidrógeno

Se observa que en este caso se hicieron 9 inyecciones representadas por un punto, además se nota que con solo 3 puntos se obtendría una buena correlación. De manera semejante se hicieron las curvas de calibración para los compuestos CO, CO₂, CH₄, H₂O y O₂, y se presentan en el Apéndice I.

7.4 Efecto de la temperatura

7.3.1 Experimentos térmicos

La temperatura es una variable que se estudió en las gasificaciones de biomasa, las temperaturas fueron 550, 600 y 650 °C, cabe señalar que fue el rango elegido por las

restricciones mecánicas del reactor y por el rango de temperaturas en que se favorece el proceso de gasificación. En la Figura 40 se muestra los productos obtenidos en la gasificación térmica de la glucosa (sin catalizador), a 20 segundos y relación vapor a biomasa de uno (S/B=1).

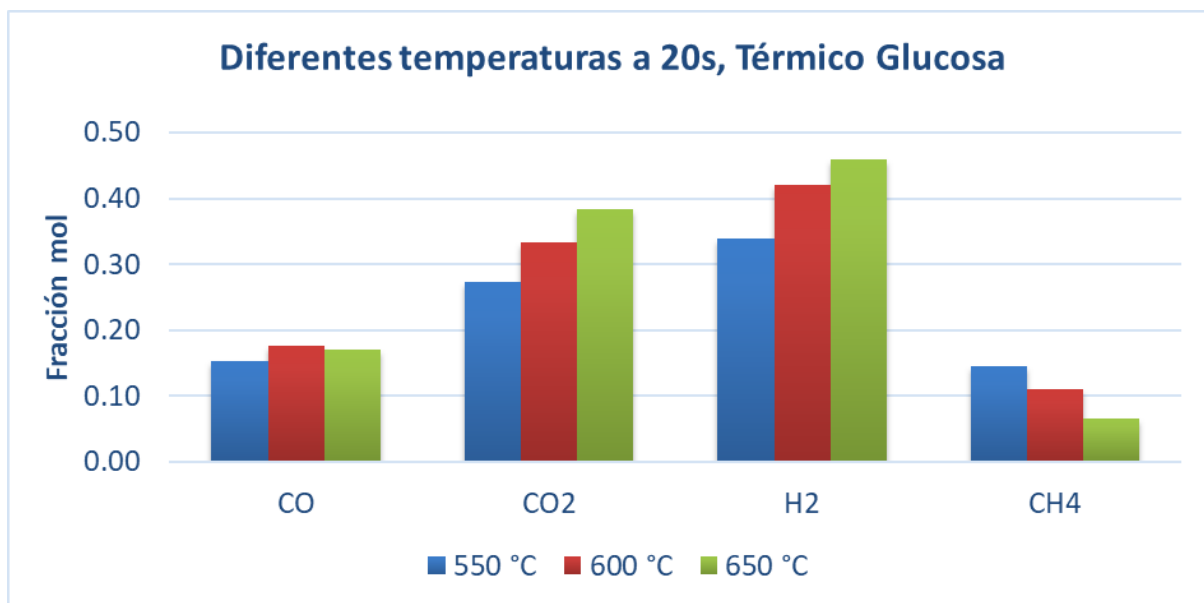


Figura 40. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos térmicos de glucosa a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.

De acuerdo con la Figura 40 se observa que para el compuesto CH₄, al incrementar la temperatura de 550 a 650 °C existe una tendencia a la reducción de la fracción molar ya que disminuye de 0.15 a 0.04.

El CO, al incrementar la temperatura prácticamente la fracción mol se mantiene constante lo que indica que para es compuesto, la temperatura no afecta a su producción.

La fracción mol del H₂ reporta una tendencia al alza con la temperatura alcanzando un valor máximo de 0.45. En este caso el efecto de la temperatura es evidente y regular. El CO₂ indica un comportamiento semejante a aquel del hidrógeno, donde la fracción mol de CO₂ se incrementa con la temperatura, donde la mínima fracción mol es de 0.28 a la temperatura de 550°C y la máxima es de 0.37 a 600°C.

7.2.3 Experimentos catalíticos

También se trabajó con los catalizadores 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4 y 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1 y se realizaron experimentos variando la temperatura 550°C, 600°C y 650°C.

Resultados con el catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃.

En la Figura 41 se presentan las fracciones molares para el catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ para las temperaturas de 550, 600 y 650°C a 20 s y una relación vapor/ biomasa de uno.

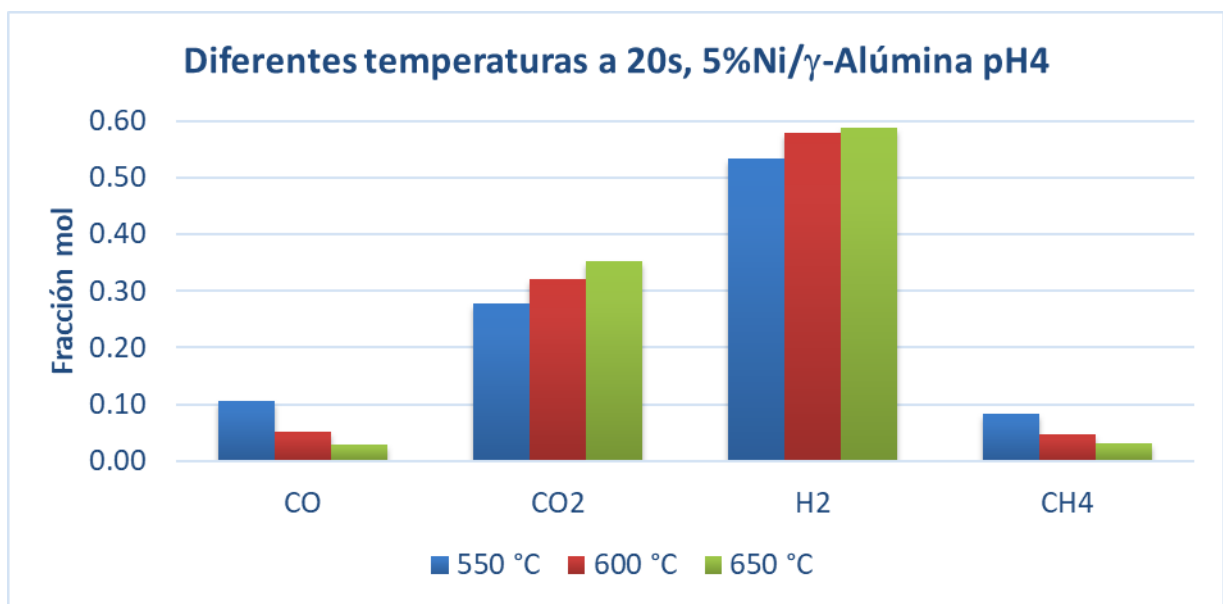


Figura 41. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ pH4, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.

Se observa que las fracciones molares de CO decrecen con la temperatura, de manera análoga a aquellas de CH₄. El CO₂ y el H₂ tiene un comportamiento semejante ya que sus fracciones molares en ambos casos se incrementan con la temperatura. En la siguiente tabla 12 se muestra una comparación entre los resultados de los experimentos térmico y los catalíticos con níquel.

Como se puede observar, el metano y el monóxido de carbono formado son reformados en presencia de agua para dar como productos finales H₂ y CO₂ ya que son los productos con mayores fracciones molares.

Tabla 12. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni a diferentes temperaturas.

Experimento	Temperatura °C	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Térmico	550	0.154	0.274	0.339	0.146
	600	0.176	0.333	0.421	0.110
	650	0.171	0.383	0.460	0.066
5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4	550	0.106	0.277	0.534	0.083
	600	0.051	0.322	0.579	0.048
	650	0.029	0.353	0.587	0.030

En la tabla 12 se presenta los porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos y térmicos con respecto a los térmicos, obtenido con la siguiente formula

$$\frac{y_{i,catalitica} - y_{i,térmica}}{y_{i,térmica}} \times 100\%$$

Por ejemplo, para el CO a 550°C

$$\frac{y_{i,catalitica} - y_{i,térmica}}{y_{i,térmica}} \times 100\% = \frac{0.106 - 0.154}{0.154} \times 100\% = -31.17\%$$

Tabla 13. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos y térmicos con respecto a los térmicos.

Temperatura °C	$\frac{\Delta y_{CO}}{y_{CO,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CO_2}}{y_{CO_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{H_2}}{y_{H_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CH_4}}{y_{CH_4,térmico}}$
	550	-31.17%	1.09%	57.52%
600	-71.02%	-3.30%	37.53%	-56.36%
650	-83.04%	-7.83%	27.61%	-54.55%

De la tabla 13 se observa que, con respecto a los experimentos térmicos, la fracción mol de CO siempre se reducirá en los experimentos catalíticos, y esta reducción se incrementa con la temperatura, indicando que a elevadas temperaturas la selectividad del catalizador de níquel se modifica reducción la producción de CO.

Para el CO₂, se observa en los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos, primero un incremento a 550°C y luego un descenso a las otras temperaturas y esto, globalmente indica una tendencia al descenso de las fracciones molares del CO₂ con el incremento a la temperatura.

Para el H₂, se observa en los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos, siempre un incremento al aumentar la temperatura, pero su magnitud decrece con la temperatura. Ciertamente, tanto los experimentos térmicos como los catalíticos son favorecidos por el incremento de la temperatura, pero relativamente los experimentos térmicos son más favorecidos.

Las reacciones químicas que globalmente producen al hidrógeno son endotérmicas y su conversión se incrementa con la temperatura.

Para el CH₄, al incrementar la temperatura habrá un decremento en la fracción mol de experimentos catalíticos con respecto a aquella de los térmicos, y este decremento aumenta con la temperatura, indicando que a elevadas temperaturas no se favorece la producción de CH₄.

Por todo lo anterior, se puede afirmar que al incrementar la temperatura se favorecen las siguientes reacciones:

Reacción de desplazamiento de agua-gas	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$
Reformado de metano con vapor	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Reformado de metano en seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$
Desplazamiento heterogéneo con gas	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$

La figura 42 reporta las fracciones mol de todos los compuestos, obtenidas de experimentos usando el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ a diferentes temperaturas y 20s.

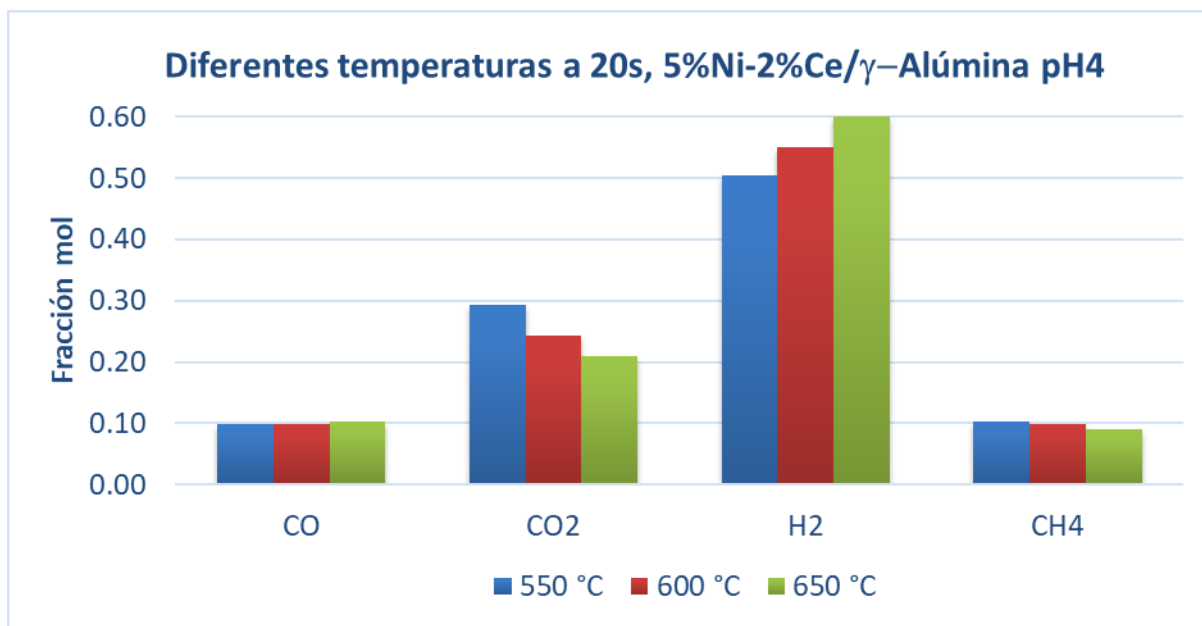


Figura 42. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.

Se observa que las fracciones mol CO y CH₄ no son afectadas por la temperatura y para ambos compuestos se reporta un valor casi constante de 0.10. Con respecto a los resultados de los experimentos térmicos, para el CO, el catalizador permitió reducir la fracción mol de 0.17 a 0.10 con respecto al CH₄ el catalizador permitió reducir la fracción mol hasta 0.10 y mantenerla constante.

El comportamiento del CO₂ indica un decremento al aumentar la temperatura hasta alcanzar un mínimo de 0.21 a la temperatura de 650 °C. Lo anterior indica que la oxidación parcial se favorece con la temperatura, característica de una reacción exotérmica.

La fracción mol de hidrógeno se incrementa con la temperatura alcanzando un máximo de 0.60 y esto es una característica de las reacciones endotérmicas en las que se produce el hidrógeno. Aplicando la ley de Hess se comprueba que globalmente el hidrógeno se produce a través de reacciones endotérmicas.

La tabla 14 presenta los resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-2%Ce a diferentes temperaturas.

Tabla 14. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-2%Ce a diferentes temperaturas.

Experimento	Temperatura °C	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Térmico	550	0.154	0.274	0.339	0.146
	600	0.176	0.333	0.421	0.11
	650	0.171	0.383	0.46	0.066
5%Ni- 2%Ce/ γ-Al ₂ O ₃ pH4	550	0.099	0.294	0.504	0.103
	600	0.099	0.244	0.551	0.099
	650	0.103	0.210	0.602	0.090

Tabla 15. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%Ce y térmicos con respecto a los térmicos.

Temperatura °C	$\frac{\Delta y_{CO}}{y_{CO,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CO_2}}{y_{CO_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{H_2}}{y_{H_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CH_4}}{y_{CH_4,térmico}}$
	550	-35.55	7.28	48.72
600	-43.60	-26.74	30.79	-9.81
650	-39.84	-45.16	30.88	36.96

De la tabla 15, se observa que, con respecto a los experimentos térmicos, la fracción mol de CO siempre se reducirá en los experimentos catalíticos, y esta reducción, aunque oscila un poco con la temperatura, en términos generales, se puede decir que se mantiene prácticamente uniforme y la temperatura afecta menos a la fracción mol.

Para el CO₂, se observa en los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos, primero un incremento a 550°C y luego un descenso a las otras temperaturas y esto, globalmente indica una tendencia al descenso de las fracciones molares del CO₂ con el incremento a la temperatura.

Para el H₂, se observa en los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos, siempre un incremento al aumentar la temperatura, pero su magnitud decrece con la temperatura de 550°C a 600°C y luego se mantiene constante. En este caso los experimentos térmicos y catalíticos son favorecidos en igual proporción por la temperatura, ya que en ambos casos sus diferencias en fracción mol entre 650 y 500 °C son casi iguales.

Para el CH₄, al incrementar la temperatura habrá un decremento en la fracción mol de experimentos catalíticos con respecto a aquella de los térmicos, y este decremento disminuye de 550 a 600 °C y luego se registra un aumento.

Para comparar el papel de los promotores se eligió el mismo porcentaje en peso tal como se hizo con el cerio (2%), en la Figura 43 se reportan las fracciones molares obtenidas usando el catalizador con lantano a distintas temperaturas y 20s.

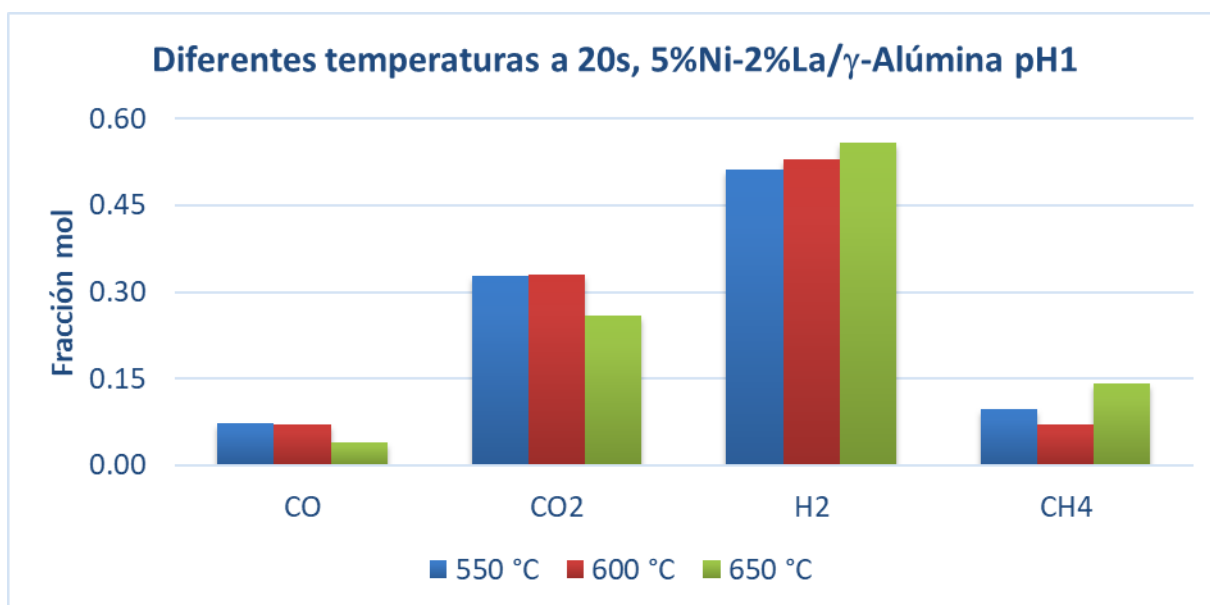


Figura 43. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.

Se observa en la Figura 43, que se obtuvo cerca del 0.52 fracción mol de H₂, 0.31 de CO₂, 0.07 de CO y 0.14 de CH₄ en el mejor de los casos para cada compuesto.

Se observa que la fracción mol de CO decrece con la mayor temperatura 650°C, mientras que la fracción mol de CH₄ tiene un comportamiento un poco irregular en la medida que desciende de 550 a 600 °C y luego se incrementa a 650°C para alcanzar un valor de 0.14.

La fracción mol de CO₂ no es afectada por el cambio de 550 a 600°C y se registra un pequeño descenso de 0.32 a 0.28 al aumentar la temperatura a 650°C. Lo anterior indica que al aumentar la temperatura la oxidación total no es favorecida.

La fracción mol de hidrógeno se incrementa con la temperatura lo es característico de las reacciones endotérmicas.

En la siguiente tabla se muestra una comparación entre los resultados de los experimentos térmico y los catalíticos con níquel y lantano como promotor.

Tabla 16. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-2%La a diferentes temperaturas.

Experimento	Temperatura °C	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Térmico	550	0.154	0.274	0.339	0.146
	600	0.176	0.333	0.421	0.110
	650	0.171	0.383	0.460	0.066
5%Ni-2%La/ γ-Al ₂ O ₃ pH1	550	0.0722	0.3278	0.5116	0.0980
	600	0.0704	0.3295	0.5289	0.0712
	650	0.0402	0.2597	0.5588	0.1413

En la tabla 17 se presenta los porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con níquel promovidos con lantano y térmicos con respecto a los térmicos.

Tabla 17. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%La y térmicos con respecto a los térmicos.

Temperatura °C	$\frac{\Delta y_{CO}}{y_{CO,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CO_2}}{y_{CO_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{H_2}}{y_{H_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CH_4}}{y_{CH_4,térmico}}$
	550	-53.12 %	19.64%	50.91%
600	-60.00 %	-1.05%	25.63%	-35.27%
650	-76.49 %	-32.19%	21.48%	114.09%

Para el CO, la desviación negativa se incrementa con la temperatura, para CO₂ ocurre algo semejante, para H₂ ocurre una desviación positiva al incrementar la temperatura, y finalmente el CH₄ presenta un comportamiento irregular ya que primero se reportan desviaciones negativas y luego una gran desviación positiva al incrementar la temperatura.

Se observa que, para el CO, con respecto a los experimentos térmicos, los comportamientos de los porcentajes de desviación presentan el mismo comportamiento con níquel (Tabla 12) y con lantano (Tabla 13). En ambos casos se observa una disminución de la fracción mol de los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos. Sin embargo, el níquel presenta un rango más amplio de valores de desviación con respecto al lantano. Tal parece que el promotor lantano disminuye la reducción de la fracción mol de CO.

