



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
ZACATECAS
"FRANCISCO GARCÍA SALINAS"
UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS
QUÍMICAS



MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

TESIS QUE PRESENTA.

I.Q. Jesús Antonio Rosas Cancino.

Como un requisito para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA QUÍMICA

Síntesis, caracterización y prueba de catalizadores de 5%
Ni/ γ -Al₂O₃ promovidos con Ru y parejas de metales para
gasificar con vapor Glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol:
Propuesta de un modelo termodinámico.

Director: Dr. Benito Serrano Rosales.

Co-director: Dr. José Alfonso Pinedo Escobar.

Zacatecas, Zac.

06-Julio-2022

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca para realizar mis estudios de Maestría (con número de CVU 936952) en el periodo 2018-2020.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas, por permitirme ser un universitario bien formado e utilizar sus instalaciones.

Al programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química, por permitirme ser parte de este gran grupo de investigadores y formarme de una manera buena.

Agradezco infinitamente a mi asesor de tesis, el Dr. Benito Serrano Rosales, quien siempre me llevó por el camino correcto para la conclusión de este proyecto, con sus consejos y ayuda infinita se está concluyendo con este proceso.

A mis revisores de tesis y jurados de examen de grado: Dr. Benito Serrano Rosales, Dra. Ismailía Leilani Escalante García, Dr. José Alfonso Pinedo Escobar, Dr. Juan Manuel Gracia González y Dr. Lázaro Canizales Dávalos, los cuales con su ayuda y observaciones hicieron que fuese mejor esta tesis.

A mis compañeros Marcos Gerardo Navarro Salazar y Santiago Zuluaga Botero por la ayuda que me brindaron para resolver el modelo termodinámico.

A mis compañeros y amigos de laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas de la UAZ, Alan Calzada, Dennis Ramírez, Brandon Gracia, Alfonso Talavera, Marcos Nava, Daniel Palacios, quienes con su presencia y apoyo, hicieron que todo fuera más sencillo y fácil.

Agradecimiento a mi familia: A mi esposa Magaly Gómez y mi hija Ana Sofía Rosas que son mi motor de cada día, así como a mis padres Silvestre Rosas y Carmen Cancino, y hermanos Emmanuel Rosas y Marlen Rosas que con sus consejos me han dado gran motivación para seguir creciendo académicamente.

Posiblemente en estos momentos no entiendas mis palabras, pero para cuando seas capaz, quiero que te des cuenta de lo que significas para mí.

Eres la razón de que me levante cada día esforzarme por el presente y el mañana, eres mi principal motivación.

Como en todos mis logros, en este has estado presente

Muchas gracias, hija.

Índice

Índice	II
Lista de figuras	IV
Lista de tablas	VIII
Resumen	1
Abstract	2
1.- Introducción.	3
1.1.- Planteamiento del problema.	3
1.2.- Diversas tecnologías para producir energía.	3
1.3.- Fuentes de energía alterna.	4
1.3.1.-Solar térmica.....	4
1.3.2.-Biomasa	5
1.3.3.- Eólica.	6
1.3.4.- Hidráulica.....	7
1.3.5.- Solar fotovoltaica	7
1.3.6.- Marina	8
1.3.7.- Celdas de combustible	8
1.3.8.- Hidrógeno.	8
2.- Antecedentes:.....	15
2.1.- Diferentes tipos de biomasa.	15
2.2.- Gasificación de biomasa.	17
2.3.- Acidez y basicidad.	21
2.4.- Investigaciones en la gasificación de biomasa.	22
2.5.- Investigaciones realizadas en el CREC-UWO.	30
2.6.- Investigaciones realizadas en la UAZ.	32
3.- Hipótesis	35
4.-Objetivos	35
4.1.-Objetivo general:	35
4.2.- Objetivos específicos:	35
5.- Metodología Experimental.	37
5.1- Síntesis de catalizadores	37

5.1.1.- Catalizador de Ni/ γ -alúmina.....	39
5.2- Caracterización de los catalizadores.....	42
5.2.1.- Espectroscopia de absorción atómica (AA).....	42
5.2.1.1.- Curva de calibración para cuantificar el níquel por espectroscopia de absorción atómica.....	43
5.2.2.- Determinación de sitios ácidos y básicos: Técnica de descomposición de isopropanol.....	44
5.2.3.- Espectrofotometría de infrarrojo.....	46
5.3.- Operación del reactor CREC Riser Simulator.....	47
5.4.- Cromatografía de gases (GC).....	50
5.5.- Curvas de calibración para cuantificar hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano.....	51
6.- Resultados y discusión.....	56
6.1.- Catalizadores sintetizados.....	56
6.2.- Caracterización.....	57
6.2.1.- Absorción atómica.....	57
6.2.2.- Acidez y basicidad de los catalizadores a través de la reacción de descomposición de isopropanol.....	59
6.2.3.- Radiación infrarrojo (IR): Discusión e interpretación.....	67
6.3.-Modelo termodinámico.....	68
6.4.- Resultados de gasificación catalítica y térmica.....	78
6.4.1.-Experimentos térmicos.....	79
6.4.2.-Experimentos catalíticos.....	85
6.4.2.1.- Catalíticos con glucosa.....	85
6.4.2.2.- Catalíticos 2-metoxi-4-metilfenol.....	89
6.4.2.3.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru.....	92
6.4.2.3.2.- Experimentos catalíticos con 2-metoxi-4-metilfenol y 5%Ni-0.25%Ru.....	96
6.4.2.4.-Catalizadores con rutenio y manganeso.....	100
6.4.2.4.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru-Mn con diferentes porcentajes de Mn.....	100
6.4.2.4.2.- Comparación de resultados de experimentos térmicos y catalíticos, usando glucosa y el catalizador 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Mn.....	104
6.4.2.4.3.- Catalíticos 2-metoxi-4-metilfenol 5%Ni-0.25%Ru-Mn.....	108
6.4.2.4.4.- Comparación de resultados de experimentos térmicos y catalíticos, usando 2-metoxi-4-metilfenol y el catalizador 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Mn.....	111

6.4.2.5.- Experimentos con rutenio y magnesio.....	115
6.4.2.5.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru-Mg.....	115
6.4.2.5.2.- Experimentos catalíticos con 2-metoxi-4-metilfenol y 5%Ni-0.25%Ru-Mg.....	119
6.4.3.- Comparaciones generales de hidrógeno de todos los experimentos.	123
6.4.4.- Comparaciones entre resultados experimentales y teóricos.	126
6.5.- Resultados de gasificación sólida (sargazo).	128
7.- Conclusiones.....	130
8.- Referencias.	131
APENDICES.....	135

Lista de figuras.

Figura 1.- Representación de los puntos donde puede ser eficiente la energía eólica(Flor & Salazar, 2017).....	6
Figura 2.- Molécula de glucosa.	16
Figura 3.- Molécula 2-metoxi-4-metilfenol.	17
Figura 4.- Reacción de gas de amoníaco con cloruro de hidrógeno.	21
Figura 5.- Sistema de reacción para efectuar las reducciones de los catalizadores.	38
Figura 6.- Proceso de co-impregnación de los metales sobre la gama alúmina (γ -Al ₂ O ₃).	39
Figura 7.- Rampa de calentamiento utilizada para la reducción de los catalizadores.	42
Figura 8.- Curva de calibración para detectar níquel en el aparato de absorción atómica.	44
Figura 9.- Reactor de lecho fijo del equipo de descomposición de isopropanol.	44
Figura 10.- Reactor descomposición de isopropanol.	45
Figura 11.- Fotografía del equipo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer.	46
Figura 12.- Fotografías del reactor CREC Riser Simulator. a) Panel frontal mostrando los controladores. b) Casquetes que contienen al reactor y recipiente que encierra a los casquetes.	47
Figura 13.- El reactor y su patrón de flujo.	48
Figura 14.- Esquema general del reactor CREC Riser Simulator y sus equipos auxiliares: 1) Carcaza con el reactor y puertos de inyección, 2) Cámara de vacío, 3) válvula de 6 puertos, 4) venteo y vacío, 5) cromatógrafo de gases 6) tanques de gases (argón, hidrógeno).	49
Figura 15.- Curva de calibración del hidrógeno.....	53
Figura 16.- Curva de calibración del monóxido de carbono.	54
Figura 17.- Curva de calibración del Dióxido de carbono.	54
Figura 18.- Curva de calibración del metano.....	55
Figura 19.- Catalizador fresco de 5% Níquel promovido con 0.25%Ru-1%Mn.	56
Figura 20.- Catalizador reducido con hidrógeno de 5% Níquel promovido con 0.25%Ru-1%Mn.....	57
Figura 21.- Efecto del manganeso en la acidez de Brönsted de varios catalizadores, con 5%Ni-0.25Ru/ γ -Al ₂ O ₃	63
Figura 22.- Gráfica de ln (velocidad de reacción) contra 1/T para calcular la energía de activación aparente de la reacción de isopropanol con el catalizador de 0.75%Mn-5%-0.25%Ru/ γ -Al ₂ O ₃	66
Figura 23.- Espectros de IR para los diferentes catalizadores.	67

Figura 24.- Cromatograma típico de gases para el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ -alúmina a 550°C, S/B=1, Cat/B=0.1/0.25=0.4, tiempo de reacción=10s.	78
Figura 25.- Concentración de los compuestos obtenidos de experimentos con glucosa a diferentes tiempos de reacción y a 550°C.	80
La tabla 20 presenta los resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 600°C.	80
Figura 26.- Concentración de los compuestos obtenidos de experimentos térmicos con glucosa a diferentes tiempos de reacción y a 600°C.	81
Figura 27.- Comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos a 550°C y 600°C para glucosa. Rojo es 600°C y azul es a 550°C.	82
Figura 28.- Concentración de moles de los diferentes compuestos para los experimentos térmicos, con 2 metoxi-4-metilfenol variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, 550°C.	83
Figura 29.- Concentración de moles de los diferentes compuestos para los experimentos térmicos con 2 metoxi-4-metilfenol variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, 600°C.	83
Figura 30.-. Comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos para 2-metoxi-4-metilfenol. Rojo para 600°C y azul para 550°C.	84
Figura 31.- Concentración de los diferentes compuestos obtenidas en la gasificación de glucosa con el catalizador 5% Ni variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.	85
Figura 32.- Concentraciones de hidrógeno para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.	86
Figura 33.- Concentraciones de monóxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.	87
Figura 34.- Concentraciones de dióxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.	87
Figura 35.- Concentraciones de metano para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.	88
Figura 36.- Concentraciones de hidrógeno para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.	89
Figura 37.- Concentraciones de monóxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.	90
Figura 38.- Concentraciones de dióxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.	91
Figura 39.- Concentraciones de metano para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.	92
Figura 40.- Concentración de los diferentes compuestos a partir de glucosa, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 550°C.	93

Figura 41.-Concentración de los diferentes compuestos de glucosa, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C.....	94
Figura 42.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , a 550°C.	94
Figura 43.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , a 600°C.	95
Figura 44.- Concentración de los diferentes compuestos de 2-metoxi-4-metilfenol, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 550°C.....	96
Figura 45.- Concentración de los diferentes compuestos de 2-metoxi-4-metilfenol, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C.....	97
Figura 46.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , a 550°C, usando 2-metoxi-4-metilfenol.....	98
Figura 47.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al ₂ O ₃ , a 600°C, usando 2-metoxi-4-metilfenol.....	99
Figura 48.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno obtenidos de glucosa, a diferentes temperaturas, usando catalizadores con Ni-Ru-Mn.....	101
Figura 49.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas.	102
Figura 50.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas, y diferentes cargas de manganeso.....	103
Figura 51.- Comparación de las concentraciones de metano obtenido de glucosa, a diferentes temperaturas.	104
Figura 52.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de glucosa, a diferentes temperaturas, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.	105
Figura 53.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono a partir de glucosa, a diferentes temperaturas, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.....	106
Figura 54.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono (CO ₂) a partir de glucosa, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.....	106
Figura 55.- Comparación de las concentraciones de metano (CH ₄) a partir de glucosa, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.....	107
Figura 56.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas.	108
Figura 57.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas y cargas de manganeso.....	109
Figura 58.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de manganeso.....	110

Figura 59.- Comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de manganeso.	111
Figura 60.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.	112
Figura 61.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono (CO) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.	113
Figura 62.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono (CO ₂) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.	114
Figura 63.- Comparación de las concentraciones de metano (CH ₄) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.	115
Figura 64.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	116
Figura 65.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	117
Figura 66.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	118
Figura 67.- Comparación de las concentraciones de metano para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	119
Figura 68.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	120
Figura 69.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.	121
Figura 70.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de Mg.	122
Figura 71.- Comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de magnesio.	123
Figura 72.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de glucosa en experimentos realizados a 550 y 600°C, con 0.75, 1.00 y 1.25% de Mn ó Mg.	124
Figura 73.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de 2-metoxi-4-metilfenol en experimentos realizados a 550 y 600°C, con 0.75, 1.00 y 1.25% de Mn ó Mg.	125
Figura 74.- Fracciones mol teóricas y experimentales de los compuestos a 550 ° C durante la gasificación de glucosa.	127
Figura 75.- Fracciones mol teóricas y experimentales de los compuestos a 600° C durante la gasificación de glucosa.	127
Figura 76.- Concentraciones de H ₂ , CO ₂ , CO y CH ₄ a partir de sargazo a 550, 600 y 650°C.	129
Figura 77.-Representa el cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820 ^a	140

Lista de tablas.

Tabla 1.- Comparación de las distintas energías renovables que existen en el mundo.	10
Tabla 2.- Reporta los tipos de reacciones primarias y secundarias que se verifican durante el proceso de gasificación con vapor de agua (Flor & Salazar, 2017).	19
Tabla 3.-Distintos porcentajes de los metales de los catalizador que se sintetizaron y sus nomenclaturas.	38
Tabla 4.- Datos de la curva de calibración para absorción atómica.	43
Tabla 5.- Número de moles para construir las curvas de calibración.	52
Tabla 6.- Promedio de área en unidades arbitrarias para cada volumen de muestra.	52
Tabla 7.- Información de volúmenes, número de moles y áreas de los picos de hidrógeno.	52
Tabla 8.- Tabla de resultados de la caracterización de absorción atómica.	58
Tabla 9.- Áreas de los picos reportadas por el cromatógrafo de líquidos durante la descomposición de isopropanol a 250°C.	60
Tabla 10.- En esta tabla se reporta los porcentajes de conversión de cada compuesto obtenido a partir de la descomposición de isopropanol a los diferentes tiempos.	61
Tabla 11.- Valores de la acidez y basicidad de los catalizadores calculados a partir de los rendimientos de los diferentes compuestos.	62
Tabla 12.- Valores de velocidad de reacción.	65
Tabla 13.- Energías de activación a partir de la reacción de descomposición de isopropanol.	66
La tabla 14 reporta los coeficientes estequiometricos de las tres reacciones independientes y se calculan los coeficientes globales de cada reacción de acuerdo a la ecuación.	72
Tabla 14.- Tres reacciones independientes finales que se apoyan en el apéndice B.	72
Tabla 15.- Valores de épsilon para la temperatura de 550°C.	76
Tabla 16.- Valores de fracción mol sin agua.	76
Tabla 17.- Valores de épsilon para la temperatura de 600°C.	77
Tabla 18.- Valores de fracción mol sin agua.	77
Tabla 19.- Resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 550°C.	79
Tabla 20.- Resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 600°C.	80
Tabla 21.- Efectos del tiempo de reacción.	89
Tabla 22.- Incrementos en la concentración de hidrógeno cuando se usa rutenio, con respecto al catalizador que contiene solamente níquel, a un tiempo de reacción de 40 segundos.	99

Tabla 23.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir todos los casos, usando los diferentes catalizadores a 550 y 600°C. (Se hicieron mínimo dos repeticiones por experimento y en todos los casos las desviaciones estándar estuvieron en el rango $\pm 7\%$). 126

Resumen

Con el paso de los años, se ha incrementado la demanda de energía, pero lamentablemente los combustibles fósiles se van a agotar y dependemos fuertemente de ellos. Es necesario proponer alternativas energéticas, entre otras: energía marítima, energía solar, energía eólica, energía de biomasa, hidrógeno, etc.

El hidrógeno es un vector energético que tiene un elevado poder calorífico y una combustión limpia y a su vez, la biomasa es abundante y su gasificación permite producir hidrógeno. Por lo anterior, en esta tesis se realizaron experimentos en el reactor CREC Riser Simulator para gasificar los compuestos modelo de biomasa glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol para producir hidrógeno.

Se sintetizaron y caracterizaron los catalizadores: 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1.25%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 0.75%Mg-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, y los resultados obtenidos fueron los siguientes: 1.- La basicidad fue muy poca para todos los catalizadores, y los valores máximos 0.32 de basicidad y el mínimo de acidez de Brönsted 23.85 corresponden al catalizador de 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/Al₂O₃, 2.- Para los experimentos catalíticos y no catalíticos, la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo de reacción y la temperatura. Lo anterior debido a que conforme transcurre el tiempo se tiende a alcanzar el equilibrio termodinámico y las reacciones de producción de hidrógeno son primordialmente endotérmicas y de acuerdo a la ley de Van't Hoff en las reacciones endotérmicas, la conversión se incrementa con la temperatura, 3.- La glucosa permite obtener mayores concentraciones de hidrogeno con respecto a la 2-metoxi-4-metilfenol, 4.- El catalizador con manganeso permitió obtener mayores producciones de hidrogeno que el catalizador con magnesio usando glucosa o 2-metoxi 4-metilfenol. 5.- El modelo termodinámico propuesto permite predecir las tendencias de los datos experimentales de manera aceptable.

Resulta evidente que aún es necesario continuar con la propuesta de nuevos catalizadores y modelos termodinámicos para proponer criterios de escalamiento, reactores a mayor escala.

Abstract

As times goes by, the energy demand has increased, but unfortunately the fossil fuels are going to be depleted and we strongly depend on them. It is necessary to propose alternative energies, among others: maritime energy, solar energy, wind energy, biomass energy, hydrogen, etc.

Hydrogen is an energy vector with a high calorific power and a clean combustion, besides, biomass is abundant and its gasification allows to produce hydrogen. Because of this, in this thesis several experiments were performed in the reactor CREC Riser Simulator to gasify the model compounds of biomass: glucose and 2-metoxy-4-metilphenol to produce hydrogen.

