



**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**C. DANIEL GIBRAN GONZÁLEZ CASTAÑEDA.**

**P R E S E N T E:**

De acuerdo al oficio de fecha 27 de Junio del 2019, en el cual solicita se le señale el tema a desarrollar para su trabajo de tesis del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, le manifiesto a Usted lo siguiente:

Se aprueba su solicitud, designando como directores de tesis a los profesores **DR. BENITO SERRANO ROSALES Y Dr. JOSÉ ISMAEL DE LA ROSA VARGAS**, mismo que acordaron acordar en fijar a usted el tema titulado:

**“FUNDAMENTACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES DE NÍQUEL CON Y SIN PROMOTOR CERIO O LANTANO SOPORTADOS EN GAMA ALÚMINA, PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDROGENO POR GASIFICACIÓN DE GLUCOSA”.**

Le comunico a Usted que dispone de un plazo máximo de **SEIS MESES**, a partir de la presente fecha para la conclusión de su trabajo de tesis. Asimismo, le indico que, una vez concluido su documento de tesis, deberá remitir cinco copias del mismo para su revisión y aprobación por parte de la Comisión Revisora, que se nombrará en su oportunidad para su aprobación, o en su caso indicarle las correcciones que fueran pertinentes, antes de la impresión de la versión final.

**A T E N T A M E N T E**

**DIRECTOR DE LA UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA. U.A.Z.**



**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**C. DANIEL GIBRAN GONZÁLEZ CASTAÑEDA.**

**P R E S E N T E .**

La Dirección de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica le notifica a Usted que la Comisión Revisora de su documento de Tesis de Doctorado, está integrada por los profesores Dr. Benito Serrano Rosales, Dr. José Ismael de la Rosa Vargas, Dr. José de Jesús Villa Hernández, Dra. Ismailia Leilani Escalante García, y José Pablo Ruelas Leyva ha concluido la revisión del mismo y ha dado la aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su documento de Tesis de Doctorado a fin de dar trámite a la sustentación de su Examen de Grado, a presentarse el 1 de julio del 2019.

**A T E N T A M E N T E .**  
Zacatecas, Zac., 22 de Noviembre 2019.

**DR. JORGE D**  
**DIRECTOR DE LA UNIDAD ACADÉMICA DE**  
**INGENIERÍA ELÉCTRICA**

**U . A . Z .**

# Resumen

Se sintetizaron seis catalizadores diferentes fluidizables basados en níquel (Ni) soportados en gama alúmina, usando las técnicas de impregnación por humedad incipiente y co – impregnación por humedad incipiente. Los catalizadores basados en níquel fueron promovidos con 2.0 % en peso de lantano (La) o alternativamente con 2 % en peso de cerio (Ce). Las cargas del metal activo 5% y de los promotores 2% se consideran bajas de acuerdo a lo reportado a la literatura. Se considera que los resultados fueron favorables debido a que, en el método de síntesis, no se calcino al catalizador evitando la formación de aluminato de níquel. Además, el metal activo y los promotores fueron co-impregnados y no depositados a través de impregnaciones sucesivas.

El procedimiento de preparación involucró a el catalizador tratado a elevadas temperaturas y sin oxígeno. Los catalizadores fueron caracterizados usando las técnicas BET, XRD, AA, PSD, TPR, TPD y H<sub>2</sub>- quimisorción. Las técnicas de TPR y H<sub>2</sub> quimisorción mostraron buena dispersión del metal con cristales en el rango de 10 a 40 nm.

Los experimentos de gasificación catalítica de glucosa fueron efectuados en el reactor CREC Riser Simulator para probar la actividad de los siguientes catalizadores: a) 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 5%Ni-2%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) 5%Ni-2%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En todos los casos, en los pasos de preparación se usaron soluciones acidas con valores de pH de 1 y 4. Se encontró que los experimentos catalíticos dieron mayores fracciones molares que aquellas de los experimentos no catalíticos o térmicos y las reacciones que se promovieron fueron las de desplazamiento de agua principalmente, seguidas de reformado de metano con vapor y reformado seco de metano.

Entre experimentos (inyecciones de glucosa y agua), diferentes rutas fueron consideradas para probar la regenerabilidad y la estabilidad del catalizador: a) el catalizador fue regenerado con aire, b) fue regenerado con aire seguido por hidrogeno, c) fue reutilizado directamente sin ninguna regeneración o pre tratamiento con hidrogeno.

Se observó, que cada catalizador de níquel, al cual se le aplicó después de cada corrida, tanto regeneración con aire como pretratamiento con hidrogeno reporto los mejores resultados, muy cercanos a los predichos por el equilibrio termodinámico. Por otra parte, los catalizadores de níquel regenerados con únicamente aire, mostraron las menores fracciones molares de hidrogeno. Los catalizadores sin regeneración estuvieron entre estos dos límites de fracciones molares de hidrogeno, con valores moderadamente inferiores a los del equilibrio termodinámico.

Se encontró que el tipo de promotor y el tipo de tratamiento que se dio al catalizador afectaron a la estabilidad y regenerabilidad, en la medida que la composición de la mezcla de productos fue afectada, pues en las series de regeneración con únicamente aire, la fracción mol del  $\text{CO}_2$  supero a la del  $\text{H}_2$ , para los tres catalizadores. Esta misma situación se presentó en la serie de experimentos sin regeneración promovidos con lantano, en esta medida fue el promotor que redujo la regenerabilidad.

Esto muestra que los catalizadores fluidizables basados en níquel, pueden trabajar continuamente por periodos de tiempo extendidos, requiriendo reactivación limitada con aire e  $\text{H}_2$ . Esto hace a la gasificación usando los presentes catalizadores, un proceso alternativo viable que podría ser implementado a escala industrial.

## Abstract

Six different Ni-based fluidizable catalysts were synthesized using both incipient impregnation and co-impregnation. Ni-based catalysts were also promoted with 2.0 wt.% La or alternatively with 2wt.% Ce. The loads of the active metal 5% and promoters 2% are considered low, according to literature. It is considered the results were good, due in the method of synthesis the catalyst was not calcined, avoiding the formation of nickel aluminate and the promoters were co impregnated and not deposited through successive impregnations.

The preparation procedure included catalysts treated at high temperatures and under free of oxygen conditions. Catalysts were characterized using BET, XRD, AA, PSD, TPR, TPD, H<sub>2</sub>-chemisorption. TPR and H<sub>2</sub> chemisorption showed good metal dispersion with 10 nm- 40 nm metal crystallites.

Glucose catalytic gasification runs were performed in a CREC Riser Simulator to evaluate the following catalysts: a) 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 5%Ni-2%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and c) 5%Ni-2%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In all cases, the preparation steps involved acid solutions with pH of 1 and 4.

It was found that the catalytic experiments gave molar fractions bigger than those of the non-catalytic or thermal experiments and the promoted chemical reactions were water gas shift, mainly followed by steam reforming of methane and dry reforming of methane.

In between consecutive runs, different approaches were considered: a) A catalyst was regenerated by air, b) A catalyst was regenerated by air followed by hydrogen pretreatment, c) A catalyst was reused directly without any regeneration or hydrogen pretreatment. It was observed that Ni-based catalysts, which were subjected after every run, to both, air regeneration and hydrogen pretreatment, displayed the best yields in close agreement with thermodynamic equilibrium. On the other hand, Ni-based catalysts regenerated with air only, showed the worst hydrogen yields. In between these two-hydrogen yield limits, were catalysts not contacted with air nor hydrogen, with these yields being moderately below chemical equilibrium.

It was found that the promoter and type of treatment given to the catalyst affected the stability and regenerability, inasmuch as the composition of the mix of products changed, due in the regeneration series with only air, the molar fraction of CO<sub>2</sub> surpassed that of H<sub>2</sub>, for the three catalysts. This situation was presented also in the experiments series without regeneration promoted with lanthanum, due this fact, it was the promoter that reduced the regenerability.

This shows that Ni-based fluidizable catalysts can perform on stream for extended periods, requiring limited reactivation with air and H<sub>2</sub>. This makes of gasification using the catalysts of the present study, a viable process alternative that could be implemented at industrial scale.

# Dedicatoria

# Agradecimientos



# Contenido

1 Capítulo I. Introducción.....	17
2 Capítulo II. Marco Teórico.....	24
2.1. Biomasa.....	24
2.2. Gasificación de Biomasa.....	26
2.3. Condiciones de Operación Usadas en Gasificación de Biomasa.....	28
2.3.1. Temperatura.....	29
2.3.2. Relación Vapor / Biomasa (S/B).....	29
2.3.3. Tiempo de Residencia.....	30
2.3.4. Agente Gasificante.....	31
2.3.5. Catalizador.....	31
2.4. Catalizadores para la Gasificación de Biomasa.....	32
2.4.1. Trabajo Realizado por Diversos Grupos de Investigación con Catalizadores....	32
2.4.2. Catalizadores Base Níquel y Promotores.....	34
2.5. Síntesis de Catalizadores.....	35
2.6. Estabilidad y Regenerabilidad de Catalizadores.....	37
2.7. Simulación de Modelos Termodinámicos.....	39
2.8. Investigaciones Realizadas en el CREC-UWO.....	41
2.9. Conclusiones del Capítulo II Revisión de la Literatura.....	44
2.10. Hipótesis.....	45
2.11. Objetivo.....	45
2.12. Objetivos Específicos.....	45

3	Capítulo III. Metodología Experimental .....	47
3.1.	Metodología para la Síntesis de los Catalizadores .....	47
3.2.	Caracterización de los Catalizadores .....	52
3.2.1.	Técnicas de Caracterización para el Soporte .....	52
3.2.2.	Técnicas de Caracterización de los Catalizadores (soporte más metal) .....	53
3.3.	Infraestructura Experimental .....	55
3.3.1.	Reactor CREC-Riser Simulator .....	55
3.3.2.	Metodología Experimental en el Reactor .....	56
3.3.3.	Análisis de los Productos .....	58
4	Capítulo IV. Resultados e Interpretación .....	59
4.1.	Síntesis y Caracterización de Catalizadores .....	59
4.1.1.	Impregnación y Co – Impregnación Incipientes .....	59
4.1.2.	Morfología de las Partículas de los Catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 ..	60
4.1.3.	Espectroscopia de Absorción Atómica .....	64
4.1.4.	Área Superficial Específica (BET) .....	64
4.1.1.	Difracción de Rayos X .....	66
4.1.5.	Temperaturas Programadas (TPR y TPD) y Quimisorción de H <sub>2</sub> .....	67
4.1.6.	Quimisorción de Hidrogeno .....	74
4.2.	Resultados de Gasificación .....	76
4.2.1.	Análisis ANOVA .....	79
4.2.1.	El Modelo de Equilibrio Termodinámico .....	79
4.2.2.	Resultados de los Experimentos Térmicos de la Gasificación de Glucosa .....	82
4.2.3.	Resultados de Catalizadores Impregnados Solo con Níquel, pH 1 y pH 4 .....	82
4.2.4.	Resultados de Catalizadores Impregnados con Níquel y Lantano, pH 1 y pH 4 ..	84

4.2.5. Resultados de Catalizadores Impregnados con Níquel y Cerio, pH 1 y pH 4....	87
4.2.6. Efecto del Tiempo de Reacción.....	90
4.2.7. Efecto de la Relación Vapor/Biomasa (S/B) .....	92
4.3. Resultados de Estabilidad de los Catalizadores.....	95
4.3.1. Resultados de la Serie Sin Regeneración (Sin Reducción y Sin Oxidación) .....	95
4.3.2. Resultados de la Gasificación con Regeneración Completa (Aire Seguido de Hidrogeno).....	98
4.3.3. Resultados de la Gasificación con Regeneración con Únicamente Aire.....	101
4.3.4. Comparación de los Resultados de Estabilidad.....	104
5 Conclusiones.....	111
6 Bibliografía.....	114
7 Anexos.....	126
7.1. Contribuciones de Este Trabajo.....	126
7.1.1. Artículos publicados.....	126
7.1.2. Contribuciones en Congresos .....	126
7.2. Curriculum.....	127

# Lista de Tablas

TABLA 1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE DIFERENTES TIPOS DE OBTENCIÓN DE ENERGÍA RENOVABLE. ....	18
TABLA 2. PRESENTA LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS Y SU ABREVIACIÓN. ....	48
TABLA 3. PORCENTAJES EN PESO DEL NÍQUEL Y LANTANO EN $\gamma$ -ALÚMINA. ....	64
TABLA 4. ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA DE LOS CATALIZADORES OBTENIDA POR BET. ....	65
TABLA 5. DENSIDAD DE SITIOS ÁCIDOS DETERMINADOS POR LA IMAGEN DE LA FIGURA 12. .	69
TABLA 6. TEMPERATURAS DE LOS PICOS DE LA FIGURA 13 PARA LOS 3 CATALIZADORES 5Ni <sub>4</sub> , 5Ni <sub>2</sub> La <sub>1</sub> Y 5Ni <sub>2</sub> Ce <sub>4</sub> . ....	70
TABLA 7. HIDROGENO CONSUMIDO POR CADA CATALIZADOR Y SU RESPECTIVO VALOR DE NÍQUEL REDUCIBLE. ....	72
TABLA 8. DISPERSIÓN DEL METAL EN LA SUPERFICIE Y EL TAMAÑO DE CRISTAL DE NÍQUEL PARA LOS CATALIZADORES 5Ni <sub>4</sub> , 5Ni <sub>2</sub> La <sub>1</sub> Y 5Ni <sub>2</sub> Ce <sub>4</sub> . ....	75
TABLA 9. PORCENTAJE PROMEDIO DE LA FORMACIÓN DE COQUE DURANTE LA GASIFICACIÓN USANDO LOS CATALIZADORES 5Ni <sub>4</sub> , 5Ni <sub>2</sub> La <sub>1</sub> Y 5Ni <sub>2</sub> Ce <sub>4</sub> . ....	78
TABLA 10. VALORES PROMEDIO DE LAS FRACCIONES MOLARES DE HIDROGENO DE LA SEGUNDA INYECCIÓN EN ADELANTE, PARA CADA CASO Y PARA CADA CATALIZADOR. EL VALOR DE EQUILIBRIO ES DE 0.513. ....	108

# Lista de Figuras

FIGURA 1. FORMULA ESTRUCTURAL DE LA GLUCOSA ( $C_6H_{12}O_6$ ).....	25
FIGURA 2. REPRESENTACIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE CO-IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE.....	51
FIGURA 3. A) ESQUEMA DE LA RAMPA DE CALENTAMIENTO. B) EQUIPO DE REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	51
FIGURA 4. A) DIAGRAMA DEL REACTOR CREC – RISER SIMULATOR, B) CONFIGURACIÓN GLOBAL DEL REACTOR Y EL SISTEMA DE ANÁLISIS [96].....	55
FIGURA 5. PERFIL DE PRESIÓN PARA 5 INYECCIONES CON EL CATALIZADOR 5% Ni-2% La / $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	57
FIGURA 6. IMAGEN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES MARCA AGILENT 7800A Y A LA DERECHA LOS DIAGRAMAS DE LOS DETECTORES TCD Y FID. ....	58
FIGURA 7. PIGMENTACIÓN DEL SOPORTE EN LAS DIFERENTES ETAPAS DE LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES. SE MUESTRAN A) ALÚMINA GAMMA PURA, B) ALÚMINA IMPREGNADA CON EL PRECURSOR DEL NÍQUEL Y/O LANTANO O CERIO Y C) ALÚMINA CON EL PRECURSOR SOMETIDO AL PROCESO DE REDUCCIÓN. ....	59
FIGURA 8. MICROGRAFÍAS A DIFERENTES MAGNIFICACIONES 200, 100, 50 Y 5 $\mu$ M DEL CATALIZADOR 5Ni2La1. ....	60
FIGURA 9. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA EL CATALIZADOR 5Ni4. ....	61
FIGURA 10. A) DIAGRAMA ORIGINAL DE GELDART PARA CONDICIONES ESTÁNDAR. B) DIAGRAMA PROPUESTO POR YANG PARA CONDICIONES DISTINTAS AL ESTÁNDAR Y PARA DIFERENTES NÚMEROS DE ARQUÍMEDES (AR). AR PROPUESTO POR GRACE LÍNEA VERDE Y AR PROPUESTO POR YANG LÍNEA PUNTEADA ROJA.....	63

FIGURA 11. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 y EL SOPORTE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	66
FIGURA 12. A) PERFILES DE DESORCIÓN DE NH <sub>3</sub> -TPD DE LOS CATALIZADORES 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4. B) PERFIL DE DESORCIÓN DEL CATALIZADOR 5Ni2La1 CON DECONVOLUCIÓN DE PICOS. ....	68
FIGURA 13. PERFILES DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) DE LOS CATALIZADORES 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4. ....	70
FIGURA 14. FRACCIONES MOLARES DE LOS PRODUCTOS CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> AND H <sub>2</sub> PARA EXPERIMENTOS TÉRMICOS Y CATALÍTICOS Y RESULTADOS DE EQUILIBRIO. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO: 20 s, S/B=1, CAT/BIO =3.1. ....	77
FIGURA 15. MODELO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DESARROLLADO EN EL MÓDULO DE ASPEN ONE- HYSYS [100]. ....	81
FIGURA 16. FRACCIONES MOLARES PROMEDIO DE CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> Y H <sub>2</sub> DURANTE LOS EXPERIMENTOS TÉRMICOS DE LA GASIFICACIÓN DE GLUCOSA, 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA. 82	
FIGURA 17. FRACCIONES MOLARES PROMEDIO DE CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> Y H <sub>2</sub> DURANTE LOS EXPERIMENTOS CON LOS CATALIZADORES 5Ni1 y 5Ni4 DE LA GASIFICACIÓN DE GLUCOSA, 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	83
FIGURA 18. RESULTADOS ANOVA PARA ANALIZAR EL EFECTO DE PH DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADORA EN LA FRACCIÓN MOL DE HIDROGENO, USANDO CATALIZADORES DE 5Ni. ....	84
FIGURA 19. FRACCIONES MOLARES PROMEDIO DE CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> Y H <sub>2</sub> DURANTE LOS EXPERIMENTOS CON LOS CATALIZADORES 5Ni2La1 y 5Ni2La4 DE LA GASIFICACIÓN DE GLUCOSA, 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	85

FIGURA 20. RESULTADOS ANOVA PARA ANALIZAR EL EFECTO DE PH DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADORA EN LA FRACCIÓN MOL DE HIDROGENO, USANDO CATALIZADORES DE 5Ni2LA. ....	86
FIGURA 21. FRACCIONES MOLARES PROMEDIO DE CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> Y H <sub>2</sub> DURANTE LOS EXPERIMENTOS CON LOS CATALIZADORES 5Ni2Ce1 Y 5Ni2Ce4 DE LA GASIFICACIÓN DE GLUCOSA, 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	87
FIGURA 22. RESULTADOS ANOVA PARA ANALIZAR EL EFECTO DE PH DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADORA EN LA FRACCIÓN MOL DE HIDROGENO, USANDO CATALIZADORES DE 5Ni2Ce. ....	88
FIGURA 23. INFLUENCIA DEL PH DE LA SOLUCIÓN IMPREGNADORA SOBRE LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS Y SIN PROMOVER EN COMPARACIÓN CON LOS EXPERIMENTOS TÉRMICOS. ....	89
FIGURA 24. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE PRODUCTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni4. 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	90
FIGURA 25. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE PRODUCTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2La1. 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	91
FIGURA 26. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE PRODUCTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2Ce4. 600 °C, 20 s, S/B = 1, ATMOSFERA DE ARGÓN, 25 MICROLITROS DE MUESTRA INYECTADA AGUA Y BIOMASA Y CATALIZADOR/BIOMASA = 3.1. ....	91
FIGURA 27. EFECTO DE LA RELACIÓN VAPOR BIOMASA (S/B=0.5) Y EL TIEMPO DE CONTACTO EN LA FRACCIÓN MOL DE LOS PRODUCTOS PARA EL CATALIZADOR 5Ni2La1. ....	92

FIGURA 28. EFECTO DE LA RELACIÓN VAPOR BIOMASA ( $S/B=1$ ) Y EL TIEMPO DE CONTACTO EN LA FRACCIÓN MOL DE LOS PRODUCTOS PARA EL CATALIZADOR 5Ni2La1. ....	93
FIGURA 29. EFECTO DE LA RELACIÓN VAPOR BIOMASA ( $S/B=1.5$ ) Y EL TIEMPO DE CONTACTO EN LA FRACCIÓN MOL DE LOS PRODUCTOS PARA EL CATALIZADOR 5Ni2La1. ....	94
FIGURA 30. FRACCIÓN MOLAR DE LOS PRODUCTOS $H_2$ , $CO$ , $CO_2$ Y $CH_4$ DE LOS EXPERIMENTOS SIN REGENERACIÓN PARA EL CATALIZADOR 5Ni4. TEMPERATURA: $600^\circ C$ , TIEMPO DE CONTACTO: 20s, $S/B=1$ , $CAT/BIO=3.1$ . NOTE: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN LOS VALORES DEL EQUILIBRIO QUÍMICO. ....	96
FIGURA 31. FRACCIÓN MOLAR DE LOS PRODUCTOS $H_2$ , $CO$ , $CO_2$ Y $CH_4$ DE LOS EXPERIMENTOS SIN REGENERACIÓN PARA EL CATALIZADOR 5Ni2La1. TEMPERATURA: $600^\circ C$ , TIEMPO DE CONTACTO: 20s, $S/B=1$ , $CAT/BIO=3.1$ . NOTE: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN LOS VALORES DEL EQUILIBRIO QUÍMICO. ....	97
FIGURA 32. FRACCIÓN MOLAR DE LOS PRODUCTOS $H_2$ , $CO$ , $CO_2$ Y $CH_4$ DE LOS EXPERIMENTOS SIN REGENERACIÓN CON EL CATALIZADOR 5Ni2Ce4. TEMPERATURA: $600^\circ C$ , TIEMPO DE CONTACTO: 20s, $S/B=1$ , $CAT/BIO=3.1$ . NOTE: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN LOS VALORES DEL EQUILIBRIO QUÍMICO. ....	97
FIGURA 33. FRACCIONES MOLARES DE $H_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ Y $CO$ CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni4 CON REGENERACIÓN COMPLETA ENTRE INYECCIONES. TEMPERATURA $600^\circ C$ , TIEMPO DE CONTACTO 20 s, $S/B=1$ , $CAT/BIO=3.1$ . NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. ....	99
FIGURA 34. FRACCIONES MOLARES DE $H_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ Y $CO$ CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2La1 CON REGENERACIÓN COMPLETA ENTRE INYECCIONES. TEMPERATURA $600^\circ C$ , TIEMPO DE CONTACTO 20 s, $S/B=1$ , $CAT/BIO=3.1$ . NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. ....	100
FIGURA 35. FRACCIONES MOLARES DE $H_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ Y $CO$ CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2Ce4 CON REGENERACIÓN COMPLETA ENTRE INYECCIONES.	



TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 100

FIGURA 36. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> Y CO CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni4 CON REGENERACIÓN USANDO ÚNICAMENTE AIRE ENTRE INYECCIONES. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 101

FIGURA 37. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> Y CO CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2La1 CON REGENERACIÓN USANDO ÚNICAMENTE AIRE ENTRE INYECCIONES. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 102

FIGURA 38. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> Y CO CON LOS EXPERIMENTOS USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2Ce4 CON REGENERACIÓN USANDO ÚNICAMENTE AIRE ENTRE INYECCIONES. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 103

FIGURA 39. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni4, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 105

FIGURA 40. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni2La1, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 106

FIGURA 41. FRACCIONES MOLARES DE H<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub>, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 107

FIGURA 42. FRACCIONES MOLARES DE CO<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni<sub>4</sub>, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 109

FIGURA 43. FRACCIONES MOLARES DE CO<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni<sub>2</sub>La<sub>1</sub>, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 109

FIGURA 44. FRACCIONES MOLARES DE CO<sub>2</sub> CON LOS EXPERIMENTOS DE ESTABILIDAD USANDO EL CATALIZADOR 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub>, COMPARANDO REGENERACIÓN COMPLETA, REGENERACIÓN CON AIRE Y SIN REGENERACIÓN. TEMPERATURA 600°C, TIEMPO DE CONTACTO 20 s, S/B = 1, CAT/BIO = 3.1. NOTA: LAS LÍNEAS PUNTEADAS REPRESENTAN EL VALOR EN EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. .... 110

# 1 Capítulo I. Introducción

Debido a que los yacimientos accesibles de petróleo en el mundo se agotan poco a poco, es importante desarrollar estrategias adecuadas a largo plazo basadas en el uso de combustibles renovables, los cuales, su utilización sustituirá gradualmente a los combustibles fósiles.

Existen diferentes opciones: Energías eólica, nuclear, solar, geotérmica, hidrogeno, etc. En la Tabla 1 se presentan ventajas y desventajas de las diversas fuentes alternativas de energía. Indudablemente todas las energías reportadas tienen ventajas, pero queda manifiesto que el hidrogeno tiene un gran potencial de sustituir a los combustibles fósiles como el futuro portador de energía, debido a que tiene un rendimiento energético de  $122 \text{ kJ/kg}$ , el cual es aproximadamente 2.75 veces más grande que los reportados de los hidrocarburos usados como combustibles. A su vez, el hidrogeno se considera un vector energético ya que, además de ser un energético y poder usarse directamente como fuente de energía, tiene un gran potencial para almacenar energía [1].

De tal forma, el hidrogeno se puede producir por varios métodos: electroquímico, fotocatalisis, biológicos, gasificación de biomasa, etc.

La producción de hidrógeno actual se deriva principalmente (95 %) de los combustibles fósiles, ya sea directa o indirectamente, por lo tanto, emite dióxido de carbono. El 5 % restante es por medio de fuentes de energía alterna tales como biomasa, electrólisis, etc. A nivel mundial la producción de hidrógeno se efectúa a través de diferentes fuentes de energía primaria y en la actualidad se conocen diferentes métodos: térmicos, eléctricos, químicos, fotovoltaicos, electrólisis del agua, fotólisis, fotocatalisis, celdas electroquímicas o electrolíticas, métodos foto electroquímicos, gasificación de biomasa a partir de lodo granulado y glucosa, entre otros [2][3].

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes tipos de obtención de energía renovable.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Eólica	Es un recurso renovable libre, puede ser usado para generar potencia mecánica o electricidad.	No se puede almacenar, no está disponible en todos los puntos del planeta [4].
Solar	Es un recurso inagotable, puede convertirse en electricidad o calor, no mucho mantenimiento.	Su intermitencia natural y no está disponible de manera uniforme en todo el planeta [4][5].
Geotérmica	No es intermitente, y por lo tanto puede ser una fuente de energía segura por algunos años.	Normalmente el calor es extraído de las rocas mucho más rápido que la restauración de medio ambiente [4][5].
Nuclear	Tiene el potencial de producir electricidad.	Su manejo y el mantenimiento es muy delicado y eventualmente podría haber accidentes graves [4].
Hidráulica	El agua se puede almacenar en presas y a través de turbinas puede generar electricidad.	Costo alto para construir presas, puede ocasionar graves daños geológicos y ecológicos [4][5].
Hidrogeno	Es un elemento abundante en la naturaleza. Es un medio ideal de almacenamiento o portador de energía, su alto poder calorífico y tiene el ciclo de combustión más limpio.	No se encuentra de forma elemental en el planeta, forma moléculas como hidrocarburos o agua, debe extraerse de moléculas y almacenamiento es difícil [1][4].

## Capítulo I. Introducción

Los métodos anteriores presentan ventajas y desventajas, el principal problema es el uso de la energía eléctrica consumida. La elección del método y la fuente de energía primaria son decisivas para juzgar la sostenibilidad de la producción de hidrógeno, sin olvidar que también se está proponiendo al hidrógeno como un medio de almacenar la energía.

La producción de hidrógeno mediante el reformado de hidrocarburos implica depender de los hidrocarburos fósiles y esto es lo que se pretende evitar con el uso de energías alternas. Por otra parte, el método electroquímico implica un elevado costo de energía eléctrica. Para disminuir la formación de productos contaminantes, se considera la producción de hidrógeno a partir de fuentes sostenibles de energía, las cuales son llamadas métodos verdes de producción de hidrógeno. Entre las distintas fuentes renovables de energía para la obtención de hidrógeno, solo la biomasa puede generarlo de forma directa [6].

A la fecha, la producción de biomasa en el mundo es aproximadamente 1880 billones de toneladas/año. Esto representa el 14 % de la producción de energía en el mundo [7]. La biomasa es una fuente de energía renovable muy importante, puede ser convertida en combustibles gaseosos y líquidos y también puede ser usada como materia prima para la producción de compuestos químicos como metanol, etanol y alcoholes de mayor peso molecular [8][9]. La utilización de combustibles basados en biomasa tiene como una ventaja dado que ellos consumen carbono renovable, aminorando las huellas de carbón cuando se usan estos combustibles [10].

La amplia disponibilidad de biomasa ha sido reconocida, ya que tiene el potencial de suministrar cantidades mayores de energía útil con menos impactos ambientales que los combustibles fósiles [3]. Sin embargo, la conversión biológica de biomasa lignocelulósica de bajo valor aún enfrenta desafíos relacionados con aspectos económicos y de eficiencia. La biomasa es un hidrocarburo que está conformado principalmente por: carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y minerales. Se puede clasificar en cuatro categorías: cultivos energéticos, residuos agrícolas, residuos forestales y residuos industriales y municipales [11].

Existen dos formas para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa: mediante procesos termoquímicos (pirólisis o gasificación) o procesos bioquímicos, donde a pesar de que los

## Capítulo I. Introducción

procesos termoquímicos son menos selectivos y generan mayores subproductos, su eficiencia total (energía-hidrógeno) es más alta (aproximadamente un 52%) y su costo de producción más bajo comparado con los procesos bioquímicos [12].

En teoría, casi todo tipo de biomasa con el contenido de humedad en el rango de peso de 5-30% pueden ser gasificadas. Sin embargo, se sabe que las propiedades de la materia prima (biomasa) tales como: (i) una superficie específica, (ii) el tamaño, (iii) la forma, (iv) el contenido de humedad, (v) la materia volátil y (vi) el contenido de carbono, afectan la gasificación. Otras variables que también influyen significativamente en la gasificación son: (a) la configuración del gasificador, (b) las condiciones específicas usadas en el proceso de gasificación, y (c) el agente gasificante [13][14]. Por lo tanto, es muy importante encontrar una tecnología de conversión de biomasa eficaz para utilizarse como fuente de energía renovable [15].

La celulosa y lignina son dos componentes importantes de la biomasa. La celulosa se compone principalmente de la glucosa que es un polímero y consiste en cadenas lineales de unidades de glucopiranosas, con un peso molecular medio de alrededor de 100,000 Kg/kmol. La lignina es un polímero complejo de alcoholes aromáticos conocidos como monolignoles y es más comúnmente derivada de la madera, y es una parte integral de las paredes celulares secundarias de las plantas [11].

La gasificación es una tecnología que permite la conversión de biomasa en gas de síntesis, (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) en presencia de aire/oxígeno, vapor y gases de combustión [16][17]. La gasificación tiene la flexibilidad inherente de ser capaz de procesar diferentes materias primas [18][19] de residuos provenientes de la industria y la agricultura, contribuyendo a limpiar el medio ambiente. Sin embargo, un problema grave para la aplicación de la tecnología de gasificación de biomasa es la generación de residuos carbonosos no deseados y alquitranes. El alquitrán es una mezcla compleja de hidrocarburos condensables [15].

Diferentes enfoques se utilizan actualmente en la gasificación de biomasa [20]: (i) tratamiento directo de gas de síntesis en el interior de un gasificador (métodos primarios) y (ii) limpieza de gas caliente después del proceso de gasificación (métodos secundarios). Los

## Capítulo I. Introducción

métodos de tratamientos primarios son los que han ganado mucha atención hoy en día, ya que pueden eliminar la necesidad de equipo adicional al usar la tecnología de limpieza de gas caliente [21][22].

La gasificación catalítica de biomasa es un sistema complejo que incluye numerosas reacciones químicas tales como la de pirólisis, la gasificación con vapor y la reacción de desplazamiento de gas-agua (WGS). Con el objetivo de tratar de promover algunas de estas reacciones para tratar de mejorar la calidad del gas producto se añaden catalizadores al proceso de gasificación. Hay numerosos estudios sobre catalizadores efectivos en la gasificación de biomasa entre los cuales se encuentran los catalizadores naturales que han sido ampliamente usados para el reformado con vapor de alquitranes [23] y pueden ser usados para la producción de hidrogeno debido a su bajo costo y gran abundancia. Sin embargo, estos catalizadores naturales presentan propiedades no controladas y baja resistencia mecánica. Así, los catalizadores de Ni soportado son una alternativa requerida para la gasificación de biomasa. Generalmente estos catalizadores deben incluir: a) cristales de níquel como una especie activa, b) un promotor para incrementar la actividad y estabilidad y c) un soporte de alúmina proporcionando una gran área superficial, con resistencia a la atrición y a la deposición de coque.

Se ha hecho una amplia investigación para desarrollar catalizadores estables y altamente activos para la gasificación de la biomasa que producen gas de síntesis de alta calidad y / o hidrógeno [14][15]. Sin embargo, el diseño de un mejor catalizador para la gasificación con vapor requiere conocimientos adicionales en la termodinámica de gasificación, cinética y mecanismos de reacción con el fin de predecir la distribución de la composición del producto final de la reacción. Además, se requieren catalizadores de larga vida para la gasificación de biomasa con vapor en procesos a gran escala que operan en el rango de 700-800 ° C, dando relaciones  $H_2/CO$  de alrededor de uno o incluso superior, adecuado para la fabricación de combustibles alternativos como el etanol y el biodiesel.

En cuanto a la conversión de biomasa, hay diferentes procesos que se utilizan para producir calor y electricidad, así como para convertir la biomasa en varias especies químicas. Sin embargo, hay poco trabajo acerca de la gasificación de biomasa catalítica con énfasis en el

## Capítulo I. Introducción

desarrollo y síntesis del catalizador, la termodinámica, cinética, y la caracterización de catalizador, así como sobre las características de la materia prima, la estabilidad y regenerabilidad o recuperación del catalizador [23][17][16].

Otro aspecto importante que hay que considerar en el proceso de gasificación de biomasa es el equipo de gasificación que se usará, de los cuales hay diferentes tipos y se pueden dividir en dos principales: lecho fijo y lechos fluidizados, con variaciones dentro de cada tipo.

Uno de los procesos más prometedores que se ha investigado en los últimos años es la gasificación catalítica de biomasa con vapor en lechos fluidizados dado que posee un rápido calentamiento de biomasa, calor eficaz y su transferencia de masas entre las fases reaccionantes, y su temperatura de reacción uniforme [24][25]. Por otra parte, gasificadores de lechos fluidizados toleran amplias variaciones en la calidad del combustible, así como un gran rango en la distribución del tamaño de partícula. Un lecho de fluidización intenso promueve la circulación de sólidos, también favorece la mezcla del material del lecho caliente, los gases calientes de combustión y la alimentación de biomasa. Los lechos fluidizados se utilizan para la producción de una amplia variedad de combustibles. Esta flexibilidad es en realidad otra ventaja importante de los gasificadores de lechos fluidizados.

Para lograr una gran conversión del carbono de la biomasa y un bajo contenido de alquitrán, se recomienda una temperatura elevada de funcionamiento en el gasificador (por encima de 800 °C). Con el aumento de temperatura, el contenido de gas combustible, el rendimiento de gas e hidrógeno aumentan significativamente, mientras que el contenido de alquitrán se reduce drásticamente. La temperatura no sólo afecta a la cantidad de alquitrán formado, sino también la composición, al influir en las reacciones químicas implicadas en la red de gasificación. Varias estrategias operativas son reportadas en la literatura para producir un gas relativamente limpio [21][22][20].

Por lo tanto, hay varios factores como: i) el contenido de alquitrán, ii) la composición del gas para determinar el valor de calentamiento de este y iii) la conversión de carbón. Todos deben tenerse en cuenta y ser medidos cuidadosamente en la selección de la temperatura del funcionamiento del gasificador.



## Capítulo I. Introducción

El uso de catalizadores durante la gasificación de biomasa promueve la gasificación de residuos carbonosos, cambia la composición del gas producto y reduce el contenido de alquitrán obtenido cuando el gasificador se hace funcionar a temperaturas más bajas. Además, la adición de dopantes al catalizador a base de Ni, tales como Fe, Mg, Mn, Ce, Pt, Pd, Rh, Ru no sólo influyen en la composición del gas, sino también en la capacidad calorífica del producto [26][27][28][29].

En particular, la preparación de catalizadores fluidizables basados en níquel, requiere mejoras para contestar las preguntas: a) ¿Es efectiva la descomposición del precursor catalítico con flujo de hidrogeno in un ambiente sin aire?, b) ¿Se puede justificar la adición de tierras raras caras, como lantano o cerio como un promotor para incrementar el desempeño del catalizador?