Para el CO₂ el comportamiento de las desviaciones con el níquel y lantano son contrarias a aquel presentado para el CO. Ahora el lantano reporta un rango más amplio de valores que el níquel. Al parecer el lantano permite producir menos CO₂, evitando así la oxidación total, o sea que el lantano evita la combustión completa de la biomasa.

Estos resultados nos indican que el efecto del pH de la solución impregnadora en la preparación del catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ comparado con 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ que tiene un pH4 no tuvo mucha variación, ya que los experimentos tienen una desviación del 14%.

Otro promotor que se decidió utilizar fue el Magnesio con porcentaje en peso de 2%, en la Figura 44 se muestran las fracciones molares obtenidas de los compuestos a diferentes temperaturas.

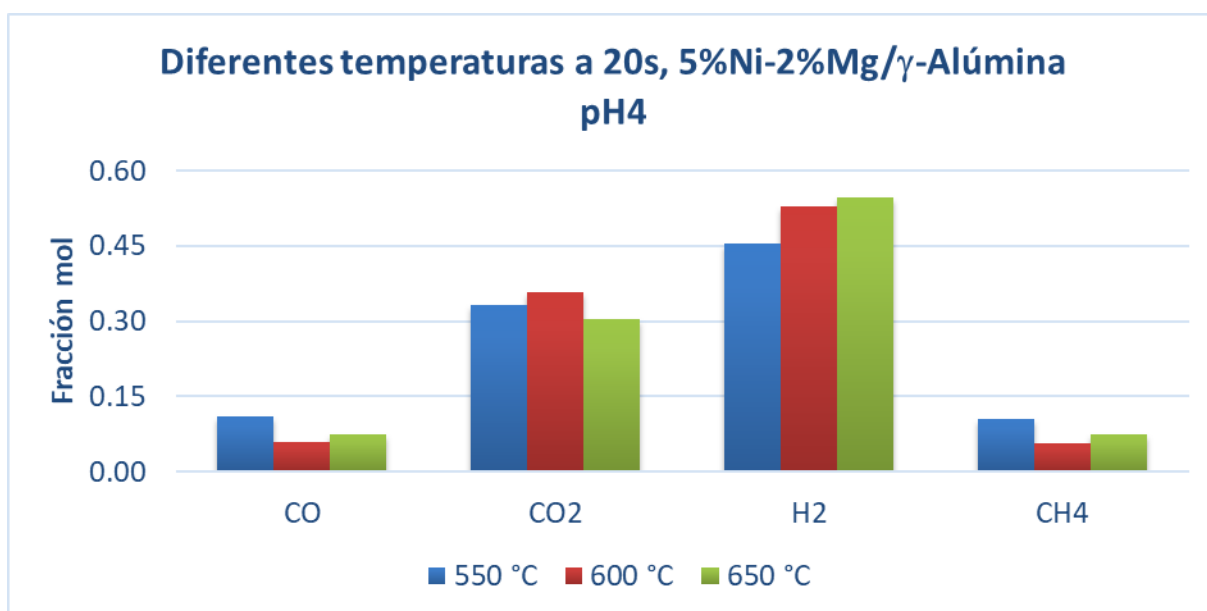


Figura 44. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH1, a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C) y 20s.

En la Figura 44 se observa que las fracciones mol de CO y de CH₄ tienen un comportamiento muy semejante. En ambos casos el valor máximo se presenta a 550°C y disminuye con la temperatura tal que para 600°C y 650°C el cambio es muy pequeño y se puede afirmar que ya no hay efecto de la temperatura. Con respecto al CO₂, se presenta la fracción molar

máxima a 600°C, aunque las diferencias no son muy grandes (inferiores al 15%) y de nuevo se puede advertir poco efecto de la temperatura.

De nuevo, la fracción mol del H₂ se incrementa con la temperatura, siendo mayor el efecto de 550 a 600°C.

En la tabla 18 se muestra una comparación entre los resultados de los experimentos térmicos y los catalíticos con níquel y magnesio como promotor.

Tabla 18. Resultados de experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-2%Mg a diferentes temperaturas.

Experimento	Temperatura °C	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Térmico	550	0.154	0.274	0.339	0.146
	600	0.176	0.333	0.421	0.11
	650	0.171	0.383	0.46	0.066
5%Ni-2%Mg/ γ-Al ₂ O ₃ pH4	550	0.109	0.331	0.454	0.105
	600	0.058	0.357	0.529	0.056
	650	0.074	0.305	0.547	0.074

En la tabla 19 se presenta los porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con níquel promovidos con magnesio y térmicos con respecto a los térmicos.

Tabla 19. Porcentajes de desviación entre los experimentos catalíticos con 5%Ni-2%Mg y térmicos con respecto a los térmicos

Temperatura °C	$\frac{\Delta y_{CO}}{y_{CO,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CO_2}}{y_{CO_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{H_2}}{y_{H_2,térmico}}$	$\frac{\Delta y_{CH_4}}{y_{CH_4,térmico}}$
	550	-29.02	20.88	34.03
600	-66.97	7.23	25.65	-49.25
650	-56.93	-20.26	18.97	11.61

Para el CO, la desviación negativa se incrementa de 550 a 600°C y luego disminuye a 650°C y ocurre algo semejante para CH₄ pero de 600 a 650°C la tendencia se invierte ya que se obtiene un incremento en vez de disminución.

para CO₂ lo incrementos de las desviaciones disminuyen hasta convertirse en desviaciones negativas lo que indica que en este último caso las fracciones mol de los experimentos catalíticos son inferiores a aquellas de los experimentos térmicos.

Para el H₂ siempre ocurren desviaciones positivas, pero estas decrecen al aumentar la temperatura.

Tabla 20. Resumen de producción de compuesto y diferencias relativas entre experimentos catalíticos con respecto a los térmicos.

Experimento	T °C	$\frac{\Delta y_{CO}}{Y_{CO,t\acute{e}rmico}}$	$\frac{\Delta y_{CO_2}}{Y_{CO_2,t\acute{e}rmico}}$	$\frac{\Delta y_{H_2}}{Y_{H_2,t\acute{e}rmico}}$	$\frac{\Delta y_{CH_4}}{Y_{CH_4,t\acute{e}rmico}}$	y_{CO}	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CH_4}
5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃ pH4	550	-31.17	1.09	57.52	-43.15	0.11	0.28	0.53	0.08
	600	-71.02	-3.30	37.53	-56.36	0.05	0.32	0.58	0.05
	650	-83.04	-7.83	27.61	-54.55	0.03	0.35	0.59	0.03
5%Ni- 2%La/ γ -Al ₂ O ₃ pH1	550	-53.12	19.64	50.91	-32.88	0.07	0.33	0.51	0.10
	600	-60.00	-1.05	25.63	-35.27	0.07	0.33	0.53	0.07
	650	-76.49	-32.19	21.48	114.09	0.04	0.26	0.56	0.14
5%Ni- 2%Ce/ γ -Al ₂ O ₃ pH4	550	-35.55	7.28	48.72	-29.71	0.10	0.29	0.50	0.10
	600	-43.60	-26.74	30.79	-9.81	0.10	0.24	0.55	0.10
	650	-39.84	-45.16	30.88	36.96	0.10	0.21	0.60	0.09
5%Ni- 2%Mg/ γ -Al ₂ O ₃ pH4	550	-29.02	20.88	34.03	-27.99	0.11	0.33	0.45	0.11
	600	-66.97	7.23	25.65	-49.25	0.06	0.36	0.53	0.06
	650	-56.93	-20.26	18.97	11.61	0.07	0.31	0.55	0.07

En la tabla 20 se observa que, la columna 8, a mayor fracción de H₂=0.60 corresponde al catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃, a 650°C, seguido de fracción mol H₂=0.59 obtenida con el catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ a 650°C y esto indica que la producción de H₂ se favorece a mayores temperaturas.

Respecto al CO₂ las menores producciones corresponde al catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ a 650°C y lo deseable es obtener las menores cantidades posibles de CO₂ para evitar la oxidación total o combustión, con respecto a CO su mayor producción fue prácticamente conseguida con el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ y el CH₄ es producido por cantidades intermedias. Entonces el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ resulta ser el que proporciona los mejores resultados ya que reporta las mayores producciones de H₂ y CO, menor producción de CO₂ y producción intermedia de CH₄.

7.5 Efecto del tiempo de reacción

Se investigó la influencia del tiempo de reacción en los experimentos, variado a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos. Cabe mencionar que el agitador siempre trabajó con 5500 rpm para garantizar siempre una fluidización homogénea en los experimentos.

Experimentos térmicos

En la Figura 45 se presenta un experimento térmico a 550°C para glucosa, reportando las fracciones mol obtenidas a diferentes tiempos de reacción.

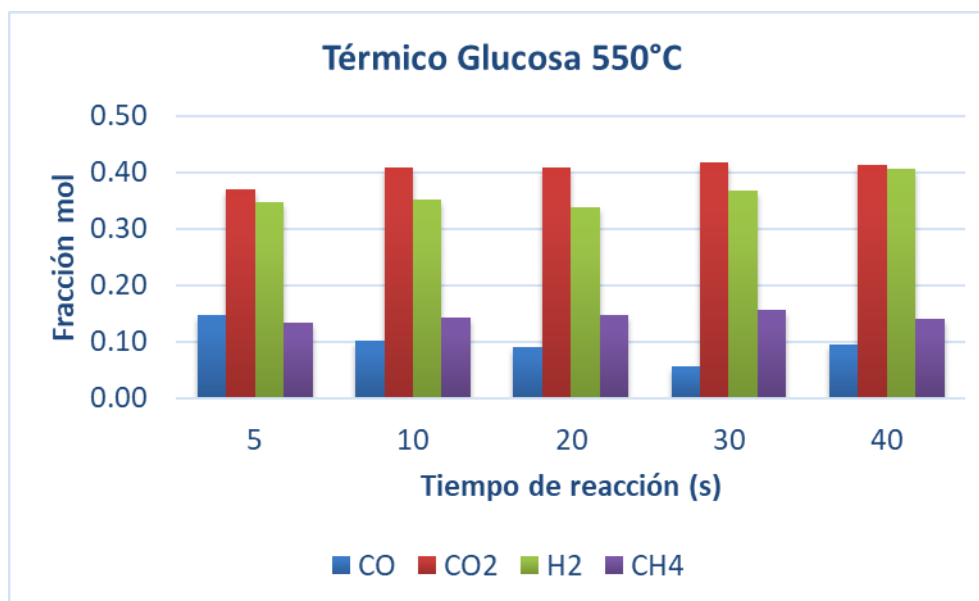


Figura 45. Fracciones mol de los compuestos H_2 , CO , CH_4 y CO_2 para experimentos térmicos de glucosa, a diferentes tiempos de reacción, $S/B=1$ y 550°C.

Se observa que en general, para todos los compuestos, las fracciones molares son poco afectadas ya que sus valores no cambian apreciablemente. El H_2 podría ser el compuesto con mayores cambios relativamente hasta alcanzar un valor de 0.40 a los 40s .

Experimentos catalíticos

Para los experimentos catalíticos se usaron 3 temperaturas y en cada una se varió el tiempo de reacción para encontrar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Para la figura 46 se utilizó 5%Ni/ γ - Al_2O_3 pH4, y se modificó el tiempo de reacción dejando constante la temperatura, que para este caso fue de 550°C.

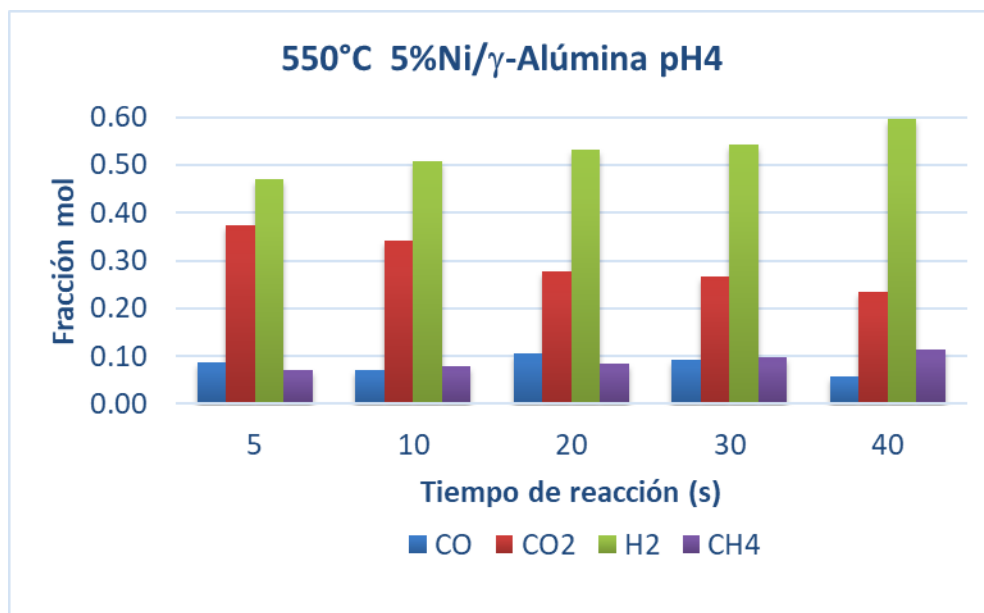


Figura 46. Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.

Se observa que la fracción mol de H₂ aumenta levemente con el tiempo de reacción de 0.48 a 0.59, mientras que para el CO₂ el comportamiento es contrario ya que sus fracciones molares disminuyen con el tiempo de 0.38 a 0.23.

Para el CO tiene un comportamiento ligeramente oscilatorio con un promedio aproximado de 0.07 y el CH₄ manifiesta una pequeña tendencia al alza de 0.07 a 0.11.

En la Figura 47 se observan las fracciones molares obtenidas conforme se varió el tiempo de reacción para el catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4 con glucosa a 550°C.

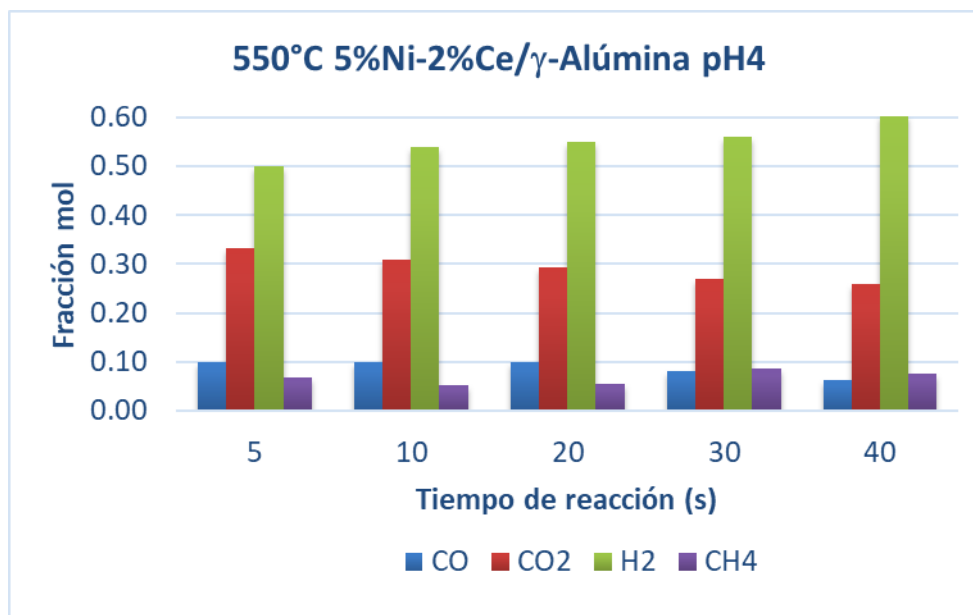


Figura 47. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.

En la Figura 47 se observa que la fracción mol de H₂ aumenta levemente con el tiempo de reacción, con una tendencia uniforme de 0.50 a 0.60, desde 5 hasta 40 segundos. Sin embargo, el CO₂ manifiesta un comportamiento contrario ya que sus fracciones mol disminuyen con el tiempo de reacción, desde 0.33 a 0.25.

Para el CH₄ existe una leve tendencia oscilatoria de la fracción mol con un promedio de 0.05. El CO primero se mantiene constante y a los 30 y 40 segundos reporta una leve tendencia al descenso, de 0.10 a 0.06.

Al parecer conforme transcurre el tiempo hay un mayor acercamiento a los valores de equilibrio termodinámico.

En la Figura 48 se grafican las fracciones molares de los componentes obtenidos para el catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ a tiempos de reacción y 550°C.

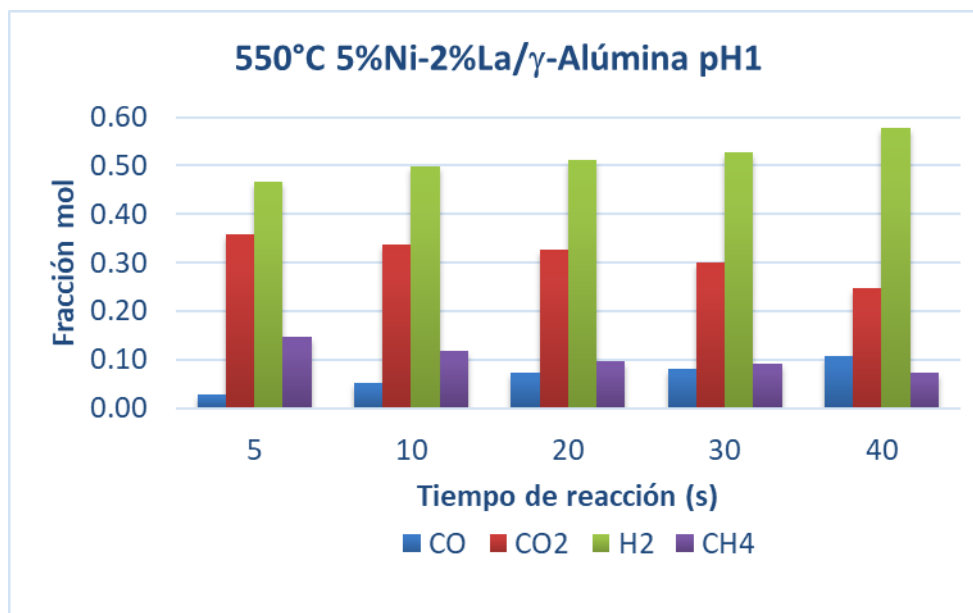


Figura 48. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.

En este caso (Figura 48), con el catalizador 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1, las fracciones molares de los compuestos obtenidas fueron muy similares a aquellas obtenidas con el catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4. De nuevo la fracción mol del H₂ aumenta levemente con el tiempo de 0.47 a 0.58, el CO₂ disminuye levemente con el tiempo de 0.35 a 0.24. El CO y el CH₄ presentan pequeñas diferencias con respecto a los resultados con 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4 ya que en este caso el CO aumenta con el tiempo de 0.2 a 0.11 y el CH₄ tiene tendencia a disminuir de 0.14 a 0.07, lo que indica que los promotores no tienen un cambio significativo en las gasificaciones.

Hasta ahora se observa que los experimentos realizados con los catalizadores 5%Ni/γ-Al₂O₃ pH4, 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH4, y 5%Ni-2%La/γ-Al₂O₃ pH1 reportan comportamientos muy semejantes de las fracciones mol de los compuestos tal como ya se ha discutido en párrafos anteriores.

En la Figura 49 se reportan las fracciones molares de los componentes obtenidos con el catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃ a diferentes tiempos de reacción y 550°C.

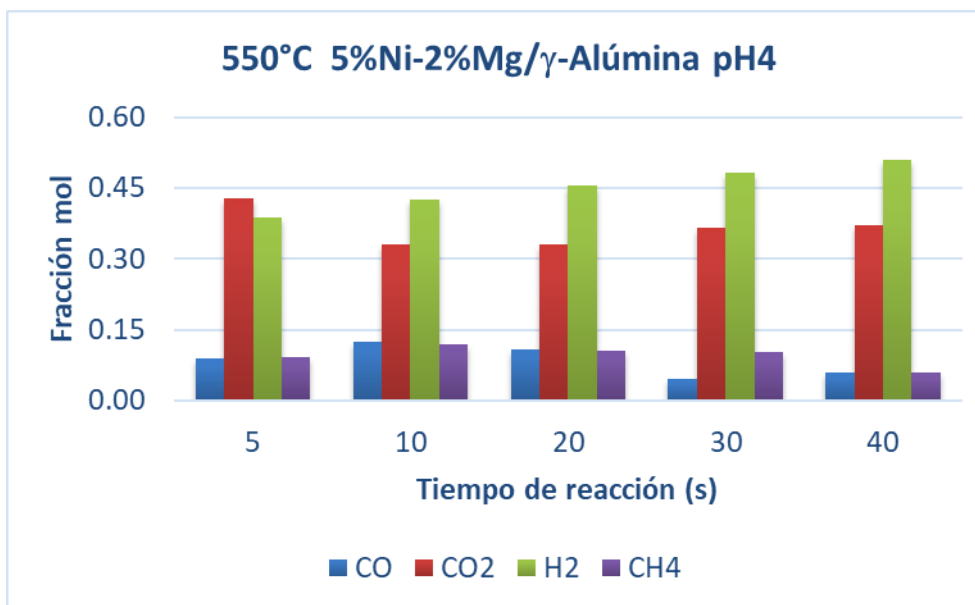


Figura 49. Fracciones mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para gasificación de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Mg/γ-Al₂O₃pH4, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1.