The following catalysts were synthesized and characterized: 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1.25%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 0.75%Mg-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 1%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, 5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃, and the obtained results were: 1.- The basicity was small for all the catalyst, and the maximum value 0.32 of basicity and the minimum of Brönsted acidity 23.85 correspond to catalyst 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/Al₂O₃, 2.- For the catalytic and no catalytic experiments, hydrogen concentration increments with the reaction time and temperature. This is because as the time goes by, the tendency is to reach thermodynamic equilibrium and the reactions of hydrogen production are meanly endothermic and according to Van't Hoff law, in the endothermic reactions, conversion increments with temperature. 3.- Glucose allows to obtain greater concentration hydrogen with respect to 2-metoxi-4-metilfenol, 4.- Catalyst with manganese allows to obtain greater productions of hydrogen than that obtained with magnesium using glucose and 2-metoxi-4-metilfenol, 5.- The proposed thermodynamic model allows to predict the tendency of experimental data in and acceptable way.

It is evident that still necessary to continue with the proposal of novel catalysts and thermodynamic model in order to obtain criteria for scaling reactors with bigger size.

1.- Introducción.

1.1.- Planteamiento del problema.

A la fecha, el abastecimiento de energía ocurre a través del uso de combustibles fósiles o sea del petróleo, los cuales, de acuerdo a los reportes se van a agotar en los próximos 50 años y por lo mismo, debido a que cada vez la demanda por energía es mayor, es necesario disponer de fuentes alternativas de energía.

Entre otras, la biomasa permite producir energía que no contamina al medio ambiente y que permite producir hidrógeno el cual es un vector energético. Lo anterior plantea varios retos ya que la producción de hidrogeno a gran escala y su uso eficiente como vector energético requiere sintetizar catalizadores con una gran actividad y diseñar reactores químicos a gran escala para realizar las reacciones químicas con elevadas conversiones de biomasa para producir hidrógeno.

1.2.- Diversas tecnologías para producir energía.

Con el paso de los años han aparecido nuevos problemas, algunos de ellos son: el aumento de la población mundial y el aumento de la demanda de energía(Sansaniwal, Pal, Rosen, & Tyagi, 2017). Por lo tanto, proponer alternativas energéticas a favor de la humanidad, entre otras: energía marítima, energía solar, energía eólica, energía de biomasa, hidrógeno, etc.

Al hablar de crisis energética en la actualidad, se refiere a una relativa escasez de los productos y recursos que se utilizan mayoritariamente para la producción de energía. Según uno de los últimos informes del Consejo Mundial de Energía, la demanda global de energía eléctrica podría duplicarse para el año 2025.(Mazumder, 2014)

La humanidad depende en gran medida de la utilización de combustibles fósiles para abastecerse de energía, pero están próximos a agotarse. Por lo tanto, se hace necesario buscar nuevas fuentes de energía que aumenten la disponibilidad y la oferta para alcanzar una solución viable ante la crisis energética.

1.3.- Fuentes de energía alterna.

Dentro de la categoría de “energías renovables”, es decir de aquellas fuentes de energía que no se agotan, se tienen las siguientes:

- Solar térmica
- Biomasa
- Eólica
- Hidráulica
- Solar fotovoltaica
- Energía Marina
- Celdas de Combustible.

A continuación, se describen brevemente cada una de las energías:

1.3.1.-Solar térmica

Cuando se habla de energía solar térmica, se suele distinguir entre energía solar pasiva y energía solar activa, dependiendo de los elementos utilizados para el aprovechamiento de la radiación del sol.

- La energía solar pasiva consiste en el uso directo de la luz y el calor del sol, captándolos, almacenándolos y distribuyéndolos de forma natural, sin necesidad de elementos mecánicos.
- La energía solar activa consiste en hacer uso de la luz y el calor del sol mediante procedimientos técnicos simples y una serie de dispositivos, captándolos, almacenándolos y transmitiéndolos a otros usos derivados.

La energía solar permite activar celdas de combustible, activar paneles solares térmicos, activar catalizadores, etc. Sin embargo, lamentablemente, no está disponible en todos los puntos del globo terráqueo con la misma intensidad y las mismas características; y para almacenarla y usarla se requiere diseñar dispositivos que son costosos.

La energía producida por el sol tiene sus ventajas y desventajas. Las ventajas se concentran principalmente en el menor impacto ambiental y la posibilidad de la explotación de la fuente de la energía solar. Las desventajas son, sin embargo, la discontinuidad típica que caracteriza a casi todas las energías renovables y la dispersión de la energía solar sobre la magnitud de la superficie de la tierra. En cualquier momento el sol irradia a la superficie terrestre con una potencia igual a $1,3 \text{ kW} / \text{m}^2$ (Gac, Greluk, Słowik, & Turczyniak-Surdacka, 2018).

1.3.2.-Biomasa

La biomasa es materia orgánica que puede aprovecharse mediante su gasificación. Puede ser de origen natural (producida en los ecosistemas naturales, como es el caso de la leña), de origen residual (residuos forestales y agrícolas, residuos sólidos urbanos, residuos biodegradables), cultivos energéticos (cultivados especialmente para ser utilizados como biomasa) o excedentes agrícolas.

La producción inicial de biomasa se realiza por medio del proceso de la fotosíntesis, mediante el cual los vegetales son capaces de captar la energía solar y almacenarla en los enlaces de las moléculas orgánicas que forman su biomasa.

La aplicación más común de la biomasa es la combustión directa, aunque existen tecnologías en fase de desarrollo como pueden ser la gasificación, la pirolisis, la fermentación alcohólica o la digestión anaerobia, que transforman la biomasa inicial en otros combustibles con características más favorables para su uso.

Los problemas con la biomasa son los siguientes. Se producen alquitranes si se le gasifica, no es abundante en todos los puntos del planeta; en general, se puede considerar que el poder calorífico de la biomasa puede oscilar entre los 3000 y los 3500 kcal/kg para los residuos lignocelulósicos (residuos urbanos) y, finalmente, desde las 10,000 kcal/kg para los combustibles líquidos provenientes de cultivos energéticos. Estas características, justamente con el bajo contenido de azufre de la biomasa, la convierten en un producto especialmente atractivo para ser aprovechado.

1.3.3.- Eólica.

Es la energía contenida en el viento. En la actualidad, la forma común de utilización es mediante máquinas eólicas (aerogeneradores principalmente), que transforman esta energía en electricidad.

La energía eólica representa hoy en día una de las fuentes energéticas más convenientes. El espectacular desarrollo experimentado en la tecnología de aprovechamiento de esta energía hace que sea totalmente competitiva con otras fuentes tradicionales de producción energética.

La velocidad del viento es una variable que afectará la producción de energía por hora ya que a lo largo de las 24 horas del día no es la misma velocidad. Lamentablemente los fuertes vientos no ocurren en todos los puntos de planeta, y no impacta en la ciudad de la misma manera que en lugares despejados. Y por lo anterior los aerogeneradores se deben instalar en lugares estratégicos.

La figura 1 representa los puntos donde puede ser eficiente la energía eólica en la República Mexicana.



Figura 1.- Representación de los puntos donde puede ser eficiente la energía eólica(Flor & Salazar, 2017).

1.3.4.- Hidráulica

La energía hidráulica es la energía cinética del movimiento de masas de agua, o la energía potencial del agua disponible a una cierta altura. Como la mayoría de las otras energías renovables, la energía hidráulica es una consecuencia de la radiación solar. El Sol inicia el ciclo hidrológico evaporando agua de la superficie de la Tierra (océanos, lagos, etc.) que, posteriormente, al precipitar y fluir por la superficie de los terrenos es capaz de proporcionar esta energía.

Se conoce como mini-central a la central hidroeléctrica de pequeña potencia (<10 MW). Su mayor uso, con respecto a las grandes centrales hidroeléctricas, se debe principalmente a la falta de adaptación de estas últimas a la demanda de energía. El procedimiento consiste en aprovechar o provocar un salto a un caudal de agua determinado, empleando la energía potencial de esta caída. La energía obtenida se convierte en electricidad mediante elementos conocidos como turbinas.

Se requieren grandes instalaciones para captar esta energía y el agua no está disponible en todos los puntos del planeta.

1.3.5.- Solar fotovoltaica

Es otra forma de captar la energía solar para su aprovechamiento, que consiste en la conversión directa de la radiación solar en electricidad mediante sistemas fotovoltaicos. (Tentu & Basu, 2017)

Un sistema fotovoltaico está formado por las células solares (que transforman la luz en electricidad), un acumulador, un regulador de carga (que impide que llegue más energía al acumulador cuando ha alcanzado su carga máxima) y un sistema de adaptación de corriente (que adapta a la demanda las características de la corriente generada).

Para utilizar esta energía aún se requieren materiales nuevos para lograr eficientemente la transformación de esta energía en electricidad, además se requieren aparatos caros (con tendencia a ser más económica) y la luz solar no se encuentra presente en todo el planeta.

1.3.6.- Marina

Los fenómenos producidos en el mar, como las mareas, los cambios de temperatura y la fuerza de las olas pueden ser aprovechados para la obtención de energía.

Esta fuente de energía no ha sido especialmente desarrollada debida posiblemente a la falta de potencia, o a la poca rentabilidad económica. Y además únicamente las regiones adyacentes a las playas pueden aprovechar este tipo de energía.

1.3.7.- Celdas de combustible

Se trata de un dispositivo electroquímico que transforma de manera continua la energía química de un combustible (hidrógeno) y oxidante (oxígeno) directamente en energía eléctrica y calor, sin combustión. El proceso hace que los átomos de hidrógeno cedan sus electrones. Es parecido a una batería en el sentido de que tiene electrodos, un electrolito y terminales positivos y negativos. Sin embargo, no almacena energía en la forma en la que lo hace una pila. Como no existe combustión, las pilas de combustible emiten pocas emisiones; como no tienen componentes móviles, las celdas de combustible son silenciosas.

En síntesis, las células (pilas) de combustible producen energía eléctrica mediante la combinación de hidrógeno y oxígeno que convierten en agua. De ahí su gran atractivo, pues las células de combustible producen una energía limpia y es silenciosa.

En la actualidad se está investigando catalizadores y materiales especiales que permitan usar estas celdas para que sean activadas con radiación solar.

1.3.8.- Hidrógeno.

El hidrógeno, gas más abundante en el universo, ha comenzado a considerarse como una fuente renovable de energía con la ventaja principal de no implicar en su uso la liberación de gases de efecto invernadero. De manera adicional, su producción está sujeta a factores no controlables, como en el caso de la energía eólica y solar.

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no es tóxico, este se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible. El hidrógeno es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire. Por esta razón,

su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. El hidrógeno es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular.(Sansaniwal et al., 2017)

El hidrógeno tiene el mayor contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible. Por ejemplo, en base a su peso, el hidrógeno tiene cerca de tres veces más contenido energético que la gasolina (140 MJ/kg contra 48 MJ/kg). Sin embargo, con base en su volumen la situación se revierte: 8.491 MJ/m³ para hidrógeno líquido contra 31.150 MJ/m³ para la gasolina. La densidad volumétrica baja del hidrógeno representa un problema de almacenamiento, especialmente para aplicaciones en automóviles.

Una de las características más atractivas e importantes del hidrógeno son sus propiedades electroquímicas, que pueden ser utilizadas en células de combustible. En la actualidad, las celdas de combustible disponibles operan con eficiencias de 50-60%k con un tiempo de vida de 3000 h y pueden generar una potencia en el rango de 50 a 2500 W.(Tentu & Basu, 2017).

El hidrógeno desempeñará un papel importante como alternativa energética porque es una energía limpia y que puede ser utilizado en pilas de combustible. Por otra parte, el hidrógeno es utilizado en las industrias químicas. Por ejemplo, una gran cantidad del hidrógeno se consume en la síntesis de amoníaco industrial. A la fecha, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles, tales como gas natural reformado con vapor. Actualmente uno de los principales problemas es que 95% de hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles y el 5% restante es a través de fuente de energía alternativa.(Sansaniwal et al., 2017)

En síntesis, una vez descritas las energías alternativas, se puede deducir que estas tecnologías poseen ventajas y desventajas. Entre las desventajas más importantes figuran las dificultades de implementación. En los casos particulares de la eólica y la solar, se encuentran propensas a intermitencias, dado que ni la luz solar ni el viento son constantes en todo el día. Otras tecnologías propician alteraciones de suelo y vegetación y su costo es restrictivo. Por esto es necesario el desarrollo de cada una de ellas para

su óptimo aprovechamiento (Mousavi, Meshkani, & Rezaei, 2018). La tabla 1 reporta un resumen de todo lo expuesto arriba.

Tabla 1.- Comparación de las distintas energías renovables que existen en el mundo.

TIPO DE ENERGIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	OBSERVACIONES
SOLAR TERMICA	Esta energía se concentra principalmente en un menor impacto ambiental y la posibilidad de la explotación de la fuente de la energía solar.	La discontinuidad típica que caracteriza a casi todas las energías renovables y la dispersión de la energía solar sobre la magnitud de la superficie de la tierra.	Sin embargo, en la ciudad de Zacatecas, tiene una radiación solar, un rango entre 150-850 w/m ² .
SOLAR FOTOVOLTAICA	Como la anterior energía renovable es buena para la explotación de la fuente de energía solar.	Sim embargo, esta tampoco se encuentra con la misma intensidad en todo el mundo.	Los experimentos correspondientes se han realizado en lugares donde existe adecuada radiación solar.
BIOMASA	Este se encuentra de diferentes maneras ya sea, cultivos agrícolas, ganaderos, forestales, etc. Este se encuentra casi en cualquier parte y	Sin embargo, no en cualquier parte del mundo se encuentra todo tipo de biomasa.	En la Universidad Autónoma de Zacatecas, se han realizado estudios con sustitutos de biomasa: glucosa, 2-

	se puede utilizar para dicho proceso.		metoxi-4-metilfenol y tolueno.
EÓLICA	La energía eólica se encuentra en todo el planeta, en diferente proporción pero se encuentra en todas partes, lo que se necesita es buscar los mejores puntos para su mayor provecho. En el año 2021, en México la capacidad instalada fue de 7692 MW en comparación con USA que fue de 132696 MW. (www.irena.org)	Dentro de la situación que en varias partes del mundo hay puntos específicos para aprovechar la energía eólica, también se encuentran muchos lugares donde no hay para aprovechar dicha energía ya que no hay cualidades que beneficien este proceso.	En el estado de Zacatecas México, los lugares donde hay más corrientes de aire son: Mazapil y el área metropolitana, es por eso que hoy en día en esos dos lugares mencionados se tiene un parque eólico instalado en cada una de las zonas. (www.irena.org)
HIDRÁULICA	Esta energía está hecha para donde se encuentra agua y sol al mismo tiempo, si se encuentran ambas energías al mismo tiempo se beneficiara dicho proceso.	Sin embargo, si no se encuentran ninguna de estas dos propiedades ya sea el agua o el sol, no se puede llevar acabo ningún tipo de energía hidráulica,	No en todo el mundo se encuentran las características que se necesitan, entonces no se pues efectuar en la parte donde en el momento nos encontramos.
MAREMOTRIZ	Esta energía se aprovecha en lugares	No se puede llevar acabo en cualquier	Desafortunadamente en la zona en que se

	cercanos a los mares y océanos.	momento en que el humano quiera llevar a cabo el proceso ya que se ocupa de agua del mar para poder llevarla a cabo.	radica no es posible llevar a cabo este proceso.
CELDA DE COMBUSTIBLE	Esta energía se concentra principalmente en un menor impacto ambiental y la posibilidad de la explotación de la fuente de la energía solar.	La discontinuidad típica que caracteriza a todas las energías renovables y la dispersión de la energía solar sobre la magnitud de la superficie de la tierra.	En la ciudad en la que nos encontramos hay buena energía solar.
HIDRÓGENO	Esta energía dentro de lo que cabe tiene muy pocas desventajas ya que su proceso se puede realizar en cualquier parte del mundo y no tiene restricciones para su producción.	La desventaja es que el hidrógeno difícilmente se puede almacenar y a la fecha se produce principalmente los combustibles fósiles.	Se está trabajando para diseñar recipientes capaces de contener hidrógeno y de producirlo a través de otras fuentes distintas a los combustibles fósiles tales como: biomasa, electrolisis, fotocatalisis,

			procesos biológicos, etc.
--	--	--	------------------------------

De acuerdo a esta tabla y a lo reportado previamente, es evidente que la biomasa presenta importantes ventajas con respecto a las otras posibilidades para producir energía, entre otras, la biomasa es abundante, tiene un ciclo de carbono cero durante su combustión, tiene elevado poder calorífico y es posible producir hidrógeno a través de su gasificación. Por lo anterior, la producción de hidrógeno a través de la gasificación de biomasa se estudiara en esta tesis usando catalizadores novedosos de gama alúmina impregnados con los metales níquel, rutenio, manganeso y magnesio.

1.4.- Justificación de la tesis.

De acuerdo a la revisión bibliográfica presentada arriba, con respecto a las diferentes energías alternativas, resulta evidente que la biomasa para producir hidrógeno es una tecnología con una gran promesa ya que es abundante y durante su gasificación presenta un ciclo de carbono igual a cero, etc. Por su parte, el hidrógeno es un vector energético con un elevado poder calorífico, superior al de la gasolina, su combustión con oxígeno produce agua y no contamina al medio ambiente.

En este trabajo se usara el Reactor CREC RISER Simulator para gasificar el 2-metoxi-4-metilfenol y glucosa, para producir hidrógeno y estudiar la reducción de alquitranes usando catalizadores basados en níquel y rutenio sobre gama alúmina.

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

En síntesis, es muy importante estudiar la producción de hidrógeno a través de la gasificación de biomasa ya que esto permitirá explotar una alternativa de energía no contaminante.

2.- Antecedentes:

2.1.- Diferentes tipos de biomasa.

La biomasa se refiere a los materiales orgánicos derivados de todos los seres vivos (Mazumder & de Lasa, 2016). El primer combustible usado por los humanos fue la biomasa proveniente de las plantas. El hidrógeno puede obtenerse a partir de una fuente renovable como es la biomasa, mediante varios procesos termoquímicos, tales como la combustión, licuefacción, pirólisis y gasificación.

Desde el punto de vista energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. Estos compuestos volátiles (formados por cadenas largas del tipo C_nH_m , y presencia de CO_2 , CO e H_2) son los que concentran una gran parte del poder calorífico de la biomasa, el cual depende del tipo de biomasa y su humedad, los cuales se pueden dar en base seca o base húmeda (Fernández, 2011).

Los diferentes tipos de biomasa se pueden clasificar en cuatro categorías (Ozturk & Bascetincelik, 2006).

- Cultivos Energéticos. Son aquellos construidos con el propósito de producir plantaciones energéticas: los cuales comprenden cultivos herbáceos, industriales y agrícolas. Ejemplos típicos son el eucalipto, los sauces, los álamos, la caña de azúcar, las alcachofas, los frijoles de soya y el algodón.
- Residuos Agrícolas. Grandes cantidades de residuos de plantas agrícolas se producen anualmente alrededor del mundo y estas son ampliamente subutilizadas. El residuo agrícola más común es la cáscara de arroz, la cual representa el 25% de la masa del arroz, otros residuos vegetales incluyen la fibra de caña de azúcar (bagazo), cáscaras de coco, cáscara de maní y paja. También dentro de los residuos agrícolas se encuentra el residuo animal (estiércol), debido al bajo valor calorífico del gas de síntesis producido con estiércol animal, éste no es técnicamente factible, ya que el combustible del gasificador tiene que ser considerado, un ejemplo, es el estiércol de vaca que puede ser utilizado como un combustible suplementario mezclado con una biomasa leñosa, como el aserrín.