Respuestas y aclaraciones de estas preguntas son necesarias para elucidar como esos catalizadores pueden ser usados en un proceso continuo de gasificación de biomasa. En estos escenarios, la actividad catalítica estacionaria y cercana al equilibrio, es requerida para trabajar a condiciones industriales.

Para probar los nuevos catalizadores sintetizados se requiere disponer de un prototipo experimental que permita dar tratamiento al catalizador tal que quede en condiciones de efectuar la reacción, determinar la estabilidad y regenerabilidad del catalizador, obtener datos experimentales de la composición de los productos y del efecto de las diversas variables de operación, etc. En síntesis, se pretende obtener información cinética, física y termodinámica para la propuesta de redes de reacción, modelos cinéticos, mecanismos catalíticos, etc.

En este trabajo se usará un equipo adecuado para hacer estas tareas llamado CREC – Riser Simulator. Además, los catalizadores a usar serán caracterizados para conocer sus propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas, físicas y químicas.

En base a lo anterior, en este trabajo se hará la gasificación de glucosa con vapor de agua en el reactor CREC – Riser Simulator, usando catalizadores de níquel impregnado sobre alúmina y también de níquel impregnado sobre alúmina promovido con cerio y lantano, y se determinará la estabilidad y regenerabilidad de estos catalizadores.

## 2 Capítulo II. Marco Teórico

En este apartado se presentan los resultados que han obtenido diversos grupos de investigación para la producción de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa, lo cual, será la base para establecer la hipótesis de la presente tesis.

### 2.1. Biomasa

La biomasa es un material hidrocarbonado, principalmente constituido de carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y minerales [15], es considerada un recurso renovable ideal, dada su abundancia, su menor contenido de azufre y sus emisiones neutras de CO<sub>2</sub> [30]. Diversos investigadores caracterizaron diferentes tipos de biomasa y la dividieron en 4 categorías principales [11].

- *Cultivos energéticos*: Son aquellos que se forman especialmente con el propósito de producir biomasa para generar energía. Se componen de cultivos energéticos herbáceos, energéticos leñosos, industriales, agrícolas y acuáticos.
- *Residuos agrícolas*: Anualmente se producen grandes cantidades de residuos de plantas agrícolas en todo el mundo y están muy infrautilizadas. Algunos residuos de plantas incluyen fibra de caña de azúcar (bagazo) y cáscaras de coco, de maní (maní) y de paja. En los residuos agrícolas se incluyen los desechos, como el estiércol animal [31].
- *Residuos forestales*: Estos desechos incluyen residuos de madera molida, de talas de árboles y arbustos. El combustible de madera es la principal fuente de energía industrial a pequeña escala en las zonas rurales de los países en desarrollo.
- *Residuos industriales y municipales*: Estos residuos abarcan sólidos municipales, lodos de depuradora y residuos de plantas industriales [32].

Un volumen significativo de artículos publicados sobre gasificación utilizando diversas fuentes de biomasa confirmó que la degradación térmica, la cinética, la reactividad y las características del producto cambian con el tipo de biomasa utilizada [33]. También así, la cantidad y tipo de carbón y alquitrán de la gasificación parece estar compuesta de diferentes

## Capítulo II. Marco Teórico

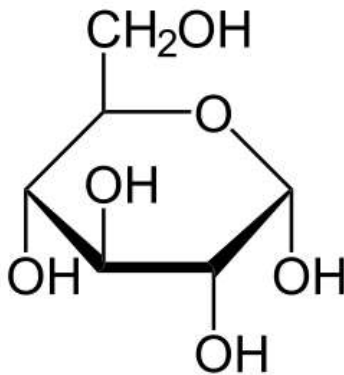
especies químicas, estas especies químicas están en función de la biomasa usada y los diferentes tipos de rompimiento empleados [34].

Aun y cuando la gasificación de residuos sólidos es el objetivo principal, muchos investigadores utilizan moléculas representativas de biomasa para facilitar su estudio. Algunas de las moléculas más representativas son las de celulosa, glucosa o lignina ya que son constituyentes mayoritarios de la biomasa sólida del tipo leñosas y herbáceas.

La celulosa es un polímero de glucosa, que consiste en cadenas lineales de unidades de glucopiranosas, con un peso molecular promedio alrededor de 100 000 kg / kmol y se representa con la siguiente fórmula y figura:

Fórmula de la Glucosa:  $C_6H_{12}O_6$

La Figura 1 muestra la fórmula estructural de la glucosa.



*Figura 1. Fórmula estructural de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ).*

La lignina puede considerarse como un grupo de compuestos amorfos, de alto peso molecular, químicamente relacionados. Se cree que los componentes básicos de la lignina son una cadena de tres carbonos unidos a anillos de seis átomos de carbono, llamados fenilpropanos [35]. La celulosa y componentes de lignina se descomponen en los rangos de temperatura de 225- 325, 305- 375, y 250- 500 °C, respectivamente [36].

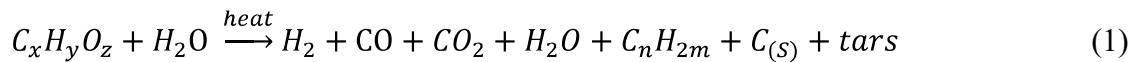
Con respecto a los componentes de la biomasa, todavía existe controversia sobre las posibles interacciones entre los diferentes componentes de la biomasa durante la gasificación. Aun

## Capítulo II. Marco Teórico

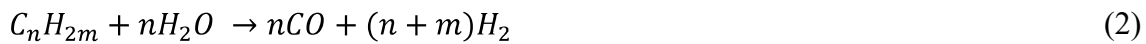
así, debido a que las diversas biomásas tienen poder calorífico en los siguientes rangos, de 8 hasta 48 MJ/ kg, incluyendo basura doméstica, papel, madera, etc., lo cual la hace una tecnología viable para generar energía.

### 2.2. Gasificación de Biomasa

La gasificación de biomasa con vapor se ha convertido en un área de creciente interés, ya que produce un combustible gaseoso (gas de síntesis) con relativamente alto contenido de hidrógeno ( $H_2/CO > 1.5-2$ ) [37][38]. La gasificación incluye muchas reacciones homogéneas y heterogéneas [38][39][40]. Las reacciones primarias transforman a la biomasa en gases permanentes, hidrocarburos pesados, carbón y alquitranes de acuerdo a la siguiente reacción:



Después de esta reacción primaria, las reacciones secundarias transforman aún más a los hidrocarburos de gran peso molecular en componentes de gas de síntesis como sigue:



Así, la gasificación involucra a una red compleja de reacciones primarias y secundarias, las cuales en conjunto determinan la composición de las mezclas de gas de síntesis.

Se han hecho diferentes trabajos alrededor del mundo para obtener hidrogeno a través de la gasificación de biomasa con el objetivo principal de mejorar el porcentaje de hidrogeno en

## Capítulo II. Marco Teórico

la mezcla, para ello se ha trabajado en el diseño de nuevos equipos de gasificación y catalizadores que permitan mejorar la composición de la mezcla final de los productos con altos porcentajes de hidrogeno.

Rustamov y colaboradores estudiaron la producción de hidrogeno a partir de celulosa como biomasa representativa mediante su gasificación a altas temperaturas de 700 – 1000 °C en un reactor de acero inoxidable y con catalizador de platino soportado en alúmina, reportando buenos porcentajes de hidrogeno de alrededor de 49% con respecto a la composición total de la mezcla para temperaturas cercanas a los 800 °C [41]. Reddy y colaboradores , encontraron que el H<sub>2</sub> obtuvo un rendimiento de 1.3 mol/kg para pruebas térmicas en un reactor por lotes mientras que al usar catalizadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvieron rendimientos de 10.5 mol/kg y 12.5 mol/kg respectivamente en la gasificación con glucosa y celulosa, además de que es el componente mayoritario, mientras que, el CH<sub>4</sub> es el producto mayoritario en la gasificación de lignina con agua super critica. Por lo que, la presencia de catalizadores mejora el rendimiento de H<sub>2</sub> en condiciones supercríticas considerablemente comparando con un rompimiento térmico [42]. Dalai y colaboradores estudiaron catalizadores de CaO, variando la carga desde 0% a 8.9% en peso en la mezcla catalizador-biomasa, durante la gasificación a temperatura programada y temperatura constante. Los experimentos mostraron que el uso de catalizadores con CaO reduce la temperatura máxima de gasificación (150 °C), además que se incrementó el carbono y el hidrógeno producidos de una relación H<sub>2</sub>/CO de 2.8 a 11.1 [43]. Pérez y colaboradores, realizaron estudios paramétricos utilizando dolomita como catalizador para degradar el alquitrán, usando mezclas de residuos plásticos con aserrín de madera de pino a flujos de 1-4 Kg/h. Las variables de estudio fueron la temperatura (750-880 °C), la relación S/B (0.30-0.46), la composición de la materia prima y la influencia del aire secundario alimentado. Como resultado, se obtuvo un gas con un contenido de hidrógeno de hasta 15% en base seca y bajo contenido de alquitrán. También se encontró que el aire adicional reduce el contenido de alquitrán en un 50% [21].

También se han realizado algunos estudios sobre la actividad catalítica del olivino y la dolomita para la reducción de alquitranes.

## Capítulo II. Marco Teórico

Hu y colaboradores usaron olivino calcinado y dolomita calcinada como catalizadores en un reactor de lecho fijo. Los resultados mostraron que las actividades catalíticas de los catalizadores calcinados fueron más altas que las no tratadas [44]. Devi y colaboradores usaron un sistema similar donde observó que cuando se usa la dolomita calcinada y el olivino no tratado a una temperatura entre 800-900 °C se incrementa la conversión de alquitrán [45]. Xu y colaboradores demostraron que, para la gasificación atmosférica de la biomasa, el CaO se podría usar como material para la captura del CO<sub>2</sub>, siempre que se seleccione la temperatura apropiada (730 °C) [46]. Chaiprasert y colaboradores prepararon catalizadores mediante el método de precipitación e impregnación de Pt, Fe y Co. Usaron este catalizador para la gasificación de la cascara de coco a 1073 K. El resultado mostro que la carga de Fe y Pt incrementa la producción de hidrógeno de 48% a 51% y 53% y monóxido de carbono promoviendo la reacción de desplazamiento de agua – gas, mientras que el cobalto mejoró la reacción de metanización aumentándola de 13% a 17%, por lo que el rendimiento de CO y H<sub>2</sub> disminuyó [27].

Como queda de manifiesto, la gasificación de biomasa tiene un gran potencial para generar energía, y ahora es un desafío buscar catalizadores eficientes y prototipos adecuados para incrementar la producción de hidrogeno, como vector energético. Por lo anterior, se puede concluir que es necesario reducir las temperaturas de operación, ya que, según lo reportado, los autores han trabajado en el rango de 700 a 1000°C, que se ha trabajado con una variedad de metales como fase activa o promotores, algunos caros. Aún más, las fracciones mol de hidrogeno se encuentran alejadas del equilibrio termodinámico.

### **2.3. Condiciones de Operación Usadas en Gasificación de Biomasa**

Las condiciones de operación tienen un papel muy importante en la gasificación de biomasa en todos los aspectos, incluida la conversión de carbono y la composición del gas del producto. Los parámetros de mayor influencia incluyen la temperatura de gasificación, la relación vapor / biomasa (S/B), el tiempo de residencia, el agente gasificante y la selectividad del catalizador. La selección de cada condición también depende del tipo de gasificador utilizado.

### ***2.3.1. Temperatura***

La temperatura del lecho tiene el mayor efecto sobre la conversión y composición del gas de síntesis, independientemente de la composición de la materia prima [47]. Por lo tanto, es muy importante controlar esta variable. Además, se han realizado varios estudios que revisan su influencia en los productos finales [48][49][50][51].

Para lograr una alta conversión del carbono de la biomasa y un bajo contenido de productos no deseados se recomienda operar el gasificador a una alta temperatura de funcionamiento (superior a 800 ° C). Con el aumento de la temperatura, el contenido de gas combustible, el rendimiento de gas producto, el hidrógeno y el poder calorífico del gas producto aumentarán significativamente, mientras que el contenido de productos no deseados disminuirá drásticamente.

Sin embargo, una limitación muy importante en el funcionamiento de un gasificador es la temperatura del punto de fusión de las cenizas, alrededor de 750 ° C, debido a que, las altas temperaturas pueden provocar la fusión de cenizas y la aglomeración de partículas en el reactor, lo que genera problemas operativos. Esto puede reducir la eficiencia del proceso de gasificación, creando un costo adicional asociado con la limpieza y el mantenimiento [52][53].

### ***2.3.2. Relación Vapor / Biomasa (S/B)***

La relación vapor / biomasa (S/B) influye fuertemente en el tipo de productos de gasificación. En el caso de la gasificación con aire, una alta relación da como resultado una menor concentración de H<sub>2</sub> y CO, así como un mayor contenido de CO<sub>2</sub> en el gas producto. Por lo tanto, una S/B más alta disminuye el poder calorífico del gas producto. El aumento también tiene un efecto beneficioso en la reducción de la formación de alquitrán dada la mayor disponibilidad de oxígeno para reaccionar con los volátiles. Este fenómeno es más significativo a temperaturas más altas.

Por otro lado, se espera que un aumento en la relación vapor / biomasa produzca fracciones de hidrógeno y CO más altas como resultado de la reacción de desplazamiento de agua-gas.

## Capítulo II. Marco Teórico

Además, el exceso de vapor a menudo provoca el rompimiento de hidrocarburos pesados y reacciones de reformado [54].

Sin embargo, el límite superior de la relación vapor / biomasa se establece por estequiometría de gasificación. Exceder este límite produce un exceso de vapor en el gas del producto. La energía asociada con el exceso de vapor y las pérdidas de entalpía resultantes de la presencia innecesaria de este vapor deben considerarse en los balances de energía del sistema. Tales problemas demuestran la importancia de seleccionar una relación óptima de vapor / biomasa en la gasificación de biomasa con vapor, para lograr una alta eficiencia del proceso.

Herguido y colaboradores informaron el efecto de la relación vapor / biomasa en los productos de la gasificación de biomasa. Observaron un aumento en el contenido de H<sub>2</sub> (tan alto como 60%) y CO<sub>2</sub> (de 10 a 30%), una fuerte disminución en el contenido de CO (de 35 a 10%) y una ligera disminución en el contenido de CH<sub>4</sub> cuando la relación S/B se incrementó de 0.5 a 2.5. Sin embargo, hubo una fuerte disminución en el menor poder calorífico que se atribuyó a la disminución de CO [55]. Salaices y colaboradores trabajaron con glucosa y usaron S/B con valores de 0.1, 0.5, 1.0 y 1.5, usando catalizadores de 2.5% Ni soportado en alfa alúmina. Encontraron que aumentando la relación S/B de 0.2 -1.0 g/g, la fracción de hidrogeno se incrementa desde 31.08-34.68 % mol en experimentos no catalíticos (térmicos) y desde 46.86 hasta 51.02 % mol para experimentos catalíticos con 30 segundos de tiempo de reacción [13]. Mazumder y de Lasa reportan rendimientos de gas seco y conversión de carbono durante la gasificación de glucosa a varias relaciones S/B. Se observó que un incremento en la relación S/B de 0.4 a 1.0 aumento el rendimiento del gas en base seca, así como la conversión del carbono. Tal parece que una relación S/B más alta promueve el reformado con vapor de hidrocarburos y la reacción de desplazamiento de agua -gas [56].

### ***2.3.3. Tiempo de Residencia***

El tiempo de residencia tiene una influencia significativa en la cantidad y composición de los alquitranes producidos. Según Kinoshita y colaboradores la fracción de compuestos que contienen oxígeno tiende a disminuir al aumentar el tiempo de residencia [57]. A su vez, Corella y colaboradores observaron una disminución en el contenido total de alquitrán cuando se aumentó el tiempo espacial en la gasificación de biomasa con un lecho de dolomita



[58]. En 2010 Salaices y colaboradores trabajaron con glucosa y usaron diferentes tiempos de reacción: 5, 10, 20 y 30 segundos y encontraron que al incrementar el tiempo la fracción mol de hidrogeno se acerca más al valor de equilibrio [13].

### ***2.3.4. Agente Gasificante***

El uso de diferentes agentes gasificantes, como aire, vapor, dióxido de carbono, gas inerte o una mezcla de ellos, durante los procesos de gasificación de biomasa se ha informado ampliamente en la literatura. El medio ambiente es un parámetro importante para la eficiencia de la tecnología de gasificación, ya que proporciona los reactivos necesarios (oxígeno, vapor o CO<sub>2</sub>) para las diversas reacciones de gasificación. Como resultado, el agente gasificante afecta fuertemente la calidad y composición, así como el poder calorífico de los productos [59].

La selectividad de las reacciones de gasificación varía con cada agente gasificante, determinando el valor calorífico global del gas producto [60]. Se han realizado varios estudios que concluyen: (i) el uso del aire como agente gasificante da como resultado un gas de síntesis con bajo poder calorífico y poca cantidad de hidrógeno. Este es el resultado de tener gas de síntesis diluido en el nitrógeno del aire [61][62]; (ii) usando vapor o una combinación de vapor, aire y CO<sub>2</sub>, se logra un poder calorífico medio [63][64]. En general, el vapor aumenta la calidad del gas de síntesis y el valor calorífico, dado que mejora las reacciones de reformado [59][48].

### ***2.3.5. Catalizador***

Los catalizadores se han utilizado ampliamente en la gasificación de biomasa para mejorar la conversión de carbono, la calidad de los productos y disminuir la severidad de las condiciones de operación. El reformado catalítico de la biomasa se puede utilizar para convertir componentes de hidrocarburos pesados en productos de combustible gaseoso [65]. Los criterios principales para sintetizar un catalizador efectivo deben incluir: a) la efectividad de reducir el contenido de carbón, b) la capacidad de reformar el metano, c) la capacidad para obtener las proporciones deseables de H<sub>2</sub>/CO, d) la estabilidad con respecto a la desactivación y e) la capacidad de ser regenerado [6].

## Capítulo II. Marco Teórico

Varios estudios han demostrado que el uso de un catalizador es uno de los métodos más prometedores para la reducción de residuos de carbón y productos no deseados [9][38][56][23][27]. Además, los catalizadores promueven la gasificación del carbón, aumentan el valor calorífico del gas de síntesis y el rendimiento del producto. También contribuyen al rompimiento de compuestos de carbón y su reformado a temperaturas más bajas [28].

En base a esto, en los últimos años se están desarrollando nuevos catalizadores o la mejora de los existentes. El desafío es producir un gas de síntesis y / o hidrógeno de alta calidad y libre de productos no deseados como hidrocarburos pesados.

### **2.4. Catalizadores para la Gasificación de Biomasa**

En los últimos años, se ha hecho un número considerable de investigaciones con el objetivo de desarrollar procesos de gasificación de biomasa. Sin embargo, un problema grave para la implementación general de esta tecnología es enfrentar la generación de contaminantes y compuestos no deseados (p. ej., alquitrán, coque sobre catalizador, compuestos de nitrógeno y metales alcalinos), especies de hidrocarburos que contienen oxígeno, que causan bloqueo y corrosión y reducen la eficiencia general del gasificador [66].

El uso de catalizadores permite reducir la temperatura de operación durante la gasificación de biomasa ya que promueve la gasificación de carbón, cambia la composición del gas del producto y reduce el rendimiento de alquitrán obtenido.

#### ***2.4.1. Trabajo Realizado por Diversos Grupos de Investigación con Catalizadores***

El uso altamente beneficioso de alúmina activada como catalizador secundario para la reducción de alquitrán proviene de su alta actividad catalítica, comparable a la dolomita, aunque se desactiva por coque más rápido que dolomita. Entre los metales de transición (grupo VIII), el níquel es el más ampliamente utilizado en la industria para reacciones de vapor y reformado en seco. Catalizadores de níquel para reformado disponibles comercialmente se han utilizado ampliamente para la gasificación de biomasa [67][68].

De acuerdo con Aznar bajo las condiciones de gasificación catalítica, los catalizadores de níquel, son más activos para el reformado con vapor de hidrocarburos pesados (es decir,

## Capítulo II. Marco Teórico

$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)H_2$  que para el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros (es decir,  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$ ) [68]. Estos catalizadores de níquel también promueven la reacción WGS ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ) [69] y son muy eficaces en la conversión de alquitrán. Como resultado, estos catalizadores a base níquel reducen alquitranes, mientras que aumentan la relación  $H_2/CO$ , mejorando la calidad del gas de síntesis.

Según Olivares, un catalizador reformado con níquel muestra de 8-10 veces más reactividad que la dolomita calcinada [70]. Cuando se usan catalizadores a base de níquel, varios mecanismos de desactivación se producen tales como: i) el envenenamiento por azufre, cloro y metales alcalinos, ii) la sinterización de las partículas de Ni y iii) la formación de coque. Los catalizadores basados en Ni se desactivan rápidamente debido a la formación de coque y el desgaste del catalizador. La formación de coque es inherente al proceso de reformado con vapor. Las altas temperaturas asociadas con el reformado promueven un rendimiento más alto de hidrogeno, así como la formación de coque.

En cuanto a la formación de coque, puede ser minimizada mediante el uso excesivo de vapor en relación a la requerida por la estequiometría de la gasificación. Respecto a eso, es posible estimar una relación de vapor/carbono para evitar la formación de coque [71]. Los catalizadores basados en Ni también son propensos a la desactivación por azufre. Además, tiene una vida útil corta y son difíciles de regenerar. Por lo tanto, el costo del catalizador es alto, y afecta el costo de la gasificación.

La formulación de estos catalizadores puede involucrar los siguientes componentes (i) un componente activo (es decir, Ni), (ii) un segundo componente añadido (es decir, un dopante o promotor) y (iii) una fase de apoyo. Por lo general, un mayor contenido de níquel resulta en un bajo contenido de alquitrán y mayor rendimiento de  $H_2$  y  $CO$ . Por otro lado, la cantidad de níquel en el catalizador tiene un efecto significativo sobre la desactivación del catalizador por coque [72]. Esto sugiere que una baja concentración de metal resulta en una interacción más fuerte con la fase de apoyo y mayor dispersión del metal. Por lo tanto, mediante el control de la adición de metal, se puede tener un catalizador que es más resistente a la desactivación por contaminación de carbono [73].

## Capítulo II. Marco Teórico

La fase del soporte proporciona resistencia mecánica al catalizador y lo protege contra las condiciones severas tales como el desgaste y el calor. La estructura porosa del soporte, la interacción del metal-soporte, y la acidez-basicidad del soporte, tienen una influencia significativa en la dispersión, el tamaño de la cristalita y la deposición de carbono sobre la superficie del catalizador; afectando así el rendimiento catalítico en general y la resistencia del catalizador al coque [73].

Los materiales con base alúmina, son considerados como el principal soporte para la mayoría de los catalizadores de reformado. Respecto a esto, el desempeño de catalizadores de Ni con soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el reformado de metano con CO<sub>2</sub> fue investigada. Se informó de que el catalizador de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genera menor conversión de metano que el Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pesar de que proporciona una mejor estabilidad de la forma alotrópica  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dada su área superficial más pequeña [72].

Así, se puede concluir que, de acuerdo con lo reportado hasta ahora, las temperaturas de trabajo han estado en el rango de 650 a 850 °C y los agentes gasificantes han sido vapor, aire y oxígeno, siendo el vapor el que otorga mayores resultados, soportes con base alúmina predominan para catalizadores de reformado y el níquel como fase activa proporciona buenos resultados, aunque todavía hay varios contratiempos por resolver para obtener resultados más óptimos a estas condiciones.

### ***2.4.2. Catalizadores Base Níquel y Promotores***

La adición de dopantes al catalizador con base de Ni tales como Fe, Mg, Mn, Ce, Pt, Pd, Rh, La y Ru influyen no solo en la composición del gas, sino que también en el poder calorífico del gas producido. Por lo tanto, dada la importancia de los catalizadores para la gasificación, las investigaciones se han realizado con el objetivo de desarrollar catalizadores altamente activos y estables para la gasificación de biomasa produciendo gas de síntesis de alta calidad y / o hidrógeno exento de contaminantes [27][26][29][14][56].

Los catalizadores de níquel suelen perder su actividad debido a la sinterización, por lo que el uso de un promotor junto al material no solo evita la pérdida de su actividad, sino que también mejora el rendimiento de los productos [26]. Nishikawa y colaboradores usaron Pt, Pd y Rh

## Capítulo II. Marco Teórico

en Ni/CeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales fueron sintetizados por el método de precipitación, impregnación y co-precipitación. Se usaron estos catalizadores para la gasificación de madera a nivel de laboratorio y encontraron que el Pt y Fe en los catalizadores promovidos producen un alto rendimiento en el gas de síntesis. También encontraron que el Pt muestra una actividad catalítica similar a la del Co [28]. Sutton, reportó varias desventajas en la adición directa de metales alcalinos tales como la dificultad para la recuperación del catalizador, la cual es muy costosa [6]. Mientras que Lee, encontró que la adición de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durante el uso de catalizadores de níquel mejoró la gasificación catalítica de la paja de arroz y aumentó significativamente la formación de gases permanentes (una conversión del 54% en peso) [74]. El uso de alúmina activada como catalizador secundario para la reducción de alquitrán proviene de su alta actividad catalítica, comparable a la dolomita, aunque se desactiva por coque más rápido que la dolomita [75]. Mazumder estudió el efecto del óxido de lantano sobre catalizadores con base níquel para la gasificación de glucosa y lignina, encontrando que la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 5% en peso mejora el área superficial, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, la reducibilidad del Ni y la dispersión de metales, así como también reduce la acidez del soporte, también encontró que, la formación de la fase indeseable de LaAlO<sub>3</sub> cuando los catalizadores con más del 10% en peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se calcinan por encima de 1000 ° C. Además, el rendimiento de gasificación del catalizador preparado se encuentra en función de la dispersión de Ni y soporta la relación basicidad/acidez y propone que los sitios ácidos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son responsables de la deposición de coque a través del craqueo de hidrocarburos, mientras que los sitios básicos facilitan la reformado del coque [38].

### 2.5. Síntesis de Catalizadores

La estabilidad, funcionamiento y algunas de las propiedades de los catalizadores dependen directamente de la forma en la que se sintetizan. La interacción que forman los componentes de un catalizador, la disponibilidad de sitios activos, la dispersión de la fase activa, la formación de especies inactivas, la resistencia al envenenamiento y la estabilidad térmica son algunas de las características que se ven más afectadas al momento de sintetizar un catalizador. Por lo tanto, la selección de un método adecuado para su fabricación es de crucial importancia, además de los compuestos que compondrán el mismo.

## Capítulo II. Marco Teórico

Para el caso de catalizadores de reformado y gasificación de biomasa existen diversas técnicas de síntesis siendo la impregnación por humedad incipiente, la impregnación húmeda y la co-impregnación una de las técnicas más utilizadas debido a su sencillez y rapidez. Aun así, cada una de estas técnicas presenta diferentes complicaciones en su metodología que deben ser consideradas antes de ser implementadas, además, cada técnica otorga características diferentes al catalizador.

Do Heui Kim y colaboradores estudiaron el efecto que tenían algunos promotores como lantano en catalizadores de paladio soportado en alúmina, cuando se sintetizaban por métodos como impregnación secuencial y co-impregnación encontrando que el papel de La dependía significativamente del orden de impregnación de La y Pd. Además, cuando La se impregnó de manera conjunta con Pd en Pd – La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una alta actividad. El papel principal de La fue ser promotor para mejorar la estabilidad térmica de Pd a través de una interacción íntima entre Pd y La. Sin embargo, en el caso de Pd/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se preparó a través de una impregnación secuencial, cargando La primero y luego introduciendo Pd, el lantano interactuó predominantemente con alúmina y actuó como promotor de la misma para evitar una sinterización térmica de la alúmina [76].

De una manera similar Wenlong Zhen y colaboradores analizaron catalizadores bimetálicos de Ni-Ru soportados en gama alúmina y sintetizados por impregnación secuencial y co-impregnación y observaron que la transformación a Ru metálico proveniente de la sal precursora ocurrió en la superficie del catalizador en el proceso de preparación por co-impregnación, y debido a eso se podrían proporcionar especies más activas de Ni y Ru (Ru metálico) en la superficie del catalizador. También, encontraron que la actividad catalítica más alta la proporciono el catalizador preparado por co-impregnación además mostró propiedades más estables y altamente activas durante una reacción a largo plazo [77].

Investigaciones similares han sido reportadas por otros investigadores como: Mazumder en 2015 [38], Tomishige en 2007 [78], Martines y colaboradores en 2004 [79] y Chan y colaboradores en su review del 2014 [80].

Dadas esta información se pretende utilizar la técnica de co-impregnación para añadir promotores a los catalizadores para que mejoren la interacción entre el soporte y la fase metálica, además de la dispersión y la disponibilidad de sitios activos.

### **2.6. Estabilidad y Regenerabilidad de Catalizadores**

Uno de los aspectos principales para la optimización y el buen funcionamiento del proceso de gasificación de biomasa es el uso de catalizadores que permitan obtener un producto gaseoso de mejor calidad y poder calorífico elevado. Para ello es importante seleccionar los componentes adecuados del catalizador y el proceso de síntesis, para asegurar su funcionamiento óptimo. Sin embargo, no solo es valioso que con un catalizador se obtengan buenos resultados, también es conveniente la viabilidad de todo el proceso, y para ello, es fundamental mejorar cada uno de los componentes o pasos de la gasificación, y uno de ellos es el catalizador. Además de poseer buenas propiedades catalíticas y obtener productos gaseosos deseables, es necesario que el material catalítico tenga una vida útil larga, buena estabilidad y poseer características de regenerabilidad buenas que permitan su reutilización.

Para garantizar que un catalizador sea estable y tenga una capacidad de regenerabilidad adecuada sin comprometer sus propiedades catalíticas, es necesario estudiar efectos de todas las variables a las que se ve sometido este material durante el proceso, tales como: temperatura, presión, agente gasificante, reactivos, productos, tiempo y procesos de regeneración.

Es necesario conocer los cambios físicos y químicos que provocan estas variables en los componentes del catalizador. Para ello se han realizado numerosos estudios que ayudan a comprender dichos cambios y como afectan el proceso, como los estudios que realizaron Becerra y colaboradores a un catalizador de Ni (10.6% p/p) soportado sobre gamma alúmina, reducido a alta temperatura ( $> 1100$  K), encontrando que el material resultó activo y estable para el reformado de metano con dióxido de carbono ya que el catalizador mantuvo su actividad durante más de 100 horas a 973 K, produciendo muy poco coque ( $< 1\%$  en peso), afirmando que la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono se desarrolló satisfactoriamente, sin desactivación, y que la temperatura de pretratamiento de reducción del catalizador parece jugar un papel importante en el comportamiento de la actividad,

## Capítulo II. Marco Teórico

además, sus parámetros cinéticos determinados son estadísticamente significativos y comparables a los reportados en la literatura [81].

A su vez, B. S. Liu y C. T. Au estudiaron la deposición de carbón y la estabilidad en catalizadores de Ni dopados con lantano y soportados en gamma alúmina. Encontraron que la actividad del catalizador depende en gran medida del grado de reducción del catalizador, así como de la dispersión del níquel metálico. También observaron que la formación de especies de carbón sobre el catalizador podría estar relacionada con la estructura y la composición de la superficie del catalizador, además ellos encontraron en sus resultados que con el aumento en la temperatura de calcinación había un decremento en la formación de coque, y concluyen que es debido a que en la etapa de calcinación formaban la fase estable  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y que la fuerte interacción que hay entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{La}_2\text{O}_3$  generaba la descomposición de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  [82].

En 2011 Hashemnejad y Parvar evaluaron la desactivación y regeneración de catalizadores de níquel. Los procesos de regeneración se realizaron con  $\text{CO}_2$  como atmósfera oxidativa y vapor como agente regenerador, respectivamente. Sus resultados muestran que no había componentes residuales en la superficie del catalizador después de ser regenerado sin cambiar la estructura del catalizador y el catalizador regenerado ha ganado el 80% de su actividad catalítica, y que el tamaño de partícula de níquel regenerada se redujo notablemente. Además, todo el coque en la superficie del soporte se eliminó después de la regeneración [83].

De forma similar, en 2015 Osorio Vargas y colaboradores estudiaron el efecto promotor del  $\text{La}_2\text{O}_3$  y del  $\text{CeO}_2$  en catalizadores de níquel soportados en alúmina, determinaron que la estabilidad de los catalizadores fue efectiva añadiendo 15% de La y 10% de Ce ya que la velocidad de deposición de coque se redujo en 72% comparados con los catalizadores de puro níquel. Sin embargo, reportan que solo fue posible recuperar una parte de la actividad catalítica del catalizador después de regenerarlo [84].

Madeley y Wanke, en 1988 estudiaron las propiedades del catalizador comercial para hidrotratamiento molibdeno –níquel sobre gama alúmina. Las formas de óxido y sulfuro fueron establecidas como una función de tratamiento de laboratorio simulando las



## Capítulo II. Marco Teórico

condiciones que el catalizador encontraría durante su vida útil. Se usó difracción de rayos X para determinar el grado de dispersión de la fase activa y se identificaron las condiciones de operación a las cuales sinterizan esas fases. Algunas condiciones de regeneración moderada fueron efectivas para revertir la aglomeración de óxidos, resultante de previos usos del catalizador. Esta observación condujo al desarrollo de un procedimiento capaz de redispersar las fases de óxidos sobre el soporte. Fue posible recuperar la dispersión del óxido original encontrado en los catalizadores frescos, pero una sulfuración subsecuente produjo una fase de disulfuro de molibdeno compuesta de cristales excesivamente grandes en una dirección. La falta de capacidad para recuperar las propiedades de la fase de sulfuro original es atribuida a una pérdida irreversible de interacción entre la fase activa y el soporte alúmina [85].

De esta forma es evidente que la mayoría de estos estudios están orientados a estabilizar los catalizadores con diferentes promotores, debido que aún no se ha podido determinar las condiciones o parámetros adecuados para desarrollar catalizadores más duraderos y reutilizables. Para ello, es necesario entender los fenómenos que ocurren durante los procesos de gasificación catalítica y la síntesis de catalizadores y sus componentes, sin embargo, todavía hay pocas publicaciones que reporten estudios de regenerabilidad y los efectos que causan los promotores en la regenerabilidad y desempeño de los catalizadores.

Por lo anterior, esta tesis comprende un estudio sobre el efecto de los promotores cerio y lantano en la estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores de níquel soportados en gama alúmina.

### **2.7. Simulación de Modelos Termodinámicos**

Es importante poder comparar y validar tanto datos experimentales como teóricos y una de las formas más utilizadas en los últimos años es la implementación de modelos matemáticos y computacionales que arrojen datos confiables con un mínimo de error y que puedan ser usados como alternativas para predicción del comportamiento de experimentos.

Alrededor del mundo, diversos grupos de investigación han propuesto modelos de equilibrio para la gasificación de biomasa. Por ejemplo, Galiano y sus colaboradores desarrollaron un modelo de equilibrio utilizando Aspen Plus. El proceso de gasificación fue modelado por

## Capítulo II. Marco Teórico

medio de dos reactores (RYIELD y RGIBBS). En el reactor RYIELD se simula la devolatilización de la biomasa que se rompe en  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  y  $H_2O$ . El reactor de RGIBBS se utilizó para simular las zonas de oxidación y reducción en los reactores de gasificación. También se utilizó un mezclador (MIXER) en el cual se introduce la corriente de aire. Encontraron que el modelo de equilibrio termodinámico elaborado en Aspen Plus presentó un error promedio del 15% con referencia a los productos de la gasificación ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  y  $H_2O$ ) [86]. De una manera similar Ravikiran y colaboradores, elaboraron un modelo termodinámico para analizar el rendimiento de la gasificación de cualquier combustible que utilice oxígeno o vapor. La temperatura de gasificación, la cantidad de agente gasificante requerida y la composición del gas de síntesis fueron predichas utilizando Aspen Plus. El modelo se construyó utilizando el reactor RYIELD para la descomposición de la biomasa en sus componentes elementales y el RGIBBS para el cálculo del equilibrio termodinámico basado en la minimización de la energía libre de Gibbs. Los resultados obtenidos se presentaron como gráficos de Van Krevelen (H/C vs O/C) e interpretados en base a reacciones de gasificación simplificadas [87].