En la Figura 49 se observa que las fracciones molares del H₂ se incrementan levemente con el tiempo. A diferencia de los casos anteriores, el CO₂ presenta valores mínimos de la fracción mol de 0.32 a 10 y 20 segundos.

El CO presenta comportamiento oscilatorio con un promedio aproximado de 0.07 mientras que el CH₄ reporta un valor máximo de 0.12 y de esta forma este catalizador presenta un comportamiento ligeramente distinto al reportado por los catalizadores anteriores con solo níquel y a los que contiene níquel promovidos con cerio y lantano.

La tabla 21 reporta un resumen de las fracciones mol obtenidas de todos los compuestos en los experimentos con los diferentes catalizadores a cada tiempo de reacción.

Tabla 21. Resumen de las fracciones mol obtenidas.

Catalizador	Gases obtenidos	Térmico	5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃ pH4	5%Ni- 2%La/ γ -Al ₂ O ₃ pH1	5%Ni- 2%Ce/ γ -Al ₂ O ₃ pH4	5%Ni- 2%Mg/ γ -Al ₂ O ₃ pH4
5 s	CO	0.15	0.09	0.03	0.10	0.09
	CO ₂	0.37	0.37	0.36	0.33	0.43
	H ₂	0.35	0.47	0.47	0.50	0.39
	CH ₄	0.13	0.07	0.15	0.07	0.09
10 s	CO	0.10	0.07	0.05	0.10	0.12
	CO ₂	0.41	0.34	0.34	0.31	0.33
	H ₂	0.35	0.51	0.50	0.54	0.43
	CH ₄	0.14	0.08	0.12	0.05	0.12
20 s	CO	0.09	0.11	0.07	0.10	0.11
	CO ₂	0.41	0.28	0.33	0.29	0.33
	H ₂	0.34	0.53	0.51	0.55	0.45
	CH ₄	0.15	0.08	0.10	0.06	0.11
30 s	CO	0.06	0.09	0.08	0.08	0.05
	CO ₂	0.42	0.27	0.30	0.27	0.37
	H ₂	0.37	0.54	0.53	0.56	0.48
	CH ₄	0.16	0.10	0.09	0.09	0.10
40 s	CO	0.09	0.06	0.11	0.06	0.06
	CO ₂	0.41	0.23	0.25	0.26	0.37
	H ₂	0.41	0.60	0.58	0.60	0.51
	CH ₄	0.14	0.11	0.07	0.07	0.06

De la tabla 21 se observa que las mayores fracción mol, para H₂ corresponden a 5%Ni/ γ -Al₂O₃pH4 y 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃pH4 y esto ocurre a todos los tiempos. Por otra parte, la menor fracción de H₂ corresponde al experimento térmico (0.41 a 40s) también para todos los tiempos, indicando que el uso de catalizadores incrementa la producción de H₂ en un 46% a los 40s.

Se pretende que el CO₂ se produzca en la menor cantidad posible para evitar la oxidación total (combustión). La menor fracción mol obtenida, prácticamente corresponde a 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃pH4 para todos los tiempos con excepción de 40s donde el catalizador que contiene solo níquel reporta menor fracción. Se observa también que los catalizadores promovidos con cerio y lantano reportan fracciones mol muy similares de 0.25 y 0.26

respectivamente a 40s. Entonces la disminución en producción de CO₂ con respecto a aquella de los experimentos térmicos es del orden de 44% lo que indica que el catalizador evita la oxidación total de la biomasa, reduciendo la producción de CO₂ a los 40s. Al parecer el catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4 reduce muy poco la producción de CO₂ de 9%.

Se pretende también producir al CH₄ en la menor cantidad ya que a partir de él se obtiene H₂ de acuerdo con la reacción de reformado de metano con vapor: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$.

La menor fracción mol es reportada por el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4 para todos los tiempos.

Con respecto al CO, se pretende obtener a menor cantidad posible tal que el gas de síntesis (H₂ + CO) contenga la mayor proporción de H₂. La menor fracción molar de CO corresponde al 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH4 para todos los tiempos a excepción de 40 s.

Por lo anterior los mejores resultados fueron obtenidos usando el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -alúmina pH4, y lo anterior se atribuye que el óxido de cerio provoca un aumento de la actividad catalítica, en términos de una activación más rápida para alcanzar el estado estacionario y un mayor nivel de actividad.

Tal vez se forma alguna especie en la superficie del catalizador, lo que parece indicar la formación de un nuevo centro activo Ni-Ce, que aumenta la velocidad de disociación del CO debido a las propiedades redox del par Ce(III)/Ce(IV), lo que permitía transferir el oxígeno proveniente del CO, aumentando así la reactividad del CO. [56]

Cabe mencionar que las gráficas restantes en donde se varió el tiempo de reacción a otras temperaturas están en el Apéndice II. En ellas se aprecia el mismo comportamiento de lo mencionado en las gráficas anteriores

De esta manera es evidente que el tiempo de reacción también tiene efecto en la gasificación, pero menos significativa que al variar la temperatura.

Finalmente se hizo la comparación con los cuatro catalizadores a las condiciones donde se obtuvo mejor resultados que fueron a 650°C y 20s. En la Figura 50 se presenta la comparación de los tres catalizadores.

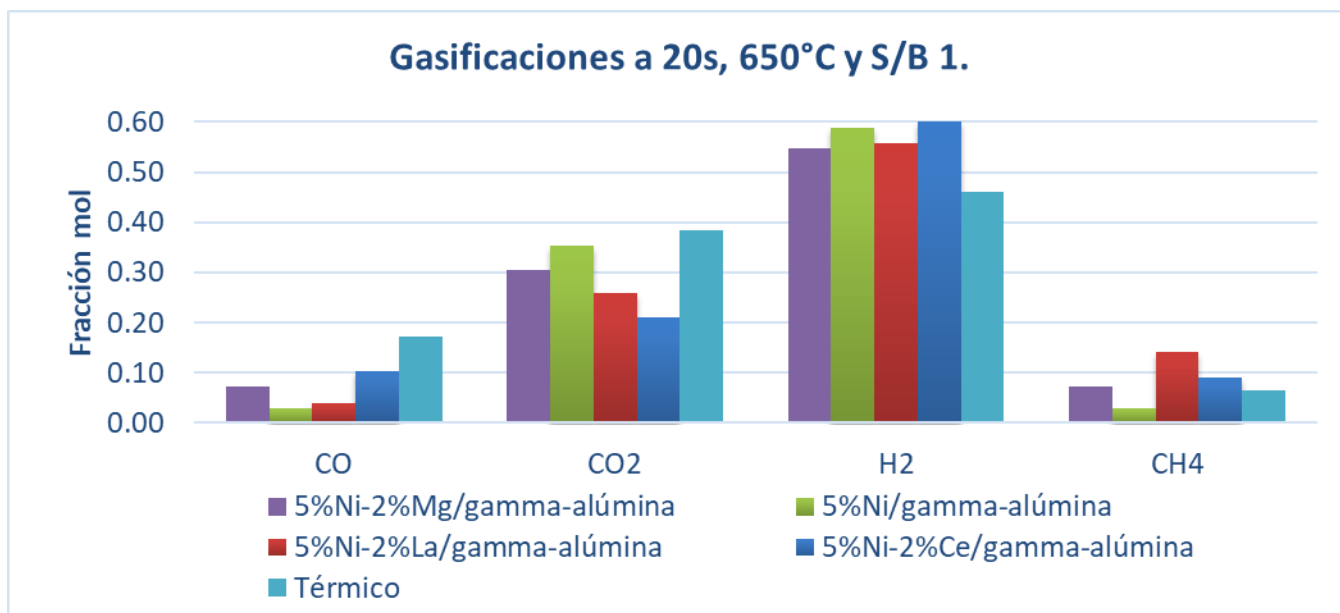


Figura 50. Comparación del experimento térmico y los tres catalizadores diferentes a 650°C, S/B de uno y 20s.

De acuerdo con la Figura 50 se observa que el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ tiene la mayor producción de hidrógeno con una fracción molar de 0.52, además que tiene la menor generación de CO₂. Para la mayor generación de CO₂ fue obtenida con 5%Ni / γ -Al₂O₃ con una fracción molar de 0.21, en el caso del CH₄ el catalizador con Cerio tuvo una producción del 0.05 fracción mol y finalmente por el CO el catalizador de 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ 0.04 fracción mol.

Para el mejor de los casos se tiene un aumento del 25% en la producción de hidrógeno al comparar los experimentos térmicos y catalíticos.

Es por ello que la presencia de catalizadores tiene los siguientes efectos: aumento de la cantidad de H₂ y CO₂, y una disminución de CO y CH₄. Lo anterior indica que se efectúan principalmente las reacciones de desplazamiento de agua ($CO+H_2O\leftrightarrow H_2+CO_2$), reformación con vapor de metano ($CH_4+H_2O\leftrightarrow 3H_2+CO$) y reformación en seco de metano ($CH_4+CO_2\leftrightarrow 2H_2+2CO$).

8 MODELADO CINÉTICO

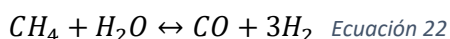
Se sabe que la secuencia de pasos en una reacción catalítica es la siguiente:

Transporte del reactivo del seno del fluido a la superficie del catalizador, difusión del reactivo dentro de los poros del material, adsorción del reactivo en la superficie del poro, reacción superficial, difusión de los productos en el poro, transporte de productos a través de la capa límite que rodea al catalizador y transporte del producto en el interior del reactor. En el caso de este estudio, las partículas catalíticas son suficientemente pequeñas tal que la capa límite que las rodea no ofrece resistencia al transporte de masa. Se considera que no hay difusión del reactivo en el interior del poro y únicamente se consideraran los procesos que dan lugar a la reacción química intrínseca: adsorción del reactivo en la superficie, reacción superficial y desorción del producto.

A continuación, se describe el procedimiento para encontrar las expresiones de la velocidad de reacción intrínseca cuando controla cada uno de los pasos anteriores, tomando como ejemplo la ecuación de reformado con vapor de metano.

Reformado con Vapor de Metano

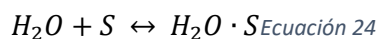
Ecuación global:



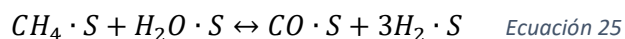
Para el desarrollo de la ecuación 22 será necesario que el CH_4 se desorba sobre un sitio activo S. Representado por la ecuación:



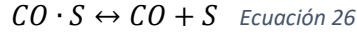
En forma semejante, el H_2O se desorben sobre un sitio activo S, para producir $H_2O \cdot S$.



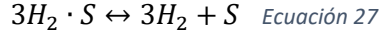
Las moléculas adsorbidas reaccionan a través de la siguiente expresión:



Los productos generados deberán adsorberse de la superficie catalítica. Para el caso del $CO \cdot S$, de la ecuación:



En forma análoga la expresión para la adsorción del producto $H_2 \cdot S$, de la ecuación 25 es:

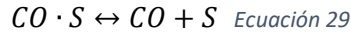


Para escribir las ecuaciones de velocidad de cada paso se tratará a cada uno, como una reacción elemental; la única diferencia es que las concentraciones de especies en la fase gas son remplazadas por sus respectivas presiones parciales, por ejemplo:

$$C_A \rightarrow P_A \quad \text{Ecuación 28}$$

Tomando en cuenta diferentes pasos controlantes:

a) Para la adsorción del CO, de la reacción 26 es:



Se define a la constante de equilibrio de adsorción como:

$$K_{Ad-CO} = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad \text{Ecuación 30}$$

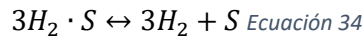
La velocidad de adsorción de CO está dada por:

$$-r_{Ad-CO} = k_a C_{CO \cdot S} - k_{-a} P_{CO} C_v = k_a C_{CO \cdot S} - k_{-a} \frac{k_a}{k_a} P_{CO} C_v = k_a (C_{CO \cdot S} - k_{-a} \frac{1}{k_a} P_{CO} C_v) \quad \text{Ecuación 31}$$

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} C_{CO \cdot S} - \frac{1}{K_{a-CO}} (P_{CO} C_v) \quad \text{Ecuación 32}$$

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right]; \text{ velocidad de adsorción de CO} \quad \text{Ecuación 33}$$

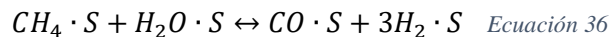
b) Para la adsorción de $3H_2$:



La velocidad de adsorción de $3H_2$:

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right] = 0; \text{ debido a que este paso es rápido.} \quad \text{Ecuación 35}$$

Ahora la reacción química en la superficie, de la reacción 26:



La expresión de velocidad de reacción superficial es:

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right] = 0; \text{ porque la reacción superficial es muy rápida.}$$

Ecuación 37

Para la desorción de H₂O:



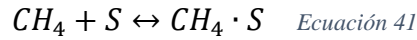
Velocidad de desorción para H₂O:

$$-r_{De-H_2O} = k_d P_{H_2O} C_v - \frac{k_d}{K_d} C_{H_2O \cdot S} \quad \text{Ecuación 39}$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right] = 0; \text{ porque la desorción de agua es muy rápida.}$$

Ecuación 40

Para la desorción de CH₄:



La velocidad de desorción de CH₄:

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right] = 0; \text{ porque la desorción de CH}_4 \text{ es muy rápida.}$$

Ecuación 42

1. Si la adsorción de CO (33) controla:

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right] \quad \text{Ecuación 43}$$

Y las otras etapas son rápidas, despejando las concentraciones de cada compuesto:

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right] = 0 \quad \text{Ecuación 44}$$

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \quad \text{Ecuación 45}$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right] = 0 \quad \text{Ecuación 46}$$

$$C_{H_2O \cdot S} = K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v \quad \text{Ecuación 47}$$

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right] = 0 \text{ Ecuación 48}$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v \text{ Ecuación 49}$$

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right] = 0 \text{ Ecuación 50}$$

$$C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3 = K_R C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} \text{ Ecuación 51}$$

Sustituyendo las concentraciones:

$$\begin{aligned} C_{CO \cdot S} &= \frac{C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S}}{K_R C_{H_2 \cdot S}^3} = \frac{K_R (K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v) (K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v)}{\frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}}} \\ &= \frac{C_v K_R K_{De-H_2O} K_{De-CH_4} K_{Ad-H_2} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \end{aligned}$$

Ecuación 52

Sustituyendo las ecuaciones 52 en 33 se obtiene:

$$\begin{aligned} -r_{Ad-CO} &= k_{Ad-CO} \left[\frac{C_v K_R K_{De-H_2O} K_{De-CH_4} K_{Ad-H_2} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right] \\ -r_{Ad-CO} &= k_{Ad-CO} C_v \left[\frac{K_R K_{De-H_2O} K_{De-CH_4} K_{Ad-H_2} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} \right] \text{ Ecuación 53} \end{aligned}$$

$$\text{Si } K_{Ad-CO} = K_R K_{De-H_2O} K_{De-CH_4} K_{Ad-H_2}$$

Por lo tanto

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} C_v \left[\frac{K_{Ad-CO} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} \right] \text{ Ecuación 54}$$

Se calcula la concentración total:

$$C_T = C_v + C_{H_2 \cdot S}^3 + C_{H_2O \cdot S} + C_{CH_4 \cdot S} + C_{CO \cdot S} \text{ Ecuación 55}$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones:

$$C_T = C_v + \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v + K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v + \frac{C_v K_{Ad-CO} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \text{Ecuación 56}$$

Despejando C_v :

$$C_v = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{Ad-CO} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3}} \text{Ecuación 57}$$

Combinando las ecuaciones 54 y 57 se encuentra que la velocidad para la descomposición del CO, asumiendo que la adsorción del CO es el paso de velocidad limitante, se tiene:

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} C_T \left[\frac{\frac{K_{Ad-CO} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}}}{1 + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{Ad-CO} P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3}} \right]$$

Ecuación 58

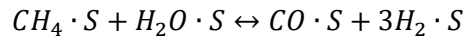
Expresión de la velocidad de reacción intrínseca cuando controla la adsorción de CO. En la siguiente sección se usarán los datos experimentales para verificar que esta ecuación los predice satisfactoriamente.

2. Si el control es por adsorción de las 3 moléculas de H_2 sobre un sitio activo (3):

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right] \text{Ecuación 59}$$

Sera necesario encontrar la expresión de $C_{H_2 \cdot S}^3$ en términos de presiones parciales de los compuestos ya que es muy difícil encontrar la concentración de un compuesto adsorbido sobre la superficie.

Se usará el hecho de que las otras etapas son rápidas para despejar las concentraciones adsorbidas de cada compuesto:



La ecuación de reacción es:

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right] = 0 \text{Ecuación 60}$$

Despejando:

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{K_R C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S}}{C_{CO \cdot S}} \text{Ecuación 61}$$

Ahora será necesario encontrar las concentraciones del CH₄, H₂O y CO adsorbidos:

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right] = 0$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \text{Ecuación 62}$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right] = 0$$

$$C_{H_2O \cdot S} = K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v \text{Ecuación 63}$$

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right] = 0$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v \text{Ecuación 64}$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones:

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{K_R C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S}}{C_{CO \cdot S}} \text{Ecuación 65}$$

$$\begin{aligned} C_{H_2 \cdot S}^3 &= \frac{C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S}}{C_{CO \cdot S}} = \frac{K_R (K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v) (K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v)}{\frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}}} \\ &= \frac{K_R K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} K_{Ad-CO} P_{CH_4} C_v P_{H_2O}}{P_{CO}} = \frac{K_A P_{CH_4} C_v P_{H_2O}}{P_{CO}} \end{aligned}$$

Ecuación 66

$$\text{Si } K_A = K_{De-H_2O} K_{De-CH_4} K_R K_{Ad-CO}$$

Sustituyendo las ecuaciones 66 en 35 se obtiene:

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right]$$

Factor común C_v :

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} C_v \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} \right] \text{Ecuación 67}$$

Calculando los sitios vacíos de la concentración total:

$$C_T = C_v + C_{CO \cdot S} + C_{H_2O \cdot S} + C_{CH_4 \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}^3$$

$$C_T = C_v + \frac{P_{CO}C_v}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O}P_{H_2O}C_v + K_{De-CH_4}P_{CH_4}C_v + \frac{K_A P_{CH_4} C_v P_{H_2O}}{P_{CO}}$$

$$C_v = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O}P_{H_2O} + K_{De-CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_{Ad-H_2}P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{CO}}} \quad \text{Ecuación 68}$$

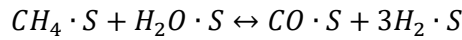
Combinando las ecuaciones 67 y 68, se encuentra que la velocidad de descomposición del $3H_2$, asumiendo que la adsorción de $3H_2$ es el paso de velocidad limitante, se tiene:

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} C_v \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} \right]$$

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} C_T \left[\frac{\frac{K_A P_{CH_4} C_v P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O}P_{H_2O} + K_{De-CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right] \quad \text{Ecuación 69}$$

Expresión de la velocidad de reacción intrínseca cuando controla la adsorción de H_2 . En la siguiente sección se usarán los datos experimentales para verificar que esta ecuación los predice satisfactoriamente.

3. Si el control es la reacción en la superficie, la ecuación 26 es la etapa más lenta:



Velocidad de adsorción en la superficie (35):

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right]$$

Las concentraciones adsorbidas de los compuestos CO , H_2 , CH_4 y H_2O son difíciles de medir, pero serán determinadas aprovechando que las velocidades de adsorción y desorción de los compuestos son muy rápidas.