Otro tipo de desechos de fuentes domésticas o industriales es el combustible derivado de la basura (RDF), el cual es un material combustible compuesto principalmente de materia vegetal, pero también puede incluir algunos residuos plásticos de la basura, el cual puede utilizarse sin tratar o en forma procesada (gránulos).

- Residuos Forestales. Estos desechos y residuos incluyen los residuos de madera y tala de árboles y arbustos. Los combustibles de madera (leña y carbón vegetal) provienen de bosques naturales o plantaciones forestales, donde el combustible de madera es la principal fuente de energía a pequeña escala en las zonas rurales, sin embargo, es necesaria la reforestación debido a las demandas crecientes de energía conforme aumenta la población mundial.
- Residuos industriales y municipales. Estos residuos abarcan los residuos sólidos municipales, lodos y residuos de la industria.

La gasificación de vapor catalítica de la biomasa en lechos fluidizados es un enfoque prometedor debido al rápido calentamiento de la biomasa, su calor eficaz y transferencia de masa entre fases reaccionantes, y su temperatura de reacción uniforme. Además, toma en cuenta una amplia distribución de tamaño de partículas (Mazumder, 2014).

-Moléculas de biomasa de Glucosa y 2-Metoxi-4-metilfenol.

Se presentan 2 figuras de las biomásas con las que se trabajó en esta tesis, debido a que son moléculas de compuestos modelo de biomasa.

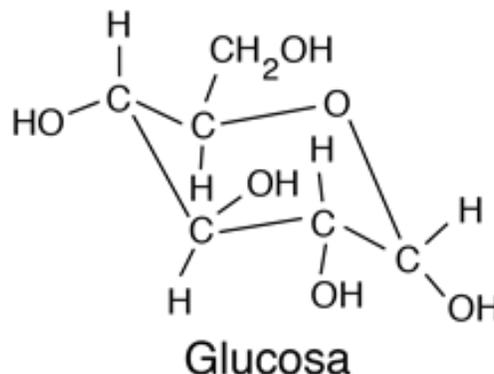


Figura 2.- Molécula de glucosa.

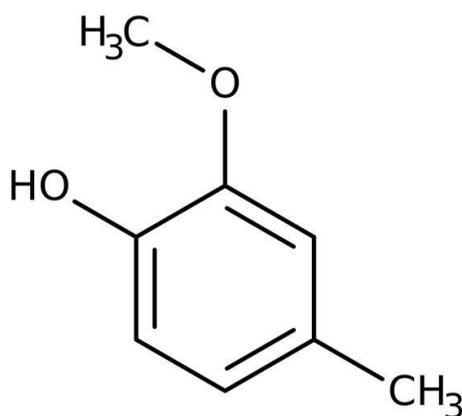


Figura 3.- Molécula 2-metoxi-4-metilfenol.

La figura 2 representa a la glucosa la cual es un monosacárido con fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. Este es una hexosa, es decir que contiene 6 átomos de carbono. Mientras que la figura 3 representa a la molécula de 2-metoxi-4-metilfenol, con fórmula química $C_8H_{10}O_3$.

La celulosa es uno de los principales compuestos que conforman la biomasa, dicho compuesto es un polímero de glucosa. Debido a esta razón se plantea el uso de glucosa como molécula modelo para evaluar el desempeño de los diferentes catalizadores. Además, la lignina es otro de los principales compuestos de la biomasa y la principal causante de la formación de alquitranes durante la gasificación. Por lo cual también se propone evaluar el desempeño de los catalizadores empleando un monómero de la lignina, 2-metoxi-4-metil fenol. En la tabla 2 podemos observar los tipos de reacción presentes en la gasificación.

2.2.- Gasificación de biomasa.

La gasificación de biomasa consiste en una oxidación parcial del carbono en la materia prima. Los productos principales de la fase gaseosa son: una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), conocida como gas de síntesis (syngas), además de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), algunos hidrocarburos ligeros, tales como etano y propano, e hidrocarburos pesados, como alquitranes, que condensan a temperaturas

entre 250 y 300 °C. También se producen gases indeseables como sulfuro de hidrógeno (H₂S) y cloruro de hidrógeno (HCl) o gases inertes como nitrógeno (N₂). La composición de la fase gaseosa dependerá de la materia prima utilizada y de las condiciones de operación en el proceso de gasificación (Wu Chunfei, Wang Leizhi, Williams, Shi Jeffrey, & Huang, 2011).

La celulosa y lignina son los principales constituyentes de la biomasa. La primera es un polímero de glucosa con una unidad de repetición C₆H₁₀O₅ entre sí mediante enlaces β-glucosídico (Guan et al., 2014). En una composición típica de la biomasa, la celulosa oscila entre 30 a 50% en peso y la lignina en el rango 17-27% (Cheah et al., 2013). La glucosa se utiliza como un compuesto modelo que representa la celulosa.

En los estudios a futuro se busca encontrar resultados favorables sintetizando nuevos catalizadores para reducir la temperatura de reacción, evitar la producción de alquitranes, diseñar y construir prototipos para realizar experimentos de gasificación de biomasa que reporten información cinética y física para establecer modelamiento cinético y termodinámico de las reacciones. Todo esto permitirá obtener constantes cinéticas de reacción, constantes de equilibrio de reacción, constantes de equilibrio de adsorción, energías de activación para cada etapa, orden de reacción, esquemas de reacción, mecanismos de reacción, etc.

Las investigaciones sobre los compuestos del modelo de la lignina renuevan el conocimiento sobre la química de la escisión de los enlaces C-C e indican las direcciones para la degradación de la lignina.

La biomasa consiste en 40-45% en peso de celulosa, 25-35% en peso de hemicelulosa, 15-30% en peso de lignina y hasta 10% en peso de componentes inorgánicos

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

La conversión de glucosa y lignina añade valor al gas de síntesis aumentando los rendimientos de H₂ y CO (Mazumder & De Lasa, 2014). El gas de síntesis, producido a partir de biomasa, no debe contener trazas de H₂S, COS, CS₂, HCl, NH₃, y HCN en el nivel de ppb. Para lograr esto sin un impacto negativo en la eficiencia térmica del proceso, el gas de síntesis tiene que ser procesado a temperaturas por arriba de 600°C, o dependiendo de la composición que presente (Mazumder & de Lasa, 2016).

Durante el proceso de gasificación de biomasa ocurren la reacción primaria y las reacciones secundarias. En la reacción primaria ocurre la descomposición de la biomasa en hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos de elevado peso molecular, etc. En las reacciones secundarias se rompen los hidrocarburos y se obtienen compuestos tales como hidrógeno, metano, monóxido de carbono, etc. En la tabla 2 se reportan las reacciones primarias y secundarias.

Tabla 2.- Reporta los tipos de reacciones primarias y secundarias que se verifican durante el proceso de gasificación con vapor de agua (Flor & Salazar, 2017).

Reacción	$\Delta H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	Tipo.
Devolatilización primaria $\begin{aligned} & Biomasa + H_2O \\ & \rightarrow CO + CO_2 + CH_4 + C_2H_4 + H_2O \\ & + C \\ & + alquitran\ primario\ (CH_xO_y) \end{aligned}$		
Ruptura de alquitrán y reformado de productos $\begin{aligned} & Alquitran\ primario + H_2O \\ & \rightarrow CO + CO_2 + CH_4 + C_2H_4 + H_2 \\ & + alquitranes\ secundarios \end{aligned}$		
Reacciones homogéneas fase gaseosa		
$Alquitran\ secundario \rightarrow C + CO + H_2$		

$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$	-242	Combustión(oxidación)
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	-283	Combustión(oxidación)
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	-110	Combustión(oxidación)
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	+246.98	Reacción de reformado seco
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+206	Reacción de reformado por vapor
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-40.9	Reacción de gas de síntesis
Reacciones heterogéneas		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5	Oxidación de carbono
$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$	-123.1	Oxidación parcial
$CO + CO_2 \rightarrow 2CO$	+159.9	Reacción Boudouard
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118.5	Reacción heterogénea de gas de síntesis
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-87.5	Reacción de producción de metano
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	205.81	Reformado por vapor de metano

Las variables que se analizaron en el Reactor CREC Riser Simulator son la variación de la temperatura de reacción, relación vapor/biomasa, tiempo de reacción y cantidad de catalizador para intentar disponer de una cantidad considerable de información que permita hacer estudios cinéticos, termodinámicos y de balances de masa.

2.3.- Acidez y basicidad.

La teoría de Brønsted-Lowry describe las interacciones ácido-base en términos de transferencia de protones entre especies químicas. Un ácido de Brønsted-Lowry es cualquier especie que puede donar un protón, H^+ , y una base es cualquier especie que puede aceptar un protón. En cuanto a estructura química, esto significa que cualquier ácido de Brønsted-Lowry debe contener un hidrógeno que se puede disociar como H^+ . Para aceptar un protón, una base de Brønsted-Lowry debe tener al menos un par solitario de electrones para formar un nuevo enlace con un protón(Bardanca., 1993).

De acuerdo a lo reportado en la literatura, cuando se realiza la reacción de descomposición de isopropanol (IP), si se obtiene predominantemente acetona, entonces esto indica que los sitios activos son básicos, tal como se mencionó en la revisión bibliográfica. Mientras tanto si el resultado principal es disiopropil-eter, los sitios activos predominantemente corresponden a la acidez tipo Lewis y si se obtiene propeno entonces los sitios corresponden a acidez tipo Brønsted(Bardanca., 1993)

Según la definición de Brønsted-Lowry, una reacción ácido-base es cualquier reacción en la cual se transfiere un protón de un ácido a una base. Podemos utilizar las definiciones de Brønsted-Lowry para discutir las reacciones ácido-base en cualquier disolvente, así como las que ocurren en fase gaseosa. Por ejemplo, consideremos la reacción del gas del amoníaco, $NH_3(g)$, con cloruro de hidrógeno gaseoso, $HCl(g)$, para formar cloruro de amonio sólido, $NH_4Cl(s)$:

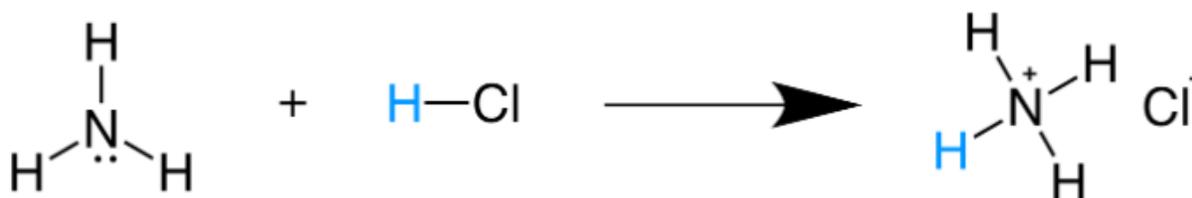


Figura 4.- Reacción de gas de amoníaco con cloruro de hidrógeno.

En la figura 4 se muestra la reacción donde, HCl dona su protón (en azul) al NH_3 . Por lo tanto, el HCl está actuando como un ácido de Brønsted-Lowry. Como el NH_3 tiene un par

solitario de electrones que utiliza para aceptar un protón, NH_3 es una base de Brönsted-Lowry.

La teoría de Brönsted - Lowry también tiene sus limitaciones, ya que hay sustancias con un comportamiento típicamente ácido y que no poseen átomos de hidrógeno. Así, Lewis, en 1923, enunció una teoría más amplia sobre ácidos y bases, que engloba a los procesos de transferencia iónica (H^+) como casos especiales y generaliza el concepto de ácidos y bases a compuestos no iónicos. Para Lewis:

Ácido: Cualquier sustancia portadora de un orbital atómica o molecular vacío que pueda aceptar un par electrónico.

Base: Cualquier sustancia portadora de un átomo capaz de ceder un par solitario de electrones.

Neutralización: Formación de un enlace coordinado dativo(Bardanca., 1993).

2.4.- Investigaciones en la gasificación de biomasa.

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

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

Singfoong Cheah y col.(Cheah et al., 2013) utilizaron olivino de Cerio-Níquel modificado como un material fluidizado en el gasificador de biomasa. Los olivinos son mesosilicatos que cristalizan de manera ortorrómbica. La fórmula química de hierro, magnesio, manganeso o níquel entre otros. Mientras más hierro contiene más denso es el olivino.

La conversión de glucosa, como compuesto modelo de biomasa fue modificada de tal manera que provocó un impacto en la composición del producto final y en la formación de alquitranes, trabajando el proceso de gasificación a diferentes temperaturas de 600 a 800 °C.

Los experimentos fueron realizados por pirólisis además de adicionar vapor de agua y oxígeno al sistema. El olivino ya modificado aumenta el rendimiento en la formación de carbonatos basados en hidrógeno además de gases ligeros producidos a medida que la temperatura aumentó de 600 a 800 °C.

El biocarbono fue producido con olivino modificado a una temperatura de 800 °C, lo que resultó ser menor al 40% producido con olivino puro. El catalizador al ser caracterizado mostró un aumento de la fracción de NiO al reducirse en el gasificador. Además, el catalizador contribuyó a la formación de oxígeno en el gasificador, lo que favoreció una menor cantidad de coque, que la obtenida sin oxígeno.

Por lo tanto, para temperaturas de 650 y 800 °C, el olivino modificado fue eficaz en la producción de gas de síntesis y disminuyó la formación de alquitranes.

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

Fernández y col. (Granados-Fernández et al., 2020) estudió producción de hidrógeno a base de una biomasa residual, con un catalizador a base de níquel no soportado modificado con cerio. Se observó un efecto positivo para el catalizador en las reacciones obtenidas. Se encontró un efecto sinérgico del CO_2 y H_2O utilizado como agentes gasificantes en el rendimiento del gas. La producción de hidrógeno fue promovida por varias reacciones de reforma y con la ayuda del catalizador CeO_2 -NiO capaz de activar H_2O+CO_2 .

Dalai y col., (Dalai, Sasaoka, Hikita, & Ferdoust, 2003) estudiaron el rendimiento de un catalizador de CaO variando su carga de 0 a 8.9% en peso durante la gasificación programada de temperatura (TPG) y procesos de gasificación a temperatura constante (CTG). Los experimentos mostraron que el uso de CaO como catalizador redujo la temperatura de gasificación hasta 150°C.

Correa y col. (Rodriguez Correa & Kruse, 2018) , estudiaron la gasificación de glucosa y lignina. Encontraron que el H₂ tiene la mayor fracción molar en la mezcla de productos en la gasificación de celulosa y glucosa, mientras que el CH₄ es el producto mayor de la gasificación de lignina con agua súper crítica. La presencia de catalizadores mejora el rendimiento de hidrógeno en condiciones súper críticas. Además, se encontró que los reactores discontinuos (por lotes) son adecuados para estudiar el desarrollo y el mecanismo de reacción, mientras que los reactores tubulares son óptimos para estudios paramétricos.

Fushimi y col. (Fushimi, Katayama, & Tsutsumi, 2009) estudiaron los perfiles de evolución de gas y alquitrán en la gasificación con vapor de muestras modelo usando un reactor diferencial de lecho móvil de flujo cruzado. Se gasificaron mezclas de compuestos modelo (celulosa, xilano y lignina). Los resultados mostraron que, la adición de xilano a la mezcla, mejora la producción de CO₂, CO, CH₄ y H₂, en un rango de 25 a 40%.

Phan y col. (Prasertcharoensuk, Bull, & Phan, 2019) estudiaron parámetros que afectan a las propiedades volátiles y al carbón que es materia prima para la etapa de gasificación, para determinar y optimizar las condiciones de funcionamiento en pirólisis para la producción de síntesis de gas/hidrógeno de alta calidad. A temperaturas de pirólisis por encima de 800 °C y tamaño de partícula de 0,5-1 cm³ con una cantidad controlada de vapor, es decir, 5,7 vapor a carbono en la relación molar de biomasa (S/C), el contenido en la fase gaseosa aumentó al 67 por ciento en fracción mol, desde el 49 por ciento y los compuestos aromáticos en la corriente de gas disminuyeron hasta un 50,6%.

Wang y col. (Hu, Shen, Chew, Ge, & Wang, 2020) estudió Fe₂O₃/CaO como portador de oxígeno para la gasificación química de biomasa. La producción de hidrógeno fue promovida por la reducción de un paso y la oxidación de Ca₂Fe₂O₅. La gran selectividad del hidrógeno de Fe:Ca 1:1 (Ca₂Fe₂O₅) lo convierte en un candidato adecuado de portador de oxígeno, pero la durabilidad cíclica debe mejorarse para permitir una mejor aplicación para la gasificación de la biomasa.

Fremaux y col.(Fremaux, Beheshti, Ghassemi, & Shahsavan-Markadeh, 2015) usaron un reactor formado por un gasificador (3.5 m de alto por 0.3 m de diámetro), un tanque de almacenamiento (10.2 m³), un ciclón, filtro de metales y un sistema de enfriamiento. Se usaron partículas de sílice como lecho inerte para promover la disociación del alquitrán, de forma tal que su concentración sea despreciable (10 g de sílice por experimento). Se estudió el efecto de la temperatura del reactor, relación S/B, el tamaño de partícula de la biomasa y el tiempo de duración del proceso. Se encontró que la producción de H₂ aumenta con la temperatura y el tiempo de reacción de 43 a 59 g H₂/kg madera. También se encontró que el contenido de alquitrán disminuye al aumentar la temperatura, además, una disminución en el tamaño de partícula de biomasa mejora significativamente la producción de hidrógeno hasta 68 g H₂/kg madera.

Satyanarayana y col. (Srikant, Gurav. 2016) trabajó en la acidez de los catalizadores ya que es uno de los factores que favorece las reacciones de descomposición y polimerización de CH_x formando una capa de carbono no deseada en reacciones de reformado, esto produciendo más coque y menos H₂. Esto se puede lograr usando estructuras cristalinas como los óxidos básicos La₂O₃, CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂. Se ha reportado que γ -Al₂O₃ y SiO₂ son los más estables desde el punto de vista térmico en las atmósferas oxidantes

Abuadala y col.(Abuadala, Dincer, & Naterer, 2010) investigaron la gasificación de biomasa (aserrín) en un rango de temperatura de 1000 K a 1500 K, usando un flujo de vapor como medio de gasificación. Se encontró que la producción de H₂ a partir de la gasificación de biomasa con vapor, depende de la cantidad de vapor y biomasa alimentados al gasificador, así como de la temperatura de operación. Para el rango de flujo de alimentación de biomasa de 10 kg/s a 32 kg/s, el rendimiento de hidrógeno fue de 80 g H₂/kg de biomasa a 130 g H₂/kg de biomasa, Por otro lado, para un flujo de vapor de 4.5 kg/s, el hidrógeno varía de 51 % a 63 %, mientras que para 6.3 kg/s de vapor, varía de 51 % a 53%.