Por otra parte, también se han utilizado modelos más complejos para simular las distintas etapas que ocurren durante la gasificación de la biomasa, todos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs. Wayne y colaboradores, desarrollaron un modelo en Aspen Plus el cual considera las siguientes etapas de la gasificación: el secado de biomasa, la desvolatilización, la gasificación de carbón y la formación de alquitrán y su craqueo. Para simular un reactor de lecho fluidizado, ellos emplearon un RSTOIC para reducir el contenido de humedad, RYIELD para la descomposición elemental de la biomasa, RGIBBS para el equilibrio termodinámico, RCSTR para las reacciones cinéticas y finalmente un CYCLONE para separar los gases de los sólidos. Los datos del modelo fueron validados con 2 conjuntos diferentes de reacciones obtenidos de la planta piloto [88]. A su vez, Francois y Abdelouahed desarrollaron un modelo en Aspen Plus para la gasificación de madera. El modelo fue respaldado con una subrutina externa codificada por Fortran para definir carbón, gas y alquitrán y su cinética. En este modelo, la pirólisis y la oxidación de carbón se describen mediante esquemas de reacción detallados, codificados en archivos externos por Fortran, en donde las reacciones secundarias del gas de pirólisis y los alquitranes se describen mediante

## Capítulo II. Marco Teórico

leyes cinéticas. La comparación de la composición del gas de síntesis calculada con los datos experimentales recopilados en el proceso Tunzini Nessi Entreprises d'Equipements (TNEE) se usó para validar este método [89].

Como se puede apreciar en la información dada, hay numerosos trabajos validados en simulación de procesos de gasificación que pueden ser usados para validar datos obtenidos en los laboratorios de una forma confiable. Aun así, todo modelo tiene que ser ajustado a las condiciones reales a las que se trabaja realmente, por tal motivo es importante seguir trabajando en la investigación de los mismos.

### **2.8. Investigaciones Realizadas en el CREC-UWO**

En la Universidad Western, Ontario, Canadá se encuentra un centro de investigación, Chemical Reactor Engineering Center (CREC-UWO), el cual trabaja en el tema de gasificación de biomasa y con el cual se tiene colaboración por parte de este grupo de la UAZ desde hace más de veinte años. Este centro ha diseñado y patentado un prototipo de reactor a escala de nivel laboratorio llamado CREC-RISER Simulator para realizar experimentos de gasificación de distintas biomásas con el fin de obtener información básica del proceso. Han estudiado el efecto de las distintas variables involucradas en la reacción, tal como el tiempo de reacción, temperatura, relación vapor/biomasa (S/B), relación catalizadora/biomasa (Cat/B), usando catalizadores a base de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con diferentes promotores tales como el La o Ce. Con los datos obtenidos han desarrollado modelos cinéticos y termodinámicos para poder describir el comportamiento en equilibrio.

El grupo de investigación de la UAZ tiene una fuerte colaboración con el citado grupo canadiense CREC-UWO, los cuales han trabajado con compuestos modelo (glucosa, lignina) y también con biomasa real, realizando experimentos térmicos (sin catalizador) y usando diferentes catalizadores. En estos trabajos se propusieron modelos termodinámicos y cinéticos que involucran balances elementales de C, H y O e hidrocarburos hasta C<sub>6</sub>.

Salices y colaboradores construyeron un modelo termodinámico para analizar el efecto de la temperatura, tiempo de reacción y relación vapor/biomasa en la composición de los productos. Usaron glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) como compuesto modelo y encontraron una

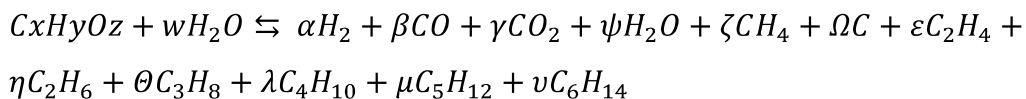
## Capítulo II. Marco Teórico

temperatura óptima de gasificación cercana a 700 °C con una relación S/B entre 0.5 y 0.7 g/g. Los experimentos se realizaron en el reactor CREC Riser Simulator usando un catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También encontraron que a tiempos de reacción mayores a 30 segundos las concentraciones de las especies químicas producidas se encuentran cercanas al equilibrio. El catalizador de 2.5% Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sintetizó mediante la técnica de impregnación incipiente y se realizaron experimentos de gasificación de glucosa con S/B=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 a una temperatura de 700 °C con 30 segundos de reacción para los experimentos térmicos (sin catalizador) y un tiempo de reacción de 5, 10, 20 y 30 s para los experimentos catalíticos [13].

Para el modelo termodinámico se consideraron los siguientes compuestos;

H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,

considerando la reacción



Posteriormente en el año 2011 Salaices y colaboradores propusieron un modelo cinético usando celulosa como compuesto modelo, en donde las velocidades de reacción son resultado de la suma algebraica de las reacciones dominantes [15].

Después en el 2014 Mazmunder y colaboradores estudiaron la gasificación de glucosa usando un catalizador de 20% Ni/5% La soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado mediante impregnación incipiente en multi etapas para la carga del níquel. Con una calcinación posterior a 700 °C. Este catalizador fue preparado mediante un procedimiento de multi etapas, mejor conocida como impregnación incipiente sucesiva, se usó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte, al cual se le fue añadiendo el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando como precursor una sal ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), el polvo resultante fue reducido en un reactor de lecho fluidizado a 700 °C durante 8 horas con un flujo de H<sub>2</sub>. Los resultados mediante BET mostraron que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es estable después de la calcinación, aunque presenta una pequeña pérdida del área superficial (de 193.39 m<sup>3</sup>/g a 179.73 m<sup>3</sup>/g).

## Capítulo II. Marco Teórico

Mazmunder encontró que la adición de lantano mejora la resistencia del soporte contra el sinterizado térmico e incrementa a  $182.7 \text{ m}^3/\text{g}$  el área superficial [56]. Se realizaron experimentos en el reactor CREC Riser Simulator a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  usando una relación S/B de  $1 \text{ g/g}$  y un tiempo de reacción de 20 s. Se observó que los productos obtenidos de la gasificación ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) se acercan al equilibrio conforme aumenta el tiempo de reacción.

En el 2016 Mazumder y colaboradores estudiaron los efectos de las condiciones de operación y construyeron un modelo termodinámico usando dos enfoques diferentes. Utilizaron como compuestos modelo glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, con los cuales realizaron experimentos sin catalizador y con el catalizador de  $20\%\text{Ni}-5\%\text{La}_2\text{O}_3-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el cual fue preparado usando la técnica de impregnación incipiente en multietapas. Mazumder encontró que la composición del  $\text{H}_2$  se incrementó del 50 al 53% para la gasificación de la glucosa a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  [90].

En el año 2018 Kuhn Bastos y colaboradores realizaron el estudio de la gasificación de distintas biomásas solidas (corteza de madera, pelles de CANMET y broza de Costa Rica (desperdicio del café) usando una atmosfera de  $\text{CO}_2$  y otra de gas inerte como agente gasificante, para poder comparar la fracción mol de los productos obtenidos durante la gasificación con los diferentes agentes gasificantes. Estos resultados también se compararon con los datos obtenidos del modelo de equilibrio termodinámico, el cual se resolvió usando el software de simulación de procesos Aspen-Hysys [91]. Se encontró que la gasificación de biomasa realizada en el CREC Riser Simulator puede mejorarse significativamente cuando se utiliza una atmósfera de  $\text{CO}_2$ . En estas condiciones, se aumenta la conversión de biomasa y se reduce la producción de alquitranes. El uso de una atmosfera de  $\text{CO}_2$  reduce las emisiones de este mismo, lo que proporciona una ventaja ambiental considerable.

La gasificación de biomasa de tres diferentes materias primas estudiadas, bajo atmósferas de  $\text{CO}_2$  mostró que las fracciones molares de hidrógeno, metano,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  estaban de acuerdo con las predicciones del modelo de equilibrio termodinámico.

## 2.9. Conclusiones del Capítulo II Revisión de la Literatura

A lo largo de la revisión que ha realizado para este trabajo se puede observar que existe gran cantidad de trabajos orientados a la investigación y a la mejora de la gasificación de biomasa. Diferentes enfoques se pueden se han abordado, como, el tipo de reactor utilizado, investigaciones sobre diferentes tipos de biomasa, condiciones de operación del proceso y reactor, agentes gasificantes y catalizadores.

Dentro del estudio de los catalizadores se han realizado diversas investigaciones como, el tipo de soporte, catalizadores naturales, metales como fases activas, metales alcalinos, síntesis de los catalizadores y promotores para estabilizar tanto el soporte como para la fase activa que promuevan la actividad del catalizador. Sin embargo, pocos estudios se han realizado sobre el comportamiento de los catalizadores después de ser promovidos. Los componentes comúnmente utilizados para incrementar las propiedades de materiales catalíticos no han sido lo suficientemente estudiados como para determinar los efectos que estos tendrán en etapas posteriores a la gasificación como lo es, la regenerabilidad del catalizador para su posterior uso, para procesos continuos o por lotes.

Para poder seleccionar o diseñar adecuadamente un catalizador es necesario comprender a fondo los cambios que puede afrontar el mismo en etapas de regeneración. Por lo cual, en esta tesis se plantea realizar una investigación sobre el efecto de los promotores Ce y La en la estabilidad y regenerabilidad de catalizadores de níquel soportados en  $\gamma$ -Alumina para la gasificación de glucosa con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

Además, se plantea diseñar catalizadores más eficientes controlando la formación de las fases indeseables o inactivas, que puedan reducir la actividad del catalizador. Adicionalmente, se plantea incrementar la actividad del catalizador aumentando la dispersión de la fase activa de Ni controlando el pH de la solución a impregnar.

La actividad de los catalizadores será probada en un reactor a escala de laboratorio llamado CREC-RISER Simulator, que permite controlar diversos parámetros de operación. A su vez, se plantea determinar los parámetros óptimos que permitirán el mejor desempeño de los catalizadores. Dichos resultados serán comparados con datos de gasificación en el equilibrio

## Capítulo II. Marco Teórico

termodinámico, obtenidos por medio de un modelo termodinámico simulado y adaptado en Aspen One.

### 2.10. Hipótesis

Para la producción de hidrogeno por gasificación con vapor de glucosa, los catalizadores de níquel sobre gama alúmina, promovidos o no con cerio o lantano, permitirán obtener composiciones de los productos, cercanas a aquellas correspondiente al equilibrio termodinámico y conservarán su estabilidad al menos durante seis experimentos.

### 2.11. Objetivo

Fundamentar la influencia de los promotores cerio o lantano en la estabilidad de los catalizadores de níquel soportados en gama alúmina, para la producción de hidrogeno por gasificación de glucosa con vapor de agua a través de tres series distintas de experimentos de regeneración de los catalizadores, análisis de los efectos de las variables de operación relación vapor / biomasa y tiempo de reacción y comparar con los valores del equilibrio termodinámico.

### 2.12. Objetivos Específicos

- 1.- Obtener catalizadores fluidizables y estables impregnados con 5% de níquel en peso, soportados en gamma alúmina usando soluciones impregnadoras con  $\text{pH} = 1$  y  $\text{pH} = 4$ .
- 2.- Obtener catalizadores fluidizables y estables co -impregnados con 5% de níquel en peso y 2% de cerio o 2% lantano como promotor, soportados en gamma alúmina, usando soluciones impregnadoras con  $\text{pH} = 1$  y  $\text{pH} = 4$ .
- 3.- Reducir los catalizadores de níquel, promovidos y sin promover por medio de una reducción directa con  $\text{H}_2$ , sin calcinación para evitar la formación de fases como aluminato de níquel debido a que no es activa catalíticamente.
- 4.- Hacer experimentos térmicos (sin catalizador) en el reactor CREC-Riser Simulator, usando glucosa a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a presión inicial de 1 atmosfera, argón atmosfera inerte relación vapor/biomasa  $S/B = 1$ , 20 segundos.

## Capítulo II. Marco Teórico

5.- Hacer experimentos de gasificación de biomasa (glucosa) para producir hidrogeno principalmente con los catalizadores preparados (5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH1, 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH4, 5%Ni-2%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH1, 5%Ni-2%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH4, 5%Ni-2%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH1 y 5%Ni-2%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH4) para probar su actividad catalítica y selectividad hacia hidrogeno. Condiciones de operación: 600 °C, a presión inicial de 1 atmosfera, argón atmosfera inerte relaciones vapor/biomasa S/B = 0.5, 1 y 1.5, tiempos de reacción 10, 20 30 y 40 segundos, relación catalizadora /biomasa 3.1.

6.- Seleccionar los catalizadores con mejor producción de hidrogeno y caracterizarlos usando las técnicas de difracción de rayos X (XRD), distribución del tamaño de partícula (PSD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de absorción atómica (AA), área superficial específica por el método de BET, desorción a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de hidrogeno (H<sub>2</sub>-Chemisorption).

7.- Determinar el efecto de la relación vapor/glucosa (S/B=0.5, 1 y 1.5) en producción de H<sub>2</sub>.

8.- Determinar el efecto del tiempo de reacción: 10, 20, 30 y 40 s en producción de H<sub>2</sub>.

9.- Obtener los valores de fracción mol en equilibrio de los diversos compuestos usando el software comercial Aspen One, para compararlos con resultados experimentales.

10.- Examinar la estabilidad de los catalizadores a través de una serie de experimentos sin regeneración de catalizador.

11.- Examinar la estabilidad de los catalizadores a través de una serie de experimentos con regeneración de catalizador con únicamente aire, para oxidar el carbono depositado a CO<sub>2</sub> y removerlo usando un flujo de argón.

12.- Examinar la estabilidad de los catalizadores a través de una serie de experimentos con regeneración de catalizador con aire para oxidar el carbono depositado, seguida por reducción con hidrogeno para reducir el posible oxido de níquel formado sobre la superficie del catalizador, debido al contacto con el aire y finalmente tratamiento con flujo de argón.



## 3 Capítulo III. Metodología Experimental

En esta sección se describen los métodos empleados para sintetizar, caracterizar y probar los catalizadores. Además, se presenta el procedimiento para operar el reactor CREC-Riser Simulator, realizar los experimentos para probar los catalizadores y analizar las muestras en el cromatógrafo de gases.

### 3.1. Metodología para la Síntesis de los Catalizadores

Para la preparación de los catalizadores de níquel, promovidos y sin promover con lantano o cerio (5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Ni-2%La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5%Ni-2%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente (IWI por sus siglas en inglés, Incipient Wetness Impregnation) en la deposición de únicamente níquel. En el caso de impregnación con níquel y algún promotor como cerio o lantano se utilizó co-impregnación por humedad incipiente (co-IWI) [92]. Los precursores de los metales utilizados fueron los siguientes: nitrato de níquel hexahidratado (Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O CAS: 13478-00-7), nitrato de lantano hexahidratado (La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O CAS: 10277-43-7) y nitrato de cerio hexahidratado (Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O CAS: 10294-41-4) y fueron comprados a la empresa Sigma–Aldrich, además se utilizó alúmina gamma comercial de la empresa SASOL ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sasol Catalox® SSCa5/200) como soporte.

Cada catalizador fue sintetizado usando soluciones impregnadoras con dos valores de pH, 1 y 4. El valor de pH = 4 en la solución a impregnar en el soporte de alúmina gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se obtiene simplemente mezclando los precursores, mientras que el pH = 1 fue conseguido ajustándolo con una solución de ácido clorhídrico y agua des-ionizada a 0.1 M.

La síntesis de los catalizadores se realizó con siguiente metodología:

- Secado del soporte.
- Desgasificación e impregnación.
- Secado del soporte.
- Reducción de los precursores.

Tabla 2. Presenta los catalizadores sintetizados y su abreviación.

Catalizador	Abreviación
5%Ni pH4	5Ni4
5%Ni pH1	5Ni1
5%Ni-2%La pH4	5Ni2La4
5%Ni-2%La pH1	5Ni2La1
5%Ni-2%Ce pH4	5Ni2Ce4
5%Ni-2%Ce pH1	5Ni2Ce1

Para preparar los catalizadores impregnados con Níquel se siguieron estos pasos.

- 1.- El soporte de gamma alúmina se secó a 110 °C durante la noche, aproximadamente 16 horas, para eliminar el exceso de agua contenido en el soporte.
- 2.- Se colocaron 5 gramos de soporte seco en un matraz Kitasato y se agitó por medio de una barra magnética y una parrilla calefactora, a la vez, se mantuvo en vacío. Este proceso duro 20 minutos.
- 3.- Para preparar la solución a impregnar en el soporte se diluyeron 1.2384 g de nitrato de níquel hexahidratado en agua des-ionizada, la cual se calculó de acuerdo al volumen de poro (0.35-0.5 ml/g) proporcionado por el proveedor.

En el caso de los catalizadores con pH = 4, no se hizo ningún ajuste de pH, pues el valor 4 se obtiene al mezclar el agua y el nitrato de níquel hexahidratado. Sin embargo, para los

### Capítulo III. Metodología Experimental

catalizadores con  $\text{pH} = 1$ , se utilizó una solución de ácido clorhídrico y agua a 0.1 M para ajustarlo.

Calculo para añadir precursores al catalizador 5Ni

Cantidad de nitrato de níquel hexahidratado a añadir para 10 g de alúmina gamma.

$$m_{sal} = \frac{PM_{sal}}{PM_{Ni}} * \left[ \frac{(m_{soporte})(\% \text{ wt. deseado})}{100} \right] * \left[ \frac{100}{\% \text{ Pureza}} \right] =$$

$$m_{sal} = \frac{290.79}{58.6938} * \left[ \frac{(10g)(5\%)}{100} \right] * \left[ \frac{100}{99} \right] = 2.5021g$$

Cantidad de agua requerida

$$Agua_{total} = (\text{Gramos de soporte}) * (\text{Volumen de poro del soporte}) =$$

$$Agua_{total} = (10g) * \left( 0.35 \frac{ml}{g} \right) = 3.5 ml$$

Cantidad de agua aportada por el nitrato de níquel hexahidratado

$$Agua_{NNiHexa} = (m_{sal}) * \left( \frac{(\text{mol agua})(PM_{agua})}{PM_{sal}} \right) =$$

$$Agua_{NNiHexa} = (2.5021) * \left( \frac{(6)(18.01)}{290.79} \right) = 0.9298 g$$

4.- Los pasos 2 y 3 se deben ejecutar simultáneamente para que, una vez transcurrido el tiempo de agitación en vacío y con la solución a impregnar lista, ésta última se añade con una jeringa, gota a gota en el soporte. Durante la impregnación se mantuvo la agitación y el vacío.

5.- El soporte impregnado se secó durante la noche, aproximadamente 16 horas a 110 °C.

Para la preparación de los catalizadores promovidos con La o Ce, impregnados con níquel-lantano o níquel-cerio por co-impregnación por humedad incipiente se siguió la metodología

### Capítulo III. Metodología Experimental

mencionada excepto por el paso número 3, la modificación fue la forma de preparar la solución para los catalizadores promovidos.

#### Paso 3 para co-impregnación de níquel-lantano o níquel-cerio.

Para Níquel-Lantano: 1.2384 g de nitrato de níquel hexahidratado y 0.3117 g de nitrato de lantano hexahidratado fueron mezclados con 1.2075 g de agua desionizada y agregados gota a gota al soporte. De la misma forma el pH = 4 fue obtenido mezclando los precursores y el pH = 1 fue ajustado con una solución de HCL y agua desionizada a 0.1 M.

Para sintetizar el catalizador de Níquel-Cerio, se modificó el paso 3 de la misma forma que para el catalizador con Níquel-Lantano.

6.- El catalizador seco se sometió a una reducción en flujo de hidrogeno puro a 160 cm<sup>3</sup>/min para formar níquel metálico, siguiendo dos procedimientos:

A) Reducción directa y B) Reducción a condiciones de reacción.

A continuación, se reportan los detalles:

#### A) Reducción directa.

- Se colocó un gramo de catalizador dentro de un reactor de cuarzo de 40 cm de largo y 0.5 cm de diámetro interior.
- Se programó una rampa de calentamiento de 5 °C/min en el equipo de reducción con flujo de Hidrógeno puro (160 cm<sup>3</sup>/min), desde temperatura ambiente hasta 260 °C y se mantuvo a esa temperatura por 1 hora y luego continuó la rampa de 5 °C/min para alcanzar 480 °C, manteniéndose así por 10 horas. Después, el catalizador se enfrió dentro del mismo reactor y con el mismo flujo de hidrógeno hasta alcanzar temperatura ambiente y sin rampa (ver Figura 2 y Figura 3).

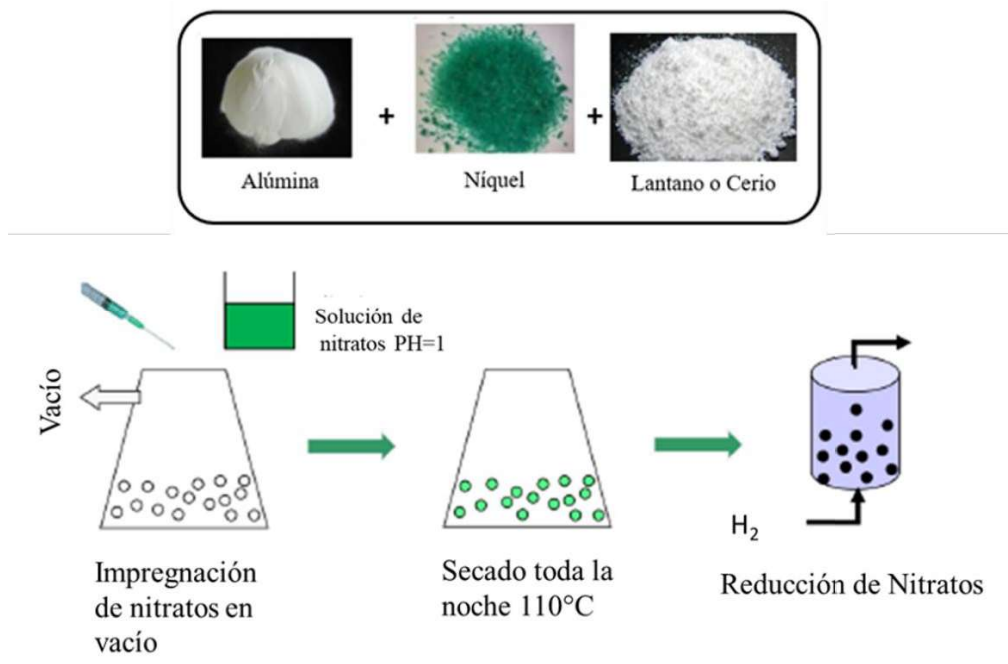


Figura 2. Representación del método de síntesis de co-impregnación por humedad incipiente.

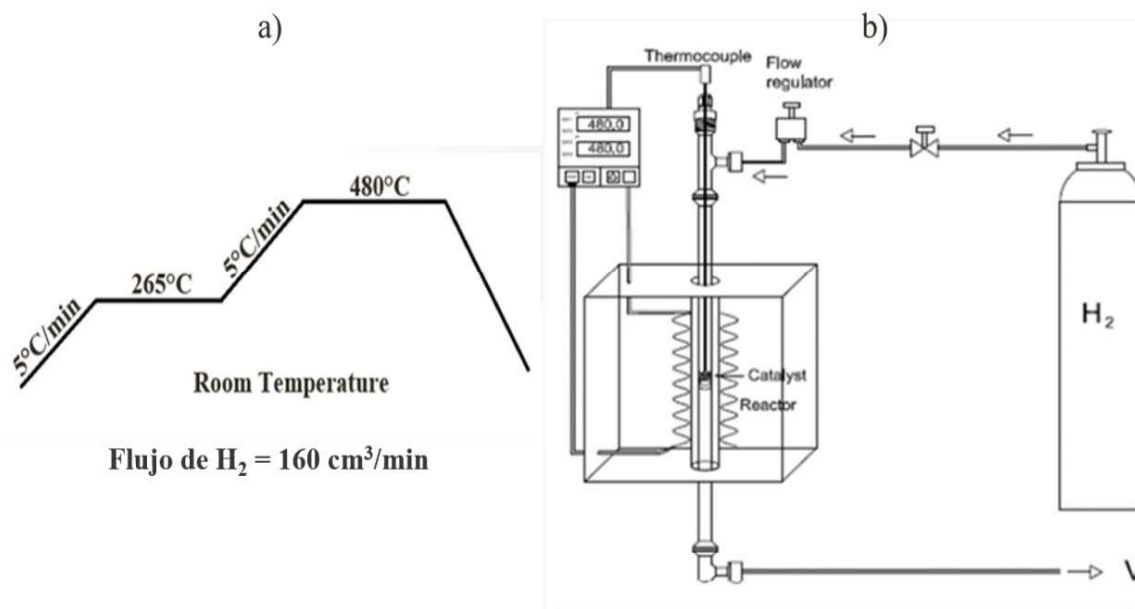


Figura 3. a) Esquema de la rampa de calentamiento. B) Equipo de reducción de los catalizadores.

B) Reducción a condiciones de reacción.

Este procedimiento es una continuación de la reducción directa, ya que los catalizadores se terminan de reducir en el reactor, previo al experimento. Se eleva la temperatura del reactor hasta 600 °C (Temperatura de reacción), se hace fluir hidrógeno puro a una presión promedio de 20 psias durante 20 minutos y luego se corta el flujo de H<sub>2</sub> y se alimenta argón a 20 psias para purgar los gases y después de esto, se inicia el experimento.

### **3.2. Caracterización de los Catalizadores**

Los catalizadores fueron caracterizados después de la reducción directa y una post reducción a condiciones de reacción T = 600°C. Las técnicas usadas fueron: SEM, PSD, XRD, AAS, Área superficial (BET), TPR, TPD, Quimisorción de Hidrógeno.

#### ***3.2.1. Técnicas de Caracterización para el Soporte***

En esta sección se describirá la metodología utilizada para caracterizar al soporte gamma alúmina, para asegurar cumpla con los requerimientos necesarios para ser usada en el reactor CREC Riser Simulator.

##### ***3.2.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)***

El estudio de la morfología de la superficie del soporte, se realizó usando un microscopio electrónico de barrido LYRA3 XMU, TESCAN. Se determinaron las formas geométricas de las partículas para verificar si eran esféricas y fluidizables.

##### ***3.2.1.2. Distribución de Tamaño de Partícula (DTP)***

Para determinar la media del tamaño de las partículas de la alúmina gamma se usó un difractor de laser LS 13 320 Beckman Coulter para así poder establecer el grupo de la clasificación de Geldart a la que pertenecen y verificar si son fluidizables y pueden usarse en el reactor CREC-Riser Simulator ya que solo admite partículas mayores a 35 micras.

### 3.2.2. *Técnicas de Caracterización de los Catalizadores (soporte más metal)*

En esta sección se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales catalíticos (fases activas, soporte y promotores) para determinar sus características.

#### 3.2.2.1. *Área Superficial Específica (BET)*

El área superficial específica fue determinada por medio de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 196 °C usando un equipo Micromeritics Chemisorb 2720. Las muestras fueron previamente desgasificadas con flujo de nitrógeno siguiendo la metodología estándar Brunauer–Emmett–Teller (BET- por sus siglas en inglés) [93].

#### 3.2.2.2. *Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)*

Para determinar la cantidad de níquel y lantano depositados en el soporte se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Variant SpectrAA 220Fs. El análisis se realizó con la siguiente metodología para la digestión de los catalizadores: 0.5 g de cada muestra se colocaron en un envase plástico de 60 ml, se les agregaron 30 ml de ácido clorhídrico y 20 ml de ácido nítrico (Agua Regia) para disolverlas, posteriormente se dejaron reposar durante 40 horas antes del estudio.

#### 3.2.2.3. *Difracción de Rayos X (DRX)*

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores en polvo se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 con radiación estándar de cobre Cu K $\alpha$ . Las muestras se escanearon de 5 ° a 70 ° en 2 $\Theta$  con una constante de tiempo de escaneo de 6.87 s. La identificación de las fases se realizó con la base de datos POW\_COD-ICDD [94]. El tamaño del cristal se calculó con la ecuación de Scherrer Eq. (9):

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. (9)}$$

- Donde:
  - $\tau$  es el tamaño medio de los cristales de níquel, que pueden ser más pequeños o iguales al tamaño de grano; el cuál es un conjunto de cristales ordenados.

### Capítulo III. Metodología Experimental

- $K$  es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad, que tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real de la cristalita.
- $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X.
- $\beta$  es la amplitud del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM).
- $\theta$  es el ángulo de Bragg.

#### 3.2.2.4. Pruebas a Temperaturas Programadas y Quimisorción de Hidrógeno

Las pruebas de desorción a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR) y quimisorción se llevaron a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-90, con un detector de conductividad térmica (TCD).

##### 2.2.4.1.1. Reducción a Temperatura Programa (TPR)

Esta determinación se hizo a 20 mg de muestra de catalizadores frescos y luego reducidos. Los catalizadores reducidos se oxidaron previamente utilizando una mezcla de oxígeno al 5% con balance de Helio a 700 ° C. Ambos catalizadores se trataron con una mezcla de H<sub>2</sub>-Ar al 10%, caudal de 50 cm<sup>3</sup> /min, rampa de 10 ° C/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 950 ° C.

##### 2.2.4.2.1. Desorción a Temperatura Programada (DTP)

Esta determinación se realizó con 20 mg de muestra de catalizador reducido, utilizando una mezcla con 5% de NH<sub>3</sub> con balance He, con una rampa de 10 ° C / min hasta alcanzar 500 ° C.

##### 2.2.4.3.1. Quimisorción de Hidrógeno

Para las pruebas de quimisorción se utilizó una válvula de inyección con un contenedor de 59  $\mu$ l. Antes de la prueba, se pretrataron aproximadamente 50 mg de catalizador mediante un proceso de reducción con bajo flujo de H<sub>2</sub> (Praxair 5.0) a 30 ml / min a 500 ° C durante 60 min, con una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min. Después de esto, el H<sub>2</sub> restante se evacuó a 500 ° C durante 60 min usando un flujo de argón de 30 ml / min y con este flujo la



### Capítulo III. Metodología Experimental

muestra se dejó enfriar de 500° a 30 ° C. La quimisorción con H<sub>2</sub> se realizó con el método de pulsos utilizando una mezcla de 10% de H<sub>2</sub> en argón, además se usó argón como gas portador. Se inyectaron varios pulsos en las muestras hasta que se alcanzó el punto de saturación (no hubo cambios en las áreas de los pulsos de la salida). El gas de salida se analizó con el detector TCD. La cuantificación del H<sub>2</sub> se realizó mediante la diferencia del área bajo la curva de los impulsos obtenidos después de la quimisorción y con el promedio de 10 impulsos de calibración de 59 µl de la mezcla de H<sub>2</sub> al 10% en argón.

### 3.3. Infraestructura Experimental

#### 3.3.1. Reactor CREC-Riser Simulator

Los experimentos de gasificación de biomasa se realizaron en el Reactor CREC-Riser Simulator [95]. Este es un prototipo por lotes a escala de banco con una capacidad de 53 cm<sup>3</sup> que permite la carga de hasta 1 g de catalizador.

En la Figura 4 se muestran a) Las partes principales del reactor. b) Un diagrama esquemático de la instrumentación de CREC Riser Simulator.

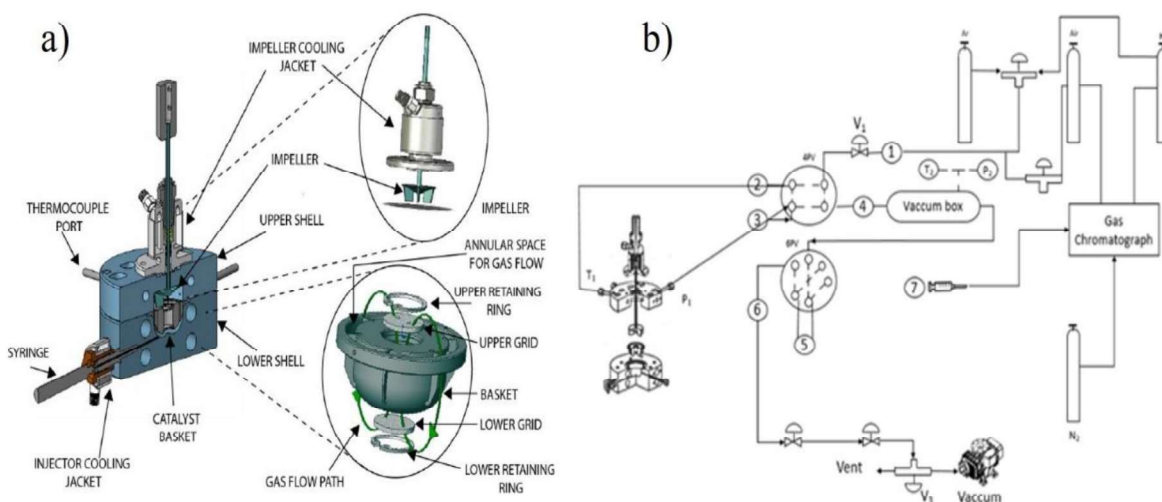


Figura 4. a) Diagrama del Reactor CREC – Riser Simulator, b) Configuración global del reactor y el Sistema de análisis [96].

### ***3.3.2. Metodología Experimental en el Reactor***

En esta sección se presenta el procedimiento operacional del reactor y la metodología que se utilizó para desarrollar los experimentos.

#### *3.3.2.1. Procedimiento Operacional*

El catalizador se cargó en la canasta del reactor. El sistema del reactor se selló, se realizó una prueba de fugas y se elevó la temperatura a condiciones de reacción con una atmósfera de argón. Luego, se inyectó una solución de agua desionizada y glucosa con una relación de 1 g/g, la presión aumentó bruscamente (primer segundo) y luego sigue aumentando más gradualmente hasta que se alcanzó el tiempo de reacción (Ver Figura 5). Estos cambios de presión totales se deben a la rápida conversión y vaporización de la solución (reacciones de gasificación primaria), seguidas de una conversión más lenta de las especies en fase gaseosa (reacciones de gasificación secundaria)[38]. Después de esto, los productos de reacción se evacuaron del reactor a la caja de vacío para un análisis adicional. Los datos de presión del reactor y de la caja de vacío contra el tiempo fueron registrados por la tarjeta de adquisición de datos marca Daq Personal.

#### *3.3.2.2. Experimentos en el Reactor*

Todos los experimentos de gasificación en el reactor se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: temperatura de reacción de 600 ° C, atmósfera inerte (argón) de 1 atm, volumen total de inyección de 25 microlitros, tiempos de reacción de 10, 20, 30 y 40 segundos. Carga de catalizador de 0.050 gramos con una relación de Catalizador / Biomasa = 3.2 y relaciones de vapor / biomasa (S / B) de 0.5, 1 y 1.5. Cuando se alcanzaron los 600 ° C, se inyectó en el reactor una solución homogénea de glucosa (Glucosa con 99.5% de pureza de Sigma-Aldrich CAS: 50-99-7) a una S / B específica y el tiempo de reacción predicho en el reactor por el puerto de inyección con una jeringa (ver Figura 4 a) y la presión aumentó repentinamente (ver Figura 5).

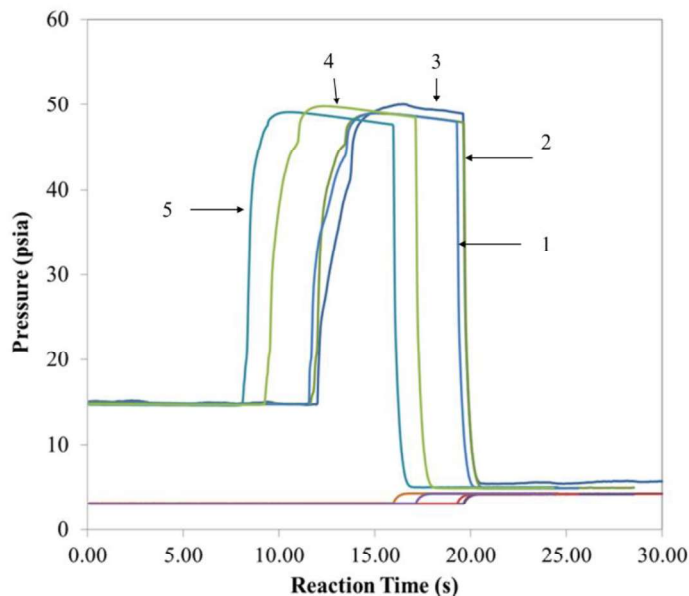


Figura 5. Perfil de presión para 5 inyecciones con el catalizador 5% Ni-2% La /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los gases producidos se mantuvieron en agitación con un impulsor a 5000 rpm, lo que permitió la fluidización del catalizador dentro del reactor. Después del tiempo programado, la válvula se abrió y los gases se evacuaron a la caja de vacío. Se tomó una muestra de 1 ml con una jeringa y se inyectó en el cromatógrafo de gases. Cada experimento se realizó con al menos 5 repeticiones para asegurar la reproducibilidad. Este procedimiento es el mismo en experimentos catalíticos y no catalíticos.

Para los experimentos catalíticos, se realizó una reducción previa in situ del catalizador en el reactor CREC-Riser Simulator. El nuevo catalizador se trató con hidrógeno durante 20 minutos dentro del reactor a la temperatura de la reacción 600 °C, para completar su reducción antes de hacer el primer experimento. Después de esto, el catalizador se regeneró con un tratamiento de aire, posteriormente hidrógeno y para finalizar argón. De esta forma, el catalizador estaba listo para el siguiente experimento (inyección). La regeneración siempre se realizó antes de cada experimento y consistió en fluir aire a 20 psia durante 15 minutos (para hacer la oxidación), luego, fluir hidrógeno a 20 psia durante 15 minutos (para hacer la reducción). Finalmente, los gases se purgan con argón, a 20 psia durante 8 minutos. Algunos experimentos se realizaron sin la regeneración del catalizador para probar la estabilidad y otros experimentos se realizaron solo con oxidación.