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO}C_v}{K_{Ad-CO}} \right] = 0 \quad \text{Ecuación 70}$$

Para la adsorción de CO , $r_{Ad-CO} = 0$

$$0 = C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO}C_v}{K_{Ad-CO}}$$

Despejando:

$$C_{CO \cdot S} = \frac{P_{CO}C_v}{K_{Ad-CO}} \quad \text{Ecuación 71}$$

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right]$$

De la adsorción de $3H_2$, $r_{Ad-H_2} = 0$

$$0 = C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}}$$

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \text{ Ecuación 72}$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right]$$

De la desorción de H_2O , $r_{De-H_2O} = 0$

$$= k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right]$$

$$0 = P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}}$$

$$C_{H_2O \cdot S} = K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v \text{ Ecuación 73}$$

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right] \text{ Ecuación 74}$$

De la desorción de CH_4 , $r_{De-CH_4} = 0$

$$= k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right]$$

$$0 = P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}}$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v \text{ Ecuación 75}$$

Sustituyendo 74 en 33

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right]$$

$$-r_R = k_R \left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v - \frac{\left(\frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right) \left(\frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right)}{K_R} \right] \text{ Ecuación 76}$$

$$-r_R = k_R C_v^2 \left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2} K_{Ad-CO} K_R} \right] \text{ Ecuación 77}$$

La concentración total de sitios activos C_T es igual a la suma de los sitios ocupados más los sitios vacíos C_v

$$C_T = C_v + C_{CO \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}^3 + C_{CH_4 \cdot S} + C_{H_2O \cdot S}$$

Sustituyendo las concentraciones:

$$C_T = C_v + \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} C_v + K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v + K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v$$

Despejando C_v

$$C_v = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4}} \text{ Ecuación 78}$$

Combinando las ecuaciones 77 y 78, se encuentra que la velocidad de la descomposición del CH_4 , asumiendo que la desorción del CH_4 es el paso limitante de velocidad, se tiene:

$$-r_R = k_R C_T^2 \frac{\left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2} K_{Ad-CO} K_R} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2} \text{ Ecuación 79}$$

Si $K_{RS} = K_{Ad-H_2} K_{Ad-CO} K_R$

$$-r_R = k_R C_T^2 \frac{\left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{RS}} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

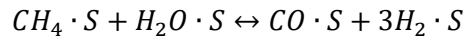
De esta forma se ha encontrado la ecuación de velocidad de reacción cuando controla la reacción superficial y será necesario estimar todos los parámetros cinéticos y físicos involucrados usando datos experimentales.

4. Si el control es por la desorción de H_2O :

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right] \text{ Ecuación 80}$$

Sera necesario encontrar la expresión de $C_{H_2O \cdot S}$ en términos de presiones parciales de los compuestos ya que es muy difícil encontrar la concentración de un compuesto adsorbido sobre la superficie.

Se usará el hecho de que las otras etapas son rápidas para despejar las concentraciones adsorbidas de cada compuesto:



La ecuación de reacción es:

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right] = 0$$

Despejando:

$$C_{H_2O \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{C_{CH_4 \cdot S} K_R} \text{ Ecuación 81}$$

Y las otras etapas son rápidas, despejando las concentraciones de cada compuesto:

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right] = 0$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \text{ Ecuación 82}$$

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right]$$

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \text{ Ecuación 83}$$

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right]$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v \text{ Ecuación 84}$$

De la ecuación 81 la concentración de H₂O y sustituyendo las concentraciones de los demás compuestos:

$$\begin{aligned} C_{H_2O \cdot S} &= \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R C_{CH_4 \cdot S}} = \frac{\left(\frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right) \left(\frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right)}{K_R K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v} \\ &= \frac{K_R K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v P_{CO} C_v P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-CO} K_{Ad-H_2}} \text{ Ecuación 85} \end{aligned}$$

$$\text{Si } K_{De-H_2O} = \frac{K_R K_{De-CH_4}}{K_{Ad-CO} K_{Ad-H_2}}$$

$$C_{H_2O \cdot S} = K_{De-H_2O} C_v P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}$$

Sustituyendo las ecuaciones 85 en 40:

$$\begin{aligned} -r_{De-H_2O} &= k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{K_{De-H_2O} C_v P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}}{K_{De-H_2O}} \right] \\ -r_{De-H_2O} &= k_{De-H_2O} C_v \left[P_{H_2O} - \frac{K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}}{K_{De-H_2O}} \right] \text{ Ecuación 86} \end{aligned}$$

Encontrando los sitios vacíos a partir de las concentraciones:

$$C_T = C_v + C_{CO \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}^3 + C_{CH_4 \cdot S} + C_{H_2O \cdot S}$$

$$C_T = C_v + \frac{P_{CO}C_v}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} C_v + K_{De-H_2O} C_v P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}$$

Despejando C_v :

$$C_v = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}} \quad \text{Ecuación 87}$$

Combinando las ecuaciones 86 y 87, se encuentra que la velocidad de descomposición del $3H_2$, asumiendo que la adsorción del $3H_2$ es el paso de velocidad limitante, es:

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} C_v \left[P_{H_2O} - \frac{K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}}{K_{De-H_2O}} \right]$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} C_T \left[\frac{P_{H_2O} - \frac{K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}}{K_{De-H_2O}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3 P_{CH_4}} \right] \quad \text{Ecuación 88}$$

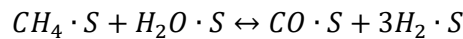
De esta forma se ha encontrado la ecuación de velocidad de reacción cuando controla desorción de H_2O y será necesario estimar todos los parámetros cinéticos y físicos involucrados usando datos experimentales.

5. Si el control es por la desorción de CH_4 :

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{De-CH_4}} \right] \quad \text{Ecuación 89}$$

Sera necesario encontrar la expresión de $C_{CH_4 \cdot S}$ en términos de presiones parciales de los compuestos ya que es muy difícil encontrar la concentración de un compuesto adsorbido sobre la superficie.

Se usará el hecho de que las otras etapas son rápidas para despejar las concentraciones adsorbidas de cada compuesto:



La ecuación de reacción es:

$$-r_R = k_R \left[C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} - \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{K_R} \right] = 0$$

Despejando:

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{C_{H_2O \cdot S} K_R} \text{ Ecuación 90}$$

Y las otras etapas son rápidas, despejando las concentraciones de cada compuesto:

$$-r_{Ad-CO} = k_{Ad-CO} \left[C_{CO \cdot S} - \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right] = 0$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}}$$

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} \left[C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right]$$

$$C_{H_2 \cdot S}^3 = \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \text{ Ecuación 91}$$

$$-r_{De-H_2O} = k_{De-H_2O} \left[P_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{De-H_2O}} \right]$$

$$C_{H_2O \cdot S} = K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v \text{ Ecuación 92}$$

Sustituyendo en ecuación 90:

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{C_{H_2O \cdot S} K_R}$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = \frac{C_{CO \cdot S} C_{H_2 \cdot S}^3}{C_{H_2O \cdot S} K_R} = \frac{\left(\frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} \right) \left(\frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} \right)}{K_R K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v}$$

$$\text{Si } K_D = \frac{K_R K_{De-H_2O}}{K_{Ad-CO} K_{Ad-H_2}}$$

$$C_{CH_4 \cdot S} = K_D P_{CO} C_v P_{H_2}^3 P_{H_2O} \text{ Ecuación 93}$$

Sustituyendo las ecuaciones 93 en 42, se obtiene:

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} \left[P_{CH_4} C_v - \frac{K_D P_{CO} C_v P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}} \right]$$

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} C_v \left[P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}} \right] \text{Ecuación 94}$$

Ahora se encuentran los sitios vacíos a partir de la concentración total:

$$C_T = C_v + C_{CO \cdot S} + C_{H_2 \cdot S}^3 + C_{H_2O \cdot S} + C_{CH_4 \cdot S}$$

$$C_T = C_v + \frac{P_{CO} C_v}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3 C_v}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} C_v + K_D P_{CO} C_v P_{H_2}^3 P_{H_2O}$$

$$C_v = \frac{C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \text{Ecuación 95}$$

Combinando las ecuaciones 95 y 94, se encuentra que la velocidad de la descomposición del H₂O, asumiendo que la desorción del H₂O es el paso limitante de velocidad, se tiene:

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} C_T \left[\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right] \text{Ecuación 96}$$

De esta forma se ha encontrado la ecuación de velocidad de reacción cuando controla desorción de CH₄ y será necesario estimar todos los parámetros cinéticos y físicos involucrados usando datos experimentales

8.1 Cálculo de constante de equilibrio

La constante de equilibrio K_{eq} puede calcularse a partir de las propiedades termodinámicas (Energía libre de Gibbs estándar y capacidad calorífica) en función de la temperatura [57].

$$\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT} = \ln \prod_i a_i^{v_i} = \ln K_a \text{Ecuación 97}$$

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT}\right) = \frac{a_R^\rho \dots}{a_A^\alpha a_B^\beta \dots} \text{Ecuación 98}$$

Se tiene que

$$\Delta G_{rxn}^0(T = 25^\circ C) = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^0(T = 25^\circ C) \text{Ecuación 99}$$

Para calcular el valor de K_a a una temperatura T , dada por la energía libre de Gibbs de formación a 25 °C, comenzamos con la observación de que:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\bar{G}_i}{T}\right) &= \frac{T\left(\frac{\partial\bar{G}_i}{\partial T}\right)_p - \bar{G}_i\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{G}_i}{\partial T}\right)_p - \frac{\bar{G}_i}{T^2} = \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}(\bar{H}_i - T\bar{S}_i) - \frac{(\bar{H}_i - T\bar{S}_i)}{T^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\bar{G}_i}{T}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{H}_i}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T\bar{S}_i}{\partial T}\right)_p - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{T\bar{S}_i}{T^2} = \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{H}_i}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial\bar{S}_i}{\partial T}\right)_p + \bar{S}_i\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{T\bar{S}_i}{T^2} = \\ &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\bar{H}_i}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\bar{S}_i}{\partial T}\right)_p - \frac{\bar{S}_i}{T} - \frac{\bar{H}_i}{T^2} + \frac{\bar{S}_i}{T} \text{ Ecuación 100}\end{aligned}$$

Dado que $\left(\frac{\partial\bar{H}_i}{\partial T}\right)_p = \bar{C}_p$ y $\left(\frac{\partial\bar{S}_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{C}_p}{T}$ la ecuación anterior queda como

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\bar{G}_i}{T}\right) = \frac{\bar{C}_p}{T} - \frac{\bar{C}_p}{T} - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

En resumen

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\bar{G}_i}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Usando el hecho de que

$$\begin{aligned}\ln K_a &= -\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^0}{RT} \\ \frac{d \ln K_a}{dT} &= -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^0}{T} \right] = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G_{rxn}}{T} \right] \\ \frac{d \ln K_a}{dT} &= -\frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H_{rxn}}{T^2} \right] = \frac{\Delta H_{rxn}}{RT^2} \text{ Ecuación 101}\end{aligned}$$

La ecuación (101) es llamada ecuación de van't Hoff.

Entonces, el calor estándar de reacción a 25 °C y 1 bar se calcula con la ecuación

$$\Delta H_{rxn}^0(T = 25 \text{ °C}) = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0(T = 25 \text{ °C})$$

Recordar que

$$\Delta C_{p,rxn} = \sum \nu_i C_{p,i} \text{ Ecuación 102}$$

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^{-2} \text{ Ecuación 103}$$

$$\Delta a = \sum \nu_i a_i \text{ Ecuación 104}$$

A una temperatura diferente de 25 °C

$$\underline{H}_i(T) = \underline{H}_i(T = 25\text{ °C}) + \int_{T=25\text{ °C}}^T C_{p_i}(T') dT'$$

$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \sum_i \nu_i \underline{H}_i(T) = \Delta H_{rxn}^0(T = 25\text{ °C}) + \int_{T=25\text{ °C}}^T \Delta C_{p_i}(T') dT$$

Integrar y sustituir en la ecuación de van't Hoff

$$\left(\frac{d \ln K_a}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2}$$

Aplicar integrales en ambos lados de la ecuación

$$\int_{T_1}^T d \ln K_a = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT$$

$$(\ln K_a)_{T_1}^T = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT = \ln K_a(T) - \ln K_a(T_1)$$

$$\ln \frac{K_a(T)}{K_a(T_1)} = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT \quad \text{Ecuación 105}$$

Integrar segundo término de la ecuación (105) teniendo en cuenta que

$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a(T - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_1^4) - \Delta e(T^{-1} - T_1^{-1})$$

La solución es

$$\int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2} dT = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R}(T - T_1) + \frac{\Delta c}{6R}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R}(T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R}(T^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Sustituyendo:

$$\ln \frac{K_a(T)}{K_a(T_1)} = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R}(T - T_1) + \frac{\Delta c}{6R}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R}(T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R}(T^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{Ecuación 106}$$

Haciendo el cálculo de ΔH_{rxn} (J/mol) con los datos experimentales:

Si se conocen los valores de los ΔH_{rxn} , se pueden sustituir en la fórmula:

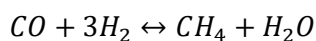
$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \sum_i \nu_i \underline{H}_i(T)$$

La tabla 22 se reportas los valores para cada compuesto [57].

Tabla 22. Datos de entalpias y energía libre de Gibbs para la reacción de reformado de metano con vapor.

$\Delta G_{CO} = -137.2 \frac{KJ}{mol}$	$\Delta H_{CO} = -110.5 \frac{KJ}{mol}$
$\Delta G_{H_2O} = -228.6 \frac{KJ}{mol}$	$\Delta H_{H_2O} = -241.8 \frac{KJ}{mol}$
$\Delta G_{CH_4} = -50.5 \frac{KJ}{mol}$	$\Delta H_{CH_4} = -74.5 \frac{KJ}{mol}$
$\Delta G_{H_2} = 0$	$\Delta H_{H_2} = 0$

Para la reacción química que se está trabajando, la ecuación queda:



$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^0(T = 298 K) &= \Delta H_{CH_4} + \Delta H_{H_2O} - \Delta H_{CO} - 3\Delta H_{H_2} \\ &= -74.5 \frac{KJ}{mol} - 241.8 \frac{KJ}{mol} + 110.5 \frac{KJ}{mol} = -205.8 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

Para el cálculo de $\Delta G_{rxn}^0(T = 25^\circ C)$ se utiliza la siguiente formula:

$$\Delta G_{rxn}^0(T = 25^\circ C) = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^0(T = 25^\circ C)$$

Conociendo los valores y sustituyendo:

$$\begin{aligned} \Delta G_{rxn}^0(T = 298 K) &= \Delta G_{CH_4} + \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{CO} - 3\Delta G_{H_2} \\ &= -228.6 \frac{KJ}{mol} - 50.5 \frac{KJ}{mol} + 137.2 \frac{KJ}{mol} = -141.9 \frac{KJ}{mol} \end{aligned}$$

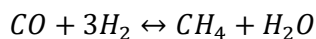
Conociendo este valor ΔG_{rxn}^0 se puede determinar la constante de equilibrio (K) a 298K. de la ecuación 48:

$$\begin{aligned} \ln K_a &= -\frac{\sum_i v_i \Delta G_{f,i}^0}{RT} = \frac{-141.9 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol * K} * 298K} = 0.05727 \\ K_a &= e^{0.05727} = 1.058 \end{aligned}$$

Después se tiene que calcular los términos del Cp para la mezcla usando los valores reportados en la tabla 22, cuando el Cp corresponde a la ecuación:

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

Recordar la reacción



Entonces

$$\Delta a = \sum v_i a_i = a_{CH_4} + a_{H_2O} - a_{CO} - 3a_{H_2} = 1.702 + 29.163 - 3.376 - 2 * 3.47 = 17.1$$

De manera semejante se obtuvieron Δb , Δc y Δd , los cuales se reportan en la tabla 23.

Tabla 23. Datos de los parámetros a, b, c y d.

	CO	H ₂ O	H ₂	CH ₄	Δ Total
Δa	3.376	29.163	3.47	1.702	17.1
Δb	5.77×10^{-4}	1.45×10^{-2}	1.45×10^{-3}	9.08×10^{-3}	1.86×10^{-2}
Δc	0	-2.02×10^{-6}	0	-2.16×10^{-5}	-2.37×10^{-5}
Δd	-3.10×10^3	0	1.21×10^4	0	-3.32×10^4

La ecuación del Cp es

$$Cp_i = 17.1 + 1.86 \times 10^{-2} T - 2.37 \times 10^{-5} T^2 - 3.32 \times 10^4 T^3$$

Finalmente, para poder calcular la K de equilibrio a cualquier temperatura se utiliza la ecuación 106:

$$\ln \frac{K_a(T)}{K_a(T_1)} = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} (T - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} (T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R} (T^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R} (T^{-2} - T_1^{-2})$$

$$+ \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Y sustituyendo los valores reportados en la tabla 23 para determinar la K a 873.15K:

$$\begin{aligned}
\ln \frac{K_a(298)}{K_a(873.15)} &= \frac{17.11}{8.314} \ln \frac{298}{873.15} + \frac{1.86 \times 10^{-2}}{2 * 8.314} (298 - 873.15) \\
&+ \frac{-2.37 \times 10^{-5}}{6 * 8.314} (298^2 - 873.15^2) + \frac{-3.32 \times 10^4}{12 * 8.314} (298^3 - 873.15^3) \\
&+ \frac{1}{8.314} \left[205.8 \frac{KJ}{mol} + 17.1 * (873.15) + \frac{1.86 \times 10^{-2}}{2} * (873.15)^2 \right. \\
&+ \left. \frac{-2.37 \times 10^{-5}}{3} * (873.15)^3 + \frac{-3.32 \times 10^4}{4} * (873.15)^4 \right] \times \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{873.15} \right] \\
&= 0.076
\end{aligned}$$

En la tabla 24 se reportan los valores de la K equilibrio de reacción para diferentes temperaturas.

Tabla 24. Keq para diferentes temperaturas

Temperatura (°K)	823	873	923
Temperatura (°C)	550	600	650
Reformado de metano con vapor	0.0760	0.491	2.61

8.2 Calculo de las constantes involucradas en la ecuación de velocidad de reacción.

Se trabajó con las ecuaciones de reacción obtenidas cuando controlan las diferentes etapas de la reacción global: la reacción superficial, la adsorción de H₂ y la Desorción del CH₄, todas ellas correspondientes a la reacción de reformado de metano con vapor.

8.2.1 Control por adsorción de H₂

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} C_T \left[\frac{\frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right]$$

Linealizando la ecuación

Tomando solo el numerador de la razón:

$$\frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}}$$

Y agregado K_A al segundo término tanto arriba como abajo

$$\frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{K_A P_{H_2}^3}{K_A K_{Ad-H_2}}$$

Y si

$$K_A K_{Ad-H_2} = K_H$$

Factorizando, queda:

$$K_A \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H} \right)$$

Despejando los términos de la ecuación de velocidad:

$$\frac{-r_{Ad-H_2}}{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H}} = \left[\frac{K_A k_{Ad-H_2} C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right]$$

Y si:

$$H = K_A k_{Ad-H_2} C_T$$

$$\frac{-r_{Ad-H_2}}{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H}} = \left[\frac{H}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right]$$

Invertiendo

$$\frac{-r_{Ad-H_2}}{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H}} = \frac{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}}{H}$$

$$\frac{-r_{Ad-H_2}}{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H}} = \frac{1}{H} + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO} H} + \frac{K_{De-H_2O} P_{H_2O}}{H} + \frac{K_{De-CH_4} P_{CH_4}}{H} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO} H}$$

Esta ecuación es análoga a una lineal de la forma:

$$y = A + B P_{CO} + C P_{H_2O} + D P_{CH_4} + E \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}$$

Donde:

$$y = \left(\frac{-r_{Ad-H_2}}{\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_H}} \right)$$

$$A = \frac{1}{H}, B = \frac{1}{K_{Ad-CO}H}, C = \frac{K_{De-H_2O}}{H}, D = \frac{K_{De-CH_4}}{H}, E = \frac{K_A}{H}$$

8.2.2 Control por la reacción superficial

$$-r_R = k_R C_T^2 \frac{\left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{RS}} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Linealizando la ecuación

Tomando solo el numerador de la razón:

$$K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{RS}}$$

Y agregado $K_{De-CH_4} K_{De-H_2O}$ al segundo término tanto arriba como abajo

$$K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} K_{RS}}$$

Y si

$$K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} K_{RS} = K_e$$

Factorizando, queda:

$$K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right)$$

Sustituyendo en la expresión de velocidad de reacción es:

$$-r_R = K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} k_R C_T^2 \frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Y si

$$S = K_{De-CH_4} K_{De-H_2O} k_R C_T^2$$

Finalmente se obtiene:

$$-r_R = S \frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Despejando

$$\frac{-r_R}{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]} = \frac{S}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Invertiendo y elevando a la $\frac{1}{2}$ toda la ecuación se obtiene:

$$\left(\frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{-r_R} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4}}{S}$$

$$\left(\frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{-r_R} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{S} + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO} S} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2} S} + \frac{K_{De-H_2O} P_{H_2O}}{S} + \frac{K_{De-CH_4} P_{CH_4}}{S}$$

Esta ecuación es análoga a una lineal de la forma:

$$y = A + B P_{CO} + C P_{H_2}^3 + D P_{H_2O} + E P_{CH_4}$$

Donde:

$$y = \left(\frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{-r_R} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$A = \frac{1}{S}, B = \frac{1}{K_{Ad-CO} S}, C = \frac{1}{K_{Ad-H_2} S}, D = \frac{K_{De-H_2O}}{S}, E = \frac{K_{De-CH_4}}{S}$$

8.2.3 Control por desorción de CH₄

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} C_T \left[\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right]$$

Linealizando la ecuación

Despejando los términos de la ecuación de velocidad:

$$\frac{-r_{De-CH_4}}{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}} = \left[\frac{k_{De-CH_4} C_T}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right]$$

Y si:

$$M = k_{De-CH_4} C_T$$

$$\frac{-r_{De-CH_4}}{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}} = \left[\frac{M}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right]$$

Invirtiendo

$$\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{-r_{De-CH_4}} = \frac{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{M}$$

$$\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{-r_{De-CH_4}} = \frac{1}{M} + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO} M} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2} M} + \frac{K_{De-H_2O} P_{H_2O}}{M} + \frac{K_D P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3}{M}$$

Esta ecuación es análoga a una lineal de la forma:

$$y = A + B P_{CO} + C P_{H_2}^3 + D P_{H_2O} + E P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^3$$

Donde:

$$y = \left(\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{-r_{De-CH_4}} \right)$$

$$A = \frac{1}{M}, B = \frac{1}{K_{Ad-CO} M}, C = \frac{1}{K_{Ad-H_2} M}, D = \frac{K_{De-H_2O}}{M}, E = \frac{K_{DCH_4}}{M}$$

Las ecuaciones lineales se resolvieron con la ayuda del software polytmath 6.0 usando los datos experimentales reportados en la tabla 25, en donde las presiones están reportadas en atm.