Song y col.(Song, Wu, Shen, & Xiao, 2012), estudiaron el proceso de producción de hidrógeno por gasificación de biomasa en un sistema de lechos fluidizados interconectados. Este sistema separa el proceso de combustión y el de gasificación, es

un equipo a escala de laboratorio. Se estudió el efecto de la temperatura del gasificador, la relación S/B, la composición del gas de síntesis, la gasificación y combustión de carbono y la utilización del carbono de la biomasa. Los resultados indicaron que es posible obtener un alto rendimiento y gran contenido de hidrógeno mediante la interconexión de lechos fluidizados. Además, encontraron que el H₂ disminuye al aumentar la temperatura en el gasificador mientras que el CO incrementa. La relación S/B tiene un débil efecto en la composición del gas de síntesis. Para la temperatura del gasificador de 820 °C, se alcanza el máximo valor en la producción de hidrógeno de 50.02 % a una relación S/B de 1.4, además el contenido de alquitrán disminuye al aumentar la relación S/B.

Udomsirichakorn y col. (Udomsirichakorn, Basu, Abdul Salam, & Acharya, 2014), estudiaron la gasificación de biomasa con CaO en un sistema de gasificación química (chemical looping gasification) (CLG) para la producción de hidrógeno con captura de CO₂ in situ y la reducción de alquitrán. Se realizó una comparación entre CaO-CLG, gasificación química basada en arena (sand-CLG) y CaO-gasificación de lecho fluidizado de burbujeo (CaO-BFBG). Se encontró que la concentración máxima para CLG de H₂ fue de 78 % y la mínima de CO₂ de 4.98 %. Por otro lado, el valor más bajo de alquitrán fue de 2.48 g/Nm³ para CaO-CLG mientras que para Sand-CLG y CaO-BFBG fue de 68.5 % y 26.71 g/Nm³.

Liao y col. (Liao, Guo, Lu, & Zhang, 2013) diseñaron y construyeron un receptor/reactor solar termoquímico para la producción de hidrógeno por gasificación de biomasa con agua súper crítica. Se usó glucosa como compuesto modelo y cáscara de maíz como biomasa real. Se encontró que la irradiación directa normal (DNI) y la concentración en la alimentación tienen efecto significativo en la gasificación de biomasa con agua súper crítica. La máxima temperatura de reacción en el receptor/reactor solar fue de 650 °C, la cual es suficiente para gasificar biomasa completamente con agua súper crítica resultando un porcentaje en volumen de hidrógeno de 40 %. El equipo fue construido con 316 tubos de acero en espiral (5 mm d.i. y 18 m longitud) y calentado con radiación solar concentrada por un concentrador multi platos de 10 kW diseñado por IEE, CAS, el cual es un equipo de escala industrial.

Xie y col.(Xie et al., 2014), estudiaron la producción de gas de síntesis mediante gasificación de biomasa asistida con microondas. Se usó un sistema de gasificación compuesto por un alimentador, un horno de microondas, un reactor de cuarzo con una capa absorbente de microondas, condensadores y colectores de líquido y gas. Se usaron catalizadores de Fe, Co y Ni soportados sobre Al_2O_3 . Los resultados mostraron que las microondas son un método de calentamiento efectivo para la gasificación, se encontró que el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el más efectivo para la producción de gas de síntesis y remoción de alquitrán, para producción de hidrógeno se alcanzó un valor de 37 %vol con $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, comparado con 22 %vol sin catalizador. Se alcanzó un porcentaje de producción de gas de 80 % y la composición del alquitrán fue la más simple cuando se usó $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}$ como catalizador, teniendo un valor de 65 % sin catalizador. Se encontró que la adición de vapor promueve la producción y calidad de gas de síntesis.

Su y col.(Su, Chi, Chang, Hu, & Li, 2015) estudiaron la gasificación de celulosa para probar que la reacción interna de oxígeno con carbón contenido en la biomasa es inevitable durante el proceso de gasificación de biomasa. Se probó que la reacción de hidrogenación y la conversión de oxígeno de la biomasa en CO, siempre causa la formación de carbono residual. Además, casi todo el oxígeno contenido en la biomasa pudo ser convertido en CO por efecto catalítico, para luego formar CO_2 que, a su vez, sería metanizado. Esto indica que el contenido de H_2 y gas de síntesis en el gas producido, no puede alcanzar el máximo rendimiento teórico. Se llevó a cabo la gasificación de biomasa conectada en serie con la gasificación de carbono para darle un excelente enfoque a la conversión industrial de biomasa a hidrógeno y gas de síntesis.

Li y col. (Li & Guo, 2019) estudiaron la estabilidad y la actividad del Mg co-precipitado promovido con el catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la gasificación superficial del agua de varios modelos de biomasa. Este estudio encontró como relevante que el catalizador co-precipitado mostro mayores recuperaciones de actividad que el impregnado. Debido a el tamaño del cristal del Ni. Con los catalizadores de Ni, el metano fue el gas más favorecido de 400 a 500°C temperaturas relativamente bajas, mientras que el Hidrogeno los mejores rendimientos fueron entre 500 y 600°C.

Villarini, Marcantonio y col. (Marcantonio et al., 2019) estudiaron la gasificación de cáscara de avellana (biomasa) dentro de un reactor de lecho fluidizado, fue analizado por primera vez dándole un enfoque casi en equilibrio, a través del programa de Aspen Plus. Para esto se agregó vapor de agua para aumentar el contenido de hidrógeno en lo que es la corriente de salida y con una presión de oscilación para la separación de hidrógeno. Este estudio obtuvo como resultado de la gasificación de biomasa sin agua un 31% moles de hidrógeno y después del proceso ya con agua aumento a un 47.5% moles. Estos también realizaron un modelo del proceso en las cuales reemplazaron las unidades de presión por un modelo de separación de membrana de paladio.

Park S.Y y col. (Oh, Seo, Ra, Mun, Lee, Yoon., 2017) trabajaron el Ru (2% p/p Ru/ α Al₂O₃) como fase activa en comparación con un catalizador de Ni (12% p/p Ni/ α Al₂O₃), en el reformado de tolueno como compuesto modelo de alquitrán en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio, variando las temperaturas de 400 a 800 °C, obteniendo una mayor conversión del tolueno a una temperatura de 800 °C, una mayor producción de H₂ (20 moles/g Tolueno) y una alta estabilidad en la conversión durante 100 h con el catalizador de Ru. Además, el catalizador de Ni reportó una cantidad significativa de grafito en la superficie, mientras que el catalizador de Ru produjo una mínima cantidad de carbono.

Xu y col. (Xu et al., 2019) estudiaron que los catalizadores de níquel unidimensionales son mejores para la eliminación catalítica de alquitranes de la gasificación de biomasa, procedentes de las morfologías únicas y sus altas superficies. Demostraron una alta compatibilidad con el Titanio, a partir de una película de TiO₂/NiWO₂-Ni₅TiO₇. Esta película se sintetiza a través de la oxidación electrolítica plasmática combinada con la impregnación.

Kaynar y col. (Dogu, Yasyerdi 2015) trabajo con catalizadores bimetálicos Ni-Ru (15%-1% p/p) soportados sobre γ -Al₂O₃ presentaron mayor estabilidad que los catalizadores mono-metálicos de Ni o Ru en el reformado de queroseno, resultando en una producción mínima de metano y coque con el catalizador bimetálico, con una fracción molar de H₂

de 0.86. Además, la incorporación de Ru en el catalizador de Ni mejoro la deducibilidad del óxido de níquel.

Xiao y col. (Xiao et al., 2018) sintetizaron un catalizador de níquel con fluoruro de litio. Este nuevo catalizador fue probado a partir de la reformación de tolueno como un compuesto de alquitranes de biomasa realizado en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. En comparación con reacciones con catalizador y sin catalizador se confirmó como el catalizador se activó para la conversión de tolueno a una temperatura relativamente baja de 900 K. De este modo se llegó a la conclusión que en condiciones óptimas, hay un consumo aceptable del catalizador para poder tener una conversión del 95% de tolueno del sistema de catalítico de la gasificación de la biomasa.

Bastos y col. (Torres, Mazumder, Lasa.,2018) reportaron el uso de CO₂ como agente gasificante durante gasificación con vapor de la molécula modelo 2-metoxi-4-metilfenol. Se demostró que el vapor de agua y CO₂ como agentes gasificantes reducen significativamente la formación de alquitranes (15 % p/p) y aumentando la conversión de carbono a gas de síntesis, el tipo de catalizador empleado fue 20%Ni-5%CeO₂/γ-Al₂O₃. Además, también se reportó la gasificación con vapor y CO₂ de tres diferentes biomazas sólidas (Broza, Bark, pellets de madera) donde se disminuyó la cantidad de alquitranes, favoreciendo las reacciones de gasificación de carbono y el reformado en seco de los hidrocarburos.

Granados y col. (Granados-Fernández et al., 2019) con la finalidad de obtener un gas rico en hidrógeno, realizaron un catalizador a base de níquel modificado con cerio el cual fue caracterizado y utilizado en la gasificación catalítica avanzada de la biomasa residual, utilizado agua y dióxido de carbono como agente gasificante. La producción de hidrógeno fue promovida por varias reacciones de reforma y agrietamiento, ayudadas por el catalizador CeO₂-NiO capaz de co-activar X₂O +CO₂.

Por lo anterior se puede observar que usando un reactor formado por un gasificador (3.5 m de alto por 0.3 m de diámetro), partículas de sílice como lecho inerte para promover la disociación del alquitrán, se encontró que la producción de H₂ aumenta con la

temperatura y el tiempo de reacción de 43 a 59 g H₂/kg madera. También se encontró que el contenido de alquitrán disminuye al aumentar la temperatura.

Además, usando un reactor para el rango de flujo de alimentación de biomasa de 10 kg/s a 32 kg/s, el rendimiento de hidrógeno fue de 80 g H₂/kg de biomasa a 130 g H₂/kg de biomasa.

2.5.- Investigaciones realizadas en el CREC-UWO.

En el Chemical Reactor Engineering Center, University of Western, Ontario, Canadá, (CREC-UWO), trabaja un grupo de investigación en el tema de la gasificación de biomasa y han diseñado y patentado un prototipo de reactor (CREC-Riser Simulator) a escala de banco para realizar experimentos de gasificación de biomasa con el objetivo de obtener información no afectada por las resistencias al transporte de calor y masa y obtenidos en la medida de lo posible en el sitio de reacción, correspondiendo a la etapa en que controla la reacción química. Han estudiado el efecto de las variables tiempo de reacción, temperatura, vapor relación/biomasa (S/B), relación de catalizador/biomasa (Cat/ B), han usado eficiencias en base a α -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ y los han combinado con promotores, han desarrollado modelos cinéticos y termodinámicos para describir el comportamiento del sistema reaccionante. El grupo de investigación de la UAZ tiene una fuerte colaboración con el citado canadiense CREC-UWO. Trabajaron con compuestos modelo (glucosa, lignina) y biomasa sólida, sin catalizador y usando diferentes catalizadores. Se propusieron modelos termodinámicos y cinéticos que involucran balances elementales de C, H y O e hidrocarburos hasta C₆.

Salaices y col. (Salaices, 2010) realizó un modelo termodinámico para analizar el efecto de la temperatura, tiempo de reacción y relación vapor/biomasa en la composición del producto gaseoso. Se usó glucosa (C₆H₁₂O₆) como compuesto modelo y se determinó una temperatura de gasificación óptima a 700 °C y una relación S/B entre 0.5 g/g y 0.7 g/g. Los experimentos se realizaron en el Reactor CREC Riser Simulator usando un catalizador fluidizable de Ni- Al₂O₃. Se encontró que a tiempos de reacción, mayores a 30 s, las especies químicas estuvieron cercanas al equilibrio y que el modelo describe adecuadamente varios productos de reacción.

Salaices y col. (Salaices et al, 2010) propusieron un modelo cinético usando celulosa como compuesto modelo donde las velocidades de reacción para varias especies son el resultado de la suma algebraica de las reacción dominantes. El procedimiento de modelado incluyó el desacoplamiento de los parámetros cinéticos intrínsecos y las constantes de adsorción. Este tratamiento elimina la sobre parametrización con una correlación de parámetros exitosa. Lo anterior es posible debido a que el reactor Riser Simulador está diseñado para producir datos de la reacción no afectados por los procesos de transporte de masa y calor.

La regresión numérica de los datos experimentales permitió obtener parámetros cinéticos intrínsecos con intervalos estrechos mostrando que el modelo cinético propuesto describir satisfactoriamente la conversión catalítica de glucosa bajo las condiciones de gasificación seleccionadas (Salaices et al, 2010).

Amanda y col. (Kuhn Bastos, Amanda; Mazumder, 2018) estudio la gasificación de la biomasa en el reactor CREC Riser simulator de lecho fluidizado. Los resultados mostraron que la temperatura del lecho de gasificación influye en los rendimientos de los singas, así como en la formación de alquitrán. Este es el caso independientemente del agente gasificador utilizado. También se demostró que la gasificación de CO₂ al vapor reduce significativamente la formación de alquitrán, al tiempo que mejora la conversión de carbono y aumenta los rendimientos de H₂ y CO. Las fracciones molares de productos observadas experimentalmente se compararon con los resultados del modelo de equilibrio termodinámico. Este modelo de equilibrio termodinámico tiene en cuenta la composición elemental de la biomasa, la temperatura del lecho y los agentes gasificantes.

Mazumder y col. (Mazumder & De Lasa, 2014) propuso un modelo cinético y midió la cantidad de alquitranes, usando como catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ como promotor en el reactor CREC Riser Simulador. La concentración de alquitranes reportada es de 10% en peso.

Girón (Giron & Hugo de Lasa, 2016) estudio el efecto de las variables de operación y alimentación donde encontró que el proceso de gasificación se favorece en una

atmosfera de agua- helio, o bien de agua-CO. En este trabajo no se midió la concentración de alquitranes.

Castañeda y col. (Castañeda, Enríquez, Reyes, Hernández, & Rosales, 2019) estudio catalizadores fluidizables a base de Ni promovidos con 2.0wt% de lantano ó con 2.0wt% de cerio. El procedimiento de preparación incluyó catalizadores tratados a altas temperaturas y en condiciones libres de oxígeno. Fueron estudiadas en el reactor CREC Riser Simulator, obtuvieron que los catalizadores basados en Ni y promovidos con La, mostraron los mejores rendimientos en acuerdo con el equilibrio estequiométrico.

2.6.- Investigaciones realizadas en la UAZ.

Castañeda y col. (Castañeda et al., 2019) estudio catalizadores fluidizables a base de Ni promovidos con 2.0 wt% de lantano ó con 2.0 wt% de cerio. El procedimiento de preparación incluyó catalizadores tratados a altas temperaturas y en condiciones libres de oxígeno. Fueron estudiadas en el reactor CREC Riser Simulator, obtuvieron que los catalizadores basados en Ni y promovidos con La, mostraron los mejores rendimientos en acuerdo con el equilibrio estequiométrico.

Sánchez y col. (González, Calzada, Cruz Reyes & Rosales, 2020) trabajaron con catalizadores de cerio y lantano al 2% como co-promotores y como promotor el níquel soportado sobre γ -alúmina, para la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de biomasa. Estos catalizadores se trabajaron a temperaturas de 480°C para su reducción. Para este caso se obtuvieron valores buenos de fracción mol que oscilaron entre 0.53-0.56, a un pH de 1.

Calzada y col. (Hernandez, Castañeda, Enriquez, de Lasa, & Rosales, 2020) trabajaron en base a un sustituto de lignina (2-metoxi-4-metilfenol) utilizaron catalizadores basados en Ni/ Al_2O_3 con Ru añadido. Los resultados obtenidos mostraron que la adición de Ru ayudó a disminuir tanto el tamaño del sitio de cristales de níquel como la densidad del sitio ácido del catalizador. Además, se observó que el coque en el catalizador se redujo en un 60%. Este fue en comparación con los catalizadores de Ni/ Al_2O_3 .

Flor (Flor & Salazar, 2017) dedujo un modelo termodinámico usando la ley de Van't Hoff y las expresiones de las constantes de equilibrio para calcular las fracciones molares de los diferentes productos de la reacción. Comprobó la validez del modelo estudiando su comportamiento ante el cambio de los valores de las variables temperatura (550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C) y relación vapor/biomasa (0.4 g/g, 0.6 g/g 0.8 g/g, 1 g/g, 1.5 g/g, 2 g/g 2.5 g/g).

Usó el Reactor CREC Riser Simulador para la gasificación de glucosa y lignina a través de experimentos térmicos (sin catalizador) y catalíticos usando el catalizador 20%Ni/5%La₂O₃/γ-Al₂O₃

Los resultados del modelo termodinámico lograron antes las tendencias de las fracciones molares de la mayoría de los compuestos y siempre fueron inferiores a los datos experimentales.

García (García 2018) efectuó gasificación térmica de biomásas solidas (Broza, Bark y Canmet Pellet), además de experimentos catalíticos para la glucosa usando 15%Ni — 5%CeO₂ / γ-Al₂O₃. En el caso de los térmicos observó que la producción de hidrógeno se incrementa con la temperatura y no se modifica el orden usando He como agente gasificante. La biomasa Broza produjo la mayor cantidad de hidrógeno y, en términos generales, la temperatura no afecto a la producción de hidrógeno. Cuando se usa CO₂ como agente gasificante la biomasa Canmet Pellet produjo la mayor cantidad de hidrógeno.

Asimismo, usando la definición de la constante de equilibrio de reacción, teoría de Van't Hoff y las reacciones linealmente independientes, construyó un modelo termodinámico que permite predecir las fracciones molares de los compuestos H₂, CO, CO₂ y CH₄ en la mezcla gaseosa. Estos compuestos fueron comunes a las gasificaciones de las biomásas sólidas y líquidas y, en todos los casos, las predicciones del modelo tuvieron tendencias coherentes. Donde encontró que, los datos experimentales de los productos se encuentran por debajo de los perfiles teóricos debido a que en la medida que se incrementa el tiempo de reacción o se mejore el experimento, estos datos se incrementan hasta alcanzar los valores máximos de equilibrio termodinámico. Este es el caso para los

compuestos H_2 y CO_2 . Este resultado se cumple para los experimentos catalíticos y no catalíticos, con biomasa sólido y líquida (García Elías Ramses, 2018).