### 3.3.3. Análisis de los Productos

Los productos obtenidos de la gasificación se analizaron en un cromatógrafo de gases de la marca Agilent para el cual se desarrolló un método de análisis para garantizar la correcta elución de los compuestos y también se desarrollaron curvas de calibración para cada uno de los compuestos obtenidos. Además, como método comparativo para los resultados de la gasificación se implementó un modelo en el programa Aspen One para obtener datos en el equilibrio. Adicionalmente para fundamentar y tener mayor certeza de la significancia de los resultados se hizo un análisis estadístico de los resultados por medio de ANOVAS.

#### 3.3.3.1. Cromatógrafo de Gases (Agilent 7890A)

El cromatógrafo de gases Agilent 7890A, cuenta con dos columnas capilares en paralelo (Agilent Technologies CP 7430, selección para gases permanentes y CO<sub>2</sub>). La columna está conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) en serie con un detector de ionización de llama (FID) (ver Figura 6).

La secuencia y método de elución del cromatógrafo es la siguiente: una muestra de gas de 1 ml y se inyecta manualmente en el GC, que funciona bajo las siguientes especificaciones: nitrógeno como gas portador, la temperatura inicial de  $T_0 = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  se mantiene durante 6,5 minutos y posteriormente se aplica una rampa de  $15\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  hasta alcanzar  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y permanece allí durante 6 minutos. Este proceso toma 26 minutos.

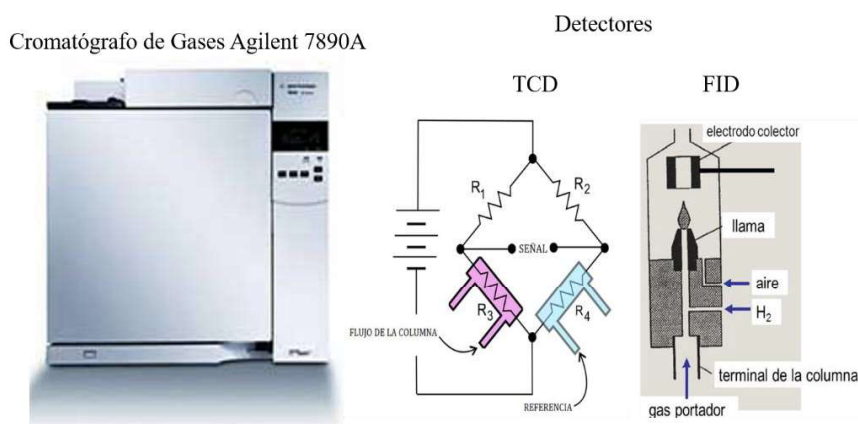


Figura 6. Imagen del cromatógrafo de gases marca Agilent 7800A y a la derecha los diagramas de los detectores TCD y FID.

## 4 Capítulo IV. Resultados e Interpretación

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos. Primero se reportan los resultados de la caracterización de los catalizadores y posteriormente los resultados de las pruebas de gasificación de glucosa.

### 4.1. Síntesis y Caracterización de Catalizadores

En este apartado se reportan los métodos de impregnación y co-impregnación por humedad incipiente de catalizadores y luego se presentan los resultados de las caracterizaciones de estos materiales reducidos a temperatura de reacción (600 °C), con los métodos de SEM, PSD, AA, BET, XRD, TPR, TPD, Carbono Total y quimisorción. También se muestran los resultados de caracterizaciones para materiales reducidos a 480 °C.

#### 4.1.1. Impregnación y Co – Impregnación Incipientes

Se obtuvieron los catalizadores fluidizables con el método de impregnación por humedad incipiente 5Ni1, 5Ni4 y también se obtuvieron los siguientes catalizadores por el método de co –impregnación por humedad incipiente 5Ni2La1, 5Ni2La4, 5Ni2Ce1 y 5Ni2Ce4.

Los catalizadores se muestran en las siguientes fotografías incluidas en la Figura 7:



*Figura 7. Pigmentación del soporte en las diferentes etapas de la síntesis de los catalizadores. Se muestran a) Alúmina gamma pura, b) Alúmina impregnada con el precursor del níquel y/o lantano o cerio y c) Alúmina con el precursor sometido al proceso de reducción.*

## Capítulo V. Conclusiones

Se observa la alúmina un polvo de color blanco. Después de la impregnación con nitrato de níquel el polvo se torna verde, la adición de nitrato de cerio o nitrato de lantano no afecta el color resultante ya que estas sales son incoloras. Una vez sometidos a la reducción, cambia a un color gris oscuro, indicativo de que el precursor ha sido reducido.

### 4.1.2. Morfología de las Partículas de los Catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4

En la Figura 8 se muestran los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy).

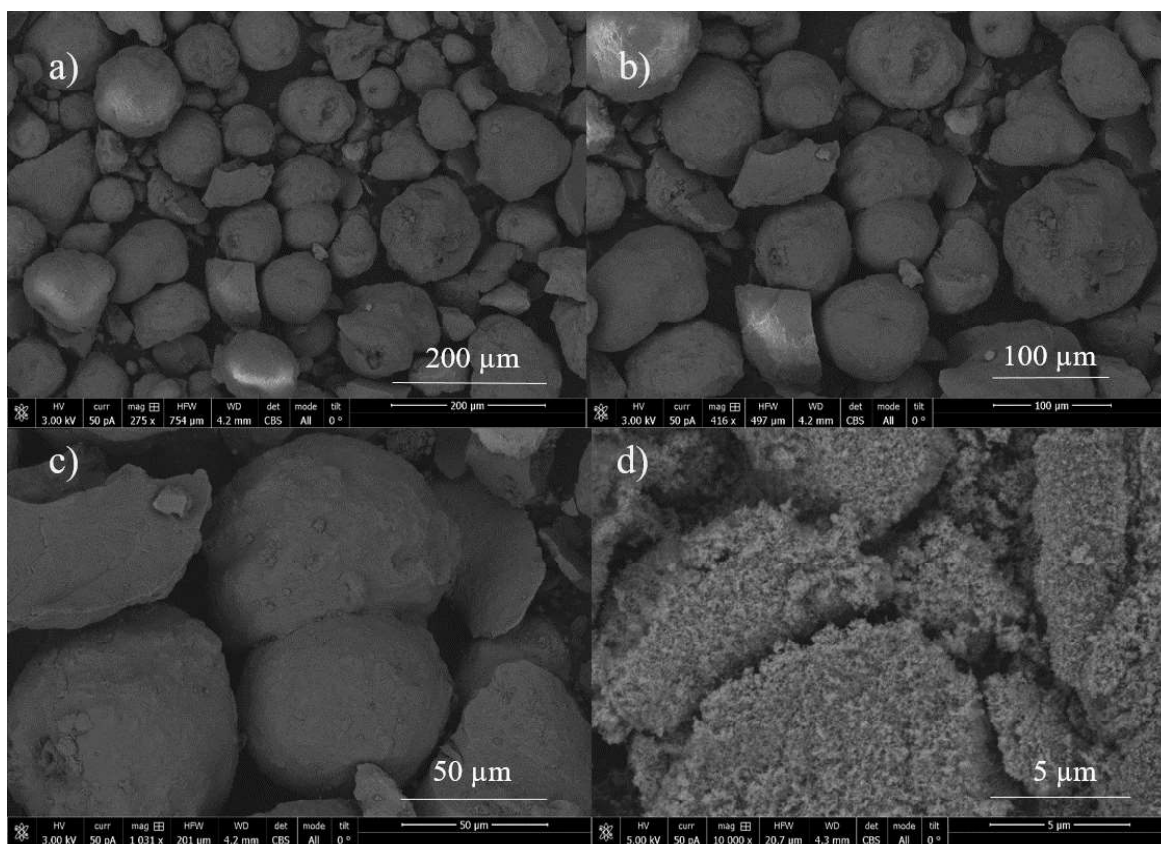


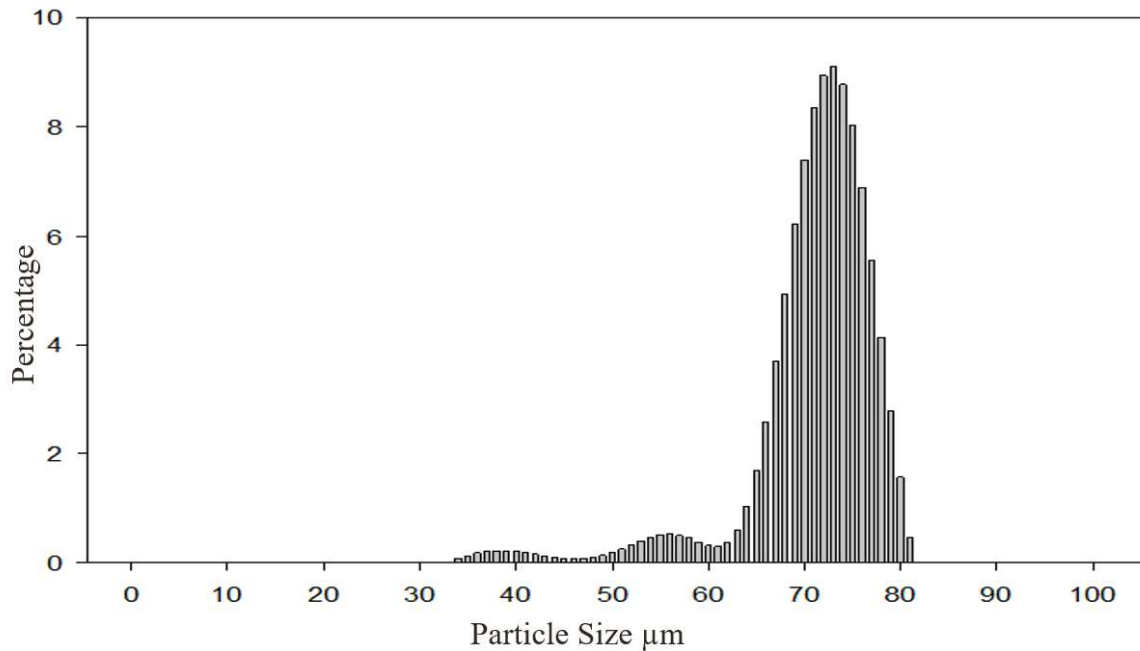
Figura 8. Micrografías a diferentes magnificaciones 200, 100, 50 y 5 μm del catalizador 5Ni2La1.

Las micrografías mostradas en la figura anterior muestran que después de la síntesis del catalizador 5Ni2La1, los granos del soporte de Gamma Alúmina impregnados y reducidos en su mayoría preservan una forma semiesférica y, además, la mayoría de las partículas no presentan una aglomeración o sinterizado entre ellas por atrición, lo que puede provocar un

## Capítulo V. Conclusiones

incremento en el tamaño de las mismas. Las micrografías para los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4 son semejantes y no se reportan.

En la Figura 9 se muestra la distribución del tamaño de partícula para el catalizador 5Ni4. Las distribuciones para los materiales 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son ambas semejantes a aquella del 5Ni4 y no se reportan.



*Figura 9. Distribución de tamaño de partícula para el catalizador 5Ni4.*

Se puede observar que los catalizadores analizados por esta técnica presentan una moda en su distribución de 73 µm y una densidad de partícula de  $\rho_p = 725 \frac{kg}{m^3}$ . Con base en estos resultados se puede calcular el grupo al que pertenecen en la clasificación de Geldart para condiciones estándar o condiciones mayores a una atmosfera y temperaturas superiores a 273 K.

Tradicionalmente la clasificación de polvos se ha hecho con el diagrama original de Geldart, para condiciones estándar y aire. Sin embargo, para condiciones diferentes al estándar y con gases distintos al aire, se dispone de diagramas actualizados por Grace y Yang [97]. En esta tesis, se trabajó con polvos a condiciones superiores al estándar (600 °C, 3.06 Atm) y con

## Capítulo V. Conclusiones

argón en vez de aire, entonces, para realizar la clasificación de Geldart se usaron los diagramas de Grace y de Yang, también se hizo una comparación con el diagrama original de Geldart.

En primer lugar se procedió de acuerdo a la clasificación original de Geldart para condiciones estándar (0 °C y 1 Atm) para lo cual se calcularon las entradas para el diagrama de la Figura 10 a), el diámetro de la partícula  $D_p = 73 \mu\text{m}$  obtenido de la Figura 9, y la diferencia de densidades, densidad de la partícula ( $\rho_p = 725 \text{ kg/m}^3$ ) y la densidad del gas en este caso Argón ( $\rho_G = 1.708 \text{ kg/m}^3$ ) para obtener  $\Delta\rho = \rho_p - \rho_G = 723.202 \text{ kg/m}^3$ . Estos datos correspondientes al punto ( $D_p, \rho_p - \rho_G$ ) = (73  $\mu\text{m}$ , 723.202  $\text{kg/m}^3$ ) y colocan a los catalizadores en el Grupo A.

Como segundo y tercer lugar se utilizaron las metodologías empleadas por Grace y Yang respectivamente, las cuales están basadas en el diagrama de la Figura 10 b), que requiere como entradas un número adimensional en las ordenadas basado en la diferencia adimensional de densidades determinada por la siguiente fórmula:

$$\frac{\rho_p - \rho_G}{\rho_G} = \frac{725 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 1.708}{1.708} = 423.47$$

Donde

$\rho_p$  es la densidad de la partícula y  $\rho_G$  es la densidad del gas.

Para las abscisas se utiliza el número de Arquímedes (Ar) el cual se calculó basándose en dos metodologías la de Grace y la Yang y se determinan de la siguiente manera [97]:

Metodología de Grace.

$$\begin{aligned} \text{Número de Arquímedes} &= 1.03 \times 10^6 \left( \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \right)^{-1.275} = 1.03 \times 10^6 \times (423.47)^{-1.275} = \\ &1.03 \times 10^6 \times (0.0004475) = 460. \end{aligned}$$



Capítulo V. Conclusiones

Metodología de Yang.

$$\begin{aligned} \text{Número de Arquímedes} &= 2.224 \times 10^8 \left( \frac{\rho_P - \rho_f}{\rho_f} \right)^{-1.960} = 2.224 \times 10^8 \times (423.47)^{-1.960} = \\ &= 2.224 \times 10^8 \times (7.1024 \times 10^{-6}) = 1583.09. \end{aligned}$$

Como entradas para el diagrama de la Figura 10 b), en el caso de Grace el punto del diagrama es  $(Ar, \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G}) = (460, 423.47)$ , el cual coloca a los catalizadores en la frontera de los grupos A y B de la clasificación de Geldart (línea verde del diagrama) y en el caso de Yang, el punto correspondiente es  $(1583.09, 423.47)$ , el cual pone a los catalizadores en el grupo B de la clasificación (línea punteada roja).

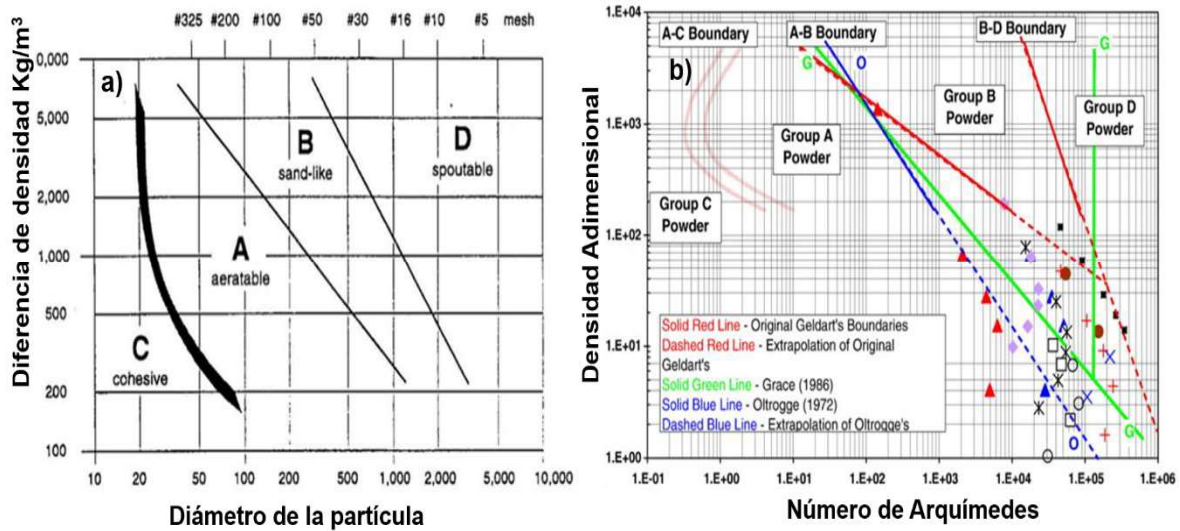


Figura 10. a) Diagrama original de Geldart para condiciones estándar. b) Diagrama propuesto por Yang para condiciones distintas al estándar y para diferentes números de Arquímedes (Ar). Ar propuesto por Grace línea verde y Ar propuesto por Yang línea punteada roja.

Acorde con los resultados anteriores, que indican, que las partículas pertenecen a los grupos A y B, lo que indica que tienen la propiedad de ser fluidizables, aunado a esto, y basados en los resultados de microscopia electrónica de barrido mostrados en la Figura 8, donde se

## Capítulo V. Conclusiones

muestran partículas semiesféricas que facilitan la fluidización, se puede determinar que los catalizadores sintetizados serán fluidizables dentro del reactor.

### ***4.1.3. Espectroscopia de Absorción Atómica***

En la Tabla 3 se incluyen los porcentajes reales y nominales en peso del níquel y lantano para 3 catalizadores.

*Tabla 3. Porcentajes en peso del níquel y lantano en  $\gamma$ -Alúmina.*

Catalizador	Abreviación	% Níquel	% Lantano
5%Ni pH4	5Ni4	3.99	
5%Ni-2%La pH1	5Ni2La1	3.22	1.6
5%Ni-2%Ce pH4	5Ni2Ce4	4.53	

Como se reporta en la Tabla 3 los porcentajes reales de níquel y lantano de los catalizadores y el valor nominal previamente asignado, presentan errores inferiores al 35%, lo que indica que la técnica de impregnación por humedad incipiente permite obtener resultados aceptables en la deposición del níquel sobre  $\gamma$ -Alúmina.

### ***4.1.4. Área Superficial Específica (BET)***

La Tabla 4 reporta el área superficial para cada uno de los catalizadores sintetizados. Como punto de comparación el área superficial para el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de la impregnación fue 197 m<sup>2</sup>/g.

Tabla 4. Área superficial específica de los catalizadores obtenida por BET.

Catalizador	Abreviación	Área (m <sup>2</sup> /g)
5%Ni pH4	5Ni4	126
5%Ni pH1	5Ni1	115
5%Ni-2%La pH4	5Ni2La4	117
5%Ni-2%La pH1	5Ni2La1	114
5%Ni-2%Ce pH4	5Ni2Ce4	130
5%Ni-2%Ce pH1	5Ni2C21	139

Como se puede observar en la Tabla 4, la adición de níquel, lantano o cerio reducen el área superficial significativamente a un rango de 115 m<sup>2</sup>/g-139 m<sup>2</sup>/g, lo cual es consistente con el bloqueo de los poros más pequeños en el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue observado por Mazumder y de Lasa [56]. Así mismo, se puede notar que la reducción de área es más leve en el caso donde los catalizadores son promovidos con cerio comparado con la adición del lantano. Esto va de acuerdo con la formación de cristales más pequeños al añadir cerio como se reporta en la Tabla 8. Se especula que los pequeños cristales de níquel son menos intrusivos en el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aminorando el bloqueo de los poros. Éste caso se puede apreciar en el caso de la adición de lantano de una forma inversa, al observarse cristales de níquel más grandes, el bloqueo de los poros del soporte se puede aumentar debido a que el diámetro promedio de poro de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está en el rango de 8 – 20 nm y el volumen de poro en 0.35 – 0.5 ml/g, de tal forma que al añadir el lantano el cristal de níquel presenta un tamaño de 29.5 nm en promedio lo que provoca un bloqueo total mientras que la adición de cerio genera

un tamaño de cristal de níquel de 13.74 nm lo que provoca un bloqueo parcial del poro del soporte.

#### 4.1.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 11 se presentan los difractogramas obtenidos para 3 de los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4, además, se presenta el difractograma obtenido para el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

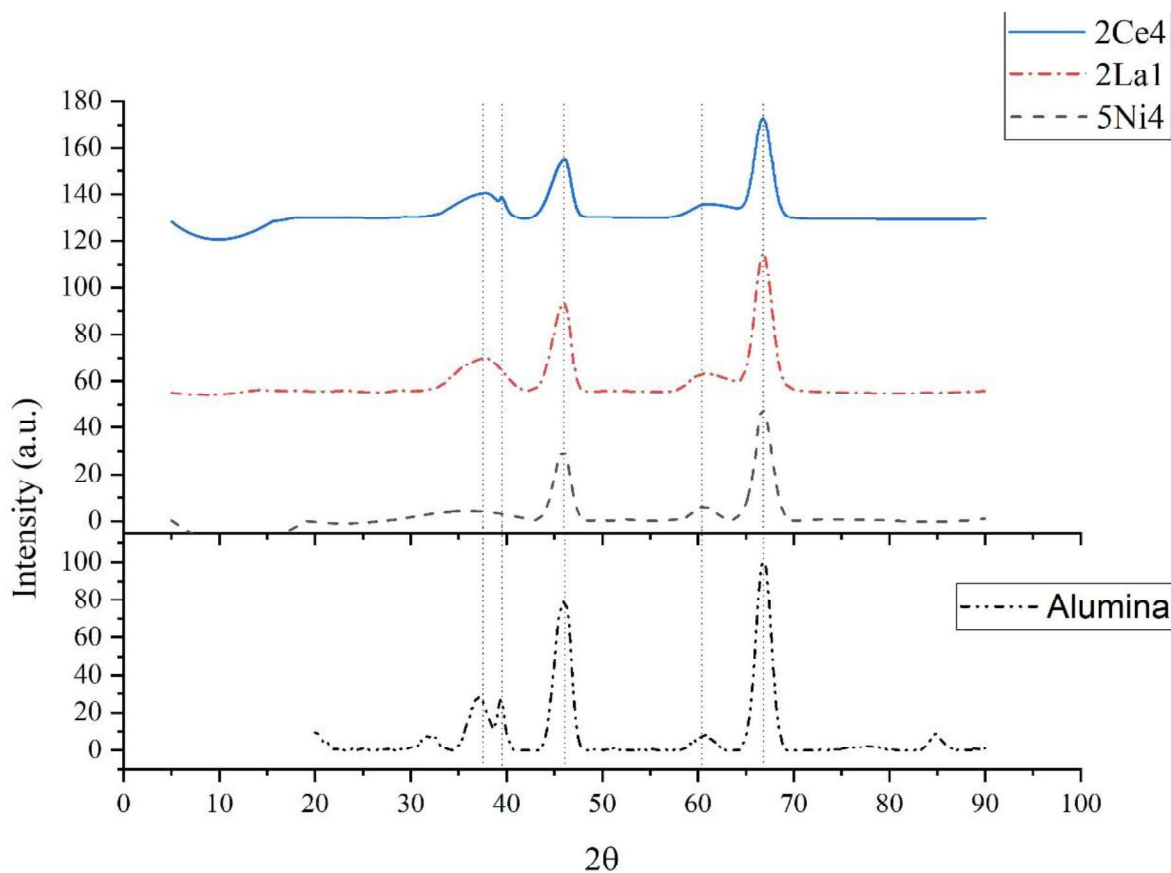


Figura 11. Difractogramas de los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 y el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar en los difractogramas reportados en la Figura 11, los picos característicos que se pueden apreciar son los del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y están en los ángulos 31.8°, 37.5 °, 39.4 °, 45.9°, 60.5° y 66.9° a 2θ. La identificación (indexación) de los difractogramas fue realizado con el software Qual X [94].

## Capítulo V. Conclusiones

El patrón de difracción en la parte inferior de la Figura 11 correspondiente al soporte de alúmina gamma pura, se compara con los patrones de difracción obtenidos para los 3 catalizadores y se observa que no presentan picos adicionales que indiquen la presencia de alguna especie de níquel ya sea metálico u óxidos ni tampoco de alguna especie de los promotores lantano o cerio, situación que puede atribuirse al bajo porcentaje en peso de estos elementos que son menores al 5% y que están cercanos al límite de detección de la técnica de difracción de Rayos X [56].

La diferencia más evidente entre los difractogramas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y aquellos de los catalizadores, se encuentra en los picos ubicados en  $37.5^\circ$  y  $39.4^\circ$  en el difractograma del soporte, y que no se detectan claramente en los de los catalizadores. Esto se puede atribuir a una posible interferencia de los metales impregnados Ni, La y Ce en la medición del aparato de rayos X, aunque no se alcanzan a detectar por la baja cantidad. Otra razón podría ser una posible transformación parcial de la fase de gamma alúmina a alúmina delta debido a la temperatura de reducción del catalizador ( $600^\circ\text{C}$ ).

Aun así, es rescatable que la mayor parte de la estructura se conserva en gamma alúmina, lo que indica que el método de síntesis no altera drásticamente el soporte, que puede causar una pérdida mayor en el área superficial presentada en el apéndice 4.1.4.

### ***4.1.5. Temperaturas Programadas (TPR y TPD) y Quimisorción de $\text{H}_2$***

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para caracterización de catalizadores a temperaturas programadas de reducción y desorción, además de una simulación en el equipo de TPR/TPO para determinar parte comportamiento del catalizador dentro del reactor.

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

La acidez de los catalizadores preparados fue analizada usando desorción de amonio a temperatura programada  $\text{NH}_3$ -TPD. La Figura 12 a) reporta los perfiles de desorción de los 3 catalizadores seleccionados: 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4. Se puede observar que los perfiles de  $\text{NH}_3$ -TPD para los 3 materiales muestran una distribución asimétrica que se extiende desde  $100^\circ\text{C}$  hasta  $500^\circ\text{C}$ , con un rango de amplitud máxima entre  $190\text{-}340^\circ\text{C}$ . Además, la Figura

12 b) reporta un ejemplo de la deconvolución del perfil de  $\text{NH}_3$ -TPD del catalizador 5Ni2La1 para determinar los sitios ácidos del catalizador, categorizados en, débiles, medios y fuertes.

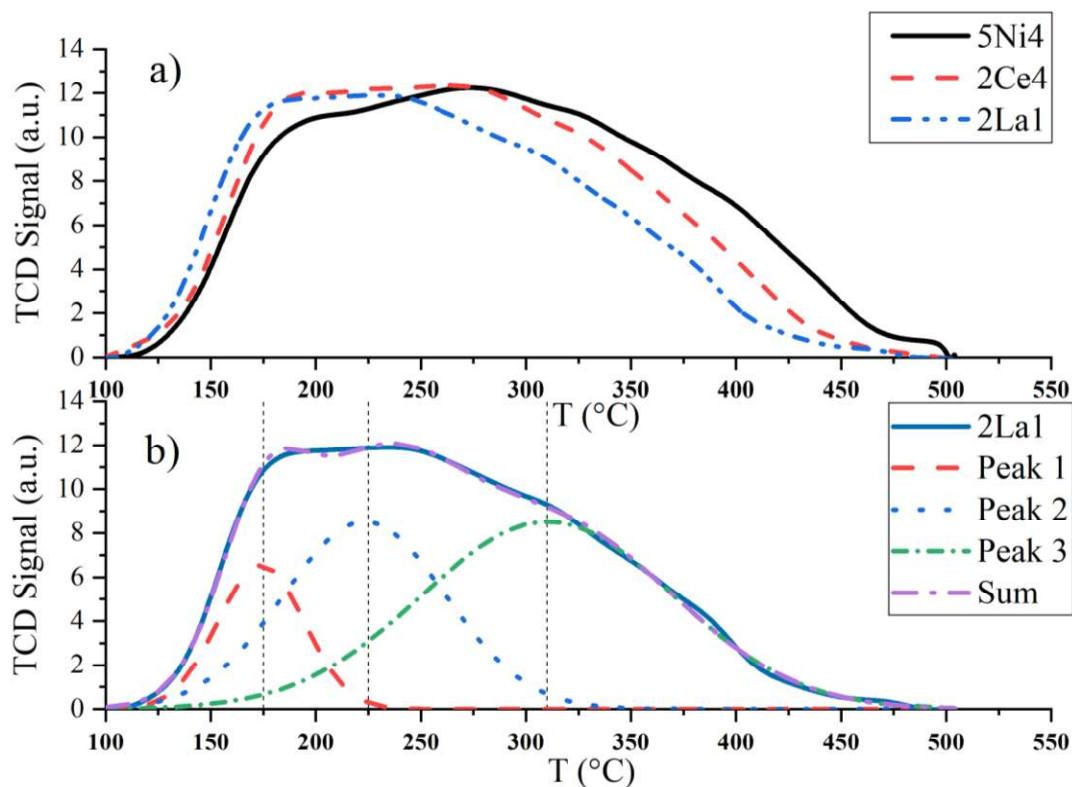


Figura 12. a) Perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$ -TPD de los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4. b) Perfil de desorción del catalizador 5Ni2La1 con deconvolución de picos.

Se puede ver que la función Gaussiana fue ajustada a los picos obtenidos y asociada a los diferentes regiones de fuerza de los sitios ácidos, de acuerdo a la temperatura de desorción de  $\text{NH}_3$  y clasificada en tres grupos [98]: débiles (25-200°C), medios (200-400°C) y fuertes (400-600°C). La Tabla 5 muestra los resultados de la asignación de sitios ácidos por la deconvolución para los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1, 5Ni2Ce4.

Basados en estos resultados, es posible observar que los sitios ácidos de los tres catalizadores están localizados en las regiones de acidez débil y mediana como se muestra en la Figura 12 a) y reportada en la Tabla 5. Densidad de sitios ácidos determinados por la imagen de la

## Capítulo V. Conclusiones

Figura 12. Más aun, se observa en la Tabla 5, que los sitios débiles e intermedios son consistentemente reducidos por aproximadamente 10% por la adición de La y Ce. Esto es una influencia favorable para reducir la formación de coque [38].

Tabla 5. Densidad de sitios ácidos determinados por la imagen de la Figura 12.

Catalizador	Sitios Ácidos( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )			
	Débil	Medio	Fuerte	Total
	(25-200°C)	(200-400°C)	(400-600°C)	
5Ni4	20	134	---	154
2La1	17	112	---	129
2Ce4	18	119	---	138

### 4.1.5.2. Reducción a Temperatura Programada.

La Figura 13 reporta un paso típico de pre tratamiento de los tres catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 del presente estudio, usando hidrogeno en el aparato TPR. Se puede notar que los tres perfiles de TPR muestran dos picos característicos, centrados en las temperaturas que se reportan en la Tabla 6.

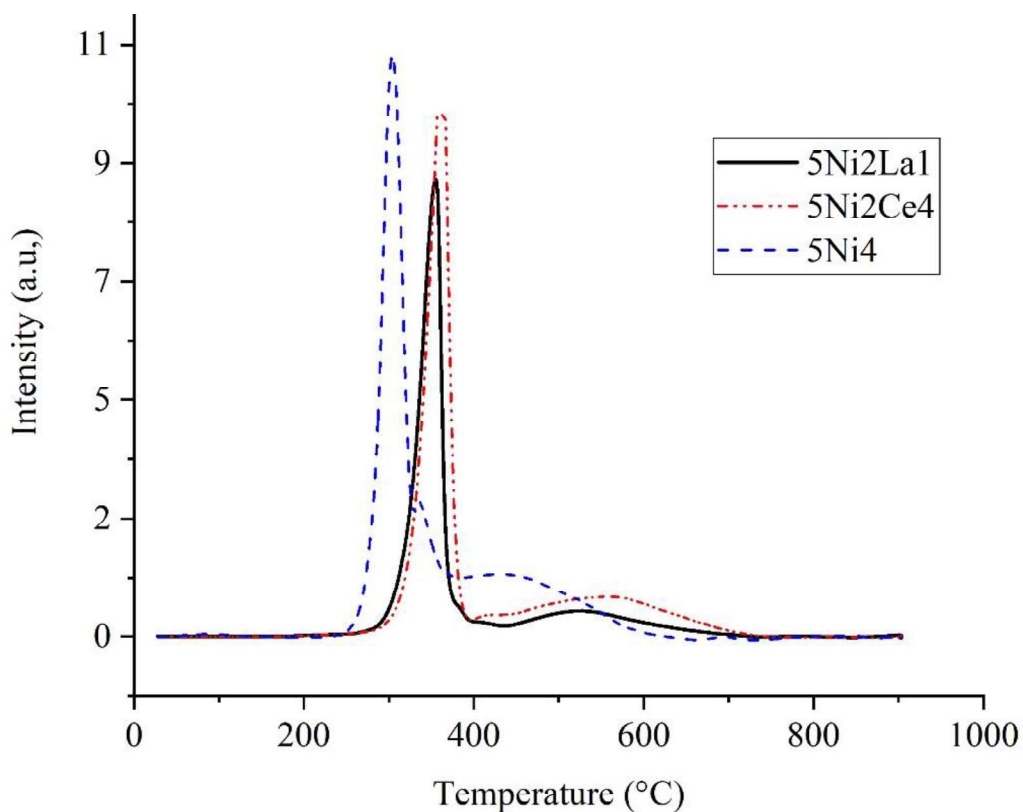


Figura 13. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4.

Tabla 6. Temperaturas de los picos de la Figura 13 para los 3 catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4.

	5Ni4	5Ni2La1	5Ni2Ce4
1 <sup>er</sup> Pico (°C)	300	355	364
2 <sup>o</sup> Pico (°C)	450	530	570

Se observa tanto en la Figura 13 como en la Tabla 6, un ligero aumento en las temperaturas de los dos picos, en los perfiles de los catalizadores que contienen metales promotores, con respecto al perfil del 5Ni4. Adicionalmente, los perfiles de 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son casi



## Capítulo V. Conclusiones

idénticos, indicando que el tipo de metal promotor no afecta la temperatura de reducción del níquel.

Con relación a los dos picos del catalizador 5Ni4, mostrados en la Figura 13, el primer pico fue asignado al óxido nitroso obtenido de la descomposición térmica del nitrato, la cual produce el óxido de níquel. Este primer paso en la preparación del catalizador de níquel soportado, ocurre a 300 °C. Más aun, el segundo pico a 450 °C fue asociado a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico.

Con relación a los dos picos del catalizador 5Ni2La1, mostrados en la Figura 13, el primer pico a 355 °C fue asignado a la descomposición térmica del nitrato de níquel y del nitrato de lantano a óxido de níquel y óxido de lantano, respectivamente. El segundo pico a 530 °C únicamente se asocia a la descomposición del óxido de níquel a níquel metálico, dado que el óxido de lantano no es reducible bajo las condiciones de preparación de los catalizadores seleccionados [99].

Con relación a los dos picos del catalizador 5Ni2Ce4, mostrados en la Figura 13, el primer pico a 364 °C fue asignado a la descomposición térmica del nitrato de níquel y del nitrato de cerio a óxido de níquel y óxido de cerio, respectivamente. El segundo pico a 570 °C únicamente se asocia a la descomposición del óxido de níquel a níquel metálico, dado que el óxido de cerio no es reducible bajo las condiciones de preparación de los catalizadores seleccionados. Para obtener lantano y cerio metálicos, se requieren temperaturas superiores a 900 °C y ningún perfil reporta picos a esas temperaturas [99]. Así, el hidrogeno consumido en este segundo paso de reducción se reporta en la Tabla 7.

### *4.1.5.3. Simulación del Comportamiento del Catalizador Dentro del Reactor Usando el Equipo para TPR/TPO*

Para probar la estabilidad de los catalizadores y entender que pasa en el Reactor CREC – Riser Simulator durante la regeneración del catalizador (reducción y oxidación), la simulación de tres ciclos de regeneración de cada catalizador fue hecha en el aparato TPR-TPO. Los resultados son presentados en la Tabla 7.

Capítulo V. Conclusiones

Tabla 7. Hidrogeno consumido por cada catalizador y su respectivo valor de níquel reducible.

Catalizador	Evaluación	H <sub>2</sub> Consumido (cc/g STP)	Ni Reducible (wt. %)
5Ni	1 <sup>er</sup> TPR	10.75	2.82
	2 <sup>o</sup> TPR	8.20	2.15
	3 <sup>er</sup> TPR	7.30	1.91
	STD	8.75 ± 1.8	2.29 ± 0.5
5Ni <sub>2</sub> La	1 <sup>er</sup> TPR	8.05	2.11
	2 <sup>o</sup> TPR	7.50	1.96
	3 <sup>er</sup> TPR	7.10	1.86
	STD	7.55 ± 0.5	1.98 ± 0.1
5Ni-2Ce	1 <sup>er</sup> TPR	10.07	2.64
	2 <sup>o</sup> TPR	7.50	1.96
	3 <sup>er</sup> TPR	7.13	1.87
	STD	8.23 ± 1.6	2.16 ± 0.4

## Capítulo V. Conclusiones

Así, con los análisis TPR/TPO, una vez que los catalizadores sin reducir fueron sometidos en este primer paso de reducción, como se muestra en la Figura 13, para los ciclos segundo y tercero, siguieron oxidaciones y reducciones subsecuentes. Esto fue requerido para determinar la estabilidad del catalizador.