Tabla 25. Datos usados en Polymath

Y	P_{CO}	$P_{H_2}^3$	P_{H_2O}	P_{CH_4}
6913.22	0.10958082	1.809284325	0.270030562	0.112763124
8260.97	0.14128131	1.935099322	0.357079464	0.174756377
11289.46	0.18677087	2.047016571	0.428669689	0.208020747
14323.52	0.21665673	2.112602916	0.491836206	0.225058454
16662.51	0.2492896	2.182843569	0.587094332	0.307342066
19653.98	0.26608571	2.316845873	0.656036974	0.354587411

De donde se obtuvieron los valores de los parámetros y de ahí las constantes cinéticas y de adsorción.

Tabla 26. Valores obtenidos después de resolver la ecuación lineal.

	A	B	C	D	E	KadCO	KadH ₂	KdeH ₂ O	KdeCH ₄
Control por reacción superficial	1.42 x10 ⁴	714.5801	1.46x10 ⁴	6.96 x10 ⁴	1.04 x10 ⁴	19.9	0.974	4.893	10.732
Control de adsorción de H₂	1.718701	258.7676	-89.0524	-240.04	96.86167	150.56	0.018	-0.019	-0.007
Control de desorción de CH₄	-0.03374	-0.51412	0.11734	-1.14337	1.026763	15.238	-3.478	0.039	-30.433

Una vez encontrados los valores de las constantes de las ecuaciones linealizadas, se procederá a ilustrar con un ejemplo como se obtienen los valores de las constantes de adsorción, desorción, cinéticas etc. Para el caso del control de la reacción superficial:

Si

$$A = \frac{1}{S}, B = \frac{1}{K_{Ad-CO}S}, C = \frac{1}{K_{Ad-H_2}S}, D = \frac{K_{De-H_2O}}{S}, E = \frac{K_{De-CH_4}}{S}$$

$$A = \frac{1}{S} = 1.42 \times 10^4$$

$$S = 7.03 \times 10^{-5}$$

$$B = \frac{1}{K_{Ad-CO}} = 714.5801$$

Y

$$K_{Ad-CO} = \frac{1}{B * S} = \frac{1}{714.5801 * 7.03 \times 10^{-5}} = 19.9$$

$$C = \frac{1}{K_{Ad-H_2} S} = 1.46 \times 10^4$$

Y

$$K_{Ad-H_2} = \frac{1}{C * S} = \frac{1}{1.46 \times 10^4 * 7.03 \times 10^{-5}} = 0.974$$

$$D = \frac{K_{De-H_2O}}{S} = 6.96 \times 10^4$$

Y

$$K_{De-H_2O} = D * S = 6.96 \times 10^4 * 7.03 \times 10^{-5} = 4.893$$

$$E = \frac{K_{De-CH_4}}{S} = 1.04 \times 10^4$$

Y

$$K_{De-CH_4} = E * S = 1.04 \times 10^4 * 7.03 \times 10^{-5} = 0.732$$

Estos valores de

$$K_{Ad-CO} = 19.9$$

$$K_{Ad-H_2} = 0.974$$

$$K_{De-H_2O} = 4.893$$

$$K_{De-CH_4} = 0.732$$

Son reportados en las ultimas columnas de la segunda fila. De manera semejante se calcularon los valores de las constantes para los otros casos.

Los valores de la tabla anterior se sustituirán en las ecuaciones de velocidad de reacción cuando controla cada paso del proceso global.

Sustituyendo estos valores de las constantes cinéticas en la ecuación cuando controla la reacción superficial:

$$-r_R = S \frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_e} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Se obtiene:

$$r_R = 7.03 \times 10^{-5} \frac{\left[P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{1.05} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{19.9} + \frac{P_{H_2}^3}{0.974} + 4.893 P_{H_2O} + 0.732 P_{CH_4} \right)^2}$$

Para la ecuación cuando controla la adsorción de H₂:

$$-r_{Ad-H_2} = k_{Ad-H_2} C_T \left[\frac{\frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_A P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right]$$

Se obtiene:

$$-r_{Ad-H_2} = 0.944 \left[\frac{\frac{0.018 P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}} - \frac{P_{H_2}^3}{-0.007}}{1 + \frac{P_{CO}}{150.56} + -0.019 P_{H_2O} + -0.007 P_{CH_4} + \frac{0.018 P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO}}} \right]$$

Para la ecuación cuando controla la desorción de CH₄:

$$-r_{De-CH_4} = k_{De-CH_4} C_T \left[\frac{P_{CH_4} - \frac{K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{K_{De-CH_4}}}{1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_D P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right]$$

Se obtiene:

$$-r_{De-CH_4} = 1.005 \left[\frac{P_{CH_4} - \frac{-30.433 P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}}{-30.433}}{1 + \frac{P_{CO}}{15.238} + \frac{P_{H_2}^3}{-3.478} + 0.039 P_{H_2O} - 30.433 P_{CO} P_{H_2}^3 P_{H_2O}} \right]$$

Sustituyendo este conjunto de datos independientes en las tres últimas ecuaciones.

CO	H ₂ O	H ₂	CH ₄
0.26608571	5.92270991	0.27003056	0.35458741

Estos valores no fueron usados para estimar las constantes, fueron obtenidos a 600°C, 20 s con el catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃

	$r \left(\frac{g \text{ mol}}{g_{\text{catalizador}} * s} \right)$
Control por reacción superficial	7.33x10 ⁻⁷
Control de adsorción de H ₂	3.26x10 ⁻³
Control de desorción de CH ₄	3.21x10 ⁵

De lo anterior los resultados correctos y con sentido físico son los obtenidos cuando el paso controlante de la reacción es la reacción superficial, debido a que el valor de la velocidad de reacción

total $7.33 \times 10^{-7} \left(\frac{g \text{ mol}}{g \text{ catalizador} * s} \right)$ es el más cercano a los valores experimentales que andan en el rango de 4×10^{-9} a 1.19×10^{-8} . Se observa que los valores de la velocidad de reacción cuando controla la adsorción de $H_2 = 3.26 \times 10^{-3} \left(\frac{g \text{ mol}}{g \text{ catalizador} * s} \right)$ y cuando controla la desorción de $CH_4 = 3.21 \times 10^5 \left(\frac{g \text{ mol}}{g \text{ catalizador} * s} \right)$, definitivamente se encuentran fuera de este rango. Adicionalmente, de acuerdo a la tabla 26, los valores de las constantes de adsorción, desorción y cinética, correspondientes a la ecuación cuando controla la reacción superficial, todas son positivas lo cual tiene sentido físico. Sin embargo, las respectivas constantes de las ecuaciones de reacción cuando controlan la adsorción de H_2 y la desorción de CH_4 , algunas son negativas y esto no tiene sentido físico ya que las constantes cinéticas o de adsorción no pueden ser negativas y por lo mismo las respectivas ecuaciones no representan adecuadamente a los datos experimentales.

Realizando el análisis dimensional para cuando controla la reacción superficial

$$-r_R = k_R C_T^2 \frac{\left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{RS}} \right]}{\left(1 + \frac{P_{CO}}{K_{Ad-CO}} + \frac{P_{H_2}^3}{K_{Ad-H_2}} + K_{De-H_2O} P_{H_2O} + K_{De-CH_4} P_{CH_4} \right)^2}$$

Si las unidades del denominador son

$$K_{Ad-CO} = [P]$$

$$K_{Ad-H_2} = [P^3]$$

$$K_{De-H_2O} = \left[\frac{1}{P} \right]$$

$$K_{De-CH_4} = \left[\frac{1}{P} \right]$$

Para el numerador

$$\left[K_{De-CH_4} P_{CH_4} K_{De-H_2O} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{RS}} \right] = \left[\left[\frac{1}{P} \right] [P] \left[\frac{1}{P} \right] [P] - \frac{[P] \left[\frac{1}{P} \right] [P]^3 \left[\frac{1}{P^3} \right]}{[P][P] \left[\frac{1}{P^2} \right]} \right]$$

Por lo tanto

$$r_R = k_R C_T^2 = \left[\frac{g \text{ mol}}{g \text{ cat} * s} \right]$$

$$C_T = \text{sitios vacios} + \text{sitios ocupados}$$

Para determinar las unidades de k_R

$$k_R = \frac{r_R}{C_T^2} = \frac{\left[\frac{g \text{ mol}}{g \text{ cat} * s} \right]}{\left[\frac{g \text{ mol sitios activos}}{g \text{ cat} * s} \right]^2} = \left[\frac{g \text{ cat}}{g \text{ mol sitio activo}^2 * s} \right]$$

Donde finalmente

$$r_R = k_R C_T^2 = \left[\frac{g \text{ mol}}{g \text{ cat} * s} \right]$$

8.3 Determinación de fracciones molares en el equilibrio químico usando la plataforma navier.engr.colostate.edu “Bioanalytical Microfluids Program” de la Universidad de Colorado USA

Esta plataforma calcula el estado de equilibrio químico de una mezcla de gases ideales, sujeta a restricciones necesarias con dos variables intrínseca. Dependiendo de las restricciones seleccionadas, el cálculo involucra el programa STANJAN para minimizar las propiedades derivadas apropiadas: energía de Gibbs, energía de Helmholtz, energía interna o maximiza la entropía para la mezcla de gases proporcionada por el usuario. A este momento todas las especies deben ser gaseosas, el calculador no considerara fases múltiples. Así mientras las especies sólidas y líquidas están presentes en la base de datos ellas no pueden ser incluidas en el cálculo de equilibrio.

Para poder determinar las fracciones molares de los gases obtenidos en el equilibrio químico termodinámico, se utilizó un software en línea de la Universidad de Colorado navier.engr.colostate.edu.

Para calcular el equilibrio químico de una mezcla de gases ideales, se necesitan dos variables intrínsecas.

Al programa se le debe alimentar la presión inicial (1 atm) y la temperatura (550°C) del reactor y se seleccionan como restricciones a el volumen y temperatura constante.

En la figura 51 se reportan los resultados experimentales y los calculados con el software. Se usaron los datos del experimento realizado con el catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃, 50mg de catalizador relación S/B de uno, tiempo de reacción de 20s, en el reactor con volumen 53 cm³ y con atmosfera de argón.

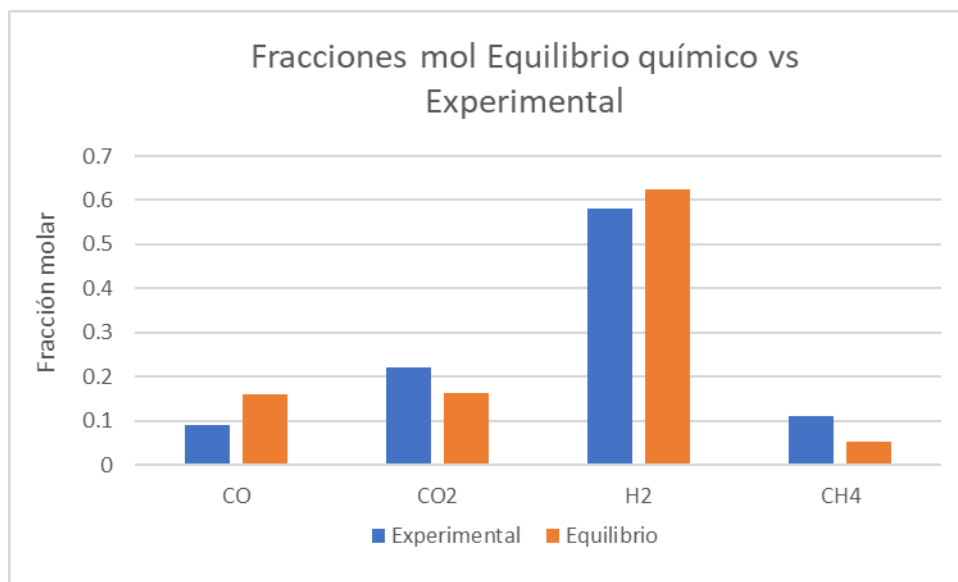


Figura 51. Comparación de datos experimentales con los datos reportados por el software en el equilibrio químico termodinámico.

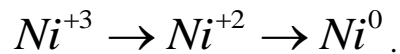
Se puede observar que los datos son coherentes en la medida que globalmente, al H₂ se le considera un producto y los datos experimentales reportados son inferiores a los datos teóricos. El CH₄ se considera un reactivo y en el equilibrio su composición debe ser mínima. En este caso el CH₄ experimental es mayor que en el equilibrio y esto es correcto debido a que se deben realizar experimentos con mayor tiempo de reacción para que el reactivo se consuma lo suficiente y se alcance el equilibrio. Para el caso de los otros dos gases se observa una pequeña discrepancia entre los valores teóricos y de equilibrio.

9 CONCLUSIONES

1. En los experimentos de gasificación, la presión dentro del reactor se incrementa debido a la volatilización de la biomasa asociada con las reacciones primarias y durante el tiempo de reacción se efectúan las reacciones secundarias.
2. La temperatura afecta a las reacciones de gasificación en los experimentos térmicos y catalíticos, ya que las fracciones mol del H₂ y del CO₂ se incrementan con la temperatura, pues en conjunto las reacciones que producen hidrógeno son endotérmicas y estas son favorecidas por el incremento de temperatura. El tiempo de reacción también tiene efecto en la gasificación, pero menos significativa que al variar la temperatura.

3. Para los experimentos con los catalizadores 5%Ni/ γ -Alúmina y promotores, los comportamientos de las fracciones molares de cada compuesto son cualitativamente semejantes a aquellos obtenidos con los experimentos térmicos, sin embargo, al compararlos, los valores de las fracciones molares son superiores a aquellas de los térmicos y todo esto indica que el uso del catalizador permite incrementar la producción de hidrógeno principalmente.
4. La presencia de catalizadores tiene los siguientes efectos: aumento de la cantidad de H_2 y CO_2 , y una disminución de CO y CH_4 . Lo anterior indica que se efectúan principalmente las reacciones de desplazamiento de agua ($CO+H_2O\leftrightarrow H_2+CO_2$), reformación con vapor de metano ($CH_4+H_2O\leftrightarrow 3H_2+CO$) y reformación en seco de metano ($CH_4+CO_2\leftrightarrow 2H_2+2CO$).
5. Se observa que los materiales con níquel y promotores tienen una disminución del área superficial con respecto a la gama alúmina sin metal. El cerio reporta una menor reducción del área, indicando la formación de partículas de níquel más pequeñas que obstruyen menos las entradas de los poros mientras que el lantano permite tamaños mayores del níquel los cuales obstruyen más las entradas de los poros.
6. Se sintetizaron y caracterizaron con PSD catalizadores con tamaño de partícula adecuado para que se lleve a cabo el proceso de fluidización en el reactor. Corresponden al grupo A de la clasificación Geldart y por lo mismo el material posee características de fluidización.
7. Los patrones de difracción de rayos X muestran que la estructura original de la gamma alúmina fue detectada mientras que la presencia de los promotores cerio, lantano y magnesio no fue detectada, los cuales no se detectaron probablemente porque sus cargas nominales, fueron muy pequeñas.
8. El níquel fue detectado con EDX sin embargo se identifica níquel superficial del 1.6%, pero el nominal es 5% y el reportado por AA es 4.53%. Entonces, la diferencia de níquel está en la mayor parte del soporte lo que indica que el método de co-impregnación fue eficiente.
9. En los termogramas de TPR, el primer pico se atribuye a la oxidación térmica de la sal del promotor y el segundo pico se atribuye a la reducción de este óxido para obtener níquel metálico, según la reacción: $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$. En

términos generales durante todo el proceso, iniciando desde la sal precursora ($Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) hasta que se convierte en NiO y finalmente en níquel metálico (Ni) la serie de reducciones del ion níquel es la siguiente:



10. En los termogramas de TPD se observa que las densidades de los sitios ácidos de fuerza débil de los tres catalizadores ($Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni-La/\gamma-Al_2O_3$ y $Ni-Ce/\gamma-Al_2O_3$) son prácticamente iguales, por lo que la adición de La o Ce no influye sobre éstas; sin embargo, es notable que la densidad de sitios ácidos de fuerza media, sufre una disminución por la adición de La y Ce, donde La al parecer afecta en mayor proporción a la acidez del catalizador.
11. En general, usando TEM y SEM no se puede observar una estructura definida de las partículas del metal y los promotores, probablemente por la interferencia del níquel con el haz de electrones del equipo.
12. Las bandas localizadas por FTIR en 1580 y 1420 cm^{-1} se atribuyen a piridina fisisorbida, pero principalmente la banda en 1453 cm^{-1} , siendo todas ellas representativas de sitios Lewis, lo cual indica la presencia de sitios ácidos en los catalizadores y por lo mismo será necesario pretratar estos catalizadores para disminuir la acidez.
13. El catalizador 5%Ni-2%Ce/ $\gamma-Al_2O_3$ resultó ser el que proporciona los mejores resultados ya que reporta las mayores producciones de H_2 (0.61) y CO (0.11), menor producción de CO_2 (0.21) y producción intermedia de CH_4 (0.08) y esto se debe a que el cerio como promotor mejora la eficiencia del catalizador.
14. Para efectos de determinar el paso controlante del sistema reaccionante se usó a la reacción de reformado de metano con vapor como la representante de todo el sistema reaccionante y se encontró que la reacción superficial fue la que mejor describe a los datos experimentales basado en la forma *Langmuir-Hinshelwood* y en una serie de pasos de adsorción de componentes sobre sitios activos, reacción superficial y desorción.
15. Usando la plataforma navier.engr.colostate.edu “Bioanalytical Microfluids Program” de la Universidad de Colorado USA para determinar el equilibrio químico termodinámico y comparando con los datos experimentales, se puede observar que

en general los comportamientos de H_2 y CH_4 son coherentes y con CO y CO_2 se observan pequeñas discrepancias.

16. Derivado de los resultados de esta investigación, la hipótesis se acepta, porque la producción de hidrógeno fue de 0.61 fracción mol, además de la contribución en la preparación de nuevos materiales con baja carga evitando la calcinación en su síntesis, y tratando de comparar los resultados de gasificaciones con una ecuación de velocidad de reacción.

10 TRABAJO A FUTURO

- + Identificar el papel que juegan la o las especies químicas responsables de la actividad catalítica del catalizador para favorecer la producción de hidrógeno y proponer un mecanismo catalítico.
- + Ampliar la investigación desarrollando experimentos tanto in-situ como ex-situ para poder determinar el impacto del medio y de la superficie catalítica en los procesos de gasificación.
- + Buscar maneras para estabilizar y activar los catalizadores de una forma más eficiente a los catalizadores para producir hidrogeno a través de la gasificación de biomasa, por ejemplo, buscar incremento en el área superficial, mejorar la porosidad del soporte, evitar los sitios ácidos, etc.
- + Realizar un estudio extenso para los productos de alquitrán de manera más detallada y poder evitarlos lo más posible.
- + Elaborar una red de reacciones de la descomposición de la glucosa y otros compuestos en especies químicas, representando las reacciones de formación.
- + Será interesante explorar el efecto de los sitios de ácido de Lewis octaédrico y tetraédrico en los rendimientos de diferentes compuestos de alquitrán. Este estudio también debe incluir la comprensión de posibles vías de reacción para la conversión de alquitrán.
- + La gasificación catalítica de biomasa usando energías alternativas sería una buena combinación para ser un proceso sostenible y utilizando residuos orgánicos de la región (biomasa).