Cruz (Cruz, 2018) estudió la producción de hidrógeno a través de la gasificación de glucosa usando catalizadores de $\gamma-Al_2O_3$ con Ni, Ce y lantano e interpretó los resultados usando un modelo No-estequiométrico. Los catalizadores sintetizados se probaron en el reactor CREC-Riser Simulator y se estudió el efecto de las variables tiempo de reacción de 5, 10, 20, 30 y 40s, relación vapor biomasa de 0.5, 1 y 1.5, carga del promotor Cerio o Lantano para ambos con los valores 0.5, 1 y 2% en peso manteniendo constante la carga del Níquel de 5% y el pH de síntesis de los catalizadores con promotor de 1 y 4. Los resultados indican una disminución del área superficial de los catalizadores impregnados con metales (114-130 m^2/g) con respecto al área del soporte gama alúmina (197 m^2/g), con respecto a los experimentos térmicos o no catalíticos, el uso del catalizador con níquel (5%Ni/ $\gamma-Al_2O_3$) permitió obtener incrementos de 30% y 36%, en las fracciones mol de H_2 y CO_2 respectivamente. Con respecto a los resultados con níquel, la adición del promotor de lantano permitió obtener, en el mejor de los casos (5%Ni-2La/ $\gamma-Al_2O_3$ -pH1) un incremento del 9% en la fracción mol de H_2 , lo que indica el efecto positivo de la presencia del lantano. El efecto de las variables tiempo de reacción y relación vapor biomasa (S/B), en la relación de H_2/CH_4 indica que la mayor producción de H_2 se obtiene con 30 segundos de reacción y S/B=1.

El modelo termodinámica se ejecutó con el software Aspen Plus el cual consistió en un reactor de rendimiento (RYIELD) unido en serie a un reactor de equilibrio (RGIBBS). La comparación de los resultados del modelo con los datos experimentales indicó que el modelo describe correctamente las tendencias de los perfiles de fracción mol de los diversos compuestos con la temperatura, para las relaciones S/B=1 y 1.5 (Cruz Reyes Ivan, 2018).

3.- Hipótesis

Impregnando al catalizador 5%Ni/ γ -Al₂O₃ con parejas de promotores (Ru-Mn o Ru-Mg), para la gasificación de los sustitutos de biomasa glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol se incrementan las concentraciones de hidrógeno a valores mayores de 1.50 μ moles/mL, usando el reactor CREC-Riser Simulator y de esta forma, con una adecuada caracterización de los catalizadores, es posible avanzar en la comprensión de la actividad catalítica e interpretar los resultados experimentales proponiendo un modelo termodinámico de equilibrio.

4.-Objetivos

4.1.-Objetivo general:

Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de 5% Ni/ γ -Al₂O₃ promovidos con Ru y parejas de metales para gasificar con vapor, glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol y proponer un modelo termodinámico para predecir las composiciones de los productos gaseosos en el equilibrio.

4.2.- Objetivos específicos:

- Conocer las propiedades de algunos catalizadores sintetizados por impregnación con humedad incipiente y co-impregnación, a través de las técnicas de absorción atómica, espectroscopia de infrarrojo y descomposición de isopropanol.
- Determinar la composición de los productos gaseosos a través de experimentos térmicos o no catalíticos, en el reactor CREC Raiser Simulator, a temperaturas de 550 y 600°C, tiempos de reacción 5, 10, 20, 30 y 40 s, relación vapor/biomasa (S/B) = 1:1.
- Evaluar la actividad de los catalizadores con soporte gama alúmina, conteniendo parejas de metales Ru-Mn y Ru-Mg, durante la gasificación con vapor de agua de biomasa de los compuestos glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, haciendo experimentos catalíticos usando el reactor CREC Riser Simulator, a temperaturas

de 550 y 600°C, tiempos de reacción 5, 10, 20, 30 y 40 s, relación vapor/biomasa (S/B) = 1:1.

- Proponer un modelo termodinámico de equilibrio, basado en el concepto de extensión de reacción para determinar las composiciones de la mezcla de productos.

5.- Metodología Experimental.

En este capítulo se describen las técnicas para sintetizar los catalizadores llamadas Impregnación por humedad incipiente y co-impregnación por humedad incipiente, los procedimientos para caracterizar los catalizadores, los cuales fueron: absorción atómica (AA) para detectar Ni, descomposición de Isopropanol para determinar la acidez o basicidad y espectrofotometría de rayos infrarrojo (IR). Se describen además los procedimientos de operación del reactor CREC Raiser Simulator, del equipo de reacción y del equipo de análisis de muestras del cromatógrafo de gases (GC).

5.1- Síntesis de catalizadores

Los catalizadores empleados para este estudio, con 5% Ni sobre un soporte gamma alúmina y con diferentes cargas de promotores rutenio (Ru), manganeso (Mn) y magnesio (Mg) se sintetizaron por medio de los métodos de impregnación por humedad incipiente y co-impregnación por humedad incipiente (Bartholomew & Farrauto, 1976)(Hernandez et al., 2020)(Mazumder & de Lasa, 2016)(Castañeda et al., 2019), bajo condiciones de vacío de valor 50 cm-Hg, el cual ofrece un apropiado control de la cantidad de metal cargado en el catalizador, y una alta reducción química del níquel.

El soporte de los diferentes catalizadores empleados fue $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, impregnado con 5% p/p de Ni modificado con parejas de promotores Ru-Mn y Ru-Mg usando la metodología descrita por H. Bartholomew Calvin 1986. Además de que se usaron 0.25% de Ru como promotor y co-promotores Mn (0.75, 1 y 1.25%) y Mg (0.75 y 1%), todos los porcentajes son en peso.

La tabla 3 reporta los nombres de los catalizadores y sus nomenclaturas. Todos los catalizadores tienen 0.25% Ru y 5% de Ni.

Tabla 3.-Distintos porcentajes de los metales de los catalizador que se sintetizaron y sus nomenclaturas.

% co-promotor	Nombre	Nomenclatura
Mn-0.75%	Ni5Ru0.25Mn0.75/ γ -Al ₂ O ₃	Mn0.75
Mn-1.00%	Ni5Ru0.25Mn1.00/ γ -Al ₂ O ₃	Mn1.00
Mn-1.25%	Ni5Ru0.25Mn1.25/ γ -Al ₂ O ₃	Mn1.25
Mg-0.75%	Ni5Ru0.25Mg0.75/ γ -Al ₂ O ₃	Mg0.75
Mg-1.00%	Ni5Ru0.25Mg1.00/ γ -Al ₂ O ₃	Mg1.00
	Ni5Ru0.25Na/ γ -Al ₂ O ₃	Referencia (Ni5Ru0.25)

Después de la impregnación, el catalizador se secó a una temperatura de 140°C. Después se efectuó la reducción del metal en el reactor llamado sistema de reacción (ver figura 5) por medio de una mezcla reductora de gas (10% hidrógeno), a una temperatura de 480°C por un tiempo de 4 horas.

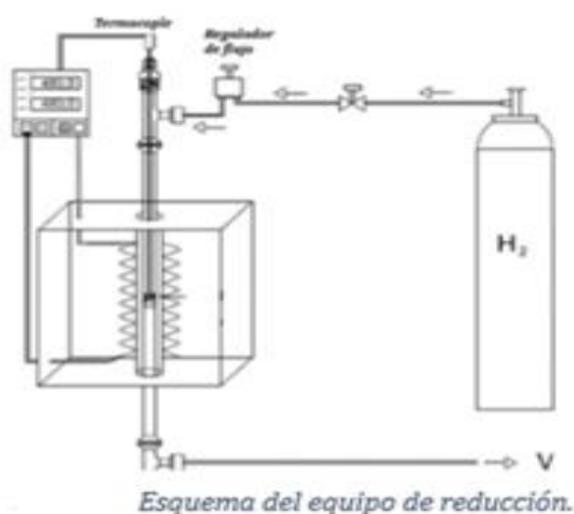


Figura 5.- Sistema de reacción para efectuar las reducciones de los catalizadores.

Los catalizadores frescos (2 gr) se colocan en el tubo de vidrio, sostenidos por fibra de vidrio y se les hace circular un flujo de hidrógeno de arriba hacia abajo ($120 \text{ cm}^3/\text{min}$) y de esta forma se efectúa la reacción de reducción de la sal impregnante para obtener el níquel metálico.

Para que se realice la reducción, es necesario someter al equipo a una rampa de temperatura haciendo fluir el hidrógeno (ver figura 5): Durante los primeros 45 minutos, a $5^\circ/\text{min}$ y cuando se alcanzan 265°C se deja por 30 minutos y luego se somete a $5^\circ/\text{min}$ hasta alcanzar 480°C y así permanece por 4 horas y luego se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

5.1.1.- Catalizador de Ni/ γ -alúmina

Se preparó un catalizador de Ni/ γ -alúmina por el método de impregnación por humedad incipiente (Mazumder & De Lasa, 2014) a partir de 10 gr de un soporte de gamma alúmina fluidizable (Catalox SSCA 5/200 Sasol), que se seca antes de impregnarle el metal, en una mufla a 120°C .

La figura 6 muestra el proceso de co-impregnaciones de las parejas de metales sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Figura 6.- Proceso de co-impregnación de los metales sobre la gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Se ilustrarán los cálculos con un ejemplo. Se pretenden preparar catalizador usando 10 gramos de soporte alúmina que contenga el 5% de Ni con respecto al peso del soporte

(0.5 gramos de Ni). La fórmula que permite calcular la cantidad de sal precursora ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que se debe añadir para obtener el 5% de Níquel es:

$$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{\% \text{Ni}(\mathcal{M}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}))(\mathcal{m}\text{Al}_2\text{O}_3)}{(\mathcal{M}\text{Ni})(X_{\text{pureza}})} \dots \text{Ec. 1}$$

Donde ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) representa la masa de nitrato de níquel-hexa-hidrato añadido, X_{Ni} , denota el porcentaje de carga del metal, $MW_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ es el peso molecular de nitrato de níquel hexa-hidratado, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ significa la masa del soporte de alúmina, MW_{Ni} representa el peso atómico de níquel, y x_{purity} es el porcentaje de pureza de níquel-nitrato de Hexa-hidrato.

Sustituyendo los valores:

$$\begin{aligned} m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= \frac{5\% \text{Ni} \left(\frac{290.79\text{g}}{\text{mol}(\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \right) (10\text{Al}_2\text{O}_3)}{\left(\frac{58.59\text{g}}{\text{molNi}} \right) (99.9\text{pureza})} = \\ &= (2.0484\text{g})(1.05) = 2.608\text{g} \dots \text{Ec. 2} \end{aligned}$$

Entonces se requieren 2.608 gramos de ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para agregar a la solución y que contienen 0.5 gramos de Níquel.

De manera semejante se calcula la masa de la sal precursora de Ru, (RuCl_3) para añadirla al catalizador de tal manera que contenga el 0.25% p/p de Ru con respecto a los 10 gr de soporte.

$$m(\text{RuCl}_3) = \frac{0.25\% \text{Ru} (207.43\text{g/mol}(\text{Ru})) (10\text{Al}_2\text{O}_3)}{(101.07\text{g/molRu})(99.8\text{pureza})} = (0.0513\text{g})(1.05) = 0.053865\text{g} \dots \text{Ec. 3}$$

Entonces se requiere 0.0538g de RuCl_3 .

Ahora se calcula la cantidad de agua necesaria para justamente llenar los poros del soporte.

$$m_{\text{H}_2\text{O total}} = m_{\text{soporte}}(V_{\text{poro}})(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (10\text{g})(0.35\text{cm}^3/\text{g})(1\text{g/cm}^3) = 3.5\text{g} \dots \text{Ec. 4}$$

El volumen de poro del soporte es $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Catalox SSCA 5/200 Sasol). Los 2.608 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ contienen 1 gramo de agua y entonces para completar 3.

En resumen, se añaden 2.5 gramos de agua a 2.608 gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y esta solución se agregara gota a gota al soporte.

El procedimiento experimental se realizó de la siguiente manera: Se eliminó el exceso de agua de la alúmina secándola en una mufla durante 8 horas a 120°C , y después se agregó el níquel en la gamma alúmina.

- a) Se preparó una solución de nitrato de níquel hexahidratado con la que se impregnó la gama alúmina y se ajustó a $\text{pH}=1$ con HCl. Para esto se añadieron 2.5 g de agua a 2.608 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- b) Se colocó la gamma alúmina en un matraz de cuarzo conteniendo un agitador magnético para después sellarlo con un tapón de goma. La solución precursora se agregó al soporte alúmina gota a gota usando una jeringa. El agitador magnético se utiliza para mezclar la gamma-alúmina impregnada, hasta que la mezcla sea homogénea (color uniforme pasta verde-esmeralda).

b) El sistema estuvo a vacío con una presión de 250 mm Hg.

Una vez impregnado el soporte se secó a 110°C por 12 horas y se colocó en el reactor de lecho fijo por donde fluyó un gas de hidrógeno de alta pureza (nivel industrial) a una velocidad de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ para realizar la reducción directa del nitrato de níquel, a través de una rampa, la cual consta de varias etapas:

1. Se calentó hasta 265°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo así por una hora y luego, se continuó hasta 480°C con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo así por 6 h.
2. Finalmente, se enfrió libremente hasta temperatura ambiente, manteniendo el flujo de hidrógeno.

Los pasos anteriores se representan en la siguiente figura 7.

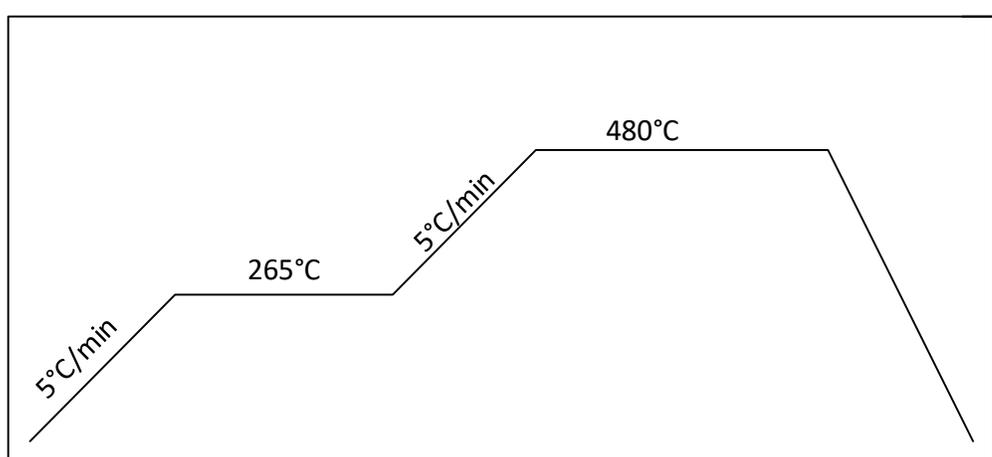


Figura 7.- Rampa de calentamiento utilizada para la reducción de los catalizadores.

5.2- Caracterización de los catalizadores.

A los catalizadores se les aplicaron varias técnicas de caracterización, las cuales se describen a continuación:

5.2.1.- Espectroscopia de absorción atómica (AA).

Se utilizó el equipo Varian SpectrAA 220Fs y un estándar de níquel para determinar la carga del metal. Para la preparación de la muestra, se usó una digestión, colocando 0.5 g de cada catalizador en recipientes de plástico de 60 ml. Se agregaron 30 ml de HCl y 20 ml de ácido nítrico (Aqua Regia) a cada recipiente y se mantuvieron en reposo durante 40 horas, y se procedió a su análisis en el AA.

Para la construcción de la curva de calibración para usarse en el AA, a partir del estándar de níquel de 1000 ppm, se hicieron 3 soluciones de 50 ml, cada una con 5,10 y 25 ppm de níquel.

Se ilustran los cálculos de la cantidad de estándar usado para la preparación de la solución con 5 ppm.

$$\left(1000 \frac{mg}{L}\right) (V_{STD}) = (0.05L) \left(5 \frac{mg}{L}\right) \dots Ec. 1$$

$$V_{STD} = 0.00025L \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 L} \right) = 0.25 \text{ mL} \dots \text{Ec. 2}$$

De manera semejante se procedió con las otras soluciones.

5.2.1.1.- Curva de calibración para cuantificar el níquel por espectroscopía de absorción atómica.

Se construyó la curva de calibración en el aparato de espectroscopía de absorción atómica. Se ilustra el cálculo del volumen de estándar de 1000 ppm usado para preparar el punto de la curva correspondiente a 10 ppm, 50 ml de solución.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \dots \text{Ec. 1}$$

$$1000 \frac{\text{mg}}{L} * V_1 = 10 \frac{\text{mg}}{L} * 0.05L \dots \text{Ec. 2}$$

$$1000 \frac{\text{mg}}{L} * V_1 = 0.5 \text{ mg} \dots \text{Ec. 3}$$

De manera semejante se calcularon los otros puntos de la curva de calibración y en la tabla 4 se presentan los valores de la absorbancia para las diferentes muestras analizadas.

Tabla 4.- Datos de la curva de calibración para absorción atómica.

Absorbancia	Concentración
Curva	ppm
0	0
0.038	5
0.067	10
0.123	25

Y estos datos se grafican en la figura 8.

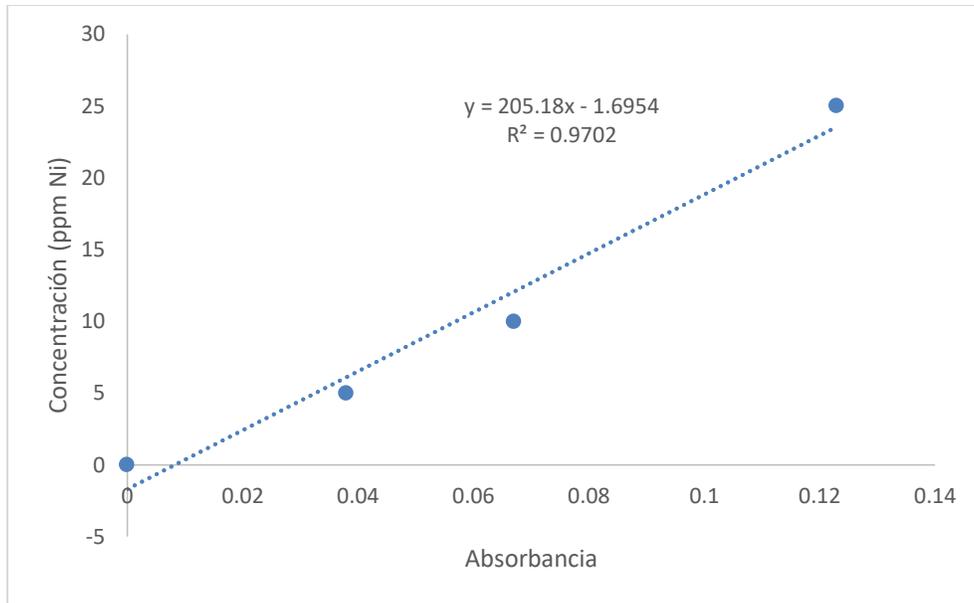


Figura 8.- Curva de calibración para detectar níquel en el aparato de absorción atómica.