Se puede notar que en los subsecuentes segundo y tercer TPO/TPR, no hubo primeros picos y solo se detectó el segundo pico. Éste hecho soporta que la asignación del segundo pico en la Figura 13 corresponde a la reducción del óxido de níquel.

Con esta base, la reacción  $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$  fue usada para calcular el níquel reducible para cada catalizador y cada ciclo como es reportado en la Tabla 7.

Ciertamente, la Tabla 7 muestra que, tanto para el consumo de hidrogeno, como para el níquel reducible, después de cada ciclo, se muestra una tendencia a la baja, pero que no afecta a la estabilidad del catalizador, como se muestra adelante en la sección 4.3 de estabilidad. Debido a estas ligeras bajas, se calcularon los promedios para cada catalizador del consumo de hidrogeno y del níquel reducible.

La Tabla 7 muestra que el níquel reducible para 5Ni4 está en el rango de  $2.29 \text{ wt}\% \pm 0.5$  y un consumo de hidrogeno de  $8.75 \text{ cc (STP)} \pm 1.8$ . Para el 5Ni2La1, el níquel reducible está en el rango de  $1.98 \text{ wt}\% \pm 0.1$  y el consumo de hidrogeno en  $7.55 \text{ cc (STP)} \pm 0.5$ . Para el 5Ni2Ce4 el níquel reducible está en  $2.16 \text{ wt}\% \pm 0.4$  e hidrogeno consumido en  $8.23 \text{ wt}\% \pm 1.6$ .

Con respecto al 5Ni4, el porcentaje de desviación de consumo de hidrogeno del 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son 13% y 5.94%, respectivamente. Con respecto al promedio de los valores de consumo de hidrogeno, los porcentajes de desviación del 5Ni4, del 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son 7, 7 y 0.7%, respectivamente. Entonces se puede considerar que el consumo de hidrogeno de cada catalizador, es esencialmente la misma cantidad.

Con respecto al 5Ni4, el porcentaje de desviación níquel reducible del 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son 13.5% y 5.6%, respectivamente. Con respecto al promedio de los valores de níquel reducible, los porcentajes de desviación del 5Ni4, del 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son 7, 7.4 y 0.9%,

## Capítulo V. Conclusiones

respectivamente. Entonces se puede considerar que el níquel reducible de cada catalizador, es esencialmente la misma cantidad.

Los resultados reportados en la Tabla 7 corresponden a una simulación de ciclos de regeneración del catalizador, realizada en un aparato TPR, para comprender lo que sucede durante la regeneración del catalizador en el reactor. Ciertamente, observamos una pequeña tendencia a disminuir en el consumo de  $H_2$  y como consecuencia el porcentaje de Ni reducible, y esto es válido para todos los catalizadores. Sin embargo, la Figura 33, Figura 34 y Figura 35 no se aprecian cambios en las fracciones molares de hidrogeno cuando se usa regeneración completa con aire y posteriormente hidrogeno, lo que indica que no hay desactivación del catalizador. Además, no hay sinterización debido a que la tendencia de la dispersión de metal a disminuir es mínima (Tabla 8) y durante los seis experimentos, la fracción molar de hidrógeno es casi constante.

Como resultado, se puede concluir que la adición de cerio no tiene influencia significativa en la reducibilidad del níquel. Sin embargo, el lantano tiene una influencia negativa mayor relativa, en la reducibilidad del níquel.

### ***4.1.6. Quimisorción de Hidrogeno***

Los experimentos de quimisorción de hidrogeno fueron hechos a los catalizadores 5Ni4, del 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 con la finalidad de evaluar la cantidad de moles de hidrogeno quimisorbidas. Con esta información, los moles del níquel en la superficie del catalizador fueron calculados. Posteriormente, el porcentaje de dispersión del metal sobre la superficie del soporte alúmina, fue establecido como la relación entre los moles de metal en la superficie y la cantidad total de níquel soportado, medido con absorción atómica reportado en la sección 4.1.3.

Finalmente considerando la superficie de metal expuesta calculada como ( $A_m$ ) por quimisorción de hidrogeno y la cantidad total de metal ( $V_m$ ) calculada por TPR. Así, el tamaño de cristal de níquel fue calculado como  $d_{cr} = 6 V_m/A_m$ . Este cálculo asume una forma esférica de los cristales. Los resultados obtenidos en dispersión de metal y tamaño de cristal para los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 son reportados en la Tabla 8.

Capítulo V. Conclusiones

Tabla 8. Dispersión del metal en la superficie y el tamaño de cristal de níquel para los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4.

Catalizador	Evaluación	Dispersión Metal (%)	Tamaño de cristal Ni (nm)
5Ni4	1	5.90	14.40
	2	5.10	16.70
	3	4.22	19.90
	Promedio	5.07	17.00
5Ni-2La1	1	2.86	29.5
	2	2.44	34.5
	3	2.13	39.6
	Promedio	2.48	34.53
5Ni-2Ce4	1	6.14	13.74
	2	5.60	15.18
	3	4.50	18.80
	Promedio	5.41	15.91

## Capítulo V. Conclusiones

La Tabla 8 reporta que la dispersión del níquel para los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4 están en el rango de 5.0 a 5.4% con un rango en el tamaño de cristal de 15 a 17 nm. Esto muestra una relativa buena dispersión con pequeños tamaños de cristal, probablemente contribuyendo a incrementar la actividad del catalizador.

Por otra parte, para el catalizador 5Ni2La1 se obtuvo una menor dispersión 2.48 wt% y tamaños de cristal más grandes 34.5 nm y esto sugiere que el lantano facilita un poco la aglomeración de níquel.

Observamos que los comportamientos de los resultados obtenidos en quimisorción y en TPR/TPO son semejantes debido a que, en ambas, los valores para 5Ni4 y 5Ni2Ce4 son casi iguales, mientras que el 5Ni2La1, tiene valores diferentes con respecto a los catalizadores anteriores.

### **4.2. Resultados de Gasificación**

Para evaluar el funcionamiento de catalizadores preparados, se efectuaron experimentos a 600 °C, 20 segundos de tiempo de contacto, Cat/Bio = 3.1 y S/B = 1. Estas con condiciones serán las típicas en el gasificador fluidizado. Como resultado, proporcionan buena base para evaluaciones de operación del catalizador del presente estudio [56]. Más aún, para dar un alcance completo a esta evaluación, se consideraron condiciones térmicas (la canasta del reactor sin catalizador) y las condiciones de equilibrio químico calculadas por termodinámica.

Se consideró que la conversión de glucosa, en todos los casos, supero 90%. La Figura 14 reporta evaluaciones basadas en la comparación de las fracciones molares de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Los resultados reportados están basados en al menos cuatro repeticiones consecutivas para cada experimento con desviaciones estándar de las fracciones molares de las especies químicas en el rango de +/-5%. Como una precaución, y para asegurar que el catalizador usado en cada experimento, estaba en las mismas condiciones (libre de coque), se implementó consistentemente una regeneración con aire, seguida de pretratamiento con hidrogeno a 600°C.

## Capítulo V. Conclusiones

La Figura 14 reporta las fracciones molar promedio de los compuestos de los experimentos con los seis catalizadores y sin catalizador (térmico), además de los valores teóricos calculados con el modelo termodinámico. En todos los casos, las desviaciones estándar estuvieron en el rango  $\pm 0.001 - \pm 0.068$ .

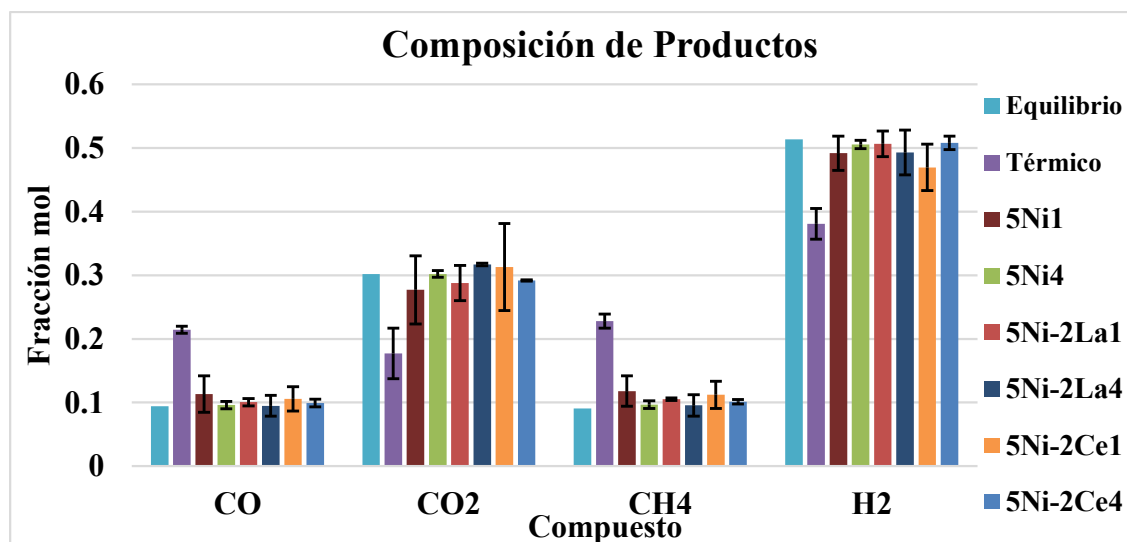


Figura 14. Fracciones molares de los productos CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> para experimentos térmicos y catalíticos y resultados de equilibrio. Temperatura 600°C, tiempo de contacto: 20 s, S/B=1, Cat/Bio =3.1.

Se seleccionaron los catalizadores 5Ni<sub>4</sub>, 5Ni<sub>2</sub>La<sub>1</sub> y 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub> para pruebas posteriores y caracterización, debido a que en general reportaron las mayores fracciones molares de hidrogeno, con respecto a los otros catalizadores.

La Figura 14 reporta fracciones molares para (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) para experimentos catalíticos y no catalíticos. Más aun, se comparan las fracciones molares experimentales con valores obtenidos en el equilibrio termodinámico implementando un modelo en Aspen One.

Con relación a los experimentos no catalíticos, se leen los siguientes valores de los porcentajes en volumen: 22 v% CO, 17.2 v% CO<sub>2</sub>, 24 v% metano y 38 v% de hidrogeno. Estos porcentajes cambian significativamente cuando los catalizadores del presente estudio son usados. En este caso, al usar los catalizadores, la fracción molar promedio se encuentra alrededor del 50%. Esto es en contraste con el valor menor a 38 v% observado en

## Capítulo V. Conclusiones

experimentos térmicos. También, se puede ver que los experimentos térmicos dan porcentajes de metano y CO que exceden, ambos, el 20%. Esto es una indicación que los productos de la gasificación térmica son influenciados significativamente por las reacciones de gasificación primarias. Más aun, y una vez que los catalizadores 5Ni, 5Ni2La y 5Ni2Ce son cargados en el CREC Riser Simulator, se puede observar la proximidad en las fracciones molares de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, las cuales son esencialmente las mismas que aquellas anticipadas por el equilibrio termodinámico. Sobre esta base, se puede argumentar que los catalizadores preparados impulsan la reacción de desplazamiento de agua ( $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ ), la de reformado de metano con vapor ( $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ ) y la de reformado seco de metano ( $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ). Estas reacciones referidas como reacciones secundarias, conducen en conjunto a altas fracciones molares de hidrogeno con bajas fracciones molares de metano y monóxido de carbono.

Respecto a los balances de carbono, fueron calculados para cada inyección (experimento) cerrando en un rango aceptable de 85 – 99 %.

Los porcentajes promedio en peso de coque para los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 and 5Ni2Ce4 son reportados en la Tabla 9.

*Tabla 9. Porcentaje promedio de la formación de coque durante la gasificación usando los catalizadores 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4*

Catalizador	Promedio Wt. %	STD
5Ni4	0.32%	0.0016688
5Ni-2La1	0.41%	0.0017183
5Ni-2Ce4	0.33%	0.0047235



## Capítulo V. Conclusiones

De acuerdo con esto, la formación de coque no es significativa cuando la glucosa es gasificada, como ha sido reportado por Mazumder y de Lasa en 2014 [56] quienes obtuvieron resultados similares. Como resultado anticipado se puede decir que ésta pequeña cantidad de coque no tiene una influencia importante en la producción de hidrogeno.

Adicionalmente, durante la reacción, se considera que no hay limitaciones de transferencia de masa externa del fluido hacia la superficie del catalizador debido a las condiciones de flujo turbulento dentro del reactor CREC Riser Simulator, y el valor del coeficiente de transferencia externo  $k_c = 0.0745$  m/s, el cual fue calculado usando la correlación de transferencia de masa hacia una partícula dentro de un tanque agitado turbulento [100]. Este valor es alto, lo que indica que no hay resistencias de transferencia de masa. Además, no hay limitaciones de transferencia de masa interna tampoco, debido a las partículas pequeñas del catalizador.

### ***4.2.1. Análisis ANOVA***

El método ANOVA se utilizó para identificar el efecto y la importancia de cada variable estudiada, a fin de verificar si el cambio de los resultados experimentales es atribuible al cambio en la variable. Es una técnica estadística que evalúa las diferencias potenciales en una variable dependiente del nivel de escala por una variable de nivel nominal que tiene 2 o más categorías. El método se basa en dos hipótesis. La hipótesis nula para un ANOVA es que no hay una diferencia significativa entre los grupos. La hipótesis alternativa supone que hay al menos una diferencia significativa entre los grupos.

Este análisis se implementará por medio del programa Start Graphics a los resultados de gasificación y estabilidad, los resultados serán reportados en conjunto con el análisis en cada sección correspondiente.

### ***4.2.1. El Modelo de Equilibrio Termodinámico***

Los modelos de equilibrio termodinámico son valiosas herramientas de investigación para predecir el rendimiento máximo alcanzable de gas de síntesis. Se han realizado previamente una serie de estudios para desarrollar modelos de equilibrio termodinámico de gasificación

## Capítulo V. Conclusiones

de biomasa como se vio en la sección 2.7 , que podrían utilizarse para evaluar la viabilidad del proceso de gasificación antes de intentar investigaciones experimentales.

En este estudio, se utilizó un modelo de equilibrio termodinámico desarrollado por Kuhn Bastos [101] y adaptado a las condiciones de operación que se usaron en esta tesis, el cual está basado en los componentes principales presentes en la biomasa (carbono, hidrógeno y oxígeno) y varias especies de productos ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2O$ ). Esta simulación es útil para validar el efecto de la composición de biomasa y los parámetros operativos, como la temperatura del lecho y el agente gasificador, en las fracciones molares de varios productos de gas de síntesis. El modelo de equilibrio termodinámico químico se desarrolló utilizando el software de simulación de procesos Aspen-Hysys.

El objetivo principal era comparar las predicciones de equilibrio con los datos experimentales obtenidos en las corridas usando el CREC Riser Simulator. La información requerida para el desarrollo del modelo original se encuentra en la tesis de Kuhn Bastos Amanda [101].

Mientras se desarrolla un modelo de equilibrio termodinámico, las reacciones químicas en el equilibrio se pueden determinar mediante la minimización de la energía libre de Gibbs utilizando 2 enfoques diferentes: estequiométricos o no estequiométricos. La principal diferencia entre estos dos enfoques es la siguiente: a) El modelo estequiométrico se basa en constantes de equilibrio para todas las reacciones involucradas en el proceso de gasificación, b) El modelo no estequiométrico, por el contrario, no requiere las constantes de equilibrio. En cambio, su enfoque implica la minimización del sistema de energía libre de Gibbs para todas las reacciones de equilibrio involucradas en el proceso de gasificación.

Este modelo se desarrolló como uno de equilibrio termodinámico no estequiométrico utilizando el software de simulación de procesos, Aspen-Hysys. Las entradas al modelo se basan en las siguientes suposiciones:

a) El gasificador funciona isotérmicamente en condiciones de estado estacionario. Estas son las condiciones anticipadas en un gasificador de lecho fluidizado;

## Capítulo V. Conclusiones

- b) La biomasa puede dividirse en elementos constitutivos de carbono, hidrógeno y oxígeno, de acuerdo con sus análisis elementales;
- c) Otros elementos presentes en la biomasa, como el azufre y el nitrógeno pueden ser omitidos dado que están presentes en pequeñas cantidades;
- d) Los principales productos de gasificación son hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y vapor de agua;
- e) El carbón puede considerarse como 100% de carbono y no reacciona ni actúa como catalizador;
- f) El carbón y el alquitrán se contabilizan como carbono no convertido;
- g) Se supone que las partículas de biomasa son lo suficientemente pequeñas, de modo que se pueden ignorar las limitaciones de transporte de masa y calor.

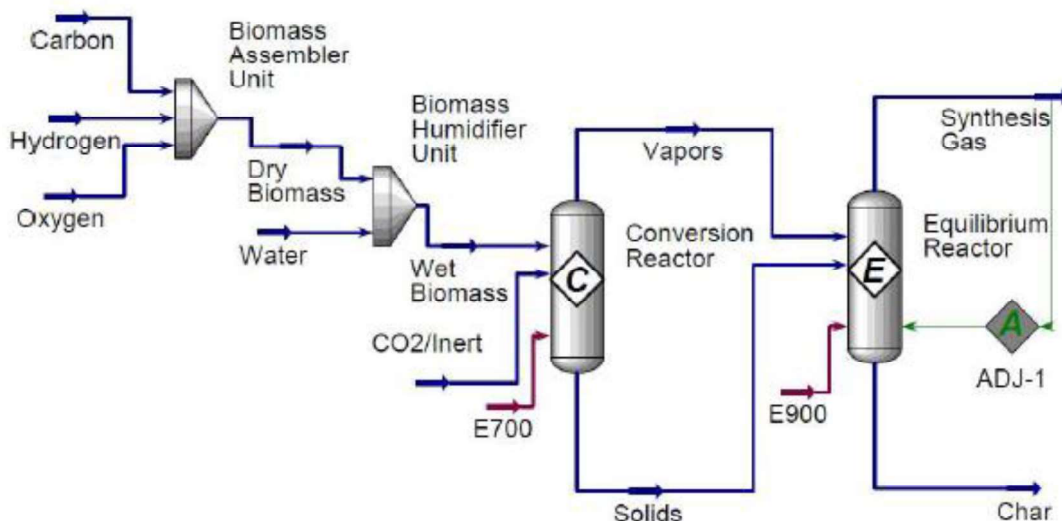


Figura 15. Modelo de equilibrio termodinámico desarrollado en el módulo de Aspen One-Hysys[101].

Los resultados obtenidos de las predicciones del modelo serán presentados en conjunto con los resultados experimentales correspondientes a cada sección.

#### 4.2.2. Resultados de los Experimentos Térmicos de la Gasificación de Glucosa

La Figura 16 reporta las fracciones molares promedio de cada producto durante los experimentos térmicos de la gasificación de glucosa.

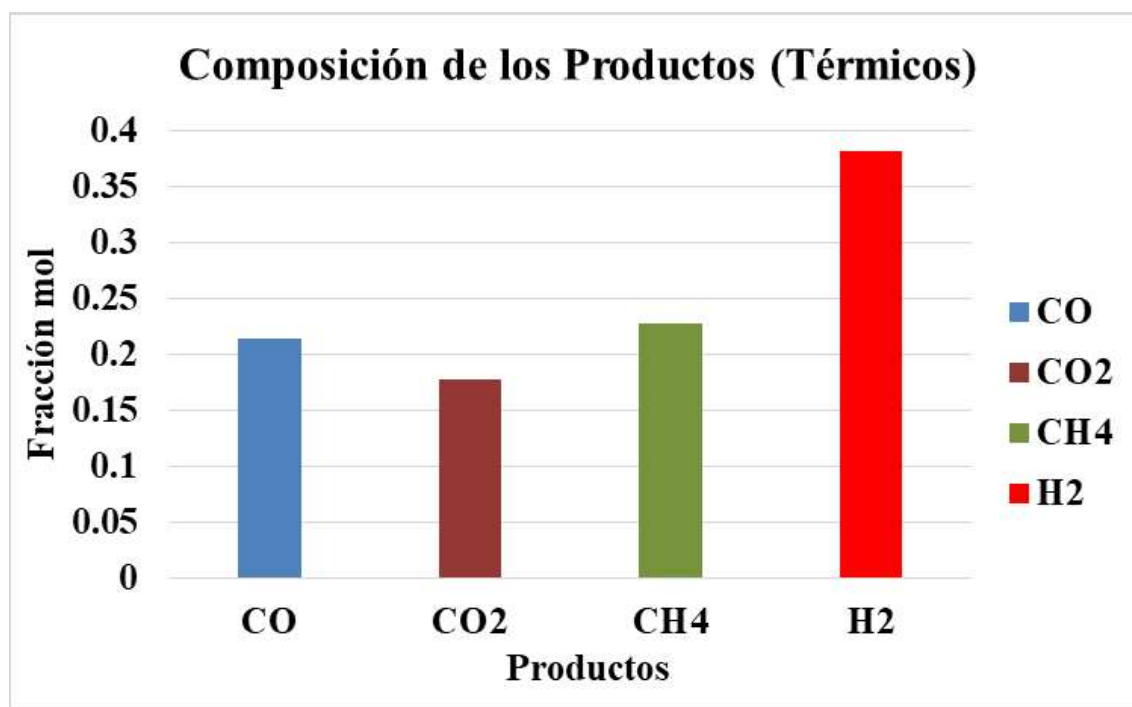


Figura 16. Fracciones molares promedio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> durante los experimentos térmicos de la gasificación de glucosa, 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmósfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa.

Se observa que la fracción mol de hidrógeno es 0.38, mientras que las de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son 0.22, 0.175 y 0.225 respectivamente. Estos valores servirán de referencia para comparar con los resultados de experimentos catalíticos.

#### 4.2.3. Resultados de Catalizadores Impregnados Solo con Níquel, pH 1 y pH 4

En la Figura 17 se reportan las fracciones molares promedio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> obtenidas de los catalizadores 5Ni1 y 5Ni4 (Los valores de pH son de la solución impregnadora).

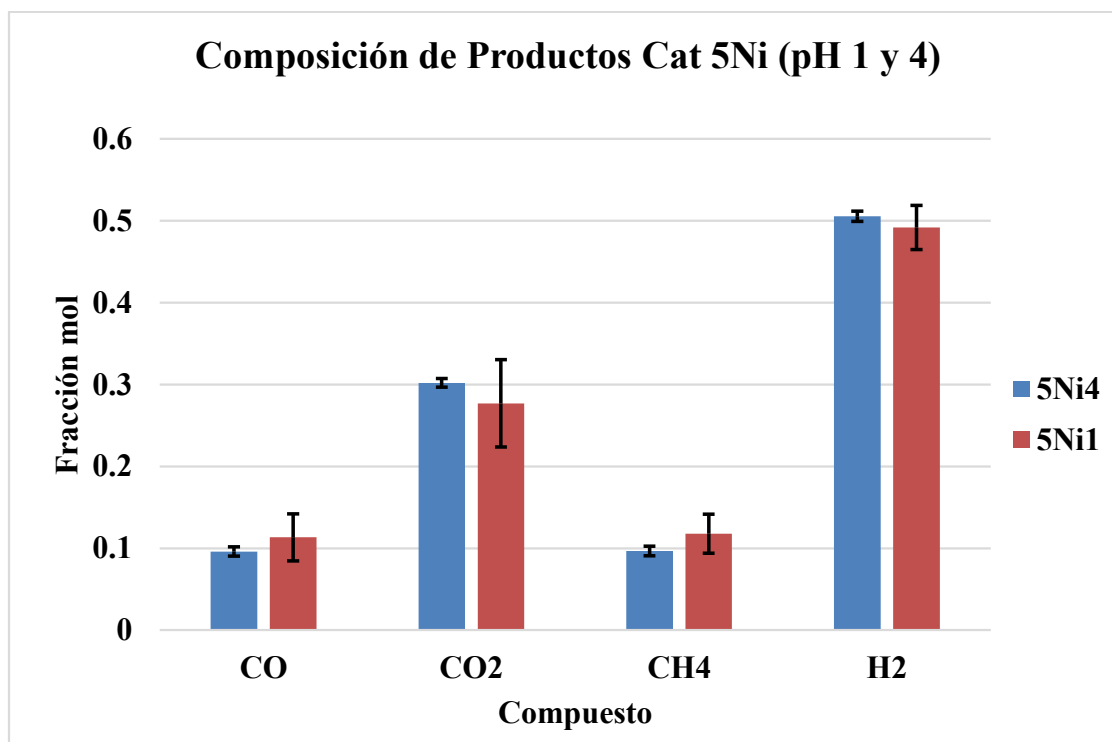


Figura 17. Fracciones molares promedio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> durante los experimentos con los catalizadores 5Ni1 y 5Ni4 de la gasificación de glucosa, 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.

Con respecto a los experimentos térmicos, se observa que el efecto del catalizador se reporta a través de lo siguiente: La fracción molar del hidrogeno se incrementó un 31.5%, de 0.38 a 0.5, la de CO disminuyó un 56%, de 0.22 a 0.095, la de CO<sub>2</sub> aumentó un 71%, de 0.175 a 0.3 y la de metano disminuyó un 57%, de 0.225 a 0.096.

Se observa además que las fracciones molares de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> para ambos valores de pH son muy cercanos, por lo tanto, el pH de la solución impregnadora prácticamente no afecta a las fracciones molares de los compuestos.

Adicionalmente, con relación al pH de la solución impregnadora, la Figura 18 muestra la significancia de esta variable en la fracción mol de hidrogeno. Estos resultados son obtenidos del análisis ANOVA.

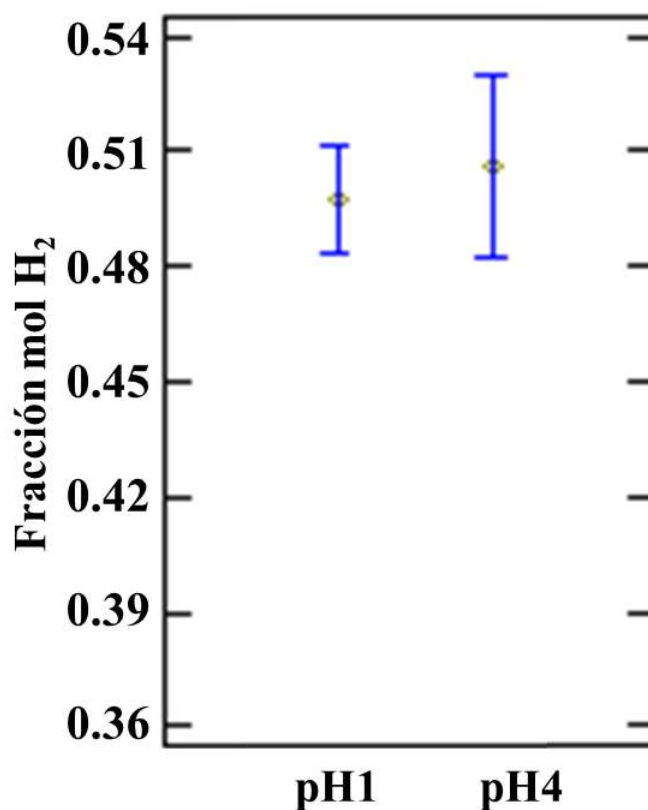


Figura 18. Resultados ANOVA para analizar el efecto de pH de la solución impregnadora en la fracción mol de hidrogeno, usando catalizadores de 5Ni.

Se observa que los intervalos de confianza para los dos valores de pH se superponen lo esto indica que el pH no afecta a la fracción mol de hidrogeno.

Entonces, la Figura 17 y la Figura 18 en conjunto indican que el pH tuvo poco efecto en la fracción mol de los compuestos.

#### 4.2.4. Resultados de Catalizadores Impregnados con Níquel y Lantano, pH 1 y pH 4

La Figura 19 reporta las fracciones molares de los compuestos usando catalizadores 5Ni2La1 y 5Ni2La4.

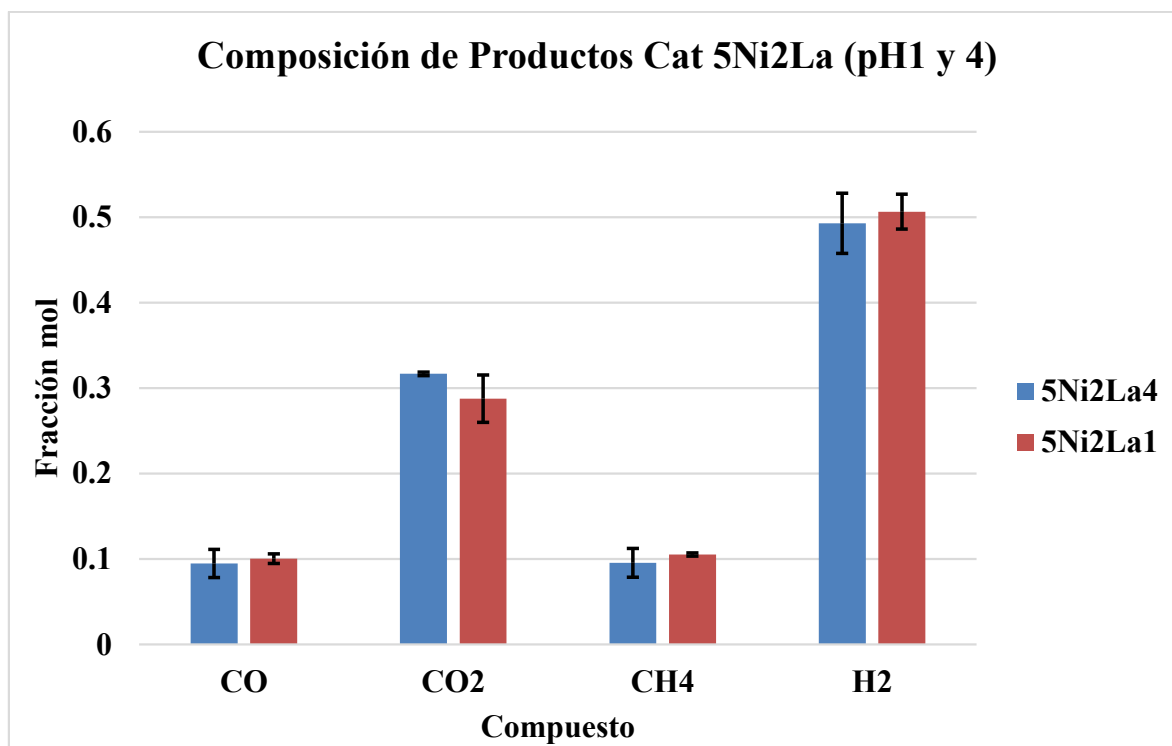


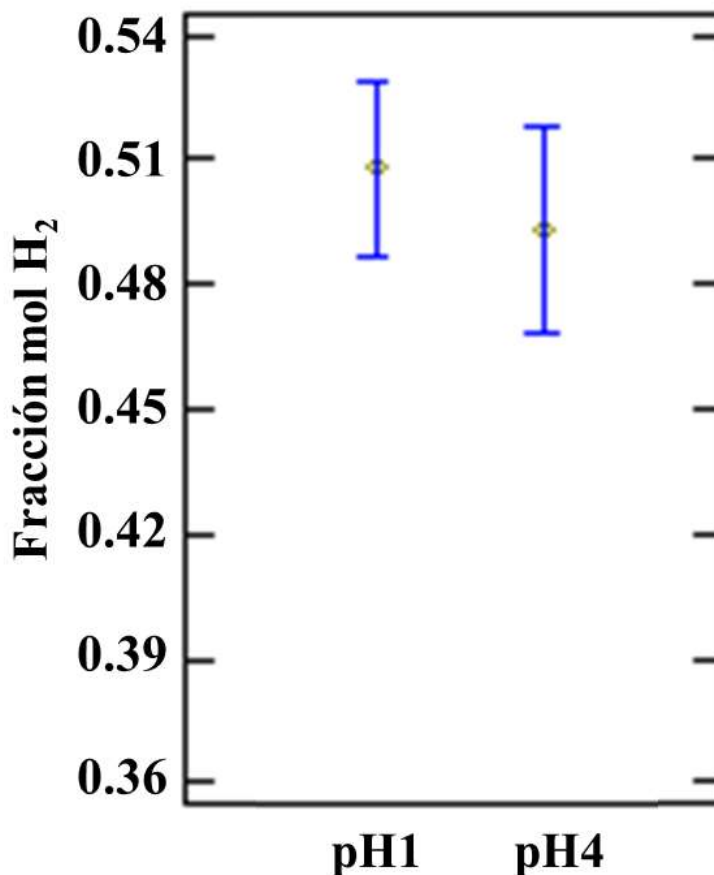
Figura 19. Fracciones molares promedio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> durante los experimentos con los catalizadores 5Ni2La1 y 5Ni2La4 de la gasificación de glucosa, 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmósfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.

Las fracciones molares de CO son prácticamente las mismas, alrededor de 0.1, para ambos valores de pH. Para CO<sub>2</sub>, la fracción molar a pH = 4 es 10% superior a aquella obtenida con pH = 1 y este es el caso más extremo ya que para metano e hidrógeno, las diferencias son menores al 2%. Por lo anterior, el pH prácticamente no tuvo efecto para ninguno de los compuestos.

Los resultados obtenidos con los catalizadores promovidos con lantano, son casi los mismos que aquellos con níquel solo, ver la Figura 17. Aun así, presentan un incremento en la fracción mol de hidrógeno del 31% con respecto a los experimentos térmicos, igual que como ocurrió con los catalizadores 5Ni1 y 5Ni4, por lo que se puede asumir que, de la misma forma que el pH, el promotor en este caso no tuvo influencia significativa ni en la producción de hidrógeno, ni en la producción de los otros compuestos.

## Capítulo V. Conclusiones

La Figura 20 muestra la significancia de pH en la fracción mol de hidrogeno usando 5Ni2La1 y 5Ni2La4.



*Figura 20. Resultados ANOVA para analizar el efecto de pH de la solución impregnadora en la fracción mol de hidrogeno, usando catalizadores de 5Ni2La.*

Se observa que los intervalos de confianza para los dos valores de pH se superponen y esto indica que el pH no afecta a la fracción mol de hidrogeno, lo que confirma los resultados de la Figura 18. Cabe destacar que a diferencia de los catalizadores 5Ni1 y 5Ni, los promovidos con lantano, presentan mayor fracción molar de hidrogeno cuando se utiliza la solución a impregnar a pH1, que aquella reportada a pH4.



#### 4.2.5. Resultados de Catalizadores Impregnados con Níquel y Cerio, pH 1 y pH 4

La Figura 21 reporta las fracciones molares de los compuestos usando catalizadores 5Ni2Ce1 y 5Ni2Ce4.