11 REFERENCIAS

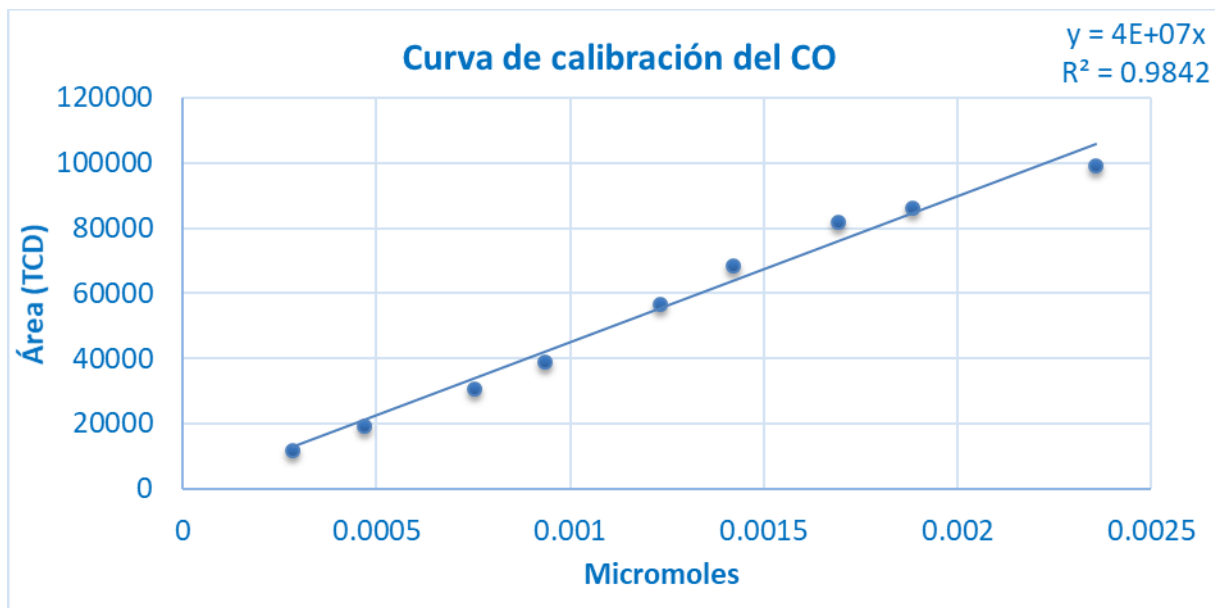
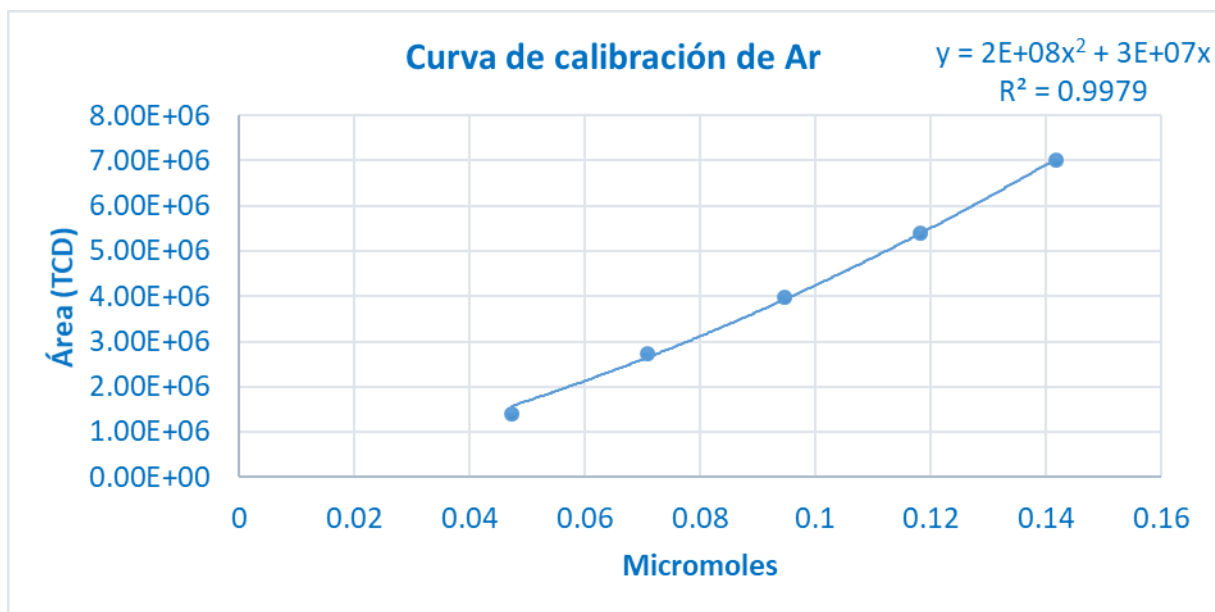
- [1] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. December 2015, pp. 363–384, 2017.
- [2] Y. Kalinci, A. Hepbasli, and I. Dincer, "Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14026–14039, 2012.
- [3] Secretaría de Energía, "Prospectiva de Petróleo Crudo 2012-2026," 2007.
- [4] M. J. Valencia Botero and C. A. Cardona Alzate, "Análisis del ciclo de vida para la producción de hidrógeno como combustible del futuro.," *Rev. Cuba. Quim.*, vol. 25, no. 2, pp. 165–179, 2013.
- [5] J.-C. Sabonnadière, *Renewable energies*. 2004.
- [6] R. M. Gross Matthias, *Renewable Energies, Linköping University*. 2015.
- [7] C. Estrada and J. I. Samperio, *Energías Alternas : Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México*, vol. 1. 2010.
- [8] H. De Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. Lucky, "Catalytic Steam Gasification of Biomass : Catalysts , Thermodynamics and Kinetics," pp. 5404–5433, 2011.
- [9] C. Marín Espejo, "La biomasa en la producción de electricidad en España," no. c, p. 23, 2005.
- [10] H. H. Ozturk and A. Bascetincelik, "Energy Exploitation of Agricultural Biomass Potential in Turkey," *Energy Explor. Exploit.*, vol. 24, no. 4, pp. 313–330, 2006.
- [11] A. S. M. J. I. Mazumder, "Steam Gasification of Biomass Surrogates : Catalyst Development and Kinetic Modelling," no. May, 2014.
- [12] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, and A. K. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, no. January, pp. 602–627, 2018.
- [13] J. Mazumder and H. I. De Lasa, "Applied Catalysis B : Environmental Fluidizable La 2 O 3 promoted Ni / γ Al₂O₃ catalyst for steam gasification of biomass : Effect of catalyst preparation conditions," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 168–169, pp. 250–265, 2015.
- [14] A. Susmozas, D. Iribarren, and J. Dufour, "Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, pp. 9961–9972, 2013.
- [15] C. Wu, L. Wang, P. T. Williams, J. Shi, and J. Huang, "Applied Catalysis B : Environmental Hydrogen production from biomass gasification with Ni / MCM-41 catalysts : Influence of Ni content," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 108–109, pp. 6–13, 2011.
- [16] Q. Guan, T. Mao, Q. Zhang, R. Miao, P. Ning, and J. Gu, "The Journal of Supercritical Fluids Catalytic gasification of lignin with Ni / Al 2 O 3 – SiO 2 in sub / supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, pp. 413–421, 2014.
- [17] S. Cheah *et al.*, "Applied Catalysis B : Environmental Nickel cerium olivine catalyst for catalytic gasification of biomass," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 134–135, pp. 34–45, 2013.
- [18] J. Mazumder and H. I. De Lasa, "Ni catalysts for steam gasification of biomass : Effect of La₂O₃ loading," *Catal. Today*, vol. 237, pp. 100–110, 2014.
- [19] J. Mazumder and H. I. De Lasa, "Catalytic steam gasification of biomass surrogates : Thermodynamics and effect of operating conditions," *Chem. Eng. J.*, vol. 293, pp. 232–242, 2016.
- [20] M. Kim and D. F. Day, "Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 38, no. 7, pp. 803–807, 2011.

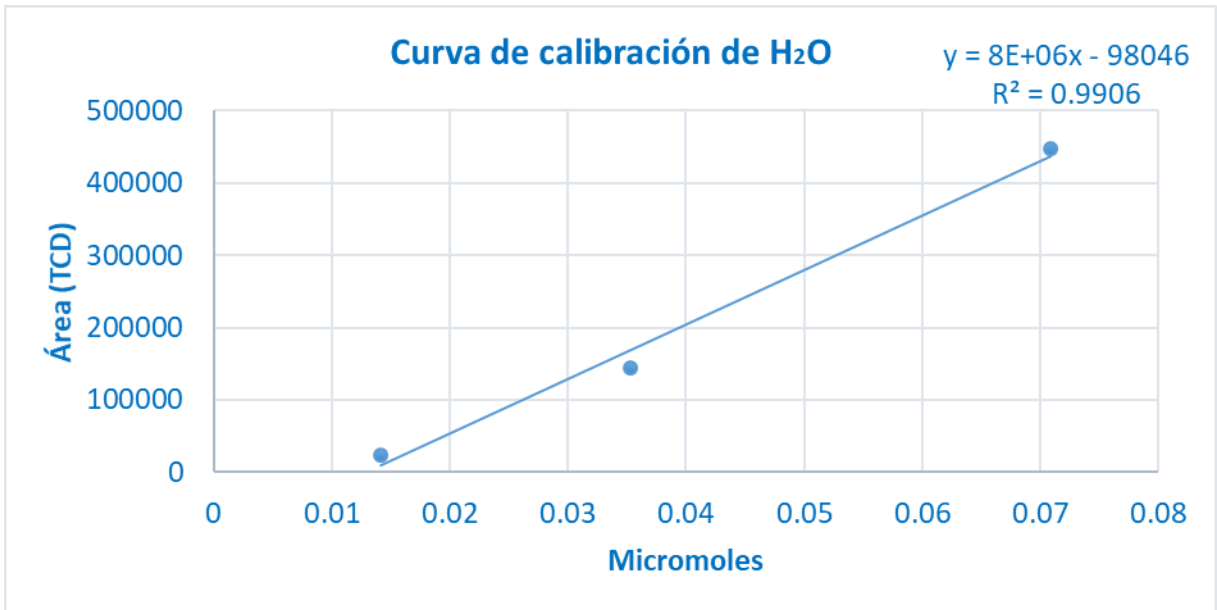
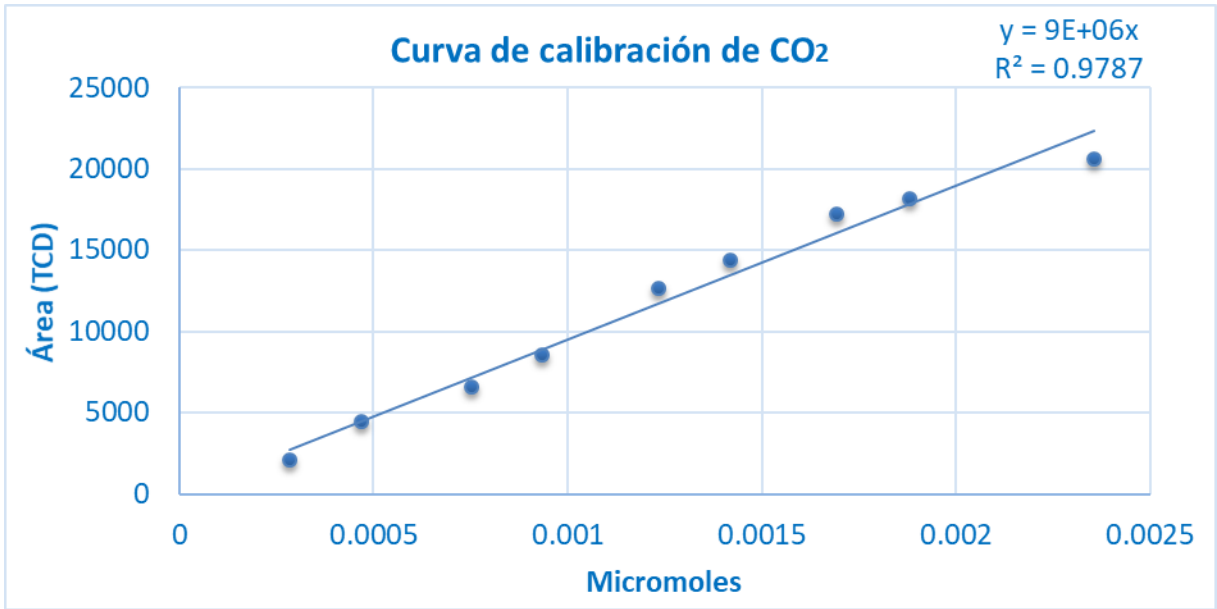
- [21] V. R. Surisetty, J. Kozinski, and A. K. Dalai, "Biomass, availability in Canada, and gasification: An overview," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 2, no. 1, pp. 73–85, 2012.
- [22] G. Xu, T. Murakami, T. Suda, Y. Matsuzaw, and H. Tani, "Two-stage dual fluidized bed gasification: Its conception and application to biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 137–144, 2009.
- [23] M. Balat and H. Balat, "Environmental Effects Biogas as a Renewable Energy Source — A Review Biogas as a Renewable Energy Source — A Review," vol. 7036, no. June, 2016.
- [24] M. Kraussler, M. Binder, and H. Hofbauer, "2250-H Long Term Operation of a Water Gas Shift Pilot Plant Processing Tar-Rich Product Gas From an Industrial Scale Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasification Plant," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 15, pp. 6247–6258, 2016.
- [25] D. I. W. Edward M. Ishiyama, William R. Paterson, "Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process," *AIChE J.*, vol. 57, no. 11, pp. 3199–3209, 2011.
- [26] M. Balat, "Environmental Effects Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products Gasification of Biomass to Produce Gaseous Products," *Energy Sources*, vol. 7036, no. June, pp. 1556–7230, 2016.
- [27] M. K. Cohce, M. A. Rosen, and I. Dincer, "Efficiency evaluation of a biomass gasification-based hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 11388–11398, 2011.
- [28] R. D. Cortright, R. R. Davda, and J. A. Dumesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water," *Nature*, vol. 418, no. 6901, pp. 964–967, 2002.
- [29] S. REN, J. QIU, C. WANG, B. XU, Y. FAN, and Y. CHEN, "Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *Chinese J. Catal.*, vol. 28, no. 7, pp. 651–656, 2007.
- [30] A. K. Dalai, E. Sasaoka, H. Hikita, and D. Ferdoust, "Catalytic Gasification of Sawdust Derived from Various Biomass," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1456–1463, 2003.
- [31] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, and S. Liu, "Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 375–382, 2006.
- [32] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. Van Paasen, P. C. A. Bergman, and J. H. A. Kiel, "Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine," *Renew. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 565–587, 2005.
- [33] T. Furusawa *et al.*, "Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water," vol. 32, pp. 699–704, 2007.
- [34] Y. Matsumura, X. Xu, and M. J. Antal, "Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 6, pp. 819–824, 1997.
- [35] M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, and R. J. Divilio, "Biomass gasification in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 4040–4053, 2000.
- [36] T. Minowa, F. Zhen, and T. Ogi, "Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1–3, pp. 253–259, 1998.
- [37] T. Minowa and T. Ogi, "Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst," *Catal. Today*, vol. 45, no. 1–4, pp. 411–416, 1998.
- [38] T. Yoshida and Y. Oshima, "Partial oxidative and catalytic biomass gasification in supercritical water: A promising flow reactor system," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 15, pp. 4097–4104, 2004.
- [39] T. Yoshida, Y. Oshima, and Y. Matsumura, "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, no. 1, pp. 71–78, 2004.
- [40] M. Watanabe, H. Inomata, and K. Arai, "Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, no. 5, pp.

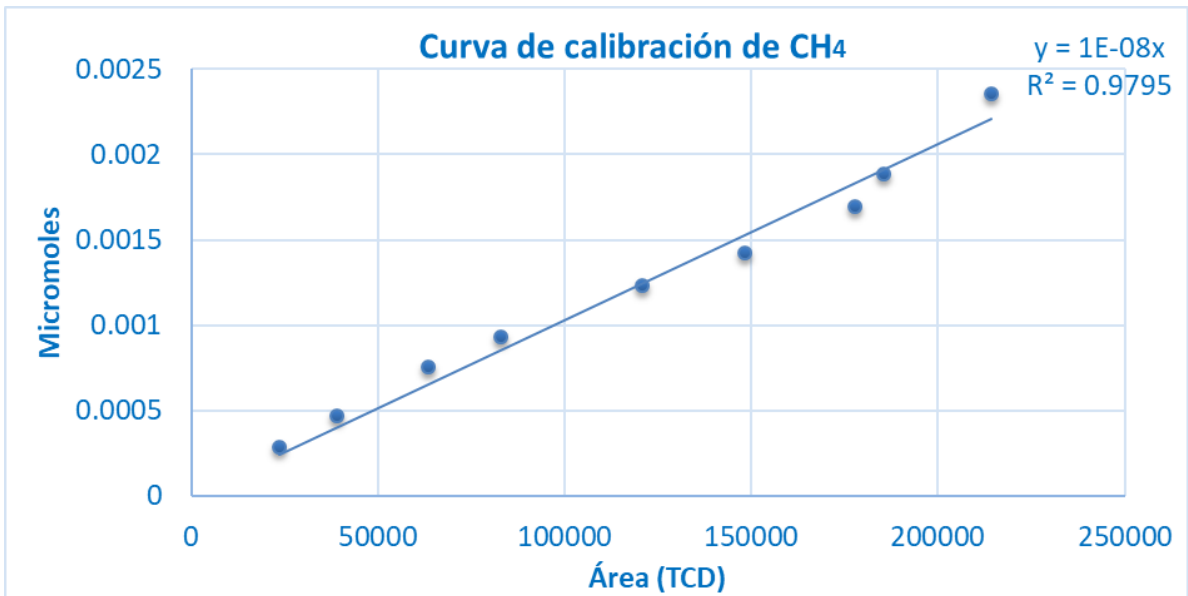
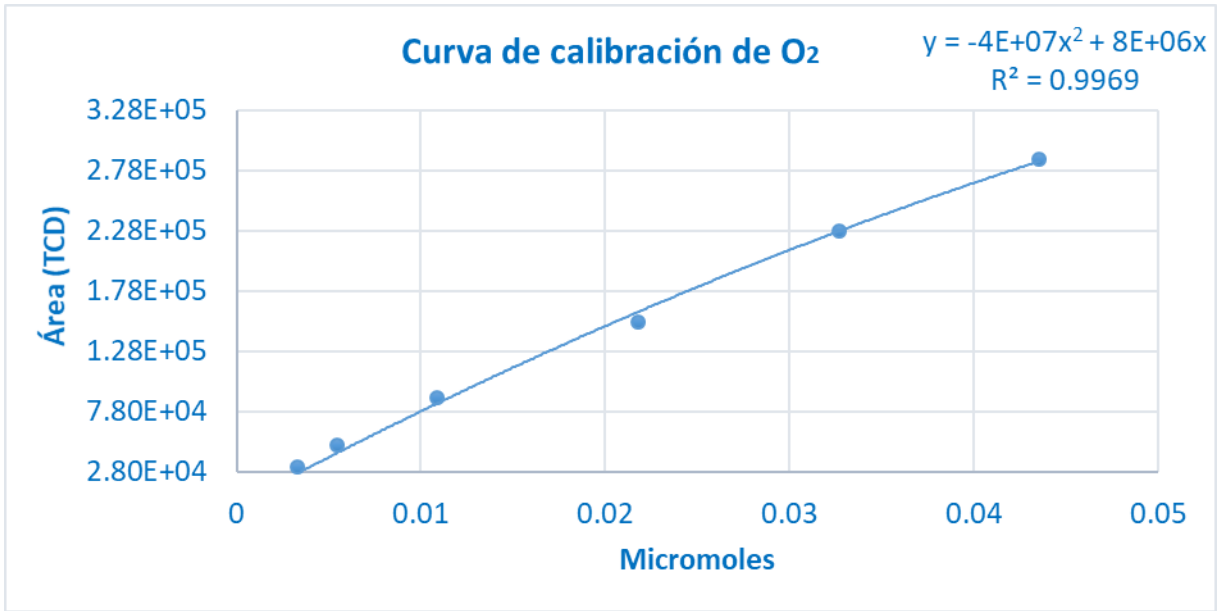
- 405–410, 2002.
- [41] L. Calvo and D. Vallejo, "Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub- and supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 25, pp. 6503–6509, 2002.
- [42] X. Hao, "Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 1, pp. 55–64, 2003.
- [43] K. Pinkwart, T. Bayha, W. Lutter, and M. Krausa, "Gasification of diesel oil in supercritical water for fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 136, no. 2 SPEC. ISS., pp. 211–214, 2004.
- [44] M. Osada *et al.*, "Reaction Pathway for Catalytic Gasification of Lignin in Presence of Sulfur in Supercritical Water," *Energy Fuels*, vol. 21, no. 18, pp. 1854–1858, 2007.
- [45] Enrique Salaices and Hugo de Lasa, "Steam Gasification of a Cellulose Surrogate over a Fluidizable Ni/a-Alumina Catalyst: A Kinetic Model," *AIChE J.*, vol. 58, no. 504, pp. 3–194, 2003.
- [46] A. C. C. Chang, H. Chang, F. Lin, K. Lin, and C. Chen, "Biomass gasification for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 14252–14260, 2011.
- [47] E. Ranzi, M. Corbetta, F. Manenti, and S. Pierucci, "Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 110, pp. 2–12, 2014.
- [48] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, and K. Arai, "Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 3, pp. 327–333, 2004.
- [49] J. Mazumder and H. De Lasa, "Fluidizable Ni / La₂O₃- γ Al₂O₃catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 160–161, pp. 67–79, 2014.
- [50] I. Ahmed, S. Rostom, A. Lanza, and H. De Lasa, "Computational Fluid Dynamics study of the CREC Riser Simulator : Mixing patterns," *Powder Technol.*, 2016.
- [51] C. H. Bartholomew, "Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts," *J. Catal.*, vol. 45, pp. 41–53, 1976.
- [52] J. W. I. Chorkendorff, Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics Concepts*, WILEY-VCH. 2003.
- [53] M. M. Hossain, "Promotional effects of Ce on NiCe/ γ Al₂O₃for enhancement of H₂in hydrothermal gasification of biomass," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 3, pp. 4–11, 2018.
- [54] N. Morlanés, "Reaction mechanism of naphtha steam reforming on nickel-based catalysts, and FTIR spectroscopy with CO adsorption to elucidate real active sites," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3588–3596, 2013.
- [55] J. L. Ewbank, L. Kovarik, F. Z. Diallo, and C. Sievers, "Effect of metal-support interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 494, pp. 57–67, 2015.
- [56] P. A. José Francisco, "Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis Fischer-Tropsch," Universidad Autonoma de Madrid, 2006.
- [57] S. I. Sandler, *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*. 2005.