De esta forma se han descrito las técnicas de caracterización de catalizadores, de operación del reactor y de análisis de muestras con las cuales se obtendrán los resultados experimentales que serán interpretados.

5.2.2.- Determinación de sitios ácidos y básicos: Técnica de descomposición de isopropanol.

La determinación de los sitios ácidos y básicos se realizó a través de la técnica de descomposición de isopropanol. Se usó un reactor de lecho fijo (Figura 8), el cual consiste de un tubo cilíndrico de 30 cm de longitud y diámetro de 1.5 cm. Se introduce primero fibra de vidrio hasta el fondo, luego carburo de silicio, esto se repite y luego se acomoda el catalizador (0.1 gr) a la mitad de la longitud y de nuevo se añade fibra de vidrio y carburo de silicio. Ver figura 9.

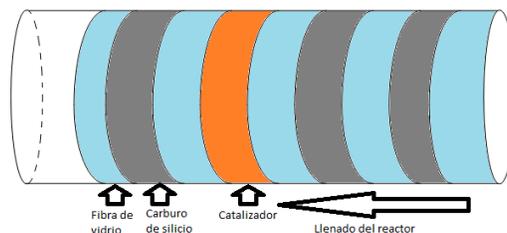


Figura 9.- Reactor de lecho fijo del equipo de descomposición de isopropanol.

En la figura 10 se muestran una fotografía los equipos auxiliares y periféricos del reactor.



Figura 10.- Reactor descomposición de isopropanol.

El isopropanol se mezcla con el nitrógeno que funciona como un gas inerte y acarreador, el cual se alimenta al reactor en flujo continuo de abajo hacia arriba. El reactor se introduce en un horno y se conecta en la parte inferior con la corriente de alimentación de isopropanol y nitrógeno; y en la parte superior con el cromatógrafo de gases.

Una vez instalado el reactor, se lleva a cabo un proceso de pre-calentamiento hasta 400°C usando nitrógeno que también se hace circular de abajo hacia arriba durante 1 hora. Después de esto, se empieza con el proceso de descomposición, y se hace fluir isopropanol acarreado por el nitrógeno y el isopropanol al contactar al catalizador reacciona químicamente. La mezcla de productos se hace fluir hasta llegar a un cromatógrafo de gases (GC) para analizar los compuestos que contiene. Esto se lleva a cabo a tres temperaturas 300, 275 y 250°C respectivamente. Se hacen 20 repeticiones de 5 minutos cada una. Y todo este proceso dura 1 hora y 40 minutos. Cabe destacar

que el gas acarreador del reactor es nitrógeno, mientras que del cromatógrafo de gases es nitrógeno, hidrógeno y aire seco.

5.2.3.- Espectrofotometría de infrarroja.

El espectro infrarrojo de una muestra sólida se usa para identificar los tipos de enlaces entre átomos presentes en una molécula, y de esta forma identificar a un compuesto. Para realizar el análisis se hace pasar un haz de luz infrarroja, a través de 2.5 a 15 micras de profundidad de la muestra. En la química orgánica, el intervalo más práctico está limitado entre 4000 y 400 cm^{-1} . Cuando la frecuencia del IR es la misma que la frecuencia de vibración de un enlace o colección de enlaces, se produce la absorción de la radiación. El examen de la luz transmitida revela cuánta energía fue absorbida en cada frecuencia (o longitud de onda).

Casi cualquier compuesto que tenga enlaces covalentes, ya sean orgánicos o inorgánicos, absorbe varias frecuencias de radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro electromagnético.

La Figura 11 presenta una fotografía del equipo de espectrofotometría de infrarrojo modelo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer.



Figura 11.- Fotografía del equipo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer.

De esta forma se han presentado las técnicas de caracterización, cuyos resultados se asociaran con la actividad de los catalizadores usados en esta tesis y de esta forma entender los resultados de la gasificación.

5.3.- Operación del reactor CREC Riser Simulator.

Los experimentos de gasificación se llevaron a cabo en el reactor CREC Riser Simulator, fabricado por Recat Technologies Inc. bajo licencia exclusiva con la Universidad de Western Ontario. Es un reactor de lecho fluidizado a escala, discontinuo con un patrón de flujo de recirculación y capacidad de 53 cm^3 y carga de 1 g de catalizador. La forma de operación se encuentra en el anexo C. Este equipo está diseñado para realizar las siguientes funciones:

- a) La evaluación del desempeño del catalizador fluidizable en condiciones de gasificación controladas.
- b) El desarrollo de modelos cinéticos para la gasificación de biomasa se basa en los parámetros cinéticos (energías de activación, calor de adsorción, constantes de adsorción) con los indicadores estadísticos adecuados (coeficientes de correlación bajos e intervalos de confianza del 95%).

La figura 12 presenta una fotografía del reactor que se dispone en el laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas en la UAZ.



Figura 12.- Fotografías del reactor CREC Riser Simulator. a) Panel frontal mostrando los controladores. b) Casquetes que contienen al reactor y recipiente que encierra a los casquetes.

La fotografía 12a) muestra la parte frontal del reactor y el panel de control de los sensores de temperatura, presión, velocidad de rotación del impulsor, etc. La fotografía 12b) muestra el casquete donde se encuentra el reactor, el puerto de inyección en la parte

frontal del casquete, en la parte superior se encuentra el impulsor, todos los cables con las resistencias para calentar el reactor, etc.

La Figura 13 presenta un esquema del reactor y su patrón de flujo para conseguir la fluidización del catalizador.

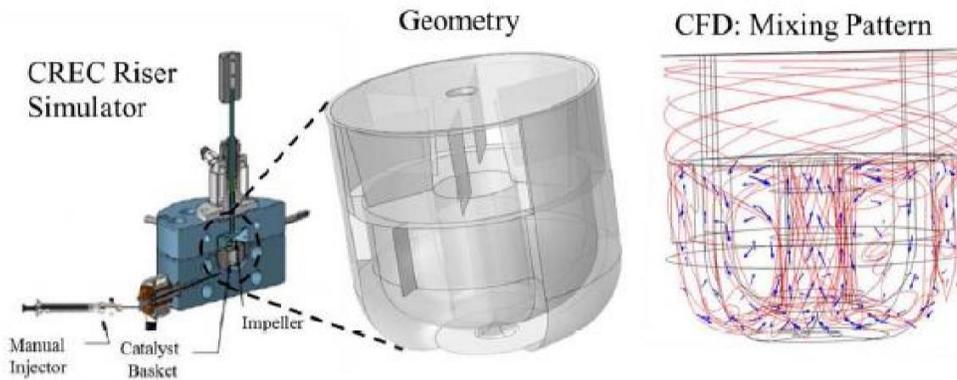


Figura 13.- El reactor y su patrón de flujo.

El reactor cuenta con un espacio anular creado en la parte baja de la canastilla y la parte interna de la coraza inferior. Un rotor se encuentra en la parte superior, cuyo eje está rodeado por una cámara refrigerante y un empaque. Cuando se enciende, un gas inerte es forzado hacia las paredes, ocasionando una diferencia de presión en la región central del rotor, induciendo un flujo de gas hacia arriba, desde el fondo de la zona anular, a través de la canasta que contiene el catalizador. Esto crea una fluidización del catalizador y un intenso mezclado de los gases dentro del reactor (Mazumder & de Lasa, 2016).

La Figura 14 presenta un esquema general del reactor y sus equipos auxiliares.

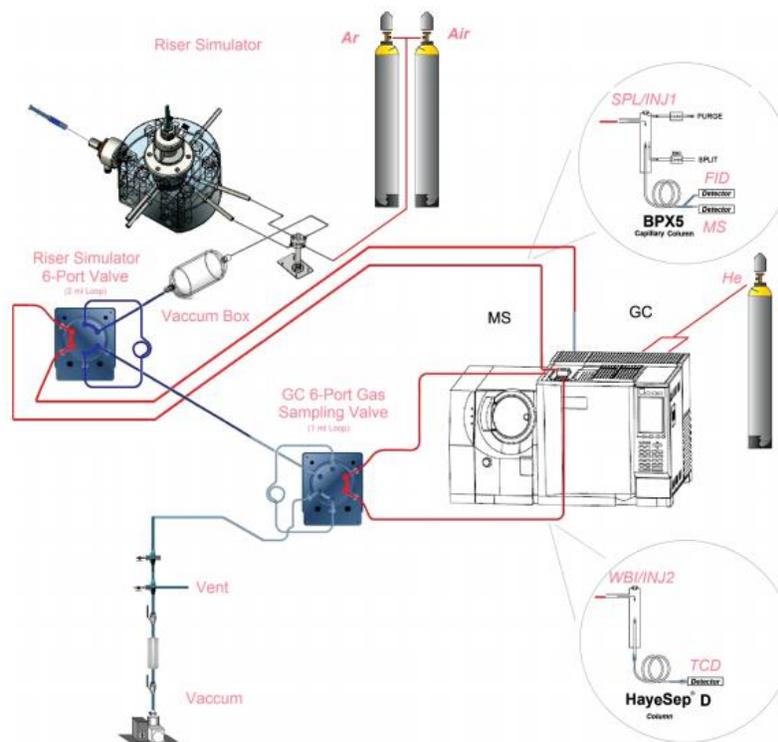


Figura 14.- Esquema general del reactor CREC Riser Simulator y sus equipos auxiliares: 1) Carcasa con el reactor y puertos de inyección, 2) Cámara de vacío, 3) válvula de 6 puertos, 4) venteo y vacío, 5) cromatógrafo de gases 6) tanques de gases (argón, hidrógeno).

En términos generales, el reactor consiste de una carcasa que contiene a la canasta donde se coloca el catalizador y un puerto para inyectar la muestra con o sin catalizador y de esta forma efectuar las reacciones químicas en el lecho fluidizado. Esta cámara de reacción está conectada a una caja de vacío para transferir los productos que se obtuvieron en el reactor a esta caja y de ahí enviar al cromatógrafo. También se muestra el cromatógrafo de gases donde se analizan las muestras, los tanques de gases y los diferentes puertos de válvulas.

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

El panel contiene los botones para controlar las variables de operación: la temperatura, la presión y el tiempo de reacción, el cual una vez transcurrido, los gases de la reacción

son enviados a una cámara de vacío, que consiste de un compartimento cerrado, cuya presión se reduce por medio de una bomba de vacío.

Las condiciones de operación se seleccionaron en base al análisis de resultados previos del grupo de trabajo CREC(Canadá)-UAZ(México): Temperaturas de 550 y 600°C, tiempos de reacción de 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, relación vapor/biomasa 1:1, relación catalizadora/biomasa 0.05 g:25 µl. El procedimiento para realizar experimentos en el reactor se describen en el apéndice C.

5.4.- Cromatografía de gases (GC).

La cromatografía de gases se basa en el principio de separación e identificación de compuestos de una mezcla gaseosa. Es una técnica donde la muestra se volatiliza y se inyecta en la parte superior de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es transportar el analito a través de la columna. De acuerdo a su afinidad de adsorción se emplean dos tipos de columnas, ya sea las empacadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares, estas últimas son más comunes debido a su rapidez y eficiencia. Existen detectores de ionización de flama (FID), de conductividad térmica TCD, termoiónicos (TID), de captura de electrones (ECD) y de emisión atómica (AED) los cuales tienen características peculiares como su sensibilidad, su respuesta lineal al analito, el tiempo de respuesta corta, estabilidad y reproducibilidad, etc.

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

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

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

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

- a) Se fijó inicialmente 35°C durante 3 minutos.
- b) Después se incrementó desde 25°C / min hasta 250°C usando una rampa que duro 8.40 min.
- c) Por último, al alcanzar la temperatura de 250°C se mantuvo ahí por 9 minutos.

En los apéndices A y D, se reporta el procedimiento de operación del cromatógrafo de gases.

5.5.- Curvas de calibración para cuantificar hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano.

Se procedió a construir las curvas de calibración de los compuestos hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano. A continuación, se muestra un ejemplo de cálculo para obtener un punto en la curva de hidrógeno.

Para realizar los análisis de las muestras de los experimentos, se hicieron varios estándares usando un tanque con 5% H₂, 5% CO, 5% CO₂, 5% CH₄ y 80% N₂. Se tomaron volúmenes de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 1 ml, a 18 °C y una presión de 0.987 atm. Posteriormente se calculó el número de moles contenidos en cada volumen con la ley de gases ideales. Para 1 ml:

$$PV = nRT \dots Ec. 1$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.987 \text{ atm})(0.001 \text{ L})}{\left(0.08205 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (291 \text{ K})} = 0.00004133 \text{ mol} \dots Ec. 2$$

Los moles totales se multiplican por el porcentaje presente del hidrógeno en la mezcla 5%, (0.00004133 mol) (0.05) = 0.000002066 mol o 41.33 micromoles

Estos son los moles totales del hidrógeno presentes en 1 ml de muestra. De manera semejante se calcularon lo moles para los otros compuestos, y para los otros volúmenes de muestra y también se calcularon los números de moles de cada compuesto. En la tabla 5 se presentan los resultados.

Tabla 5.- Número de moles para construir las curvas de calibración.

V	n Totales	n H ₂	n CO	n CO ₂	n CH ₄	n N ₂
1x10 ⁻⁴	4.13x10 ⁻⁵	2.07x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁶	3.31x10 ⁻⁵
5x10 ⁻⁴	2.07x10 ⁻⁵	1.03x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁶	1.65x10 ⁻⁵
3x10 ⁻⁴	1.21E ⁻⁵	6.03x10 ⁻⁷	6.03x10 ⁻⁷	6.03x10 ⁻⁷	6.03x10 ⁻⁷	9.65x10 ⁻⁶
5x10 ⁻⁴	8.27x10 ⁻⁶	4.13x10 ⁻⁷	4.13x10 ⁻⁷	4.13x10 ⁻⁷	4.13x10 ⁻⁷	6.61x10 ⁻⁶
1x10 ⁻⁴	4.13x10 ⁻⁶	2.07x10 ⁻⁷	2.07x10 ⁻⁷	2.07x10 ⁻⁷	2.07x10 ⁻⁷	3.31x10 ⁻⁶

Posterior a calcular los moles teóricos para cada componente en cada volumen, se procedió a inyectar en el cromatógrafo los volúmenes de gases de 1, 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1 ml con 3 repeticiones cada una, para así obtener el área de los picos de cada componente. Por último, se hizo un promedio de cada área de las tres repeticiones para los diferentes volúmenes de mezcla. El detector TCD detecta H₂, CO, CO₂ y N₂, mientras que FID detecta únicamente el metano Tabla 6.

Tabla 6.- Promedio de área en unidades arbitrarias para cada volumen de muestra.

TCD (mili)	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
1	1.15x10 ⁶	2.20x10 ⁵	5.54x10 ⁶	2.55x10 ⁶
0.5	6.94x10 ⁵	1.36x10 ⁵	3.37x10 ⁶	1.55x10 ⁶
0.3	4.68x10 ⁵	9.36x10 ⁴	2.23x10 ⁶	1.05x10 ⁶
0.2	2.56x10 ⁵	5.31x10 ⁴	1.14x10 ⁴	5.58x10 ⁵
0.1	1.21x10 ⁵	2.45x10 ⁴	5.40x10 ⁵	2.66x10 ⁵

Para el caso del hidrógeno, la información de volúmenes, número de moles y áreas de los picos se reporta en la tabla 7.

Tabla 7.- Información de volúmenes, número de moles y áreas de los picos de hidrógeno.

Volumen (ml)	n H ₂	Áreas H ₂
1	2.07x10 ⁻⁶	5.54x10 ⁶
0.5	1.03x10 ⁻⁶	3.37x10 ⁶

0.3	6.03×10^{-7}	2.2310^6
0.2	4.13×10^{-7}	1.14×10^4
0.1	2.07×10^{-7}	5.40×10^5

Graficando el número de moles contra el área se obtiene la figura 15 la cual presenta la curva de calibración del hidrógeno.

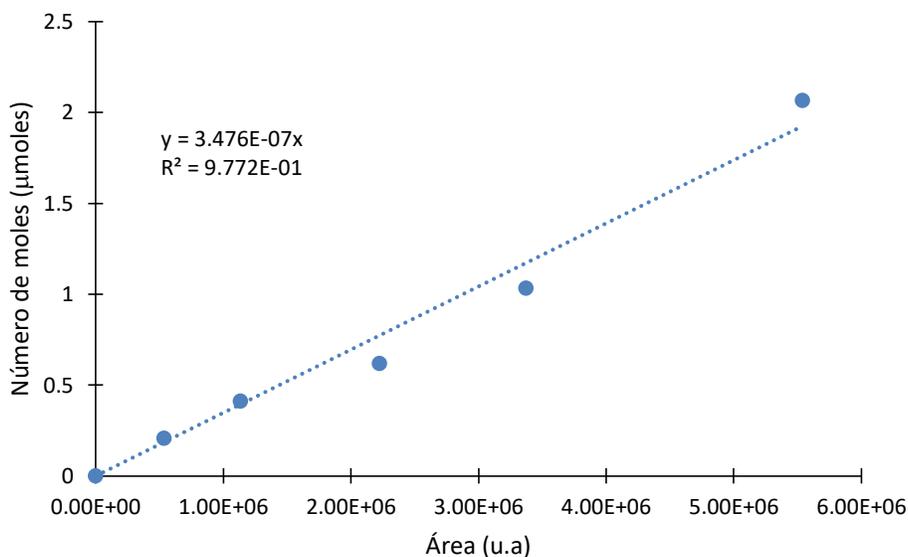


Figura 15.- Curva de calibración del hidrógeno.

De manera semejante se construyen las curvas de calibración para los otros compuestos, basados en los datos de las tablas 6 y 7. Las curvas de calibración obtenidas se reportan en las siguientes figuras 16, 17 y 18.

La figura 16, presenta la curva de calibración del monóxido de carbono.