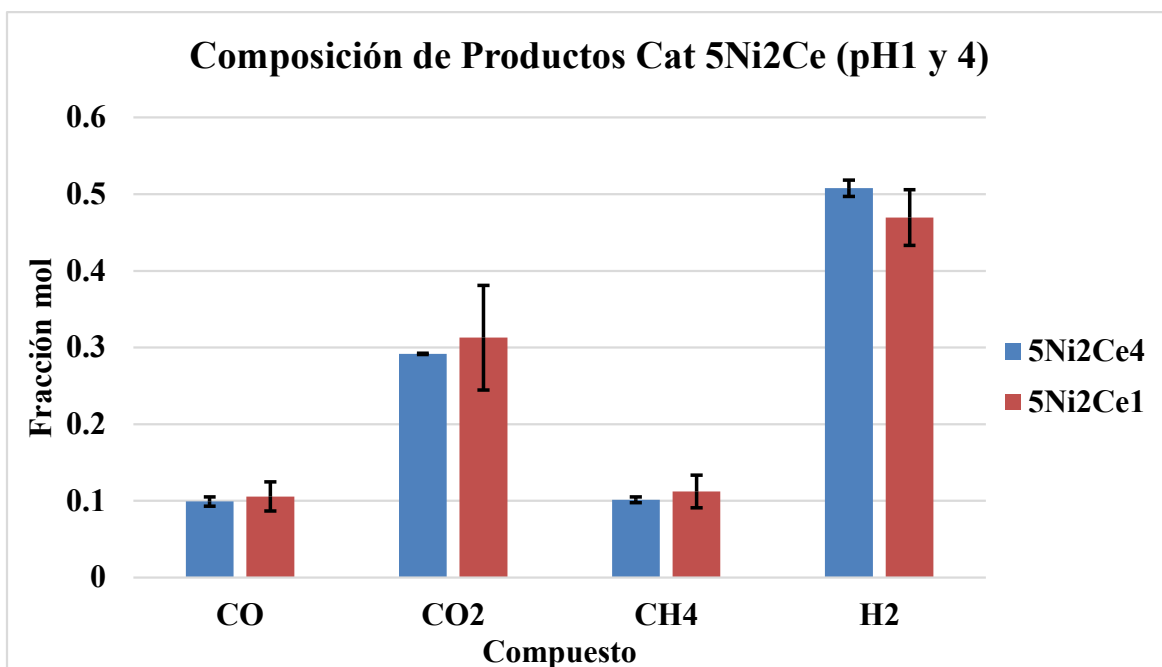


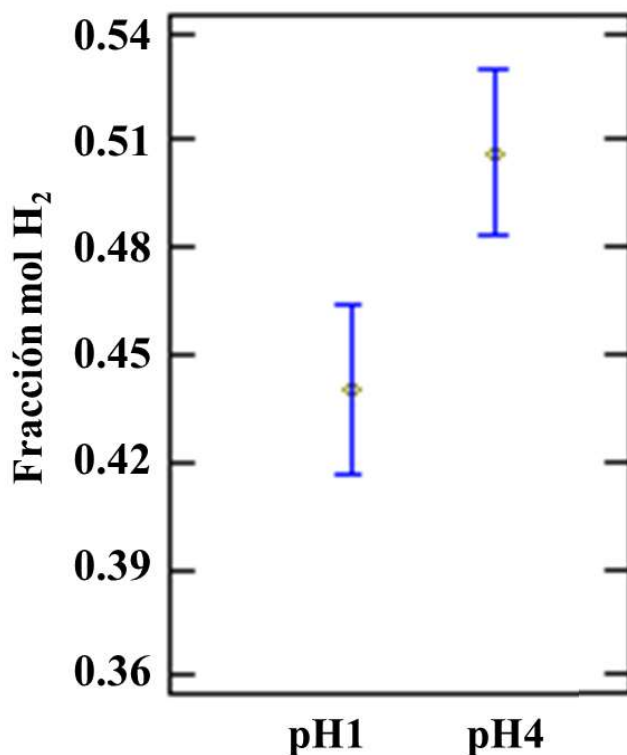
Figura 21. Fracciones molares promedio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> durante los experimentos con los catalizadores 5Ni2Ce1 y 5Ni2Ce4 de la gasificación de glucosa, 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.

Se puede observar en la Figura 21 que las fracciones molares para CO tienen valores similares a ambos pH y lo mismo ocurre con las fracciones de CH<sub>4</sub>. A su vez, las fracciones molares de estos dos compuestos también son prácticamente iguales entre sí, con una diferencia aproximada de 1 %.

Para el CO<sub>2</sub>, la diferencia entre la fracción molar a pH 1, con respecto a pH 4 es 7 % y para el hidrogeno donde se muestra la diferencia entre el valor a pH 4 con respecto a pH 1, que está cercana al 8.1 % siendo esta la mayor diferencia observada para los resultados con cerio.

## Capítulo V. Conclusiones

La Figura 22 muestra la significancia de pH en la fracción mol de hidrogeno usando  $5Ni_2Ce_1$  y  $5Ni_2Ce_4$ .



*Figura 22. Resultados ANOVA para analizar el efecto de pH de la solución impregnadora en la fracción mol de hidrogeno, usando catalizadores de  $5Ni_2Ce$ .*

Se observa que los intervalos de confianza para los dos valores de pH en este caso no se superponen, lo que indica que el pH de la solución de impregnación de cerio, si tiene un efecto significativo en la fracción molar de hidrogeno. Al usar un pH = 1 la producción de hidrogeno tiende a bajar casi un 9 % en promedio con respecto al pH = 4, lo cual fundamenta estadísticamente los resultados presentados en la Figura 21.

La Figura 23 muestra la significancia del pH de la solución a impregnar, para los seis catalizadores sintetizados para la producción de hidrogeno comparando con experimentos térmicos.

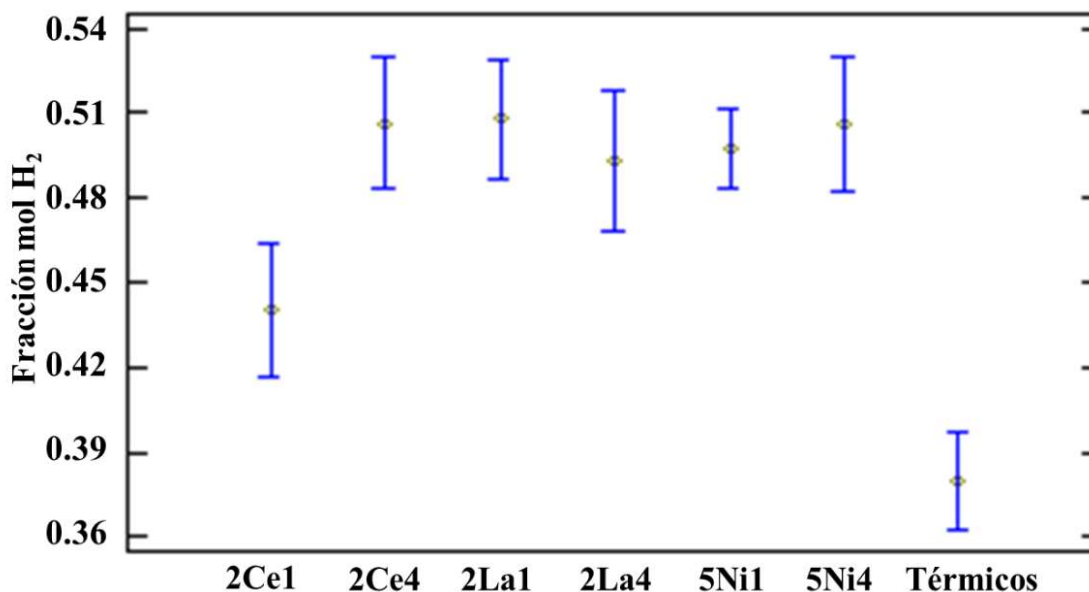


Figura 23. Influencia del pH de la solución impregnadora sobre los catalizadores promovidos y sin promover en comparación con los experimentos térmicos.

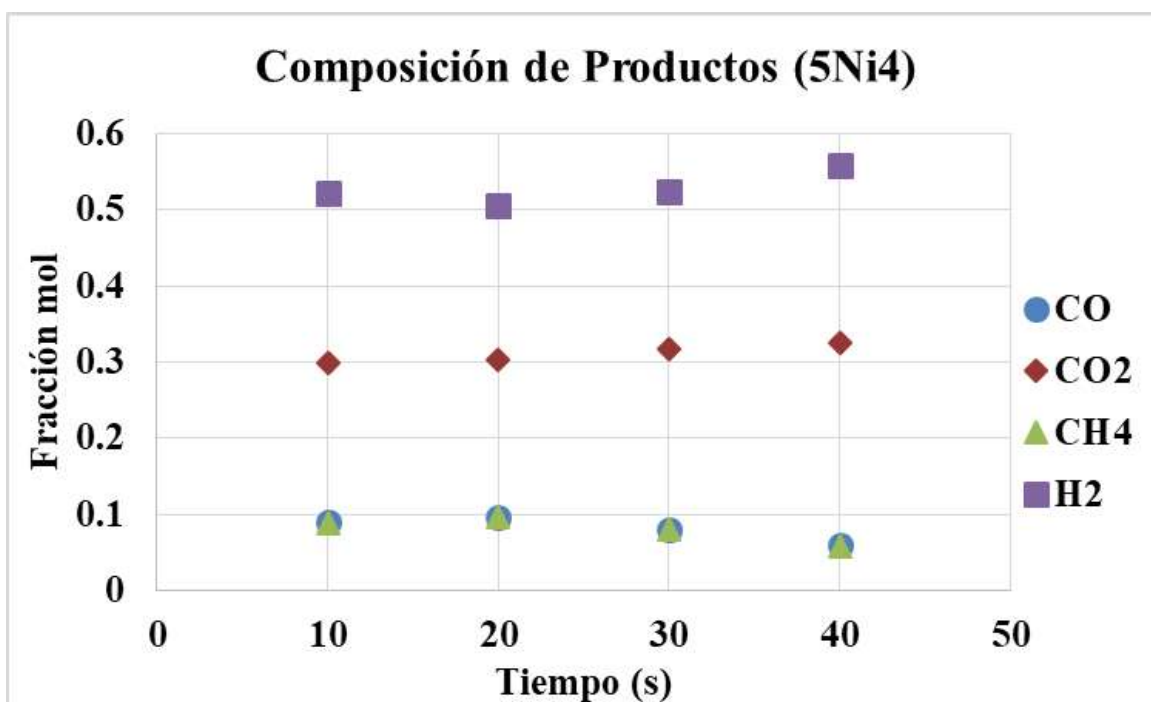
Como se puede observar en la Figura 23, los 6 catalizadores sintetizados tienen una influencia significativa y positiva en la producción de hidrogeno, comparando con los experimentos térmicos. Pero al comparar entre los catalizadores, se puede notar que no hay diferencia significativa entre 5 de ellos, ya que sus intervalos de confianza se traslapan. Sin embargo, el catalizador de 5Ni2Ce1 presenta una diferencia negativa y significativa, ya que, a pH = 1, su valor disminuye con respecto al valor a pH = 4 y sus intervalos de confianza ya no se traslapan.

Por los resultados mostrados anteriormente, se puede decir que el pH de la solución impregnadora no tiene significancia en la producción de hidrogeno para los catalizadores de níquel soportados, tampoco en los de níquel soportado y promovidos con lantano, siendo los catalizadores de níquel soportado y promovidos con cerio los que presentan mayor afectación al cambiar el pH de la solución.

Así mismo, se reporta que el uso de promotores a estas condiciones no mejora la fracción molar de hidrogeno ya que a los valores son cercanos al equilibrio.

#### 4.2.6. Efecto del Tiempo de Reacción

La *Figura 24*, *Figura 25* y *Figura 26* reportan el efecto del tiempo de reacción en la composición de productos usando los diversos catalizadores a 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1. Entre cada experimento se hizo una regeneración completa haciendo pasar aire durante 15 minutos a 20 Psias para oxidar el coque, luego se hizo una reducción fluyendo hidrogeno durante 15 minutos a 20 Psias.



*Figura 24. Efecto del tiempo de reacción en la composición de productos usando el Catalizador 5Ni4. 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.*

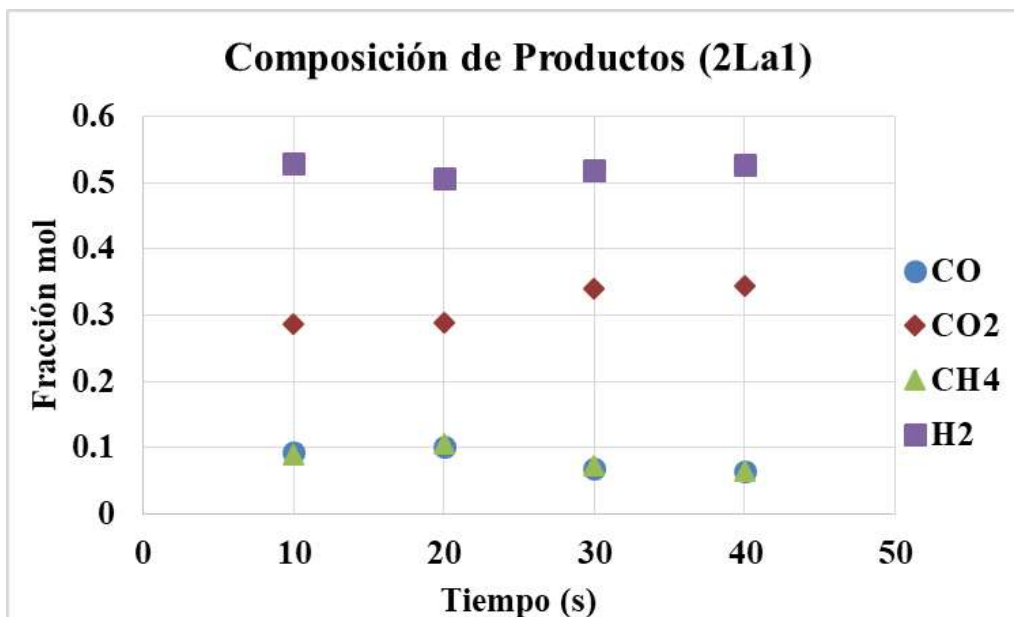


Figura 25. Efecto del tiempo de reacción en la composición de productos usando el Catalizador 5Ni2La1. 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.

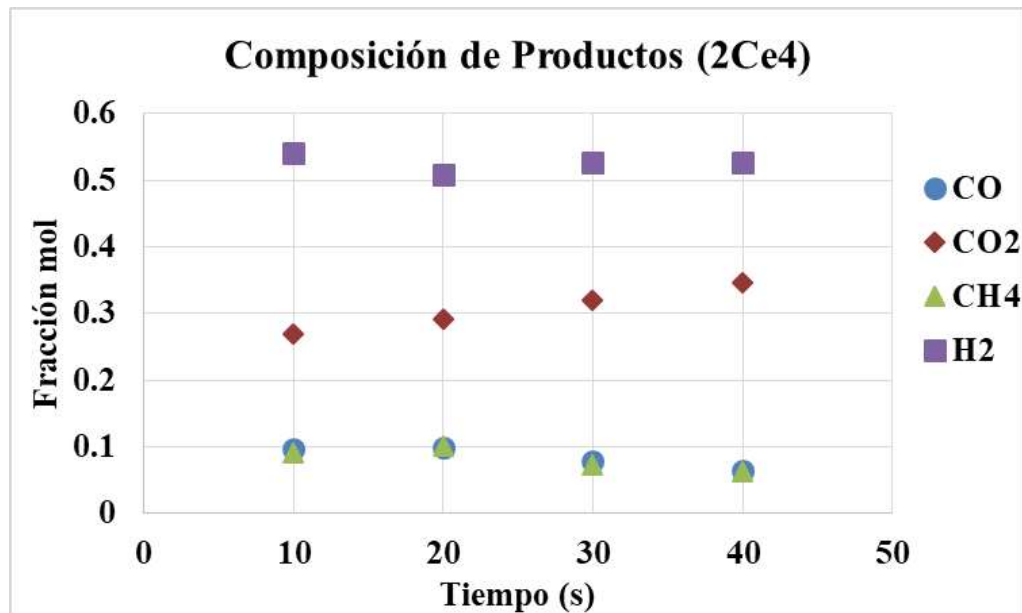


Figura 26. Efecto del tiempo de reacción en la composición de productos usando el Catalizador 5Ni2Ce4. 600 °C, 20 s, S/B = 1, atmosfera de argón, 25 microlitros de muestra inyectada agua y biomasa y Catalizador/Biomasa = 3.1.

## Capítulo V. Conclusiones

Para los tres catalizadores estudiados, se observa que las fracciones molares de cada compuesto cambian levemente con el tiempo, lo que indica que estos resultados se encuentran cercanos al equilibrio termodinámico, para experimentos que duran más de diez segundos. Lo anterior concuerda con los resultados teóricos, mostrados en la Figura 14, sección 4.2., calculados con el modelo de equilibrio descrito en la sección 4.2.1.

Se observa que para los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2La1 hay una ligera tendencia al alza después de los 20 segundos para los compuestos  $H_2$  y  $CO_2$ , que son los productos mayoritarios en la mezcla de gas producto, situación que no se ve clara para el catalizador promovido con cerio. Pero debido a que la tendencia es muy leve, se puede considerar como variación experimental, por lo cual no es significativa.

### 4.2.7. Efecto de la Relación Vapor/Biomasa (S/B)

La Figura 27, Figura 28 y Figura 29 presentan las fracciones molares de los compuestos para diferentes tiempos de reacción únicamente para el catalizador 5Ni2La1. Cada figura corresponde a un valor de la relación Vapor/ Biomasa (S/B) diferente, de S/B = 0.5, 1 y 1.5.

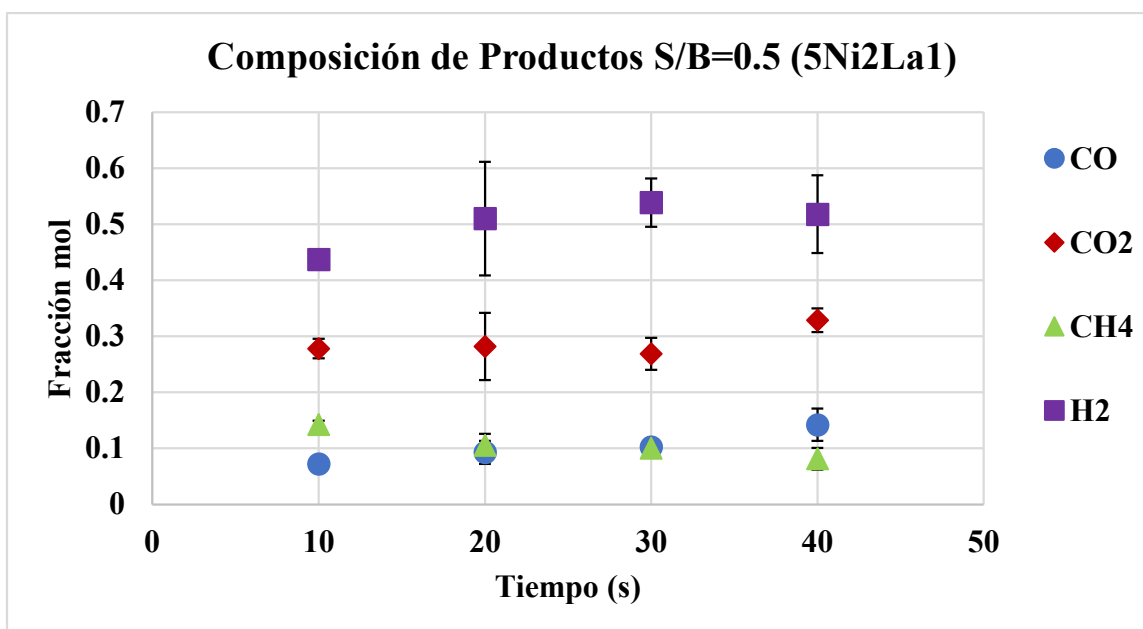


Figura 27. Efecto de la relación Vapor Biomasa (S/B=0.5) y el tiempo de contacto en la fracción mol de los productos para el catalizador 5Ni2La1.

## Capítulo V. Conclusiones

Se observa que principalmente para el hidrogeno, existe un incremento de 10 a 20 y 30 segundos. Lo que indica que a esta relación S/B, el equilibrio se consigue a partir de los 30 segundos.

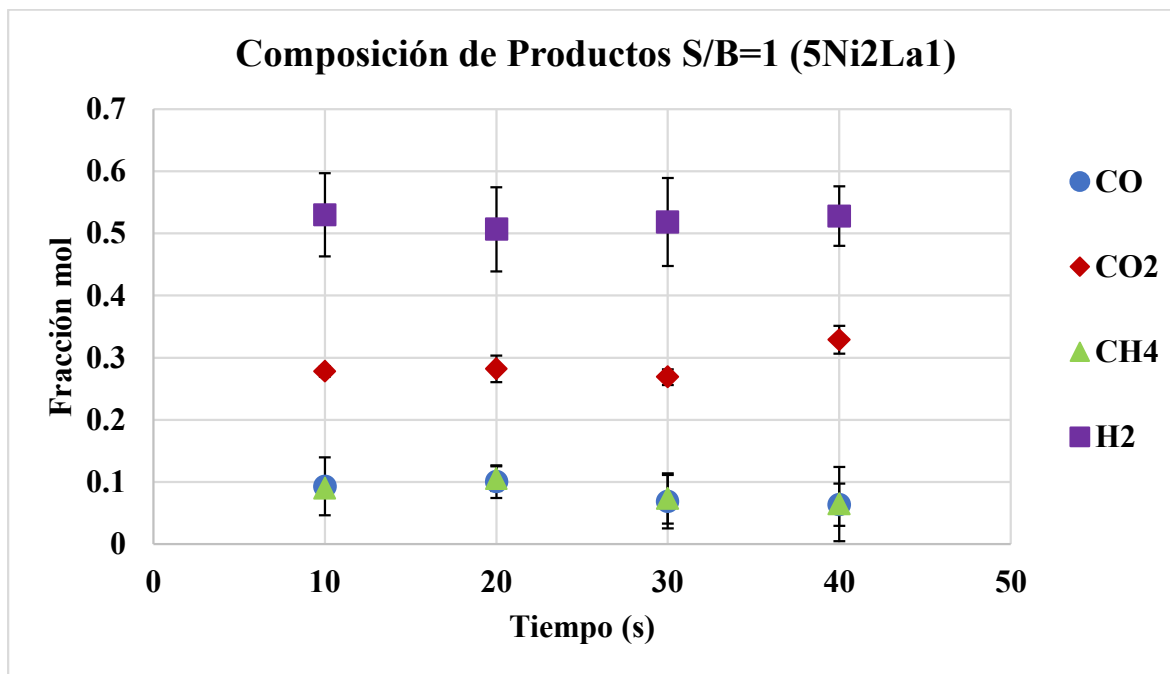


Figura 28. Efecto de la relación Vapor Biomasa ( $S/B=1$ ) y el tiempo de contacto en la fracción mol de los productos para el catalizador 5Ni2La1.

En este caso, para la relación  $S/B = 1$ , las fracciones mol para el hidrogeno, son prácticamente las mismas para todos los tiempos de reacción y lo propio ocurre para los otros compuestos. Al parecer, el equilibrio termodinámico se consigue desde los diez segundos.

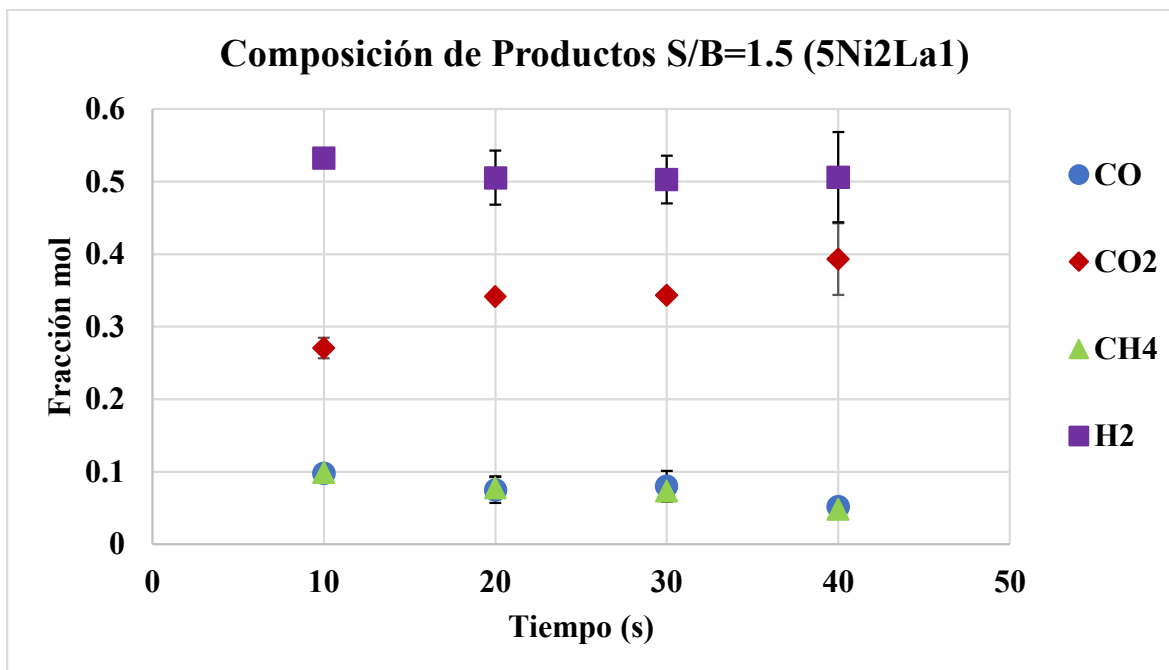


Figura 29. Efecto de la relación Vapor Biomasa ( $S/B=1.5$ ) y el tiempo de contacto en la fracción mol de los productos para el catalizador 5Ni2La1.

Se observa que la fracción mol del hidrogeno no cambia con el tiempo, pero si se observa para el CO una tendencia al descenso y para el CO<sub>2</sub> una tendencia al ascenso. Al parecer la mayor cantidad de agua agregada al sistema reaccionante ocasiona un comportamiento distinto.

En resumen, la relación vapor / biomasa ( $S/B$ ) tiene algún efecto en la composición de los productos, aunque se tienen que considerar varios aspectos antes de seleccionar la relación adecuada, para la relación  $S/B = 0.5$  el tiempo es más elevado y las fracción molar de hidrógeno es levemente más baja, para la relación  $S/B = 1.5$ , aunque, la fracción de hidrogeno se mantiene cercana al equilibrio en todos los casos, la cantidad de CO<sub>2</sub> en la mezcla parece aumentar significativamente con respecto al tiempo, debido a el agua que hay en exceso en el sistema, además el agua adicional requiere mayor energía para gasificarse lo cual eleva los costos, por lo cual, se considera como adecuada la relación  $S/B = 1$ .



### **4.3. Resultados de Estabilidad de los Catalizadores**

Una vez que la actividad de los catalizadores desarrollados para la producción de hidrogeno fue establecida, se llevaron a cabo experimentos de estabilidad en el reactor CREC Riser Simulator. Las pruebas de estabilidad involucraron: a) Experimentos consecutivos sin regeneración del catalizador entre inyecciones, b) Experimentos sucesivos de regeneración con aire entre inyecciones y c) Experimentos consecutivos con regeneración con aire seguida una reducción con hidrogeno entre inyecciones.

Los casos b) y c) fueron considerados con la finalidad de entender las implicaciones de calcinar y/o quemar el coque sobre el catalizador, así como también la necesidad de una reducción subsecuente con hidrogeno para una reactivación completa del catalizador y recuperar la actividad inicial, a través de conseguir de nuevo el níquel metálico.

#### ***4.3.1. Resultados de la Serie Sin Regeneración (Sin Reducción y Sin Oxidación)***

La Figura 30 reporta un experimento típico secuencial para el catalizador 5Ni4. Se puede ver las fracciones mol de los productos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> obtenidas después de la primera inyección, fueron las mismas que aquellas reportadas para el equilibrio químico. Sin embargo, después de la segunda inyección, se observó una leve reducción de la fracción molar de hidrogeno y en las siguientes inyecciones el valor osciló, pero el promedio se mantuvo ligeramente abajo del valor de equilibrio conseguido en la primera inyección. Comportamientos similares se observaron para los otros compuestos.

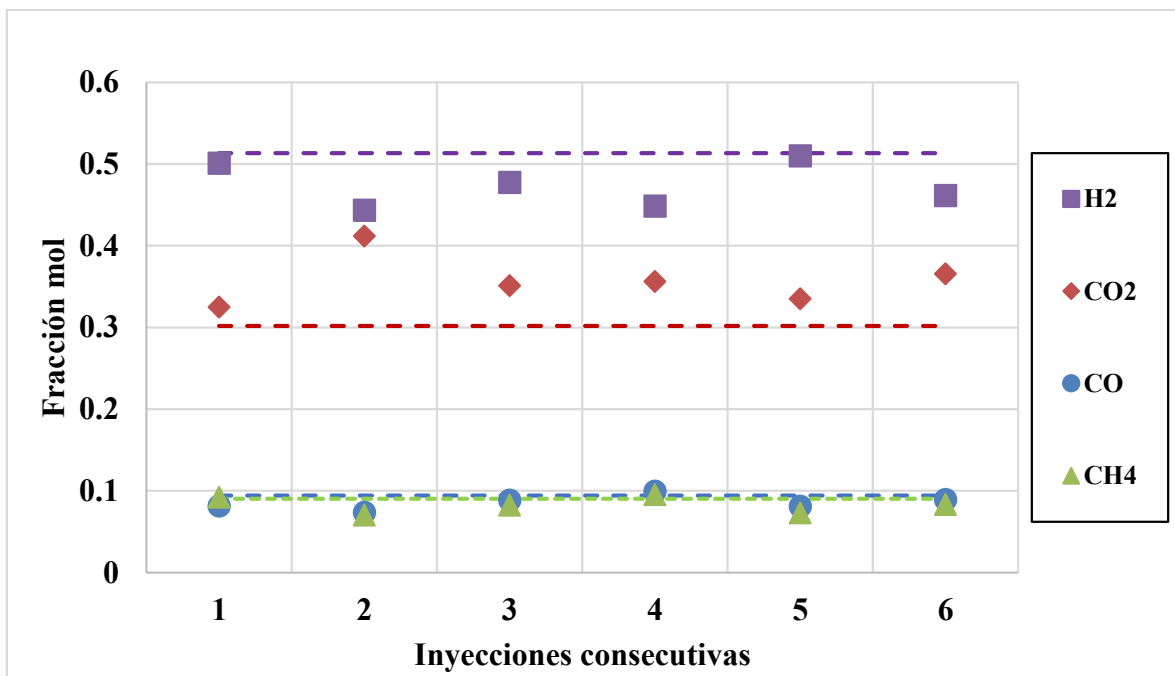


Figura 30. Fracción molar de los productos  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  de los experimentos sin regeneración para el Catalizador  $5Ni_4$ . Temperatura:  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempo de contacto:  $20s$ ,  $S/B=1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Note: Las líneas punteadas representan los valores del equilibrio químico.

Más aun, la Figura 31 y la Figura 32 también reportan los resultados experimentales de los catalizadores  $5Ni_2La_1$  y  $5Ni_2Ce_4$  respectivamente. En estos casos, una vez más, mientras que, en la primera inyección, las fracciones molares de hidrogeno reportan valores similares a los de equilibrio termodinámico, en la segunda inyección reporta un pequeño decremento que se mantiene en las subsecuentes inyecciones. Un comportamiento semejante se observa para los otros compuestos. Lo anterior sugiere una ligera disminución en la actividad del catalizador después de la primera inyección y esta reducida actividad se mantiene constante y la original ya no se puede recuperar.

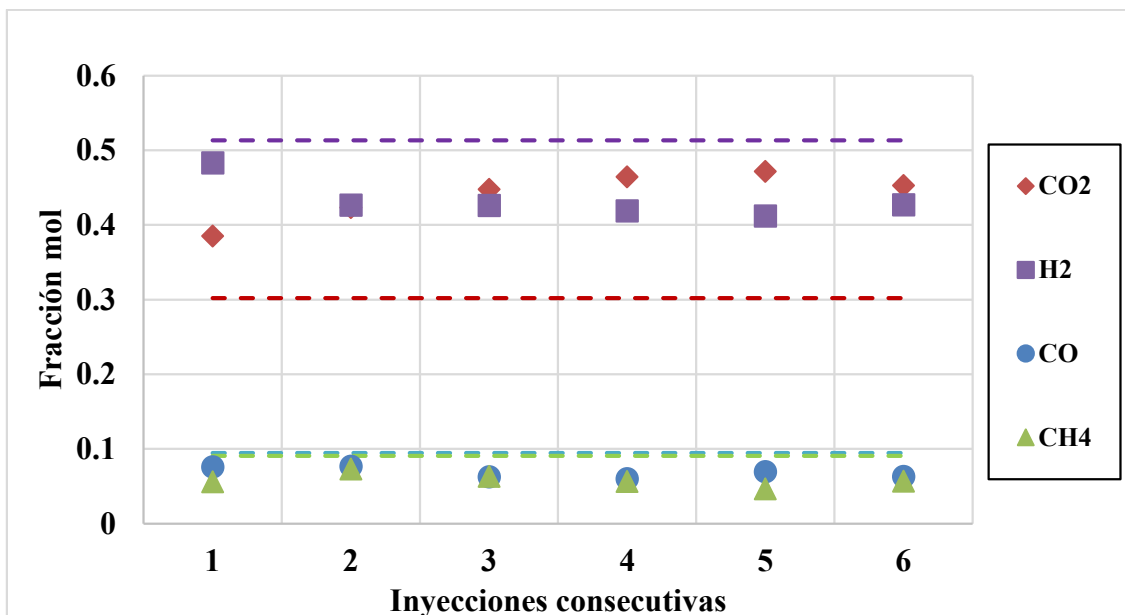


Figura 31. Fracción molar de los productos  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  de los experimentos sin regeneración para el Catalizador  $5Ni_2La_1$ . Temperatura:  $600^\circ C$ , tiempo de contacto:  $20s$ ,  $S/B=1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Note: Las líneas punteadas representan los valores del equilibrio químico.

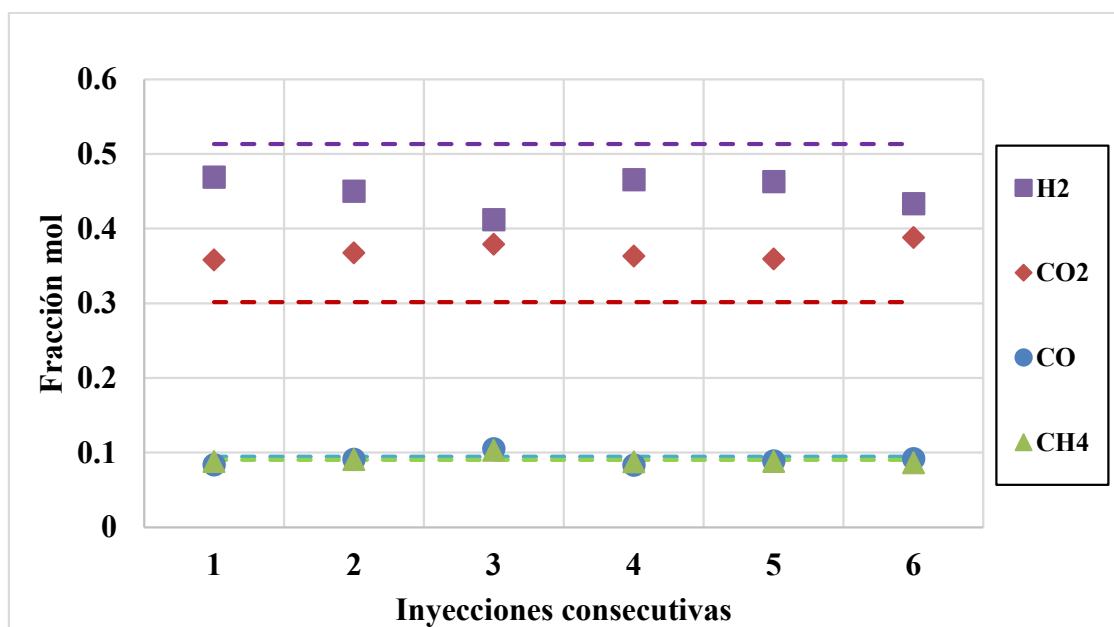


Figura 32. Fracción molar de los productos  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  de los experimentos sin regeneración con el catalizador  $5Ni_2Ce_4$ . Temperatura:  $600^\circ C$ , tiempo de contacto:  $20s$ ,  $S/B=1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Note: Las líneas punteadas representan los valores del equilibrio químico.

## Capítulo V. Conclusiones

Con base en los resultados reportados arriba, se puede concluir que los tres catalizadores seleccionados con la denominación 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4 muestran resultados similares para todos sus compuestos, aunque el 5Ni2La1 reporta valores un poco menores para el hidrogeno y mayores para el CO<sub>2</sub>. Lo anterior indica que el promotor tiene algún efecto en la estabilidad del catalizador.

Se puede apreciar que, a pesar del buen desempeño de los catalizadores desarrollados, hay una modesta reducción de la primera a la segunda inyección en la fracción mol de hidrogeno, la cual se mantiene prácticamente constante en las siguientes 4 inyecciones consecutivas de la biomasa. Dados estos hechos, y la necesidad de un catalizador con estabilidad a largo plazo, una posible reactivación del catalizador fue considerada, como se describió al inicio de esta sección.

### ***4.3.2. Resultados de la Gasificación con Regeneración Completa (Aire Seguido de Hidrogeno)***

Aun si los catalizadores del presente estudio fueron relativamente estables después de 5 o 6 experimentos de gasificación sucesivos sin regeneración, principalmente los de 5Ni4 y 5Ni2Ce4, según la sección anterior, se consideró importante analizar el comportamiento de los catalizadores con una reactivación completa con aire e hidrogeno. Esto será importante para determinar el uso potencial de estos catalizadores para operaciones continuas de larga duración; esto es de gran significancia para los procesos de gasificación industriales.

Así, para realizar la regeneración completa, se propusieron dos pasos de regeneración “in situ” en el reactor CREC Riser Simulator. Se llevaron a cabo los siguientes pasos entre las corridas de gasificación: a) Primero, para oxidar el coque formado y convertirlo en CO<sub>2</sub>, el catalizador fue expuesto a una corriente de aire a 600 °C lo cual trae como consecuencia secundaria la producción de óxido de níquel. b) después, el óxido de níquel fue expuesto a un ambiente reductor fluyendo una corriente de hidrogeno puro a 600 °C, lo anterior para asegurar que la fase de níquel se encuentre en su totalidad en su forma metálica.