Apéndice I Curvas de Calibración

Se hizo curva de calibración para cada componente en donde se inyectaba diferente volumen en el GC y por ende los moles varían, para poder determinar el área en cada inyección y poder hacer la correlación con las inyecciones realizadas.



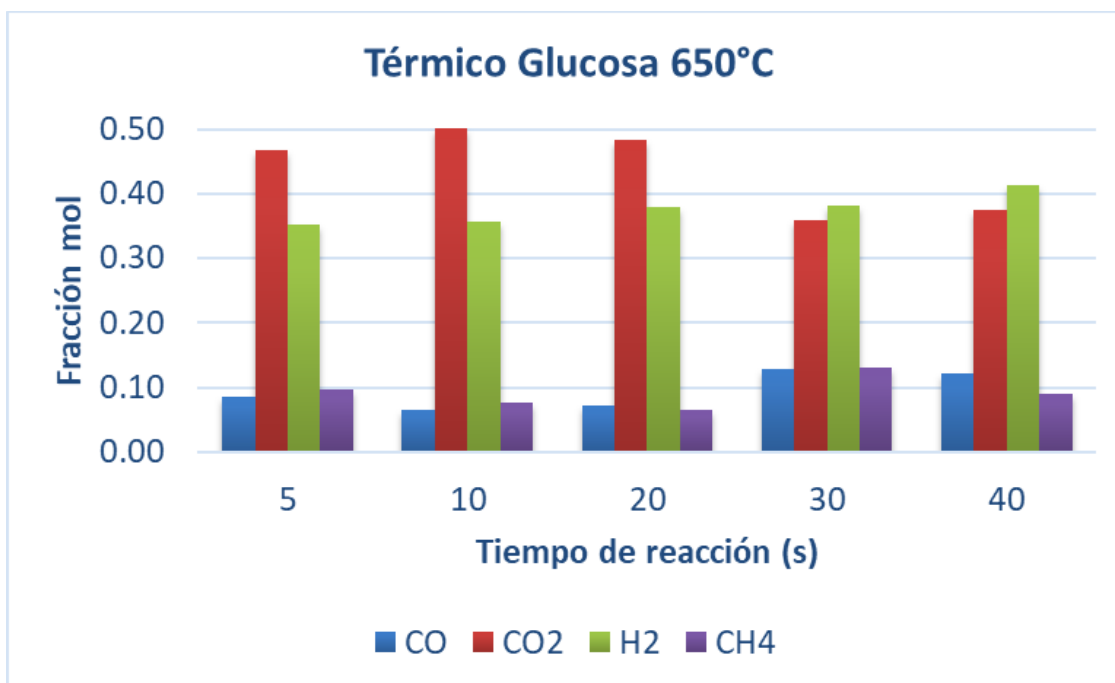
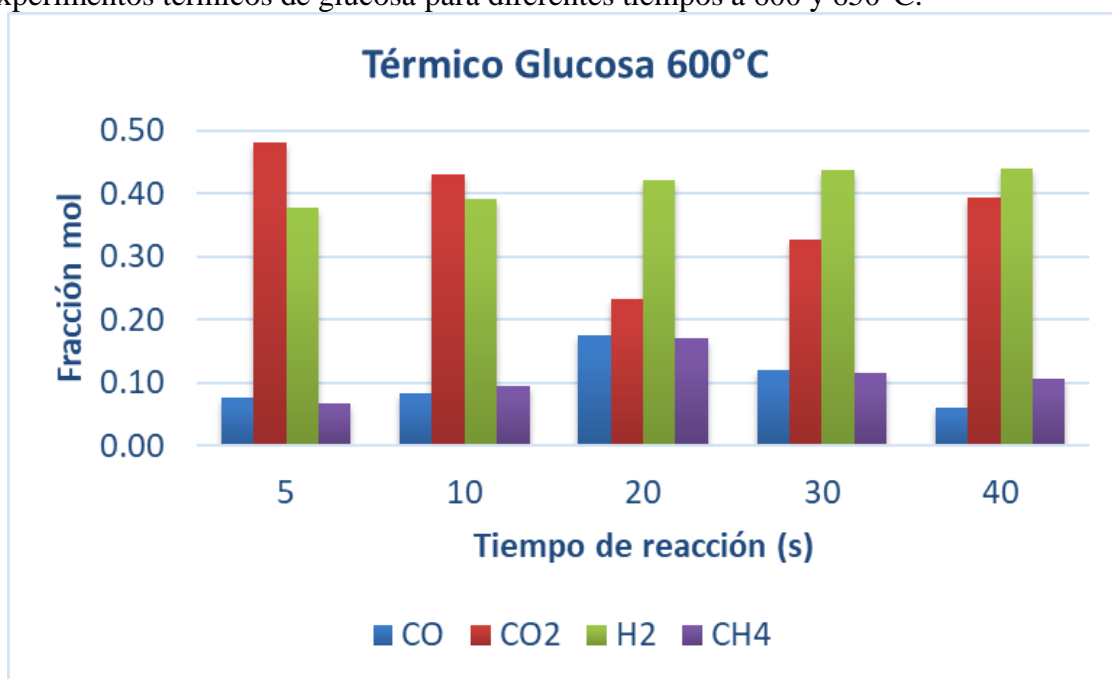




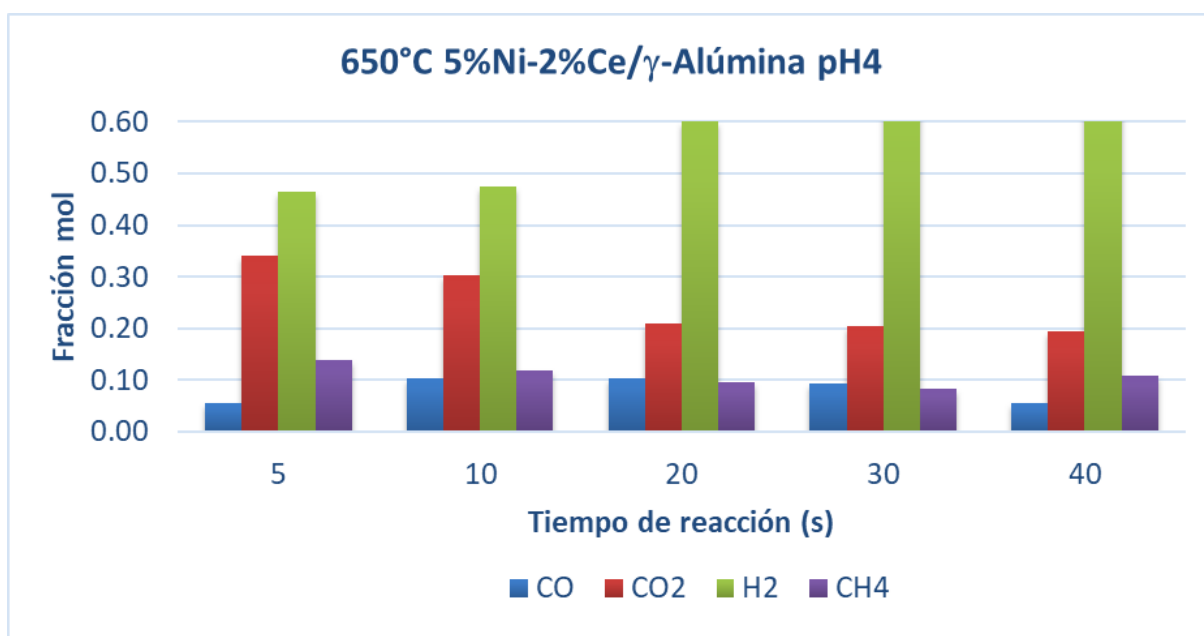
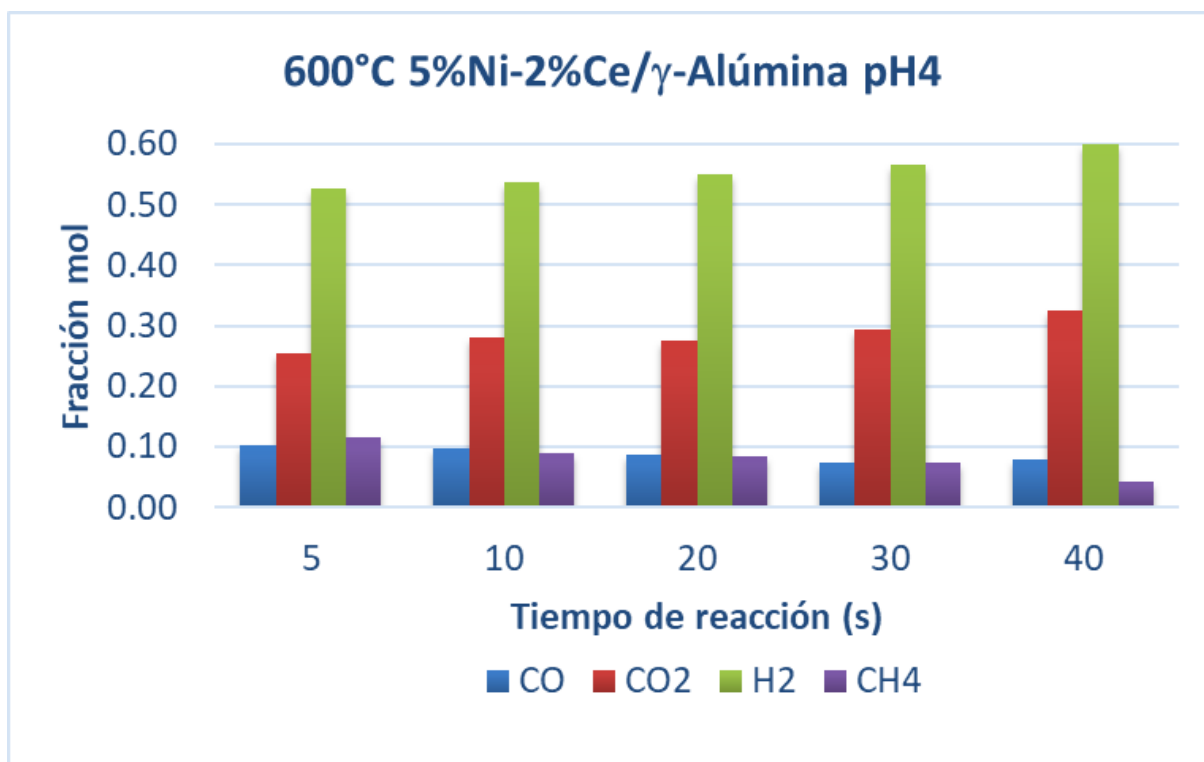
Apéndice II Gráficas complementarias

Perfiles de Fracción mol de los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ para experimentos de glucosa con catalizador 5%Ni-2%Ce/gamma-alúmina pH₄, a diferentes tiempos de reacción 550°C y S/B=1

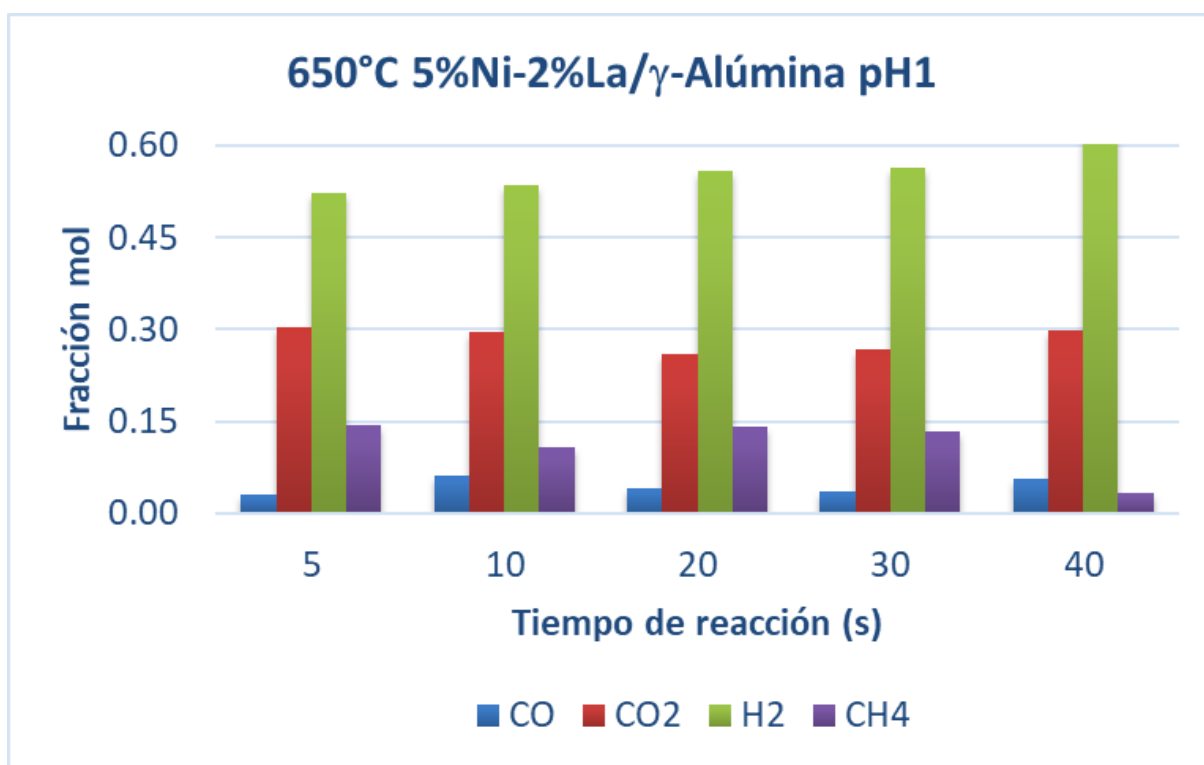
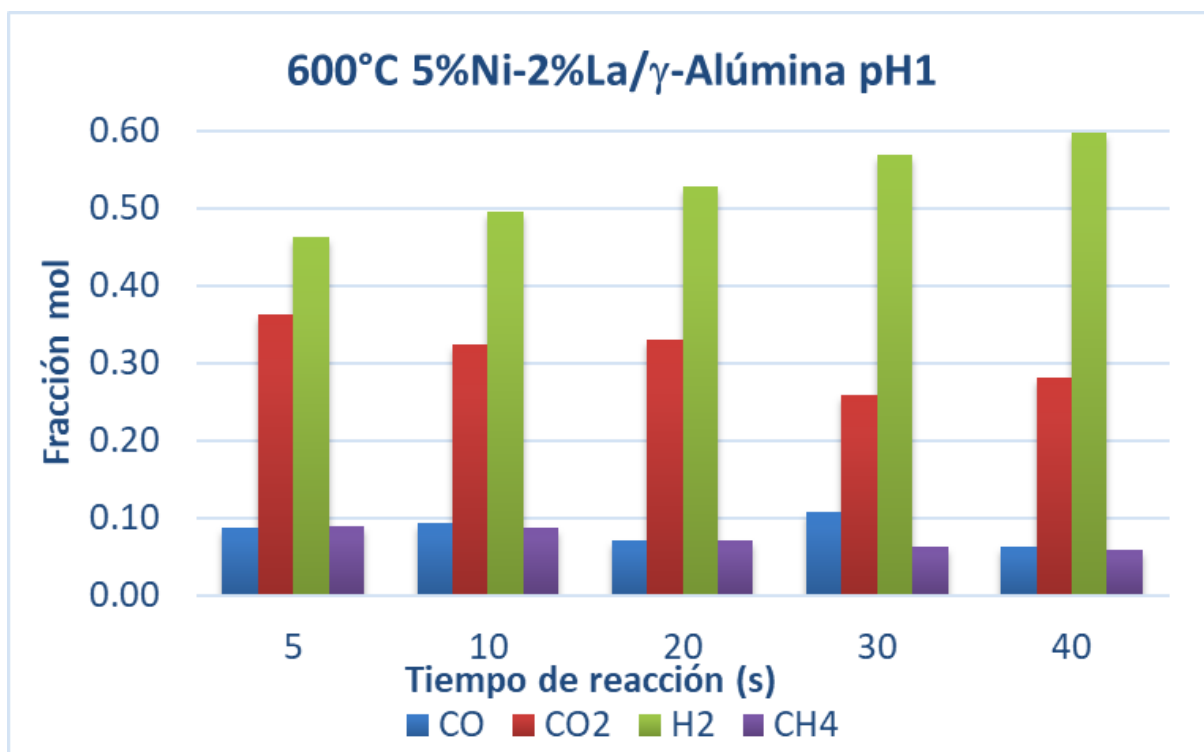
Experimentos térmicos de glucosa para diferentes tiempos a 600 y 650°C.