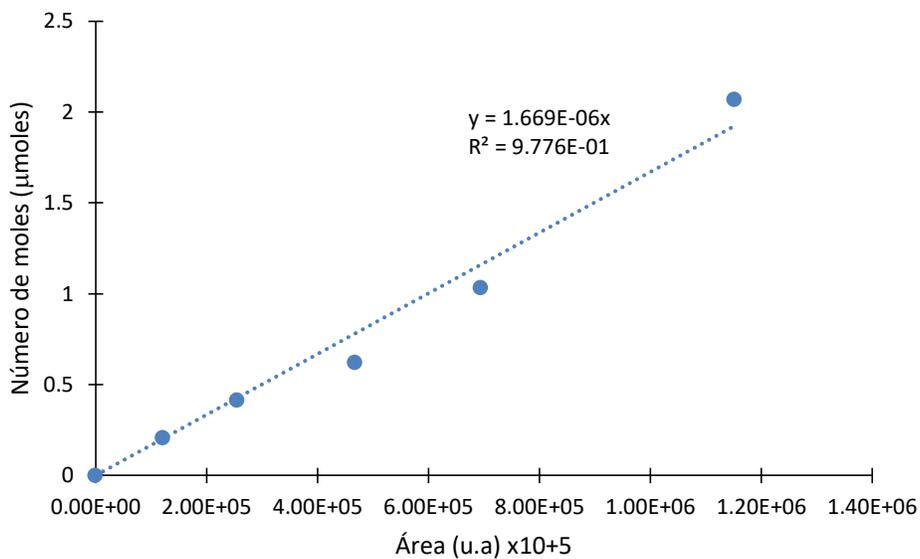


Figura 16.- Curva de calibración del monóxido de carbono.

La figura 17, presenta la curva de calibración del dióxido de carbono.

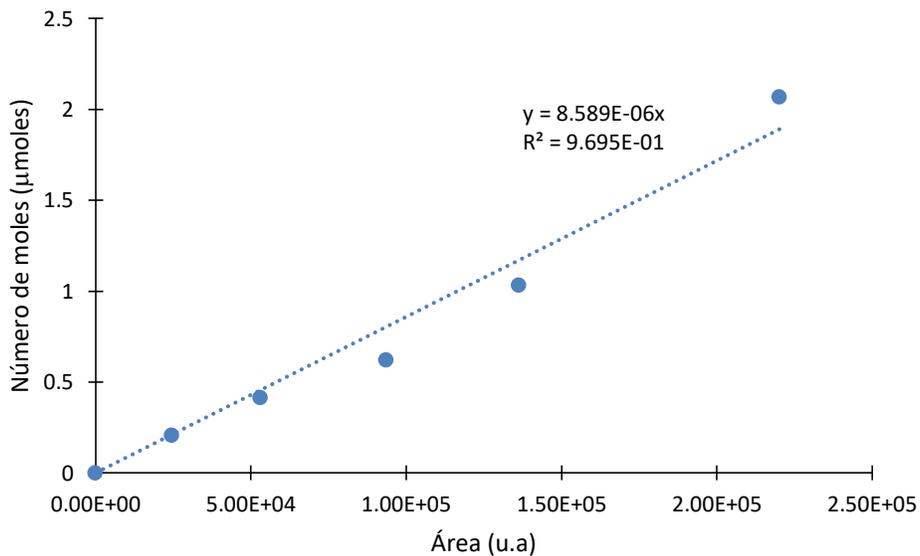


Figura 17.- Curva de calibración del Dióxido de carbono.

La figura 18, presenta la curva de calibración del metano.

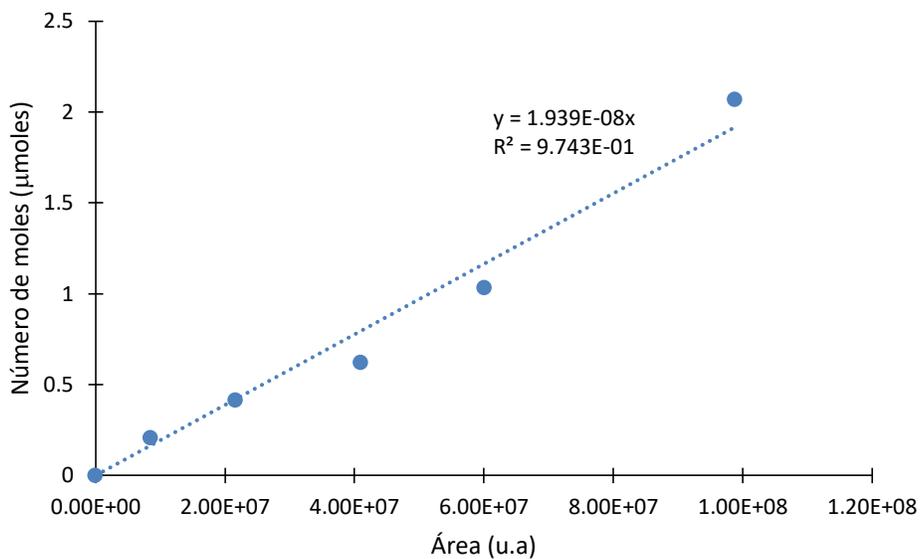


Figura 18.- Curva de calibración del metano.

Se puede observar que todas las rectas que se ajustan a los datos experimentales, tienen un coeficiente de correlación en el rango de 0.965 a 0.9776 lo cual las hace confiables.

6.- Resultados y discusión.

En esta sección se presentan y discuten los resultados que se presentan en tesis: Se inicia mostrando fotografías de los catalizadores, los resultados de las caracterizaciones, resultados de la gasificación y se concluye con la discusión de los resultados de experimentos realizados con catalizadores de 5%Ni-0.25%Ru/ γ -Al₂O₃, conteniendo al co-promotor Manganeso con los siguientes porcentajes: 0.75, 1.00, 1.25 ó Magnesio 0.75, 1.00, 1.25 y referencia. También se hicieron experimentos térmicos o sea sin catalizador.

6.1.- Catalizadores sintetizados.

A continuación, se presentan las fotografías de los catalizadores sintetizados.

La figura 19 presenta la fotografía del Catalizador fresco (no reducido) de 5% Níquel sobre gama alúmina promovido con 0.25%Ru-1%Mn.



Figura 19.- Catalizador fresco de 5% Níquel promovido con 0.25%Ru-1%Mn.

Cuando los catalizadores son frescos, adquieren un color café débil por el Rutenio presente que tiene un color negro, en este caso el rutenio se encuentra en baja carga. La sal precursora de Níquel tiene un color azul cielo, mientras que las sales de Magnesio o Manganeso tienen un color blanco-transparente.

La figura 20 presenta la fotografía del Catalizador reducido de 5% Níquel sobre gamma alúmina promovido con 0.25%Ru-1%Mn. Esto es, el material que ya fue tratado en el reactor lecho fijo con hidrógeno para efectuar la reacción de reducción.



Figura 20.- Catalizador reducido con hidrógeno de 5% Níquel promovido con 0.25%Ru-1%Mn.

Se observa por la figura 20 que el catalizador fresco pero promovido con níquel, rutenio Y manganeso tiene un color café, pero cuando se reduce en el reactor fluidizado el catalizador adquiere un color negro, debido a que el rutenio tiene un color negro como ya se mencionó.

6.2.- Caracterización

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores con las siguientes técnicas: Absorción atómica, determinación de acidez o basicidad por descomposición de isopropanol y espectroscopia infrarroja.

6.2.1.- Absorción atómica.

La tabla 8 representa los resultados del análisis de las muestras de los diferentes catalizadores con absorción atómica. Se usaron 0.05 g de catalizador en cada caso.

Tabla 4.- Tabla de resultados de la caracterización de absorción atómica.

Nombre	Absorbancia	Concentración en ppm (mg/L)	Contenido de Ni (mg).	% Ni
5% Ni-1% Ru	0.11	20.87	1.04	2.08
5% Ni-0.25% Ru-1% Mn	0.104	20.25	1.01	2.02
5% Ni-0.25% Ru- 0.75 % Mn	0.105	21.54	1.07	2.15
Ni 5%	0.114	23.39	1.16	2.33

La segunda columna presenta la absorbancia reportada por el equipo para cada catalizador. Usando la curva de calibración de Níquel (conc.=205.18(Absorbancia)-1.6954) se encuentra la concentración asociada a cada absorbancia en ppm o mg/L. Ilustrando con el primer renglón y recordando que se usaron 50 ml de solución o 0.05 L:

$$\left(20.87 \frac{mg}{L}\right) (0.05L) = 1.0437 mg Ni \dots Ec. 1$$

Se usaron 50 mg de catalizador:

$$\frac{1.0437 mg Ni}{50 mg Cat} = 0.02 \frac{mg Ni}{mg Cat} \dots Ec. 2$$

ó 2.08% de Ni en el catalizador

De manera semejante se procedió con los otros catalizadores.

Ciertamente, se reporta una desviación entre el níquel detectado y el níquel nominal, lo que indica que los métodos de impregnación y co-impregnación permiten impregnar el níquel sobre el catalizador pero no en la cantidad esperada. En la literatura también se han reportado estas discrepancias.

6.2.2.- Acidez y basicidad de los catalizadores a través de la reacción de descomposición de isopropanol.

De acuerdo al análisis con la reacción de descomposición de isopropanol, en todos los catalizadores predominaron los sitios ácidos de Brönsted debido a que el producto de la reacción fue principalmente propeno tal como se muestra en la tabla 9.

Como una medida de la acidez se usará el rendimiento del producto de la acidez de Brönsted, que en este caso es el propeno. Se define el rendimiento del propeno como el porcentaje del reactivo isopropanol que se convierte en propeno.

$$\text{Rendimiento del propeno} = \frac{\text{moles del propeno}}{\text{moles iniciales de IP}} = \frac{\text{moles del propeno}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}} \dots \text{Ec. 1}$$

Análogamente como otra medida de acidez se usará el rendimiento del producto de la acidez de Lewis, que en este caso es el di-isopropanol. Se define el rendimiento del di-isopropanol como la fracción del isopropanol que se convirtió en di-isopropanol.

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento del diisopropil eter} &= \frac{\text{moles de diisopropil eter}}{\text{moles iniciales del IP}} = \\ &= \frac{\text{moles de di - isopropil eter}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}} \dots \text{Ec. 2} \end{aligned}$$

Para la acetona la definición es semejante.

$$\text{Rendimiento del acetona} = \frac{\text{moles de acetona}}{\text{moles iniciales del IP}} = \frac{\text{moles de acetona}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}} \dots \text{Ec. 3}$$

Se dispone de los datos experimentales cuando se realizó la reacción de descomposición de isopropanol usando el catalizador 5%Ni-0.25%Ru-0.75Mn/ γ -Al₂O₃ a 250°C que se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 9.- Áreas de los picos reportadas por el cromatógrafo de líquidos durante la descomposición de isopropanol a 250°C.

Tiempo(min)	Acetona	1-propanol	Propeno	Isopropanol	Diisopropil-éter
5	79.3	14951	937318	114473	2603
10	0	11614	704009	98660	4710
15	0	10326	675246	115734	4929
20	0	11863	737457	144648	4992
25	0	17387	896076	168160	6034
30	0	23493	865365	163253	6413
35	0	26057	926146	164365	6573
40	0	26509	914165	160766	6591
45	0	27799	918034	158906	6590
50	0	27029	923820	163150	6887
55	0	26459	996676	174163	6497
60	0	28293	975159	172361	6865
65	0	27373	927977	158916	6265
70	0	25666	922001	152280	5836
75	0	25241	897063	150357	5647
80	0	23287	907876	153869	5359
85	0	22406	923894	160251	5406
90	0	22697	956837	169467	5821
95	0	26256	938170	162211	5960
100	0	26059	914397	157667	5735

La información de esta tabla será usada en las ecuaciones 1, 2 y 3 para calcular los rendimientos de propeno, diisopropil éter y acetona, respectivamente.

Tabla 10.- En esta tabla se reporta los porcentajes de conversión de cada compuesto obtenido a partir de la descomposición de isopropanol a los diferentes tiempos.

Tiempo(min)	Conversión 250 °C (%)	Acetona 250 °C(%)	1 propanol 250 °C(%)	Propeno 250 °C(%)	Diisopropil-éter 250°C(%)
5	89.29	0.01	1.39	87.64	0.24
10	87.95	0	1.41	85.96	0.57
15	85.64	0	1.28	83.75	0.61
20	83.90	0	1.31	82.03	0.55
25	84.53	0	1.59	82.38	0.55
30	84.57	0	2.21	81.75	0.60
35	85.36	0	2.32	82.46	0.58
40	85.49	0	2.39	82.50	0.59
45	85.70	0	2.50	82.60	0.59
50	85.44	0	2.41	82.41	0.61
55	85.53	0	2.19	82.79	0.53
60	85.42	0	2.39	82.45	0.58
65	85.81	0	2.44	82.81	0.55
70	86.22	0	2.32	83.37	0.52
75	86.05	0	2.34	83.19	0.52
80	85.88	0	2.13	83.26	0.49
85	85.58	0	2.01	83.08	0.48
90	85.32	0	1.96	82.85	0.50
95	85.67	0	2.31	82.88	0.52
100	85.71	0	2.36	82.83	0.51

La conversión X se calculó de la siguiente manera.

$$X = \frac{ISO_{Inicial} - ISO_{final}}{ISO_{Inicial}} = \frac{Productos}{Productos + ISO_{sinreaccionar}} \dots Ec. 4$$

$$X = \frac{Acetona + Propeno + 1 Propanol + Diisopropileter}{Acetona + Propeno + 1 Propanol + Diisopropileter + isopropanol} \dots Ec. 5$$

Para tiempo igual a 5 minutos, de la tabla se toma la siguiente información de las áreas de cada compuesto.

$$X = \frac{79.3 + 14951 + 937318 + 2603}{79.3 + 14951 + 937318 + 141173 + 2603} = \frac{954951}{1096124} = 0.87 \dots Ec. 6$$

O bien 87% para t=5 min

De manera semejante se hicieron los cálculos de la conversión para los otros tiempos.

Los rendimientos de cada compuesto se definen de la siguiente forma:

$$\text{Rendimiento de "i"} = \frac{\text{Producto "i"}}{\text{Isopropanol inicial}} \dots \text{Ec. 7}$$

Para el caso del propeno:

$$\text{Rendimiento de "propeno"} = \frac{\text{Producto "propeno"}}{\text{Isopropanol inicial}} \dots \text{Ec. 8}$$

$$\text{Rendimiento de "propeno"} = \frac{939718}{79.3 + 14915 + 937318 + 114473 + 2603} = 0.87 \dots \text{Ec. 9}$$

Como ya se mencionó el rendimiento de propano está relacionado con los sitios ácidos de Brönsted, el rendimiento de acetona está relacionado con los sitios básicos y el rendimiento de diisopropil-éter está relacionado con los sitios ácidos de Lewis.

Efectuando cálculos con las definiciones anteriores, con un procedimiento semejante al ya ilustrado para el propeno, usando la información a los 100 minutos, a 300°C y para todos los catalizadores, los resultados se reportan en la tabla 11:

Tabla 11.- Valores de la acidez y basicidad de los catalizadores calculados a partir de los rendimientos de los diferentes compuestos.

Catalizador	Basicidad	Acidez de Brönsted	Acidez de Lewis	Total, acidez
5Ni0.25Ru	0.13	37.92	9.05	46.97
1Mn5Ni0.25Ru	0.23	80.38	9.3	89.68
0.75Mn5Ni0.25Ru	0.32	23.85	4.25	28.1
1.25 Mn5Ni0.25Ru	0.03	94.45	0.54	94.99
0.75 Mg5Ni0.25Ru	0.02	79.80	2.71	82.51

De la tabla 11, columna 2 se observa que el catalizador 0.75%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la máxima basicidad con un valor de 0.32, mientras que el catalizador 0.75%Mg5%Ni0.25%Ru reporta la menor basicidad con un valor de 0.02.

De la tabla 11, columna 3, se observa que el catalizador 1.25%Mg5%Ni0.25%Ru reporta la máxima acidez de Brönsted con un valor de 94.45, mientras que el catalizador de 0.75%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la menor acidez con un valor de 23.85.

De la tabla 11, columna 4, se observa que el catalizador 1%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la máxima acidez de Lewis con un valor de 9.3, mientras que el catalizador de 1.25%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la menor acidez de Lewis con un valor de 0.54.

De la tabla 11, columna 5, se observa que el catalizador 1.25%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la máxima acidez total con un valor de 94.99, mientras que el catalizador de 0.75%Mn5%Ni0.25%Ru reporta la menor acidez total con un valor de 28.1.

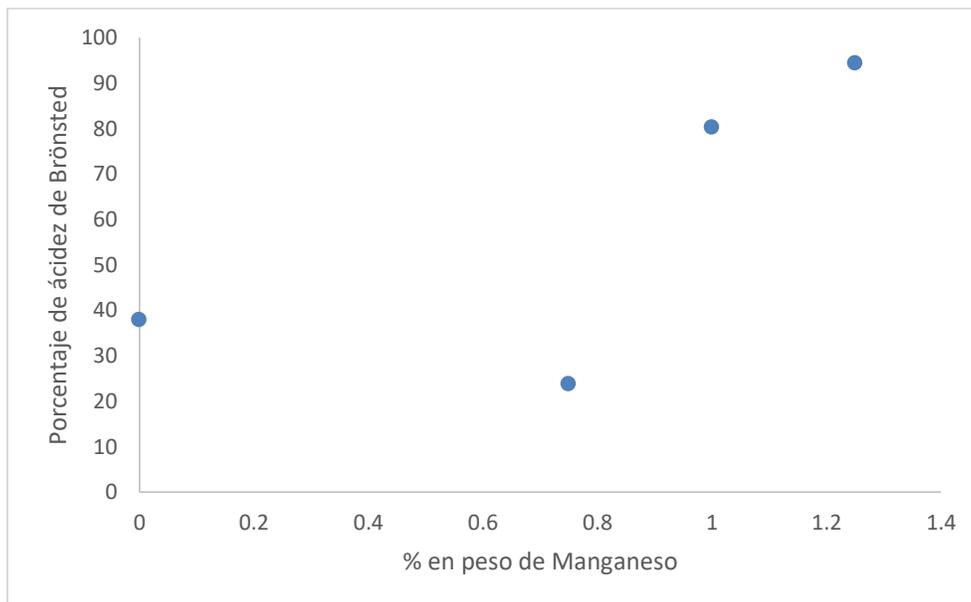


Figura 21.- Efecto del manganeso en la acidez de Brönsted de varios catalizadores, con 5%Ni-0.25Ru/ γ -Al₂O₃.

Se puede observar que en términos generales, al incrementar el contenido de Manganeso en el catalizador, la tendencia es incrementar la acidez. Sin embargo cuando la carga de manganeso es 0.75% de manganeso, la acidez disminuye con respecto al 0%. En la medida que lo deseable es disponer de catalizadores lo menos ácidos posibles para efectuar reacciones de gasificación de biomasa entonces será muy recomendable efectuar estudios con catalizadores con cargas menores al 0.75%, por ejemplo 0.4%, con el afán de obtener un valor mínimo en la acidez de Brönsted. De acuerdo a la

información de la figura 21, al incrementar la carga de Manganeso con valores superiores a 0.75% se incrementa la acidez y esto ya no es favorable para las reacciones de gasificación. Cabe aclarar que es difícil explicar el efecto del manganeso en la acidez del catalizador. El 0.75% de magnesio y el 1% manganeso tienen un efecto similar en la acidez del catalizador.