## Capítulo V. Conclusiones

La Figura 33, Figura 34 y Figura 35 muestran los resultados de las fracciones molares de los productos de la gasificación de biomasa  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$  usando los catalizadores  $5\text{Ni}_4$ ,  $5\text{Ni}_2\text{La}$  y  $5\text{Ni}_2\text{Ce}$  respectivamente.

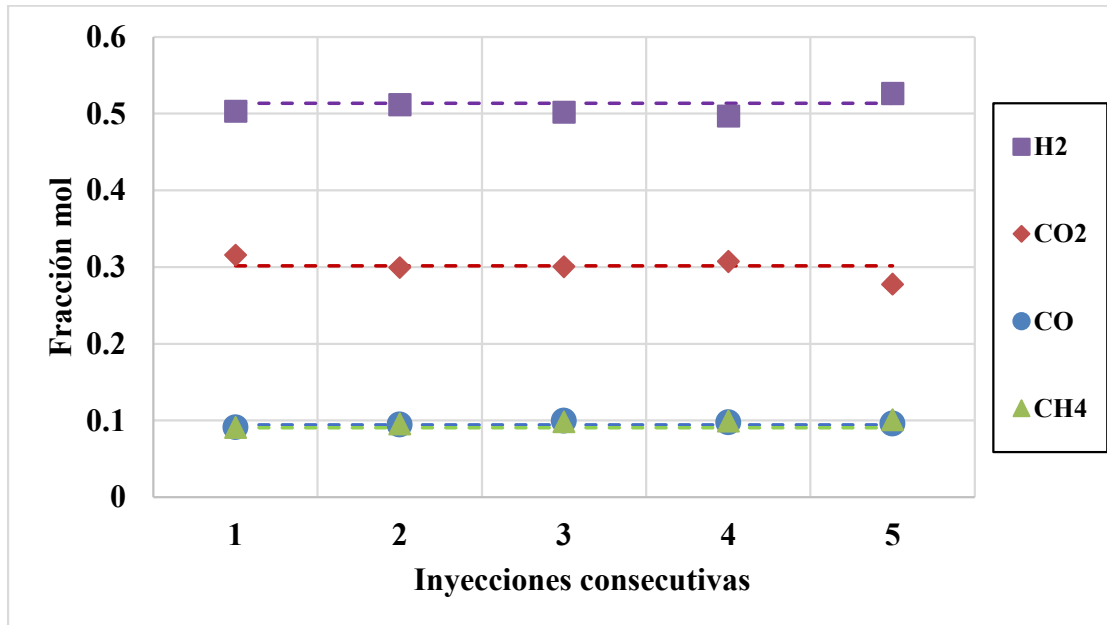


Figura 33. Fracciones molares de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  con los experimentos usando el catalizador  $5\text{Ni}_4$  con regeneración completa entre inyecciones. Temperatura  $600^\circ\text{C}$ , Tiempo de contacto  $20\text{ s}$ ,  $S/B = 1$ ,  $\text{Cat/Bio} = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

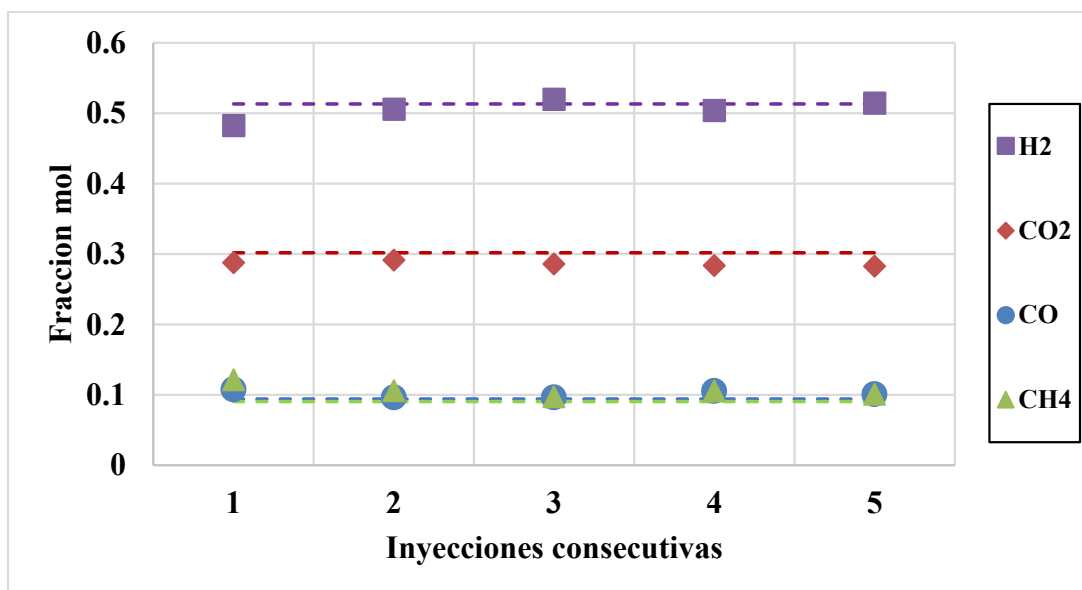


Figura 34. Fracciones molares de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $CO$  con los experimentos usando el catalizador  $5Ni_2La_1$  con regeneración completa entre inyecciones. Temperatura  $600^\circ C$ , Tiempo de contacto 20 s,  $S/B = 1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

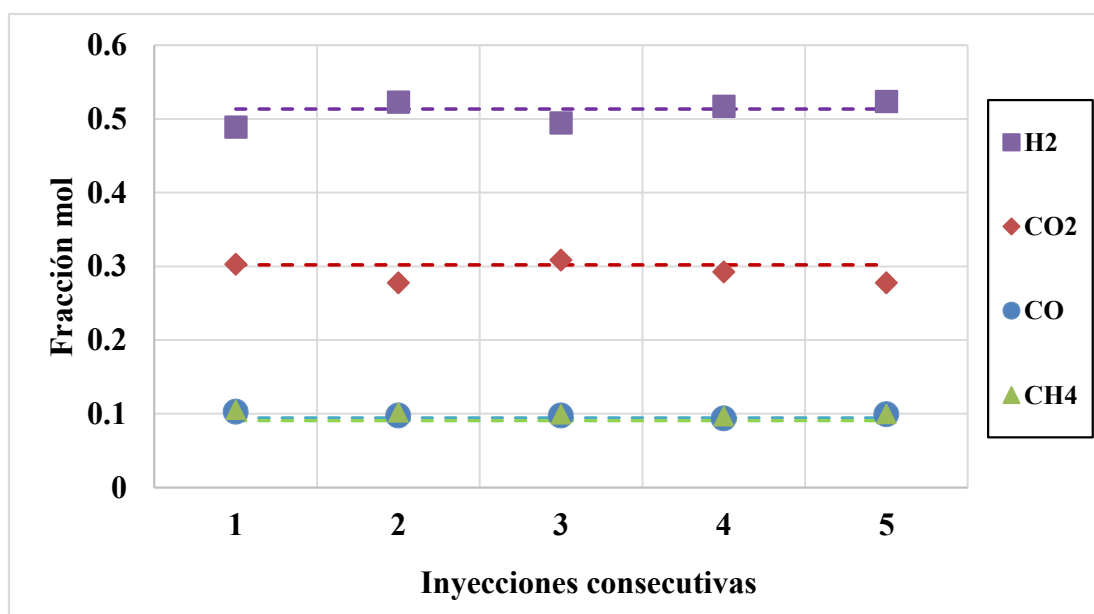


Figura 35. Fracciones molares de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $CO$  con los experimentos usando el catalizador  $5Ni_2Ce_4$  con regeneración completa entre inyecciones. Temperatura  $600^\circ C$ , Tiempo de contacto 20 s,  $S/B = 1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

## Capítulo V. Conclusiones

En las tres figuras se observa que los 3 catalizadores muestran un comportamiento similar, con fracciones molares cercanas al equilibrio termodinámico después de cada una de las inyecciones de biomasa para todos los compuestos. El aire usado oxidó al coque y el hidrógeno redujo al óxido de níquel y esto demuestra que la reactivación del catalizador implementada es muy efectiva, y que una reactivación completa del catalizador de níquel y los promotores lantano y cerio puede ser conseguida.

### 4.3.3. Resultados de la Gasificación con Regeneración con Únicamente Aire

Para analizar la influencia de la regeneración con aire, el catalizador fue tratado con únicamente aire entre cada inyección. Por ejemplo, después de la corrida 1, el catalizador fue contactado con aire durante 20 minutos a 600 °C y después de la corrida dos, de nuevo se efectuó la regeneración con aire y este procedimiento fue repetido después de las corridas 3, 4, 5 y 6. Los resultados de estos experimentos sucesivos son descritos en la Figura 36, la Figura 37 y la Figura 38 para los diversos catalizadores.

La Figura 36 reporta las fracciones molares de los compuestos obtenidas con el catalizador 5Ni4, en experimentos sucesivos usando regeneración con aire.

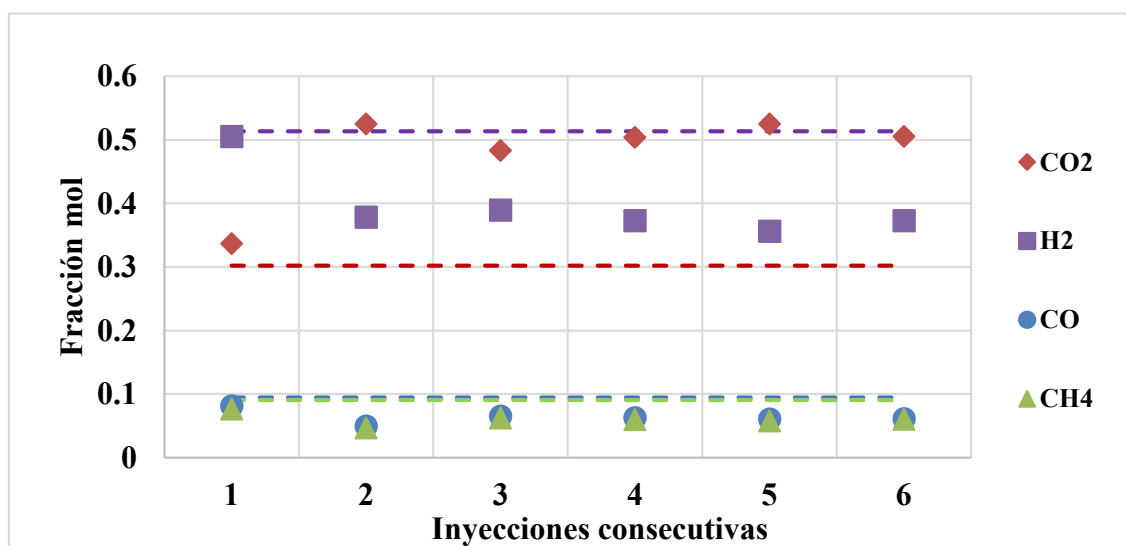


Figura 36. Fracciones molares de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO con los experimentos usando el catalizador 5Ni4 con regeneración usando únicamente aire entre inyecciones. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

## Capítulo V. Conclusiones

La Figura 37 reporta las fracciones molares de los compuestos obtenidas con el catalizador 5Ni2La1, en experimentos sucesivos usando regeneración con aire.

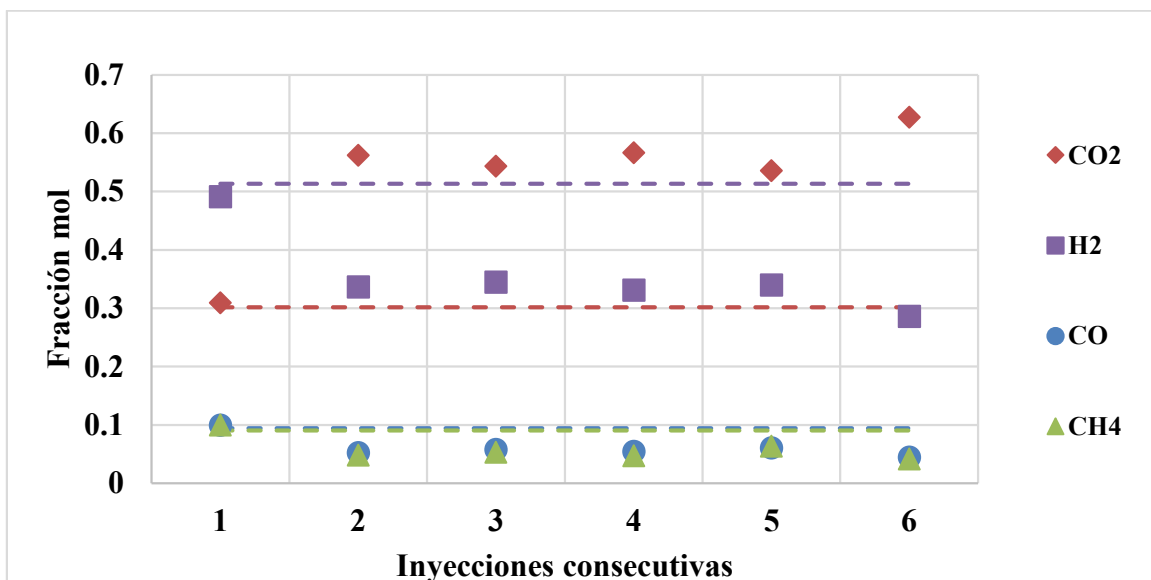


Figura 37. Fracciones molares de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO con los experimentos usando el catalizador 5Ni2La1 con regeneración usando únicamente aire entre inyecciones. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

La Figura 38 reporta las fracciones molares de los compuestos obtenidas con el catalizador 5Ni2La1, en experimentos sucesivos usando regeneración con aire.



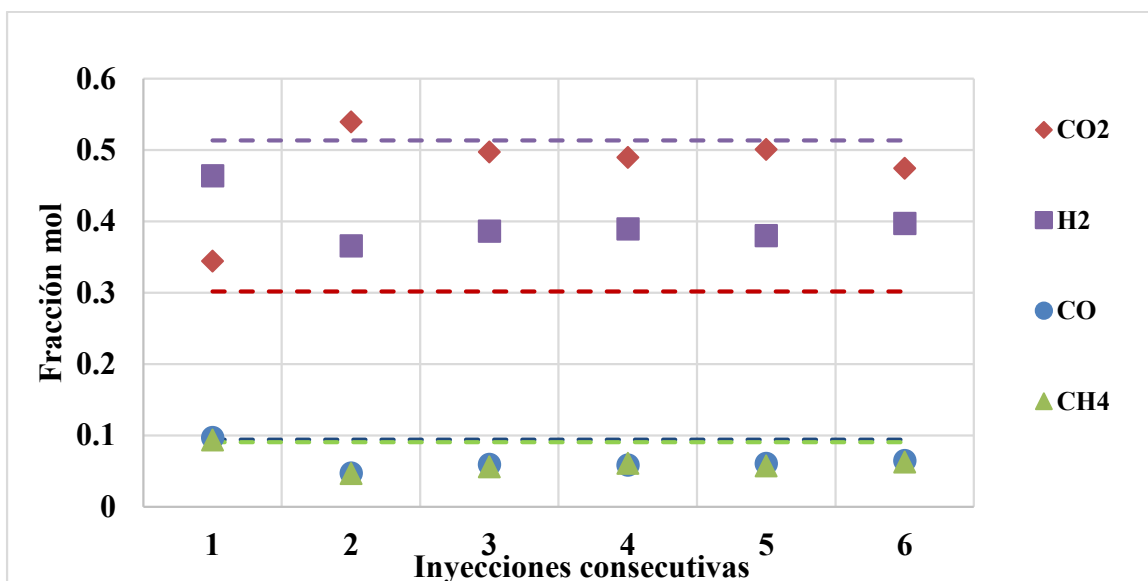


Figura 38. Fracciones molares de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO con los experimentos usando el catalizador 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub> con regeneración usando únicamente aire entre inyecciones. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

Se puede observar en la Figura 36 (5Ni<sub>4</sub>) que, para la primera inyección de biomasa, la fracción molar de hidrógeno fue del 50%. Sin embargo, esta fracción se redujo a 38-40% para las inyecciones segunda, tercera, cuarta, quinta y sexta. Se observaron tendencias similares para CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> que cambiaron significativamente desde la primera inyección a las otras inyecciones consecutivas.

Por lo tanto, la actividad del catalizador tuvo una reducción considerable después de la primera regeneración con aire que mantiene fracciones molares de hidrógeno, CO y metano más bajas y fracciones molares de CO<sub>2</sub> más altas para todas las inyecciones sucesivas, excepto la primera. Este comportamiento del CO<sub>2</sub> se aleja de las predicciones del equilibrio termodinámico, ya que experimentalmente se obtiene más CO<sub>2</sub> que el reportado por los resultados del modelo teórico. Quizás una razón de este exceso de CO<sub>2</sub> es la alimentación de únicamente aire. Todo esto es una notoria diferencia con respecto a los casos con regeneración completa y sin regeneración, ya que, en ambos casos, las fracciones del CO<sub>2</sub>

## Capítulo V. Conclusiones

siempre fueron inferiores a las del hidrogeno, lo cual es coherente con las predicciones del equilibrio termodinámico.

Con respecto a los catalizadores 5Ni2La y 5Ni2Ce, se obtuvieron resultados similares mostrados en la Figura 37 y la Figura 38. Por lo tanto, se puede demostrar que, si se emplea únicamente la regeneración con aire, las subsiguientes inyecciones de biomasa producen fracciones molares de hidrógeno, CO y metano consistentemente menores a las fracciones molares de las primeras inyecciones. Por lo tanto, aunque el primer paso de la regeneración del aire es valioso para eliminar el coque, es probable que deje un catalizador con una fracción significativa de óxido de níquel en la superficie, lo cual desactiva al catalizador y esa es la razón por la cual, a partir de la segunda inyección, ya no se puede recuperar el valor de la fracción mol de la primera inyección. Aventurar que el catalizador no se desactiva más a pesar de tratarlo con aire y con aire, porque se encuentra en un ambiente de hidrogeno, el que se está produciendo. Quizás la diferencia entre el hidrogeno producido en los experimentos con regeneración completa y el de puro aire, ayude a regenerar a los óxidos y por eso el catalizador no se desactiva más y más.

### ***4.3.4. Comparación de los Resultados de Estabilidad***

La Figura 39, Figura 40 y Figura 41 reportan las comparaciones de las fracciones mol de hidrogeno usando las tres series de inyecciones a condiciones diferentes: sin regeneración, con regeneración completa y regeneración con aire, para cada uno de los catalizadores: 5Ni4, 5Ni2La1 y 5Ni2Ce4

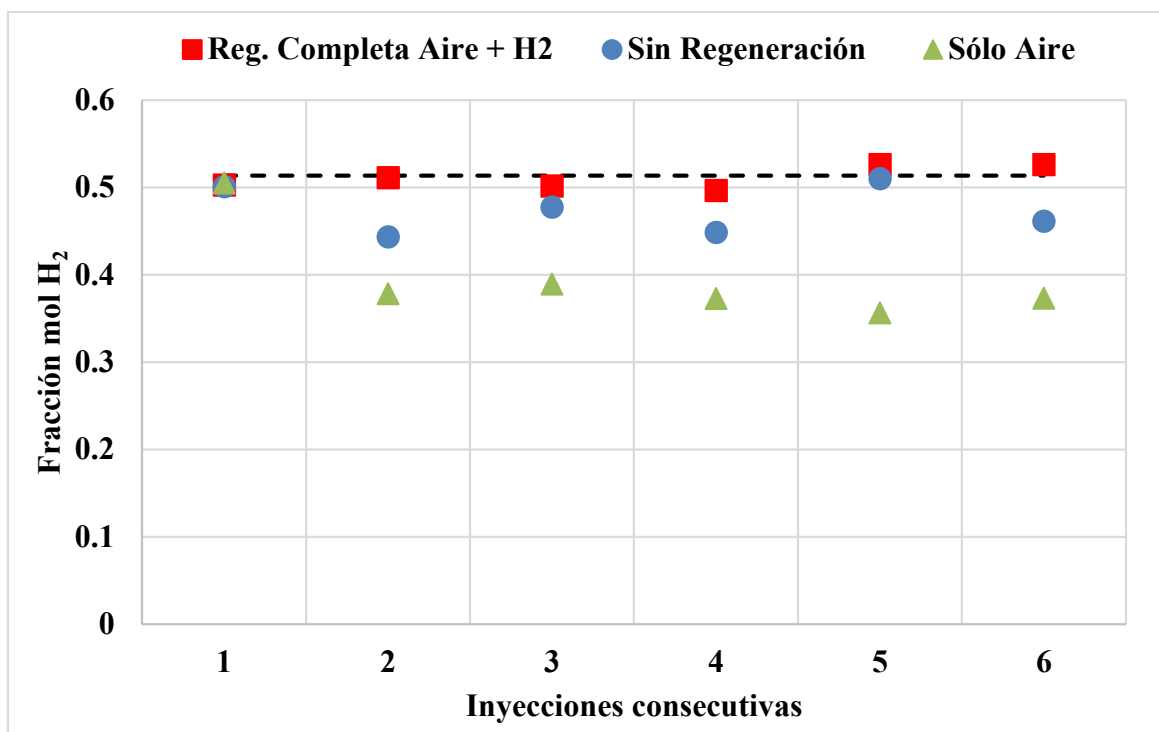


Figura 39. Fracciones molares de H<sub>2</sub> con los experimentos de estabilidad usando el catalizador 5Ni4, comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

Se observa que, en los experimentos con regeneración completa, la fracción molar promedio del hidrogeno (0.507) se encuentran muy cercanas a los valores reportados por el modelo de equilibrio termodinámico (Aspen One), 0.513. Sin embargo, en los experimentos sin regeneración se observa alguna diferencia con respecto a los datos de equilibrio, indicando que el coque producido y depositado sobre el catalizador (muy pequeñas cantidades), probablemente desactivo ligeramente al catalizador y por eso la disminución del hidrogeno producido. Por ejemplo, en el equilibrio, el valor constante es de 0.513, y el valor promedio de las fracciones sin regeneración es de 0.467.

Con respecto a las fracciones mol obtenidas de los experimentos con regeneración con aire únicamente, la actividad del catalizador se redujo ligeramente, tal como ya se describió en la sección de reducción con aire (Sección 4.3.3), alcanzando un valor promedio de 0.373

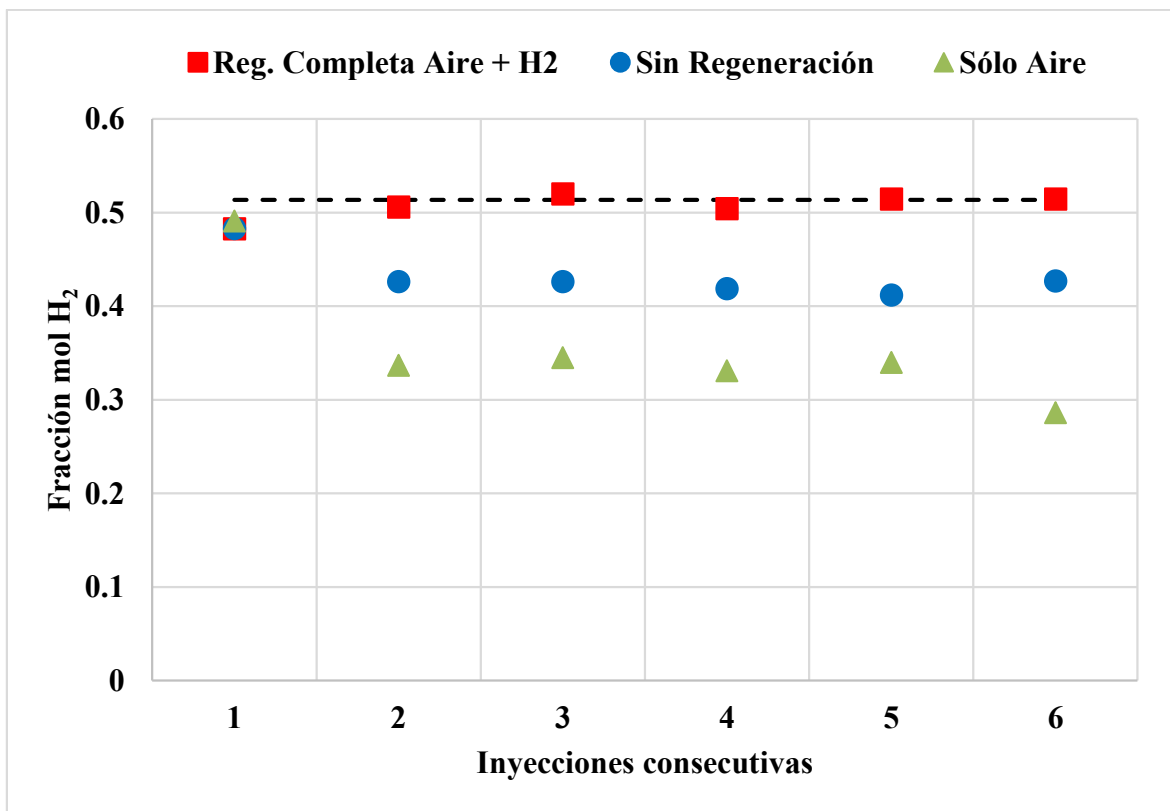


Figura 40. Fracciones molares de H<sub>2</sub> con los experimentos de estabilidad usando el catalizador 5Ni2La1, comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

Se observa que los comportamientos de los perfiles de fracciones de hidrogeno obtenidos con 5Ni2La1, para las tres condiciones diferentes, son muy semejantes con respecto a los reportados con 5Ni4. Sin embargo, la presencia de lantano reduce un poco más las fracciones mol de hidrogeno, ya que, para los perfiles de los experimentos sin regeneración, el valor promedio es 0.421 contra el valor de 0.467 obtenido con 5Ni4. Para los experimentos con regeneración completa el valor es 0.511.

Para los perfiles de los experimentos con regeneración con aire, el valor promedio es 0.337 contra 0.373, obtenidos con 5Ni4.

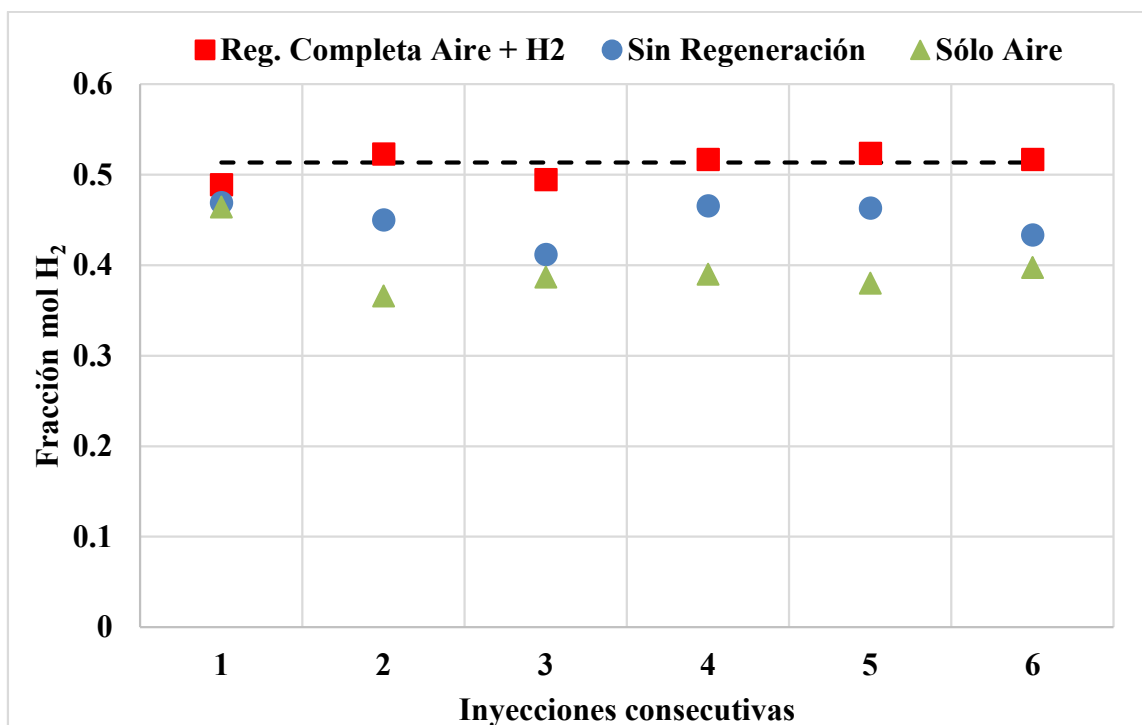


Figura 41. Fracciones molares de H<sub>2</sub> con los experimentos de estabilidad usando el catalizador 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub>, comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura 600°C, Tiempo de contacto 20 s, S/B = 1, Cat/Bio = 3.1. Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

De nuevo se observa que los perfiles de las fracciones molares de hidrogeno para 5Ni<sub>2</sub>Ce<sub>4</sub> son análogos a los reportados en las figuras anteriores, para los catalizadores 5Ni<sub>4</sub> y 5Ni<sub>2</sub>La<sub>1</sub>. Sin embargo, la presencia de cerio reduce un poco más las fracciones mol de hidrogeno, ya que, para los perfiles de los experimentos sin regeneración, el valor promedio es 0.444 contra el valor de 0.467 obtenido con 5Ni<sub>4</sub>.

Para los perfiles de los experimentos con regeneración con aire, el valor promedio es 0.383 contra 0.373, obtenidos con 5Ni<sub>4</sub>.

En la Tabla 10 se reportan los valores promedio de las fracciones molares de hidrogeno, de la segunda inyección en adelante, para cada caso y para cada catalizador.

## Capítulo V. Conclusiones

*Tabla 10. Valores promedio de las fracciones molares de hidrogeno de la segunda inyección en adelante, para cada caso y para cada catalizador. El valor de equilibrio es de 0.513.*

	Sin Regeneración	Regeneración completa	Regeneración con aire
5Ni4	0.467	0.507	0.373
5Ni2La1	0.421	0.511	0.337
5Ni2Ce4	0.444	0.510	0.383

Se observa que, con respecto al equilibrio, para las condiciones de sin regeneración y regeneración con aire, los valores a partir de lantano (5Ni2La1) son los más alejados. Los valores con los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4, relativamente son más parecidos entre sí, para los dos casos mencionados. Esto indica que el tipo de promotor afecta también a la regenerabilidad del catalizador.

Es importante presentar el comportamiento del CO<sub>2</sub> detectado durante las tres series de inyecciones. La Figura 42, Figura 43 y Figura 44 presentan los perfiles de CO<sub>2</sub> obtenidas con cada catalizador y durante el desarrollo de cada secuencia de inyecciones.

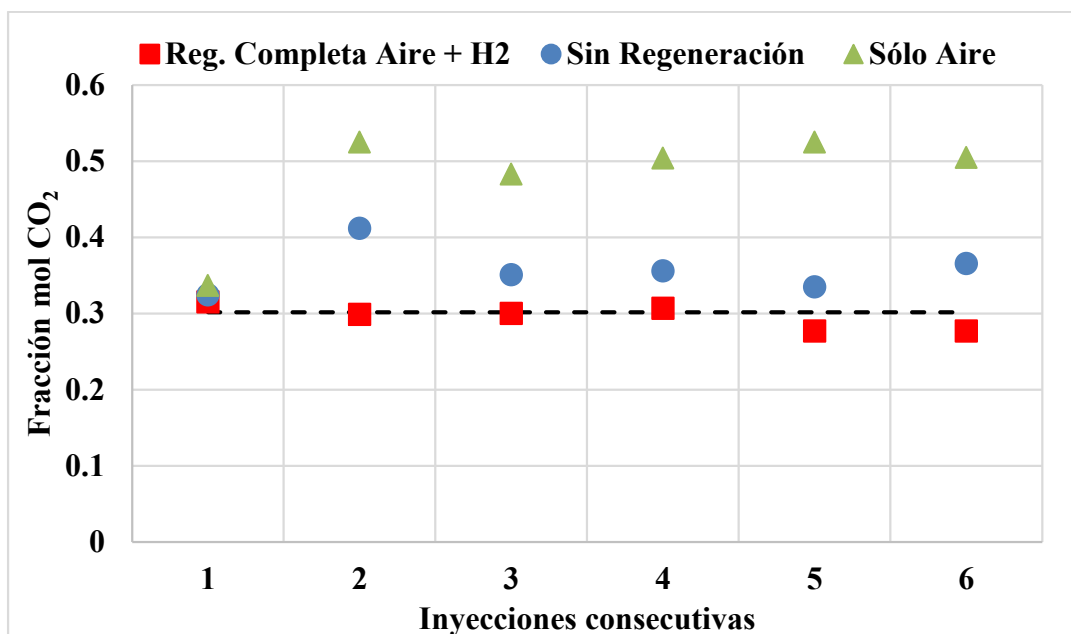


Figura 42. Fracciones molares de  $CO_2$  con los experimentos de estabilidad usando el catalizador 5Ni4, comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura  $600^\circ C$ , Tiempo de contacto 20 s,  $S/B = 1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

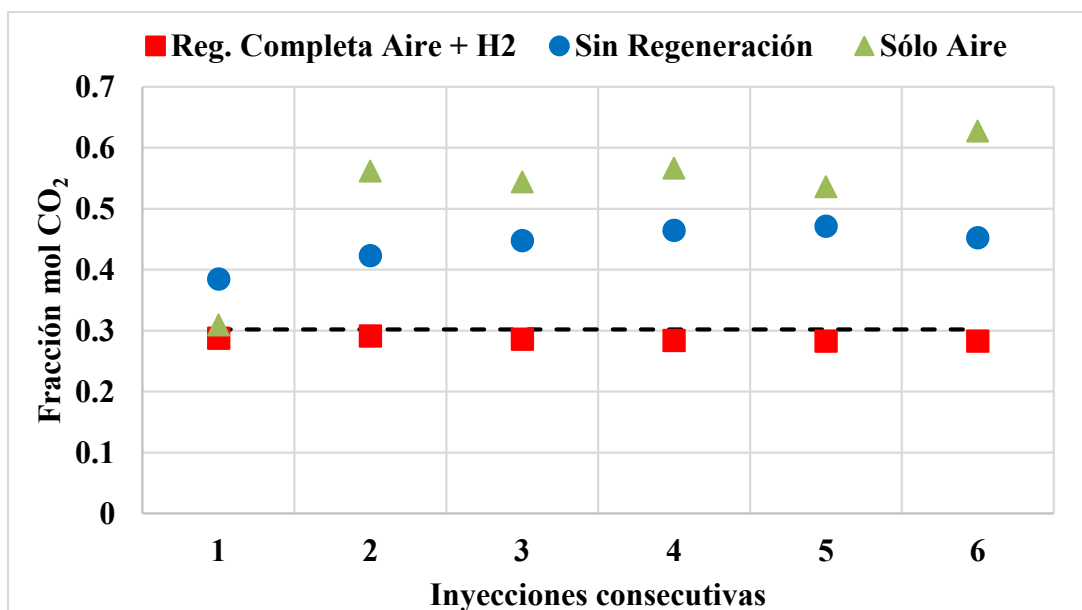


Figura 43. Fracciones molares de  $CO_2$  con los experimentos de estabilidad usando el catalizador 5Ni2La1, comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura  $600^\circ C$ , Tiempo de contacto 20 s,  $S/B = 1$ ,  $Cat/Bio = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

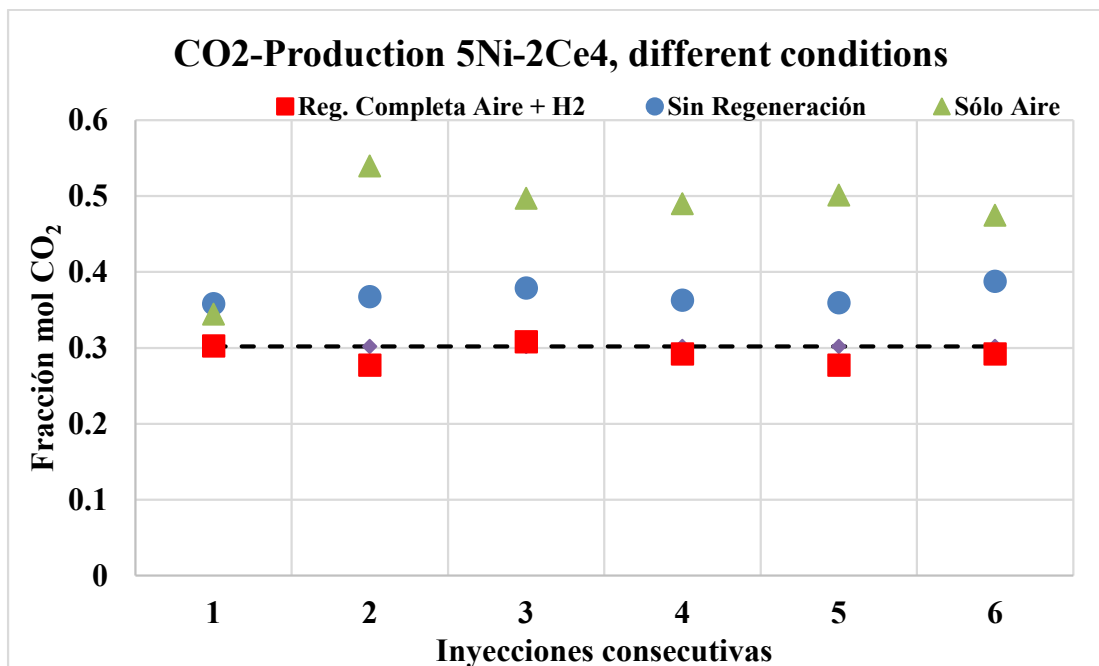


Figura 44. Fracciones molares de  $\text{CO}_2$  con los experimentos de estabilidad usando el catalizador  $5\text{Ni}2\text{Ce}4$ , comparando regeneración completa, regeneración con aire y sin regeneración. Temperatura  $600^\circ\text{C}$ , Tiempo de contacto 20 s,  $S/B = 1$ ,  $\text{Cat}/\text{Bio} = 3.1$ . Nota: las líneas punteadas representan el valor en el equilibrio termodinámico.