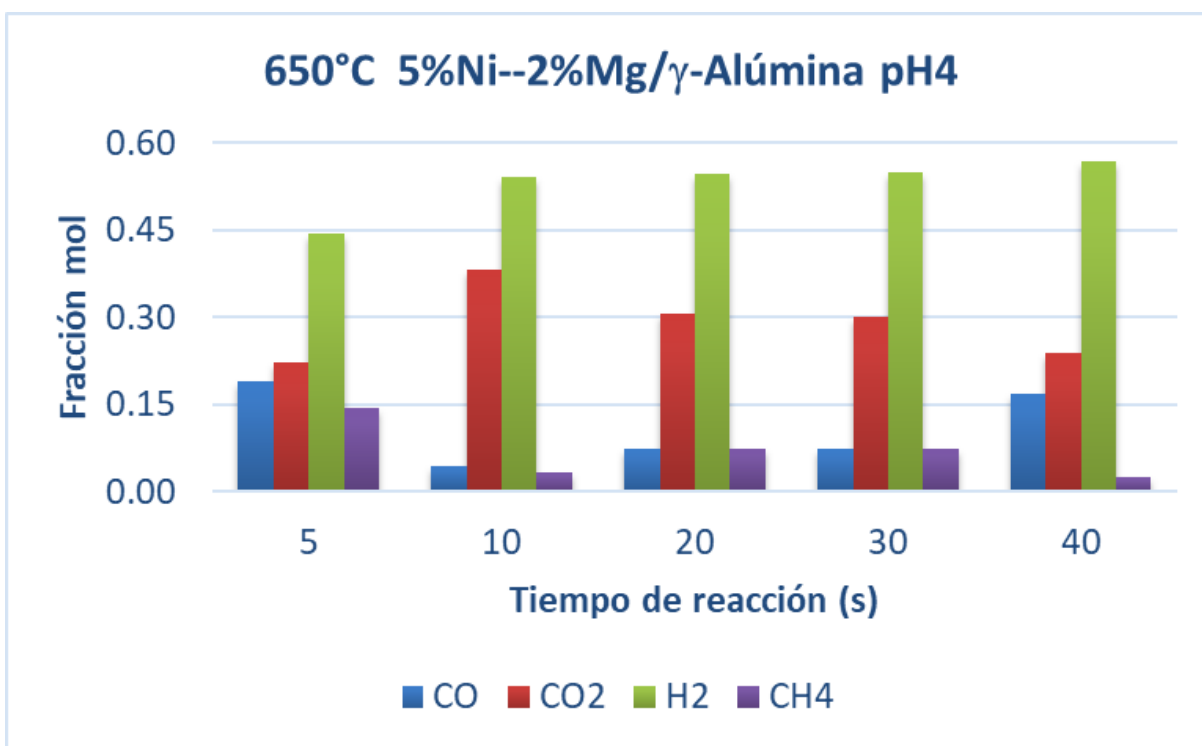
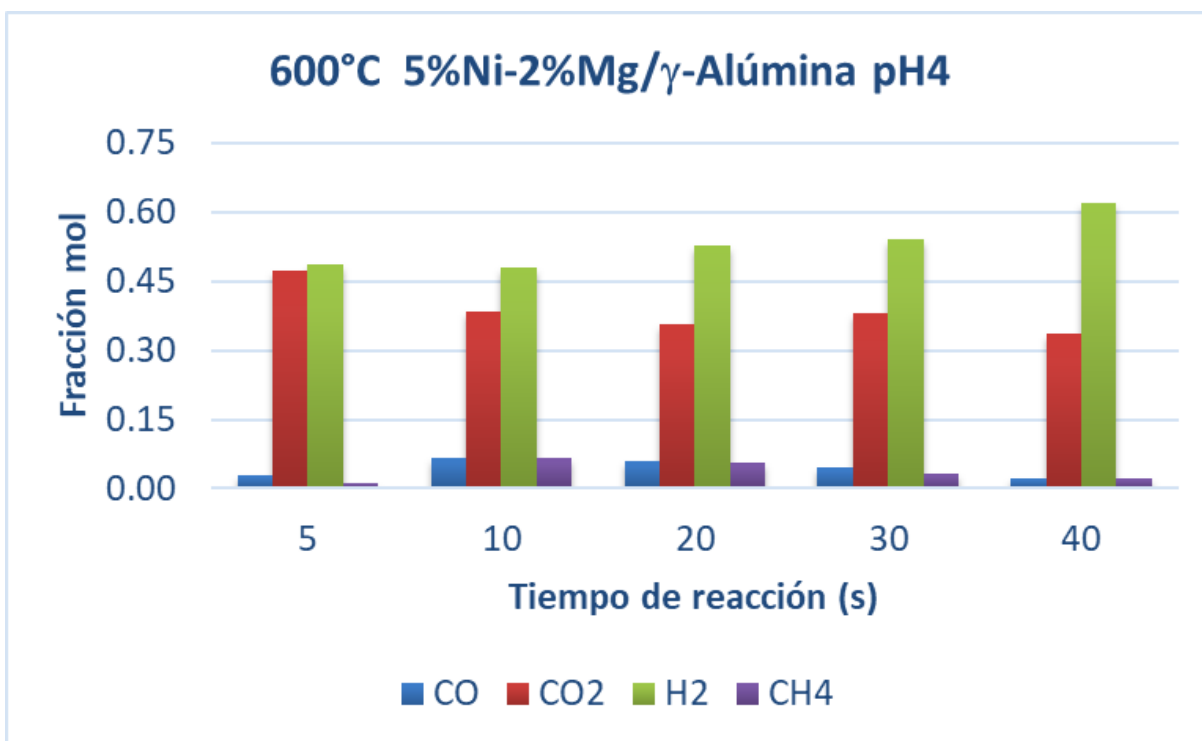
Experimentos para diferentes tiempos a 600 y 650°C con catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -alúmina pH4.



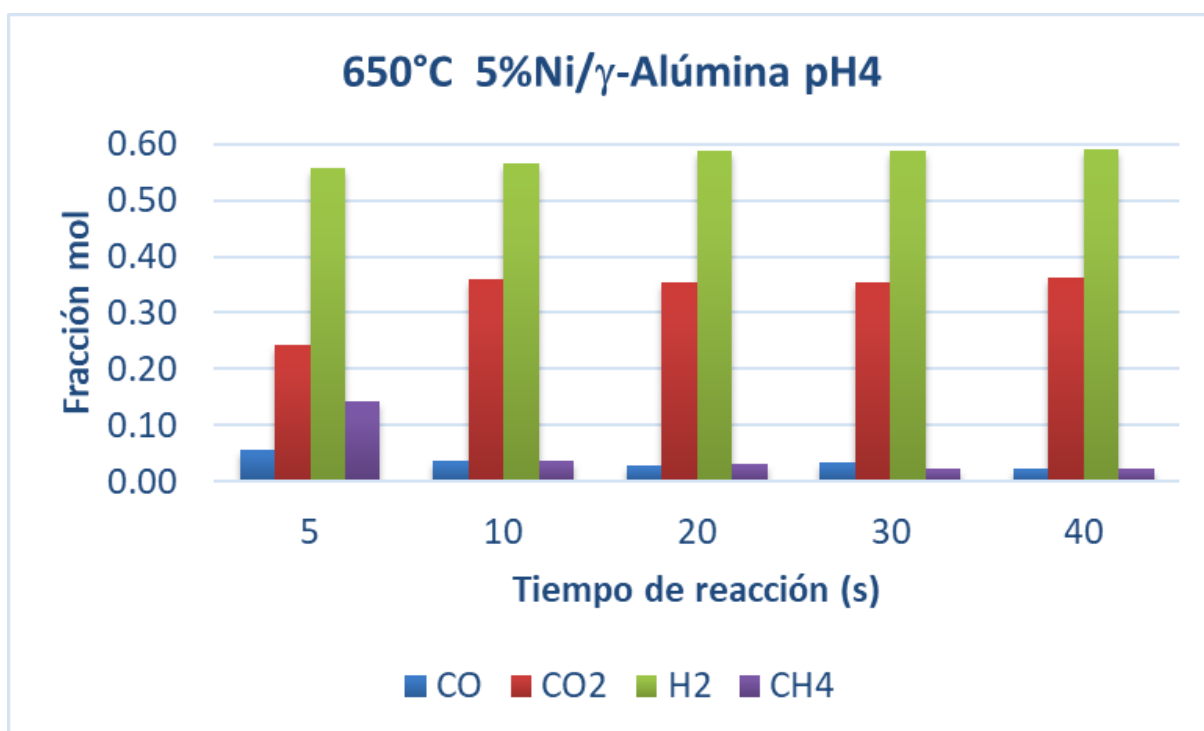
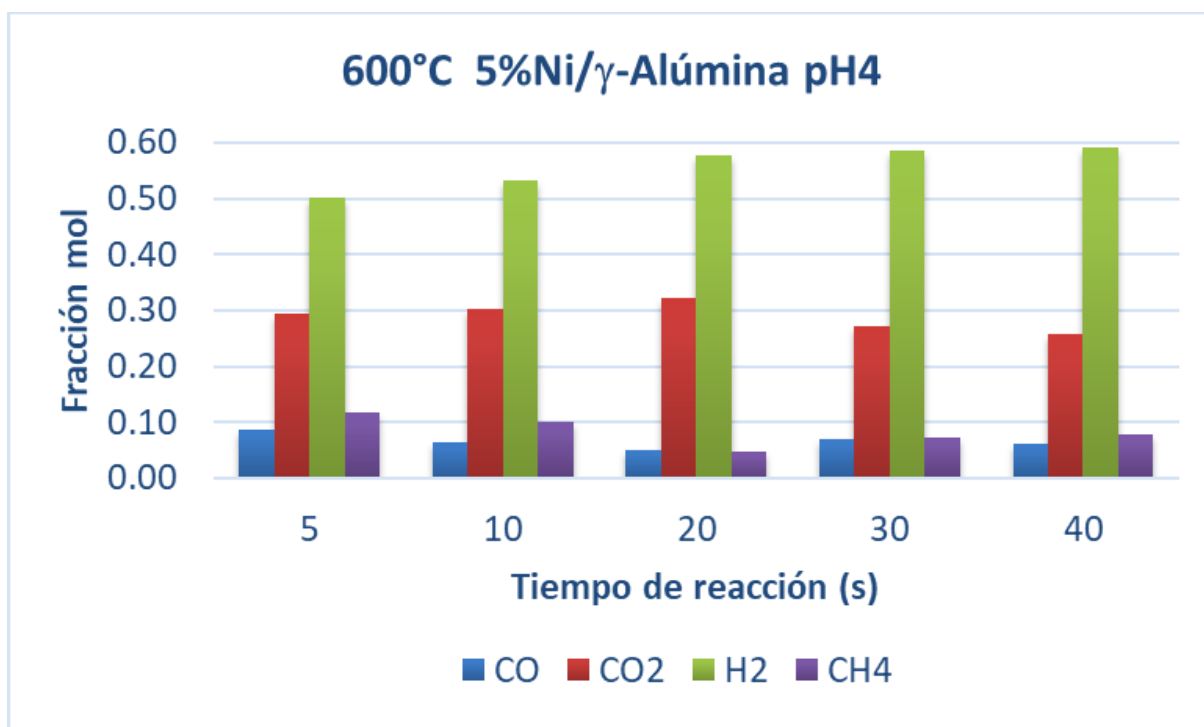
Experimentos para diferentes tiempos a 600 y 650°C con catalizador 5%Ni-2%La/ γ -alúmina pH1.



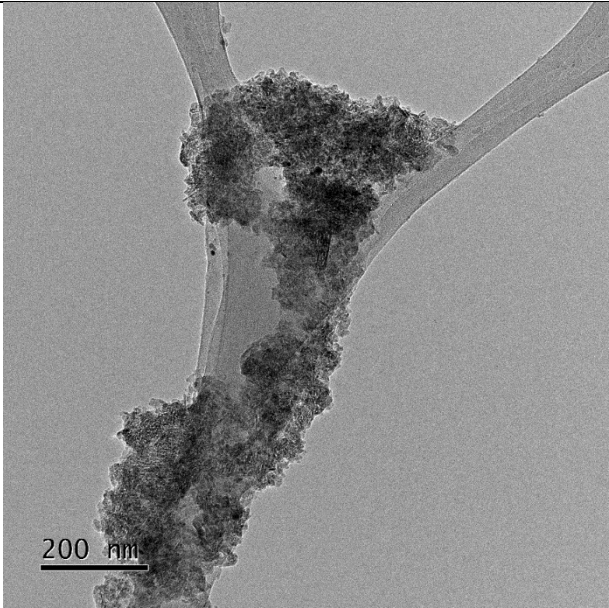
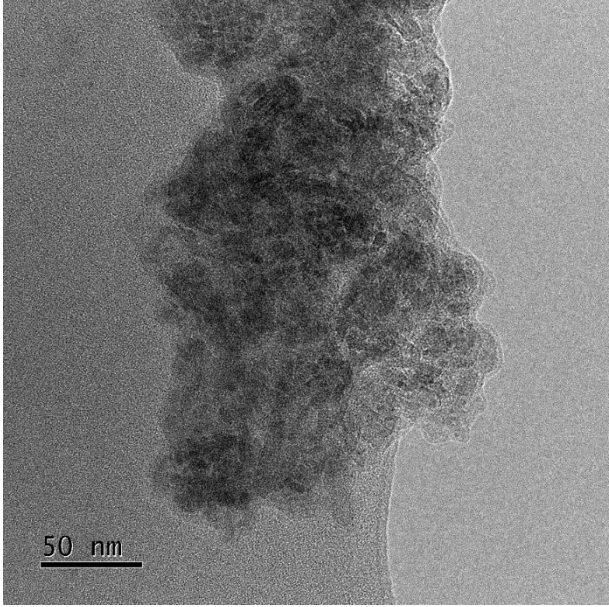
Experimentos para diferentes tiempos a 600 y 650°C con catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -alúmina pH4.



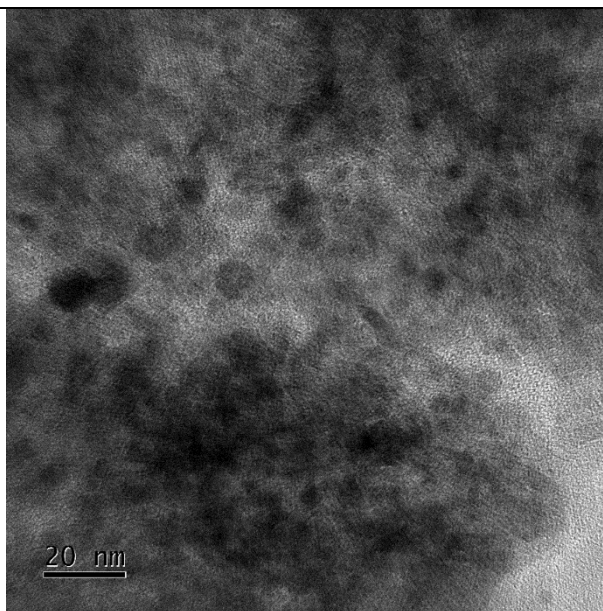
Experimentos para diferentes tiempos a 600 y 650°C con catalizador 5%Ni/ γ -Alúmina pH4.



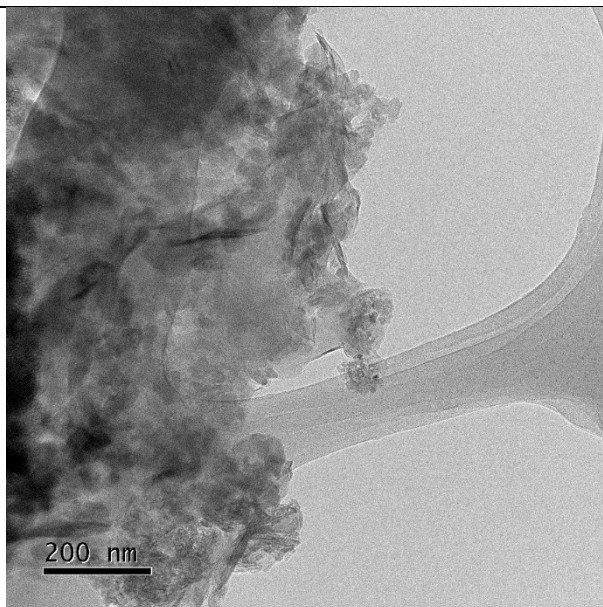
Apéndice III Micrografías del resto de catalizadores

<p><i>Micrografía por TEM a 200 nm del catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH1.</i></p>	 <p>200 nm</p>
<p><i>Micrografía por TEM a 50 nm del catalizador 5%Ni-2%Ce/γ-Al₂O₃ pH1.</i></p>	 <p>50 nm</p>

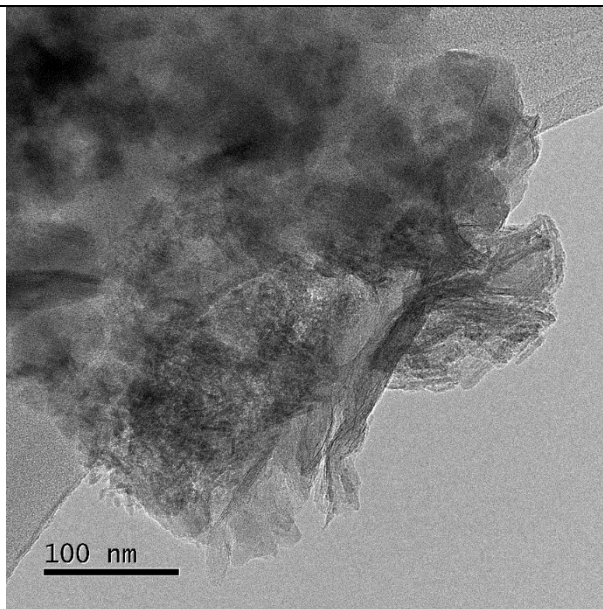
Micrografía por TEM a 20 nm del catalizador 5%Ni-2%Ce/ γ -Al₂O₃ pH1.



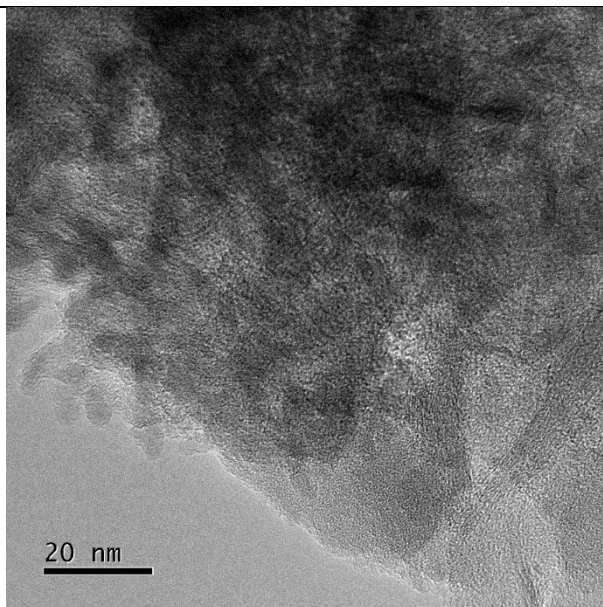
Micrografía por TEM a 200 nm del catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1.



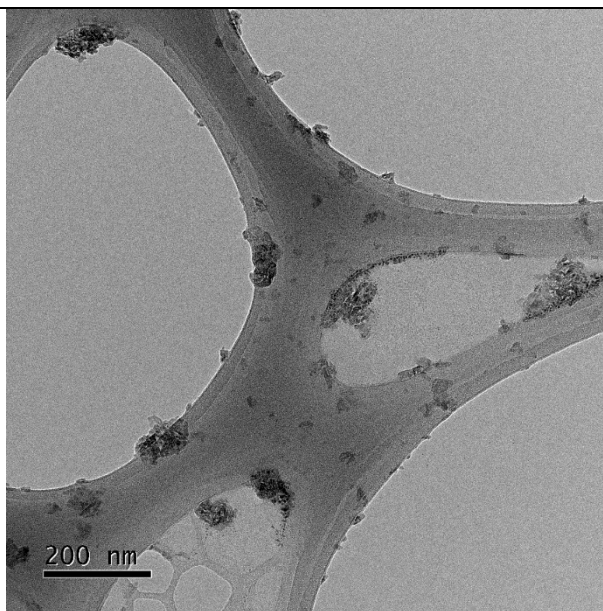
Micrografía por TEM a 100 nm del catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1.



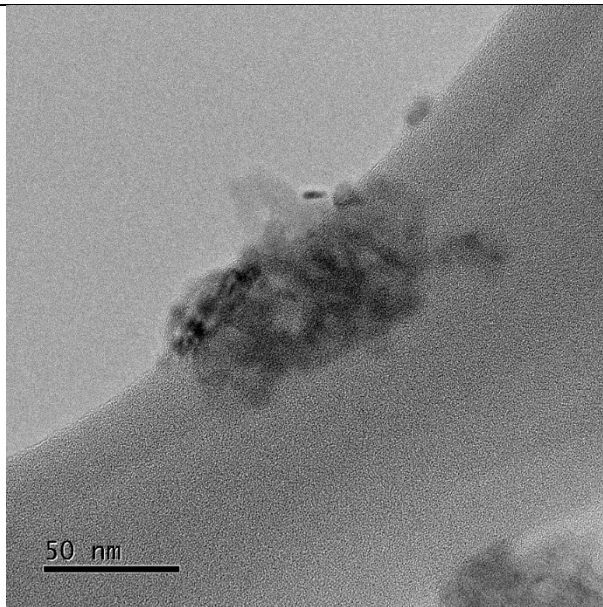
Micrografía por TEM a 20 nm del catalizador 5%Ni-2%La/ γ -Al₂O₃ pH1.



Micrografía por TEM a 200 nm del catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4.



Micrografía por TEM a 50 nm del catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4.



Micrografía por TEM a 20 nm del catalizador 5%Ni-2%Mg/ γ -Al₂O₃ pH4.