Se observa que, para los tres catalizadores, el perfil de  $\text{CO}_2$  resulto más alejado con respecto y con valores mayores al equilibrio (0.308), cuando se hicieron experimentos con regeneración con aire únicamente. El catalizador con lantano ( $5\text{Ni}2\text{La}1$ ) reporto la fracción mol de  $\text{CO}_2$ .

Con respecto a los experimentos sin regeneración, para los tres catalizadores, hubo menores desviaciones y siempre se obtuvieron valores superiores a los reportados por el equilibrio. De nuevo el lantano reporto el valor con mayor desviación.

Con respecto a los experimentos con regeneración completa, para los tres catalizadores, las fracciones mol estuvieron muy cercanas a los valores de equilibrio. De nuevo se observa que el tipo de catalizador y las condiciones de regeneración afectan la fracción molar de  $\text{CO}_2$  y por todo lo anterior, a la estabilidad del catalizador.



## 5 Conclusiones

1. Los catalizadores de níquel en  $\gamma$ -alúmina y los catalizadores de Ni-La y Ni-Ce en  $\gamma$ -alúmina se prepararon con éxito mediante la impregnación conjunta (co – impregnación) usando un método de reducción de precursores directos sin calcinación. La carga nominal de níquel se mantuvo en un nivel de 5% en peso con los promotores Ce y La en un 2% en peso.
2. Se sintetizaron catalizadores por medio de impregnación y co – impregnación incipiente que conservaron la forma esférica del catalizador y la fase gamma, con una moda de la distribución de tamaños de partícula de 73  $\mu\text{m}$ , que pertenecen a los grupos A y B del diagrama de Geldart, y por lo mismo, tienen la propiedad de ser fluidizables (según los resultados de rayos X, SEM y PSD).
3. El tipo de promotor afecta la cristalización del níquel y por ende las propiedades estructurales del catalizador ya que se comprobó usando TPR y quimisorción de hidrógeno, que los cristales de níquel se encontraban en el rango de 20 nm para catalizadores de níquel no promovido 5Ni4 y de níquel promovido con cerio 5Ni2Ce4, mientras que los cristales de níquel de los catalizadores promovidos con lantano 5Ni2La1 estaban en el rango de 40 nm. Por otro lado, los cristales de níquel se dispersan con un rango de 5 – 5.5 % para los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4, mientras que para el catalizador de 5Ni2La1, la dispersión promedio es de 2.48%,
4. Se muestra que la adición de níquel al 5% en peso, redujo significativamente (cerca del 41%) el área de superficie específica para catalizadores preparados con soluciones precursoras de pH = 1 y pH = 4 (5Ni1, 5Ni4), con respecto al área del soporte gamma alúmina. Además, se reporta que la adición de lantano al catalizador de níquel (5Ni2La1 y 5Ni2La4) reduce el área superficial del soporte en mayor porcentaje que la adición de cerio (5Ni2Ce1 y 5Ni2Ce4) o el níquel sin promover (5Ni1 y 5Ni4), debido a la formación de cristales más grandes y un bloqueo más severo de los poros del soporte.

## Capítulo V. Conclusiones

5. Se demostró que al realizar experimentos con cada uno de los catalizadores de los seis sintetizados y con regeneración completa, las fracciones molares de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  estuvieron siempre muy cerca del equilibrio químico termodinámico, en experimentos a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , y con una relación de 3.1 Cat / Bio en un Reactor CREC Riser Simulator. Por lo que el promotor y el pH de la solución impregnadora tuvieron poca influencia en la fracción mol de hidrogeno. Con respecto a los experimentos térmicos, se observa que el efecto de los catalizadores fue incrementar la fracción molar del hidrogeno en rango 30 a 33%.
6. Los balances de carbono de cada experimento con todos los catalizadores, fueron calculados, cerrando en un rango aceptable de 85 – 99 % y adicionalmente, la formación de coque no fue significativa cuando se gasifica glucosa. Entonces ésta pequeña cantidad de coque no desactiva al catalizador y por lo mismo no afecta la producción de hidrogeno.
7. En resumen, la relación vapor / biomasa tiene algún efecto en la composición de los productos, ya que para los valores 0.5, 1 y 1.5, las fracciones molares de los compuestos en general no cambiaron con los diferentes tiempos. Pero se presume la relación S/B = 1 es la más adecuada, debido a que requiere menos energía y menos tiempo para alcanzar las condiciones óptimas.
8. Los catalizadores preparados impulsan las reacciones de desplazamiento de agua ( $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ ), de reformado de metano con vapor ( $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ ) y de reformado seco de metano ( $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ) las cuales conducen en conjunto a altas fracciones molares de hidrogeno con bajas fracciones molares de metano y monóxido de carbono.
9. Para los experimentos sin regeneración, se puede concluir que los dos catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4 muestran fracciones molares similares de todos los compuestos a partir de la segunda inyección. Sin embargo, el 5Ni2La1 reporta valores un poco menores para el hidrogeno y mayores para el  $CO_2$  con respecto al equilibrio. Esto indica que el catalizador promovido con lantano reporta menor estabilidad comparado con los otros.

## Capítulo V. Conclusiones

10. En los tres casos con regeneración completa, se observa que los 3 catalizadores muestran un comportamiento similar, con fracciones molares de todos los compuestos cercanas al equilibrio termodinámico después de cada una de las inyecciones de biomasa. El aire usado oxidó al coque y el hidrogeno redujo al oxido de níquel y por lo tanto una reactivación completa del catalizador de níquel con o sin los promotores lantano y cerio puede ser conseguida de manera efectiva.
11. Cuando se hizo regeneración con únicamente aire, para los tres catalizadores se reportó una disminución de las fracciones molares de hidrogeno, CO y metano y a partir de ahí, para las siguientes inyecciones estos valores se mantuvieron constantes. Por otra parte, las fracciones molares de CO<sub>2</sub> fueron superiores a las del equilibrio y en el caso del 5Ni2La1, superaron a las del hidrogeno. Por lo tanto, aunque el primer paso de la regeneración del aire es valioso para eliminar el coque, es probable que deje un catalizador con una fracción significativa de óxido de níquel en la superficie, lo cual reduce ligeramente la actividad.
12. Para los tres catalizadores, en la simulación de la regeneración en el aparato de TPR se reporta que hubo una modesta reducción en la dispersión de cristales y un aumento de tamaño de cristales de níquel, del primero al segundo y tercer ciclo. Sin embargo, esto no afectó a la fracción mol del hidrogeno principalmente y por lo tanto a la estabilidad del catalizador. Esto reafirma que la regeneración completa, comparada con la no regeneración y regeneración con únicamente con aire, mantiene a los catalizadores con mejor funcionamiento por más tiempo.
13. Los catalizadores 5Ni4 y 5Ni2Ce4 presentan menor tamaño de cristal de níquel y mayor dispersión del mismo, con respecto al 5Ni2La1, y por lo mismo estos materiales, a pesar de que no reportan mayor producción de hidrogeno, si presentan mayor estabilidad.

## 6 Bibliografía

- [1] L. Singh and Z. A. Wahid, “Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: a review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 70–80, 2015.
- [2] R. Sasikala, V. Sudarsan, C. Sudakar, R. Naik, L. Panicker, and S. R. Bharadwaj, “Modification of the photocatalytic properties of self doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for hydrogen generation using sunlight type radiation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6105–6113, 2009.
- [3] K. Maniatis, G. Guiu, and J. Riesgo, “The European commission perspective in biomass and waste thermochemical conversion,” *ChemInform*, vol. 35, no. 20, p. no-no, 2004.
- [4] F. Rahman, S. Rehman, and M. A. Abdul-Majeed, “Overview of energy storage systems for storing electricity from renewable energy sources in Saudi Arabia,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 274–283, 2012.
- [5] B. V Babu, “Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining Innov. a Sustain. Econ.*, vol. 2, no. 5, pp. 393–414, 2008.
- [6] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross, “Review of literature on catalysts for biomass gasification,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, no. 3, pp. 155–173, 2001.
- [7] W. Liu *et al.*, “Profile of developments in biomass-based bioenergy research: A 20-year perspective,” *Scientometrics*, vol. 99, no. 2, pp. 507–521, 2014.
- [8] A. Demirbas, “Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 8, pp. 2106–2116, 2008.
- [9] L. Devi, K. J. Ptasinski, and F. J. J. G. Janssen, “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, pp. 125–140, 2003.

## Bibliografia

- [10] D. Vandamme, I. Foubert, and M. Koenraad, "Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production," *Trends Biotechnol.*, vol. 31, no. 4, pp. 233–239, 2013.
- [11] M. F. Demirbas, "Nitrogenous chemicals from carbon based materials," *Energy Explor. Exploit.*, vol. 23, no. 3, pp. 215–224, 2005.
- [12] Y. Lin and S. Tanaka, "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 69, no. 6, pp. 627–642, 2006.
- [13] E. Salaices, B. Serrano, and H. de Lasa, "Biomass catalytic steam gasification thermodynamics analysis and reaction experiments in a CREC riser simulator," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 15, pp. 6834–6844, 2010.
- [14] E. Salaices, H. de Lasa, and B. Serrano, "Steam gasification of a cellulose surrogate over a fluidizable Ni/ $\alpha$ -alumina catalyst: A kinetic model," *AIChE J.*, vol. 58, no. 5, pp. 1588–1599, 2012.
- [15] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, and R. Lucky, "Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5404–5433, Sep. 2011.
- [16] A. Moilanen, M. Nasrullah, and E. Kurkela, "The effect of biomass feedstock type and process parameters on achieving the total carbon conversion in the large scale fluidized bed gasification of biomass," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 355–359, Oct. 2009.
- [17] D. A. Nemtsov and A. Zabaniotou, "Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 143, no. 1, pp. 10–31, 2008.
- [18] T. Furusawa and A. Tsutsumi, "Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 278, no. 2, pp. 207–212, 2005.

## Bibliografía

- [19] L. Yassin, P. Lettieri, S. J. R. Simons, and A. Germanà, “Techno-economic performance of energy-from-waste fluidized bed combustion and gasification processes in the UK context,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, pp. 315–327, 2009.
- [20] A. M. Steele, S. Poulston, K. Magrini-Bair, and W. Jablonski, “Catalytic syngas purification from model biomass gasification streams,” *Catal. today*, vol. 214, pp. 74–81, 2013.
- [21] P. Pérez, P. M. Aznar, M. A. Caballero, J. Gil, J. A. Martín, and J. Corella, “Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam– oxygen mixtures,” *Energy & fuels*, vol. 11, no. 6, pp. 1194–1203, 1997.
- [22] S. Zhang, M. Asadullah, L. Dong, H.-L. Tay, and C.-Z. Li, “An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support,” *Fuel*, vol. 112, pp. 646–653, 2013.
- [23] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, and A. Abudula, “Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 450–461, 2016.
- [24] R. Radmanesh, J. Chaouki, and C. Guy, “Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: experiments and modeling,” *AIChE J.*, vol. 52, no. 12, pp. 4258–4272, 2006.
- [25] J. Corella and A. Sanz, “Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 9, pp. 1021–1053, 2005.
- [26] J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, and K. Fujimoto, “A highly efficient catalyst for tar gasification with steam,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 437–440, 2005.
- [27] P. Chaiprasert and T. Vitidsant, “Effects of promoters on biomass gasification using

## Bibliografia

- nickel/dolomite catalyst,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 1545–1549, 2009.
- [28] J. Nishikawa, K. Nakamura, M. Asadullah, T. Miyazawa, K. Kunimori, and K. Tomishige, “Catalytic performance of Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with noble metals in steam gasification of biomass,” *Catal. today*, vol. 131, no. 1–4, pp. 146–155, 2008.
- [29] M. A. Nahil, X. Wang, C. Wu, H. Yang, H. Chen, and P. T. Williams, “Novel bi-functional Ni–Mg–Al–CaO catalyst for catalytic gasification of biomass for hydrogen production with in situ CO<sub>2</sub> adsorption,” *Rsc Adv.*, vol. 3, no. 16, pp. 5583–5590, 2013.
- [30] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002.
- [31] P. C. Roy, A. Datta, and N. Chakraborty, “Assessment of cow dung as a supplementary fuel in a downdraft biomass gasifier,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 379–386, 2010.
- [32] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, “An overview of hydrogen production from biomass,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, 2006.
- [33] S. Munir, S. S. Daood, W. Nimmo, A. M. Cunliffe, and B. M. Gibbs, “Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1413–1418, 2009.
- [34] Y. Chen, Y. Luo, W.-G. Wu, and Y. Su, “Experimental investigation on tar formation and destruction in a lab-scale two-stage reactor,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4659–4667, 2009.
- [35] S. V Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass,” *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, 2012.

## Bibliografia

- [36] J. Hrdlicka, C. Feik, D. Carpenter, and M. Pomeroy, "Parametric gasification of oak and pine feedstocks using the TCPDU and slipstream water-gas shift catalysis," National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2008.
- [37] J. Mazumder, "Steam Gasification of Biomass Surrogates: Catalyst Development and Kinetic Modelling," no. May, pp. 1–160, 2014.
- [38] J. Mazumder and H. I. de Lasa, "Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, no. C, pp. 250–265, 2015.
- [39] R. A. Moghadam, Ss. Yusup, Y. Uemura, B. L. F. Chin, H. L. Lam, and A. Al Shoaibi, "Syngas production from palm kernel shell and polyethylene waste blend in fluidized bed catalytic steam co-gasification process," *Energy*, vol. 75, pp. 40–44, 2014.
- [40] C. Torres, L. Urvina, and H. I. de Lasa, "A chemical equilibrium model for biomass gasification. Application to Costa Rican coffee pulp transformation unit," *Biomass and Bioenergy*, vol. 123, pp. 89–103, 2019.
- [41] V. R. Rustamov, K. M. Abdullayev, F. G. Aliyev, and V. K. Kerimov, "Hydrogen formation from biomass using solar energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 8, pp. 649–652, 1998.
- [42] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, "Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 6912–6926, 2014.
- [43] A. K. Dalai, E. Sasaoka, H. Hikita, and D. Ferdous, "Catalytic gasification of sawdust derived from various biomass," *Energy & fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1456–1463, 2003.
- [44] 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.



## Bibliografia

- [45] 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.
- [46] G. Xu, T. Murakami, T. Suda, S. Kusama, and T. Fujimori, "Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 15, pp. 5864–5868, 2005.
- [47] L. E. Taba, M. F. Irfan, W. A. M. W. Daud, and M. H. Chakrabarti, "The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: a review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5584–5596, 2012.
- [48] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, "The study of reactions influencing the biomass steam gasification process☆," *Fuel*, vol. 82, no. 7, pp. 835–842, 2003.
- [49] C. Hanping, L. Bin, Y. Haiping, Y. Guolai, and Z. Shihong, "Experimental investigation of biomass gasification in a fluidized bed reactor," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 3493–3498, 2008.
- [50] Y. Feng, B. Xiao, K. Goerner, G. Cheng, and J. Wang, "Influence of particle size and temperature on gasification performance in externally heated gasifier," *Smart Grid Renew. Energy*, vol. 2, no. 02, p. 158, 2011.
- [51] A. A. Ahmad, N. A. Zawawi, F. H. Kasim, A. Inayat, and A. Khasri, "Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1333–1347, 2016.
- [52] S. Xiong, M. Ohman, Y. Zhang, and T. Lestander, "Corn stalk ash composition and its melting (slagging) behavior during combustion," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 4866–4871, 2010.
- [53] L. Wang, J. E. Hustad, Ø. Skreiberg, G. Skjevrak, and M. Grønli, "A critical review

## Bibliografía

- on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications,” *Energy Procedia*, vol. 20, pp. 20–29, 2012.
- [54] I. Narvaez, A. Orio, M. P. Aznar, and J. Corella, “Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 2110–2120, 1996.
- [55] J. Herguido, J. Corella, and J. Gonzalez-Saiz, “Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 1274–1282, 1992.
- [56] J. Mazumder and H. I. de Lasa, “Fluidizable Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, pp. 67–79, 2014.
- [57] C. M. Kinoshita, Y. Wang, and J. Zhou, “Tar formation under different biomass gasification conditions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 29, no. 2, pp. 169–181, 1994.
- [58] J. Corella, M.-P. Aznar, J. Gil, and M. A. Caballero, “Biomass gasification in fluidized bed: where to locate the dolomite to improve gasification?,” *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 6, pp. 1122–1127, 1999.
- [59] J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar, and M. A. Caballero, “Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution,” *Biomass and bioenergy*, vol. 17, no. 5, pp. 389–403, 1999.
- [60] E. Salaiques, “Catalytic steam gasification of biomass surrogates: a thermodynamic and kinetic approach,” 2010.
- [61] S. Heidenreich and P. U. Foscolo, “New concepts in biomass gasification,” *Prog. energy Combust. Sci.*, vol. 46, pp. 72–95, 2015.
- [62] X. T. Li, J. R. Grace, C. J. Lim, A. P. Watkinson, H. P. Chen, and J. R. Kim, “Biomass gasification in a circulating fluidized bed,” *Biomass and bioenergy*, vol. 26, no. 2, pp.

## Bibliografia

- 171–193, 2004.
- [63] J. Ginsburg and H. I. de Lasa, “Catalytic gasification of biomass in a CREC fluidized riser simulator,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 3, no. 1, 2005.
- [64] R. Zhang, R. C. Brown, A. Suby, and K. Cummer, “Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 7–8, pp. 995–1014, 2004.
- [65] A. S. M. Mazumder, “Steam Gasification of Biomass Surrogates: Catalyst Development and Kinetic Modelling,” 2014.
- [66] T. A. Milne, R. J. Evans, and N. Abatzoglou, “Biomass gasifier”Tars”: their nature, formation, and conversion,” National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US), 1998.
- [67] E. G. Baker, L. K. Mudge, and M. D. Brown, “Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 7, pp. 1335–1339, 1987.
- [68] M. P. Aznar, M. A. Caballero, J. Gil, J. A. Martin, and J. Corella, “Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam– oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 7, pp. 2668–2680, 1998.
- [69] C. T. Campbell and K. A. Daube, “A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu (111),” *J. Catal.*, vol. 104, no. 1, pp. 109–119, 1987.
- [70] A. Olivares, M. P. Aznar, M. A. Caballero, J. Gil, E. Francés, and J. Corella, “Biomass gasification: produced gas upgrading by in-bed use of dolomite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 12, pp. 5220–5226, 1997.
- [71] A. Pekediz, D. W. Kraemer, J. Chabot, and H. I. De Lasa, “Mixing patterns in a novel riser simulator,” in *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products*, Springer, 1992, pp. 133–146.

## Bibliografia

- [72] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 142, no. 1, pp. 73–96, 1996.
- [73] T. Viinikainen, I. Kauppi, S. Korhonen, L. Lefferts, J. Kanervo, and J. Lehtonen, "Molecular level insights to the interaction of toluene with ZrO<sub>2</sub>-based biomass gasification gas clean-up catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142, pp. 769–779, 2013.
- [74] S. W. Lee, S. S. Nam, S. B. Kim, K. W. Lee, and C. S. Choi, "The effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the catalytic gasification of rice straw over nickel catalysts supported on kieselguhr," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 2, pp. 174–178, 2000.
- [75] P. A. Simell, J. K. Leppälähti, and J. Bredenberg, "Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials," *Fuel*, vol. 71, no. 2, pp. 211–218, 1992.
- [76] D. H. Kim, S. I. Woo, J. M. Lee, and O. Yang, "The role of lanthanum oxide on Pd-only three-way catalysts prepared by co-impregnation and sequential impregnation methods," *Catal. Letters*, vol. 70, no. 1–2, pp. 35–41, 2000.
- [77] W. Zhen, B. Li, G. Lu, and J. Maa, "Enhancing catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation on Ni–Ru/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via modulating impregnation sequence and controlling surface active species."
- [78] K. Tomishige, T. Kimura, J. Nishikawa, T. Miyazawa, and K. Kunimori, "Promoting effect of the interaction between Ni and CeO<sub>2</sub> on steam gasification of biomass," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 7, pp. 1074–1079, 2007.
- [79] R. Martinez, E. Romero, L. Garcia, and R. Bilbao, "The effect of lanthanum on Ni–Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 201–214, 2004.
- [80] F. L. Chan and A. Tanksale, "Review of recent developments in Ni-based catalysts for

## Bibliografía

- biomass gasification,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 428–438, 2014.
- [81] A. Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, and A. Castro-Luna, “DESARROLLO DE UN CATALIZADOR ESTABLE DE NIQUEL SOBRE ALUMINA PARA EL REFORMADO DE METANO CON DIOXIDO DE CARBONO,” *Boletín la Soc. Chil. Química*, vol. 45, no. 1, pp. 147–154, 2000.
- [82] B. S. Liu and C. T. Au, “Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 244, no. 1, pp. 181–195, 2003.
- [83] S. M. Hashemnejad and M. Parvari, “Deactivation and regeneration of nickel-based catalysts for steam-methane reforming,” *Chinese J. Catal.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 273–279, 2011.
- [84] P. Osorio-Vargas, C. H. Campos, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, and P. Reyes, “Improved ethanol steam reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts doped with CeO<sub>2</sub> or/and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence in reaction pathways including coke formation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 159–172, 2015.
- [85] R. A. Madeley and S. E. Wanke, “Variation of the dispersion of active phases in commercial nickel—molybdenum/γ-alumina hydrotreating catalysts during oxidative regeneration,” *Appl. Catal.*, vol. 39, pp. 295–314, 1988.
- [86] A. Gagliano, F. Nocera, M. Bruno, and G. Cardillo, “Development of an equilibrium-based model of gasification of biomass by Aspen Plus,” *Energy Procedia*, vol. 111, pp. 1010–1019, 2017.
- [87] A. Ravikiran, T. Renganathan, S. Pushpavanam, R. K. Voolapalli, and Y. S. Cho, “Generalized analysis of gasifier performance using equilibrium modeling,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 4, pp. 1601–1611, 2011.
- [88] W. Doherty, A. Reynolds, and D. Kennedy, “Aspen plus simulation of biomass gasification in a steam blown dual fluidised bed,” 2013.

## Bibliografia

- [89] J. François *et al.*, “Detailed process modeling of a wood gasification combined heat and power plant,” *Biomass and bioenergy*, vol. 51, pp. 68–82, 2013.
- [90] 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.
- [91] A. K. Bastos, C. Torres, A. Mazumder, and H. de Lasa, “CO<sub>2</sub> biomass fluidized gasification: Thermodynamics and reactivity studies,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 10, pp. 2176–2184, 2018.
- [92] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, “Chemistry of nickel-alumina catalysts,” *J. Catal.*, vol. 45, no. 1, pp. 41–53, 1976.
- [93] P. A. Webb, “Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis,” 2003.
- [94] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, and R. Rizzi, “QUALX2. 0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, no. 2, pp. 598–603, 2015.
- [95] H. I. de Lasa, “United States Patent (19) (30) Foreign Application Priority Data,” 5,102,628, 1992.
- [96] M. R. Quddus, “A Novel Mixed Metallic Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion: Preparation, Characterization and Kinetic Modeling,” 2013.
- [97] W.-C. Yang, “Modification and re-interpretation of Geldart’s classification of powders,” *Powder Technol.*, vol. 171, no. 2, pp. 69–74, 2007.
- [98] P. Berteau and B. Delmon, “Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH<sub>3</sub> TPD,” *Catal. Today*, vol. 5, no. 2, pp. 121–137, 1989.

## Bibliografia

- [99] E. Y. Konyshva, "Reduction of CeO<sub>2</sub> in composites with transition metal complex oxides under hydrogen containing atmosphere and its correlation with catalytic activity," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 249–261, 2013.
- [100] S. Middleman, "An introduction to mass and heat transfer: principles of analysis and design," *Eur. J. Eng. Educ.*, vol. 23, no. 3, p. 397, 1998.
- [101] A. Kuhn Bastos, "CO<sub>2</sub> Biomass Fluidized Gasification. Thermodynamic and Reactivity Studies.," 2018.

## 7 Anexos

### 7.1. Contribuciones de Este Trabajo

#### 7.1.1. Artículos publicados

Título: Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on  $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst.

Castañeda, D. G. G., Enríquez, A. S., Reyes, I. C., Hernández, A. R. C., & Rosales, B. S. Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a  $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst. International Journal of Chemical Reactor Engineering.

#### 7.1.2. Contribuciones en Congresos

- **Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) 2017.**  
Título: Gasificación Térmica de Tres Biomosas.
- **Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) 2018.**  
Título: Producción de Hidrógeno Mediante Gasificación de Glucosa, Usando Catalizadores de 5% Ni y Varias Cargas de La y Ce Soportados en  $\gamma$ -Alúmina.
- **International Mexican Congress of Chemical Reactor Engineering (IMCCRE) 2018.**  
Título: Steam Glucose Gasification in the Fluidized Reactor CREC Riser Simulator with Stable Ni-(La or Ce)/ $\gamma$ -Alumina Catalyst.
- **American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2018.**  
Título: Gasification of Glucose in the Reactor CREC-Riser Simulator: Stable Ni-(La or Ce)/ $\gamma$ -Alumina Catalysts and Effect of Reaction Time and Steam/Glucose.
- **International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF) 2019.**



## Anexos

Título: Hydrogen Production Through Glucose Steam Gasification: Novel Preparation  $\gamma$ -Alumina, Low Load of Nickel and Catalyst Stability.

- **The 3<sup>rd</sup> International Energy Conference, The Mexican Academy of Energy, 2019.**

Título: Nueva Síntesis en la Preparación de catalizadores Estables en la Producción de Hidrogeno por Gasificación de Glucosa.

## 7.2. Curriculum

**Daniel Gibran González Castañeda**

**Teléfono Móvil:** 492-102-77-77

**Correo Electrónico:** [dgibrangocas@hotmail.com](mailto:dgibrangocas@hotmail.com)

### Formación Académica

- **Doctorado en Ciencias de la Ingeniería**  
Orientación en Catálisis y Energías Renovables.  
Universidad Autónoma de Zacatecas (2015-2018)
- **Maestría en Ingeniería Aplicada**  
Orientación en Procesos y Manufactura.  
Universidad Autónoma de Zacatecas (2013-2015).  
Tesis: Caracterización de una aleación ferromagnética con memoria de forma Ni<sub>2</sub>FeSb, fabricada por aleado mecánico.
- **Licenciatura en Ingeniería Mecánica**  
Universidad Autónoma de Zacatecas (2007-2012).  
Tesis: Análisis micro-estructural de la zona afectada térmicamente en los aceros DP440 y DP980 mediante GMAW.

### Publicaciones

- (2016) Sintering Kinetics of Ni<sub>2</sub>FeSb Powder Alloys Produced by Mechanical Milling.

## Anexos

- (2019) Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a  $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst.

## Experiencia Docente

- Universidad Tecnológica del Estado de Zacatecas (2018-2019).
- Universidad Autónoma de Zacatecas (Actual).

## Congresos

- **Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) 2017.**  
Título: Gasificación Térmica de Tres Biomásas.
- **Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ) 2018.**  
Título: Producción de Hidrógeno Mediante Gasificación de Glucosa, Usando Catalizadores de 5% Ni y Varias Cargas de La y Ce Soportados en  $\gamma$ -Alúmina.
- **International Mexican Congress of Chemical Reactor Engineering (IMCCRE) 2018.**  
Título: Steam Glucose Gasification in the Fluidized Reactor CREC Riser Simulator with Stable Ni-(La or Ce)/ $\gamma$ -Alumina Catalyst.
- **American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2018.**  
Título: Gasification of Glucose in the Reactor CREC-Riser Simulator: Stable Ni-(La or Ce)/ $\gamma$ -Alumina Catalysts and Effect of Reaction Time and Steam/Glucose.
- **International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF) 2019.**  
Título: Hydrogen Production Through Glucose Steam Gasification: Novel Preparation  $\gamma$ -Alumina, Low Load of Nickel and Catalyst Stability.

Daniel Gibran González Castañeda<sup>1</sup> / Adriana Sanchez Enríquez<sup>1</sup> / Ivan Cruz Reyes<sup>1</sup> /  
Alan Ruben Calzada Hernández<sup>1</sup> / Benito Serrano Rosales<sup>2</sup>

## Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a $\gamma$ -Alumina Fluidizable Catalyst

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unit of Electrical Engineering, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara Km 6, Ejido La Escondida, 98160 Zacatecas, Mexico, E-mail: dgibrangocas@hotmail.com, adsaenr@yahoo.com, havetho2@hotmail.com, alanosch@gmail.com

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unit of Chemical Engineering, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara Km 6, Ejido La Escondida, 98160 Zacatecas, Mexico, E-mail: beniser@prodigy.net.mx

### Abstract:

Six different Ni-based fluidizable catalysts were synthesized using both incipient impregnation and co-impregnation. Ni-based catalysts were also promoted with 2.0wt% La or alternatively with 2 wt% Ce. The preparation procedure included catalysts treated at high temperatures and under free of oxygen conditions. Catalysts were characterized using BET, XRD, AA, PSD, TPR, TPD, H<sub>2</sub>-chemisorption. TPR and H<sub>2</sub> chemisorption showed good metal dispersion with 10 nm- 40 nm metal crystallites.

Glucose catalytic gasification runs were performed in a CREC Riser Simulator to evaluate the following catalysts: (a) 5 %Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 5 %Ni-2 %La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) 5 %Ni-2 %Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In all cases, the preparation steps involved acid solutions with pHs of 1 and 4. In between consecutive runs, different approaches were considered: (a) A catalyst was regenerated by air, (b) A catalyst was regenerated by air followed by hydrogen pretreatment, (c) A catalyst was reused directly without any regeneration or hydrogen pretreatment. It was observed that Ni-based catalysts, which were subjected after every run, to both, air regeneration and hydrogen pretreatment, displayed the best yields in close agreement with thermodynamic equilibrium. On the other hand, Ni-based catalysts regenerated with air only, showed the worst hydrogen yields. In between these two-hydrogen yield limits, where catalysts not contacted with air nor hydrogen, with these yields being moderately below chemical equilibrium.

This shows that Ni-based fluidizable catalysts can perform on stream for extended periods, requiring limited reactivation with air and H<sub>2</sub>. This makes of gasification using the catalysts of the present study, a viable process alternative that could be implemented at industrial scale.

**Keywords:** hydrogen, glucose, nickel, cerium, lanthanum, gasification

**DOI:** 10.1515/ijcre-2019-0104

**Received:** May 21, 2019; **Revised:** July 4, 2019; **Accepted:** July 24, 2019

### 1 Introduction

Guanajuato, Guanajuato, 16 de febrero de 2018

Estimado(a) **Benito Serrano**

Agradecemos sinceramente el interés por participar en el XXXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (AMIDIQ) y por este conducto nos complace informarle que su trabajo:

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN DE GLUCOSA, USANDO CATALIZADORES DE 5% Ni Y VARIAS CARGAS DE La Y Ce SOPORTADOS EN  $\gamma$ -ALÚMINA**

Cuyos autores son:

*Benito Serrano, Ivan Cruz, Adriana Sánchez Enríquez, Daniel Gibrán González Castañeda, Sergio Duron, Alan Calzada*

Ha sido aceptado para su presentación en la sesión de CATÁLISIS en la modalidad **CARTEL**. Para ser acreedor de la constancia de participación de requiere que al menos uno de los **autores esté inscrito**, y que el **trabajo haya sido efectivamente presentado**. Para que el trabajo sea publicado en las memorias del congreso, es necesario cumplir con los criterios anteriores y haber enviado su trabajo en extenso.

A partir del 16 de marzo de 2018 consulte el programa completo en nuestra página web [www.amidiq.com](http://www.amidiq.com) para conocer el día y hora precisa de su presentación. Recuerde que tiene hasta el viernes 23 de marzo de 2018 para sustituir el resumen de dos páginas por su trabajo en extenso en la plataforma OpenConf.

A nombre de la AMIDIQ le agradecemos su participación y esperamos tener la oportunidad de saludarlo personalmente en San José del Cabo, BCS.

**Atentamente**  
**COMITÉ TÉCNICO AMIDIQ 2018**

Mazatlán, México  
JUNE 10-13, 2018

# IMCCRE 2018

International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering

---

January 15, 2018

**Paper No:**

9-González-O

**Paper Title:**

Steam Glucose Gasification in the Fluidized Reactor CREC-Riser Simulator with Stable Ni-(La or Ce)/ $\gamma$ -Alumina Catalysts.

**Authors:**

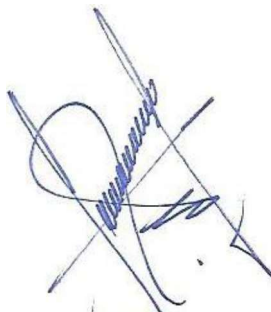
D.G. González Castañeda, A. Sánchez Enriquez, A.R. Calzada Hernandez, I. Cruz Reyes, S. M. Durón Torres, B. Serrano Rosales

Dear **Colleagues**,

We are very pleased to inform you that, based on your submitted 2-page abstract, the above-described paper **has been accepted** for **ORAL PRESENTATION** at the International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2018), to be held in the City of Mazatlán, Mexico on June 10-13, 2018.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to IMCCRE 2018 in Mazatlán this June 2018.

**Sincerely yours,**



**Jorge Ancheyta**  
Chairman of IMCCRE 2018

Anexos

MAIL.INFINITUMMAIL.COM - BENISER@PRODIGY.NET.MX <BENISER@PRODIGY.NET.MX>

CONGRATULATIONS YOUR ABSTRACT NUMBER (532392) GOT ACCEPTED TO PRESENT IN THE ANNUAL MEETING OF AIChE, 2018



**Haider Al-Rubaye**

beniser@prodigy.net.mx

11:44

De Haider Al-Rubaye

[haa9r6@mst.edu](mailto:haa9r6@mst.edu)

Para [beniser@prodigy.net.mx](mailto:beniser@prodigy.net.mx)

Dear Mr.. Benito Serrano Sr.

congrats,

your abstract "**Gasification of Glucose in the Reactor CREC-Riser Simulator: Stable Ni-(La or Ce)/g-Alumina Catalysts and Effect of Reaction Time and Steam/Glucose**" got accepted for the annual meeting of the American Institute of Chemical Engineering (AIChE),2018. make sure to send me the presentation in advance before the conference's date. please confirm your attendance to the conference so I arrange the session.

Regards

--

*Haider Al-Rubaye, Ph.D*

*Post-doctorate & Senior Researcher*

*Department of Chemical & Biological Engineering*

*Missouri University of Science and Technology (Missouri S&T)*

*Rolla, MO 65409-0140*

*Phone: (573) 202-0731*

*E-mail: [haa9r6@mst.edu](mailto:haa9r6@mst.edu)*



**"International Symposium  
on Advances in  
Hydroprocessing of Oil  
Fractions"  
ISAHOF 2019**

**February 18, 2019**

**Paper No:**

62-Sánchez-O

**Paper Title:**

Hydrogen Production Through Glucose Steam Gasification: Novel Preparation Method of Ni/□-Alumina, Low Load of Nickel and Catalyst Stability.

**Authors:**

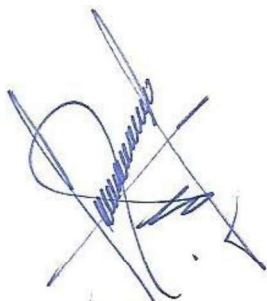
A. Sánchez Enríquez, D.G. González Castañeda, A. R. Calzada Hernández, M. A. Gómez Gallardo, A. Talavera López, S.M. Durón Torres, H. I. de Lasa, B. Serrano Rosales

Dear **Colleagues**,

We are very pleased to inform you that, based on your submitted 2-page abstract, the above-described paper **has been accepted** for **ORAL PRESENTATION** at the International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2019), to be held in Mazatlán, México on June 9-12, 2019.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to ISAHOF 2019 in Mazatlán City this June 2019.

**Sincerely yours,**



**Jorge Ancheyta**  
**Chairman of ISAHOF 2019**