Se reporta que la basicidad fue muy poca para todos los catalizadores, y los valores máximos 0.32 de basicidad y el mínimo de acidez de Brönsted 23.85 corresponden al catalizador de 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/Al₂O₃. Para las reacciones de gasificación es conveniente reducir la acidez del catalizador y entonces el 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/ γ -Al₂O₃ promete ser un buen catalizador.

A partir de la reacción de isopropanol se determinaron también sus energías de activación que se reportan en la tabla 13.

La energía de activación puede ser calculada con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A'e^{-E'/RT} \dots Ec. 10$$

$$r_p = a_m k f(C_1, C_2, C_3 \dots) \dots Ec. 11$$

$$r_p = a_m k f(x) \dots Ec. 12$$

$$r_p = A'a_m f(x)e^{-E'/RT} \dots Ec. 13$$

$$\ln(r_p) = \ln[A'a_m f(x)e^{-E'/RT}] \dots Ec. 14$$

$$\ln(r_p) = \ln[A'a_m f(x)] + \ln\left[e^{-\frac{E'}{RT}}\right] \dots Ec. 15$$

$$\ln(r_p) = cte - \frac{E'}{RT} \dots Ec. 16$$

Usando las ecuaciones anteriores y la información del primer renglón de la tabla 11 a continuación, se ilustran los cálculos de la energía de activación aparente con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ -Al₂O₃.

La velocidad de reacción se calcula de la siguiente forma.

$$r_p = \frac{\text{conversión} * \text{Flujo molar}}{\text{Masa de catalizador}} \dots Ec. 17$$

Se ilustra el cálculo de la velocidad de reacción con información a 300°C con el catalizador 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/g-Al₂O₃.

$$r_p = \frac{(0.8739)(4.06 \times 10^{-8} \text{ mol/s})}{0.1 \text{ gr}} = 3.55 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s} * \text{gr}} \dots \text{Ec. 18}$$

De manera semejante se hicieron los cálculos de la velocidad de reacción a las temperaturas 250°C y 275°C.

Los resultados se muestran en la tabla 12.

Tabla 12.- Valores de velocidad de reacción.

Temperatura	1/T	Velocidad de Reacción (r _p)	Ln(r _p)
250°C(523°K)	0.00191205	3.48x10 ⁻⁷	-14.87
275°C(548°K)	0.00182482	2.61x10 ⁻⁷	-14.8577
300°C(573°K)	0.0017452	3.55x10 ⁻⁷	-14.8517

La grafica de estos datos y la pendiente de la recta, que permite calcular la energía de activación aparente, usando la siguiente ecuación:

$$\ln(r_p) = cte - \frac{E'}{RT} \dots \text{Ec. 19}$$

La pendiente de la recta mostrado en la figura 22 es:

$$m = \text{pendiente} = \frac{E}{R}, \quad E = m(R) = 7818.68 \left(0.00831 \frac{\text{KJ}}{\text{mol K}} \right) = 24.23 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \dots \text{Ec. 20}$$

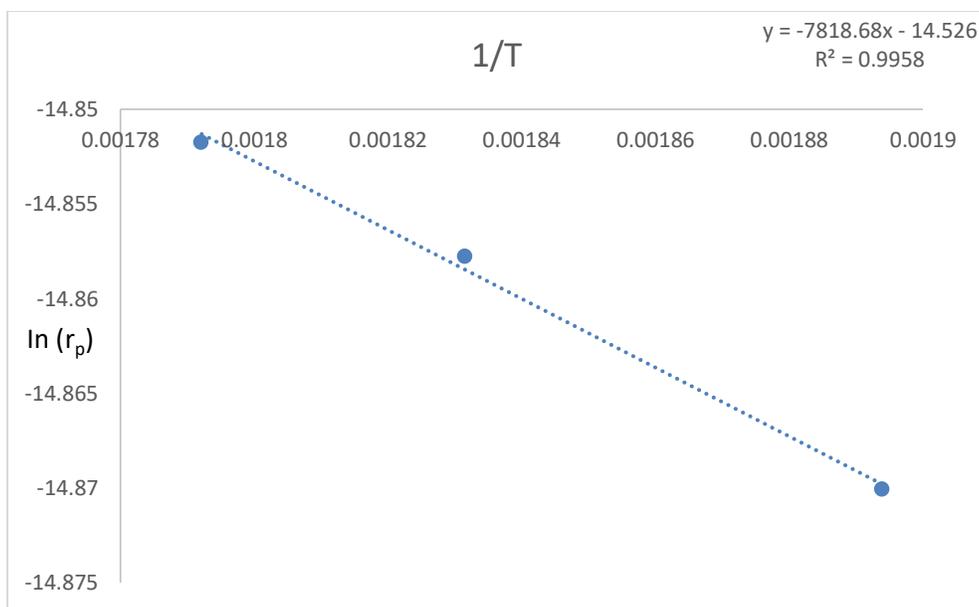


Figura 22.- Gráfica de \ln (velocidad de reacción) contra $1/T$ para calcular la energía de activación aparente de la reacción de isopropanol con el catalizador de 0.75%Mn-5%-0.25%Ru/ γ - Al_2O_3 .

De manera semejante se procedió con los demás catalizadores, para calcularles su energía de activación y los resultados se muestran en la tabla 13:

Tabla 13.- Energías de activación a partir de la reacción de descomposición de isopropanol.

Catalizador	Ea (KJ/mol)
5%Ni-0.25%Ru/ Al_2O_3	103.47
1%Mn-5%Ni-0.25% Al_2O_3	160.96
0.75%Mn-5Ni%-0.25% Al_2O_3	24.23

Se observa que el catalizador 0.75%Mn-5Ni%-0.25%/Al₂O₃ permite que la reacción se efectúe con menor energía de activación y por lo tanto con menor resistencia a la obtención de productos. Lo anterior concuerda ya que este catalizador reporto la menor cantidad de sitios ácidos lo cual es aceptable para efectuar las reacciones de gasificación.

6.2.3.- Radiación infrarrojo (IR): Discusión e interpretación.

En la figura 23 se reportan los espectros entregados por el equipo IR para los diferentes catalizadores.

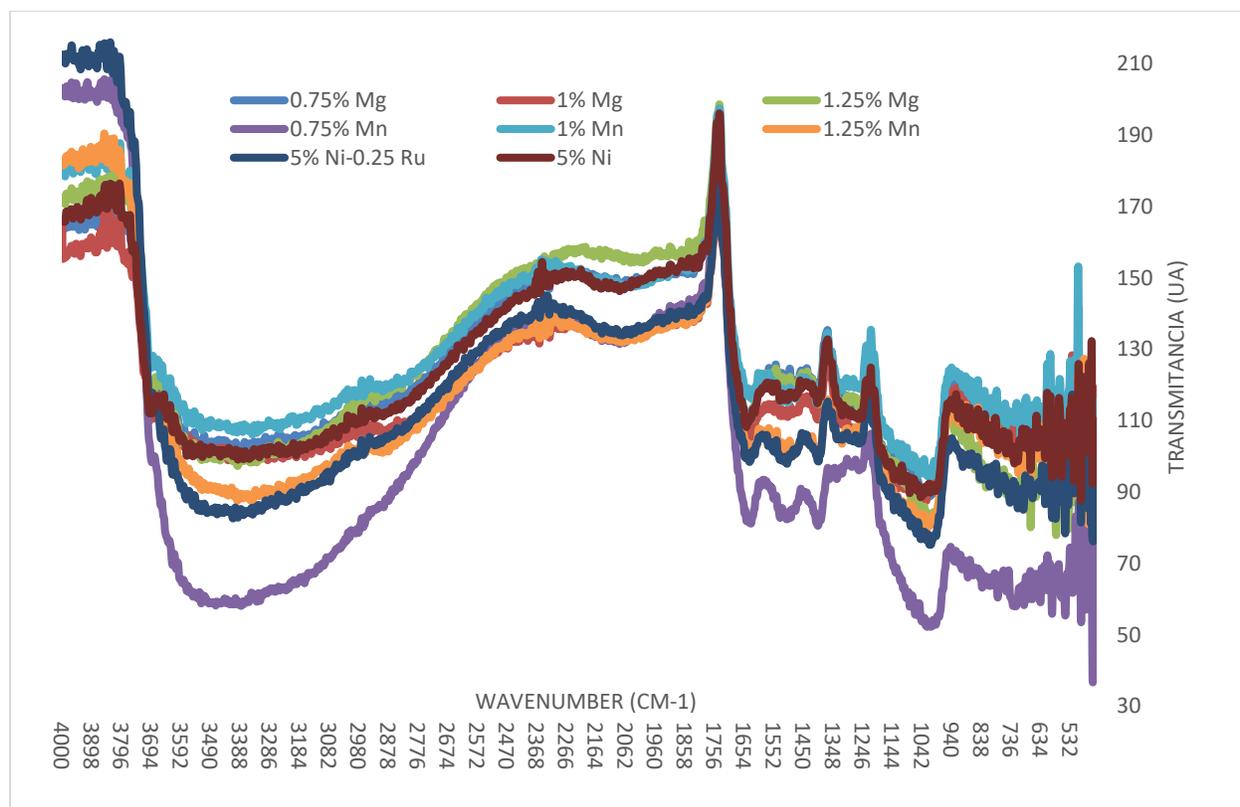


Figura 23.- Espectros de IR para los diferentes catalizadores.

La interpretación de los espectros reportados en la figura 23 se basan en el catálogo incluido en el libro (Donald L. Pavia;, 2001). Se observa que el valle ubicado en la región de 3400 cm^{-1} - 2450 cm^{-1} corresponde a el agua superficial. En la región 1620 cm^{-1} y 1232 cm^{-1} se encuentra el valle correspondiente a los enlaces O-Ni, en la región 1450 cm^{-1} y 950 cm^{-1} pertenecen al soporte (gamma alúmina). Lo anterior demuestra que el método de síntesis del catalizador fue adecuado en la medida que se detectan el agua superficial, los enlaces O-Ni y el soporte gamma alúmina. Sin embargo, en la región 2100 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} que pertenece a el enlace Ru-O, no hay señal, indicando que no se detecta el rutenio, probablemente por la baja carga de 0.25% en que se encuentra presente. Tampoco se detectan los enlaces O-Mn en la región 1600 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} , probablemente debido también a la baja carga. De igual manera paso con los enlaces

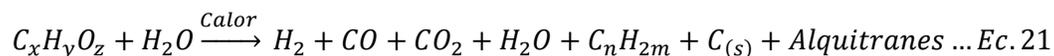
O-Mg que no se obtuvieron resultados de detección, y en forma general los espectros para los catalizadores con Mg con las cargas 0.75, 1.00 y 1.25% resultaron semejantes entre si y muy parecidos al de 1%Mn. Lo anterior indica que el incremento de Mg afecto poco o casi nada al espectro. La diferencia importante se detecta con el 0.75% Mn.

De esta forma se han presentado los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores que permitirán interpretar y justificar los resultados experimentales. En síntesis, se encontró que el catalizador de 0.75%Mn-5Ni%-0.25%/Al₂O₃ contiene los menores valores de acidez de Brönsted y de Lewis, lo cual es deseable para un catalizador de gasificación de Biomasa y el método de FTIR permitió detectar los enlaces O-Ni. La absorción atómica midió el níquel presente en todo el catalizador, tanto en la superficie como en el interior y el resultado es aceptable.

6.3.-Modelo termodinámico.

En esta sección se deducirá un modelo termodinámico que permita predecir los resultados experimentales.

Se inicia con la reacción de gasificación de biomasa primaria:



El procedimiento será calcular las fracciones molares de cada uno de los compuestos usando la teoría de la termodinámica asociada a este proceso de gasificación y luego comparar con los resultados experimentales.

Se determinan las siguientes reacciones linealmente independientes de acuerdo al procedimiento ilustrado en el apéndice B.



En el apéndice B, se reportan los detalles de cálculo para determinar las reacciones independientes usando el método matricial de Gauss.

A partir de las ecuaciones siguientes se obtiene la fracción mol de cada compuesto en términos del concepto de extensión de reacción, el cual se define como sigue

ξ es la extensión de reacción y esta en unidades de mol.

1..... $n_i = n_{i0} + V_i \xi$... Ec. 25 ($i=1,2,\dots,N$), i = tipo de compuesto, n_i = numero de moles del compuesto i

3..... $n_i = n_{i0} + \sum v_{i,j} \xi_j$... Ec. 26

4..... $y_i = \frac{n_{i0} + \sum v_{i,j} \xi_j}{n_0 + \sum v_{i,j} \xi_j}$... Ec. 27

5..... $\sum v_{i,j} = v_j$... Ec. 28

A continuación se calcularán las fracciones molares y_i de cada compuesto a través de la ecuación 29.

$y_i = \frac{n_{i0} + \sum v_{i,j} \xi_j}{n_0 + \sum v_{i,j} \xi_j}$... Ec. 29

n_0 = numero de moles totales que entran al sistema.

$$n_0 = \sum n_{i0} = n_{CO,0} + n_{CH_4,0} + n_{H_2O,0} \dots Ec. 30$$

$$n_0 = 10.02 \times 10^{-6} + 694.44 \times 10^{-6} + 5.728 \times 10^{-6} = 710.188 \times 10^{-6} \text{ moles totales}$$

Los números de moles iniciales de cada compuesto se calculan de la siguiente forma. Se inyecta una mezcla de 25 micro litros de glucosa y de agua con una relación de 1:1 en peso, o sea que se alimentan 12.5 microlitros de glucosa y 12.5 microlitros de agua.

Los pesos moleculares de los compuestos son: 180 g/mol glucosa, 16.04 g/mol metano, 18.01 g/mol agua, 44.01 g/mol de CO₂ y 28.01 g/mol de CO.

Para obtener los moles de la glucosa se usa la siguiente expresión:

$$n = m/PM = \frac{g}{g/mol} = \text{moles} \dots Ec. 31$$

Se supone que se alimenta 1 gramo de glucosa.

$$n = 1\text{g}/(180\text{g/mol}) = 5.55 \times 10^{-3} \text{ moles de glucosa.}$$

La densidad de la glucosa es 0.99 gr/cm^3 , pero se considerara el valor de 1.

$$1 \frac{\text{g de glucosa}}{\text{cm}^3} * \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ litro}} * \frac{1 \text{ litro}}{1000000 \text{ microlitros}} * \frac{1000000 \text{ de microgramos}}{1 \text{ gramo}} = 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}}$$

En síntesis, la densidad de la glucosa es:

$$1 \frac{\text{g de glucosa}}{\text{cm}^3} \quad \text{o bien} \quad 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}}$$

Se inyectaron 12.5 microlitros de glucosa entonces la masa es:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}, \quad \text{masa} = \text{densidad} * \text{volumen} = 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}} * 12.5$$

$$\text{microlitros} = 12500 \text{ microgramos de glucosa}$$

Calcular número de moles de glucosa

$$\text{numero de moles} = \frac{12500 \text{ microgramos}}{180 \frac{\text{microgramos}}{\text{micromol}}}$$

$$= 69.44 \text{ micromoles} * \frac{1 \text{ mol}}{1000000 \text{ micromoles}}$$

$$= 69.44 \times 10^{-6} \text{ moles de glucosa}$$

Ahora calcular los moles de agua. El procedimiento es muy semejante al descrito para la glucosa

La densidad del agua líquida es 1 g/cm^3 o bien

$$1 \frac{\text{g de H}_2\text{O}}{\text{cm}^3} * \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ litro}} * \frac{1 \text{ litro}}{1000000 \text{ microlitros}} * \frac{1000000 \text{ de microgramos}}{1 \text{ gramo}} = 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}}$$

En síntesis, la densidad dl agua líquida es:

$$1 \frac{\text{g de H}_2\text{O}}{\text{cm}^3} \quad \text{o bien} \quad 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}}$$

Se inyectaron 12.5 microlitros de agua, entonces la masa es

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}, \quad \text{masa} = \text{densidad} * \text{volumen} = 1000 \frac{\text{microgramos}}{\text{microlitros}} * 12.5$$

$$\text{microlitros} = 12500 \text{ microgramos}$$

Calcular número de moles de agua

$$\begin{aligned} \text{numero de moles} &= \frac{12500 \text{ microgramos}}{18 \frac{\text{microgramos}}{\text{micromol}}} \\ &= 69.44 \text{ micromoles} * \frac{1 \text{ mol}}{1000000 \text{ micromoles}} \\ &= 69.44 \times 10^{-6} \text{ moles de agua} \end{aligned}$$

Para el CH₄

El metano no se alimenta directamente, sino que es un producto en la reacción primaria y después es usado como reactivo en las reacciones secundarias. Entonces se calcularan los moles de metano basados en los moles de glucosa alimentado.

$$\begin{aligned} 69.44 \times 10^{-6} \text{ moles de glucosa} &\text{-----} 180 \text{ gramos de glucosa} \\ X &\text{-----} 16.04 \text{ gramos de metano} \end{aligned}$$

Los moles de metano son 6.18×10^{-6} .

Para el CO.

Para el CO ocurre lo mismo que para el metano, o sea que no se alimenta directamente. Pero es reactivo en las reacciones secundarias.

$$\begin{aligned} 69.44 \times 10^{-6} \text{ moles de glucosa} &\text{-----} 180 \text{ gramos de glucosa} \\ X &\text{-----} 28.01 \text{ gramos de CO} \end{aligned}$$

Los moles de CO son 10.8×10^{-5}

En resumen, los moles iniciales para el sistema de reacciones secundarias son:

Sumatoria= moles de agua + moles de CO + moles de metano.

10.8×10^{-6} moles de CO + 694.44×10^{-6} moles del agua + 6.18×10^{-6} moles de metano = 711.42×10^{-6} moles totales.

$$n_0 = 711.42 \times 10^{-6} \text{ moles totales.}$$

Para calcular la fracción molar de hidrógeno se usa la ecuación 4:

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2,0} + \sum v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum v_i \varepsilon_j} = \frac{n_{H_2,0} + v_{H_2,1}\varepsilon_1 + v_{H_2,2}\varepsilon_2 + v_{H_3,3}\varepsilon_3}{n_0 + v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2 + v_3\varepsilon_3} \dots Ec. 32$$

De manera semejante se obtienen las expresiones para las fracciones molares de los otros compuestos CO, CO₂, H₂O y CH₄.

La tabla 14 reporta los coeficientes estequiométricos de las tres reacciones independientes y se calculan los coeficientes globales de cada reacción de acuerdo a la ecuación.

Tabla 14.- Tres reacciones independientes finales que se apoyan en el apéndice B.

i =	CO	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂	
j						v_j
1	-1	-1	0	1	1	0
2	1	-1	-1	0	3	2
3	1	-1	0	0	1	1

Para las tres reacciones independientes las ecuaciones finales de las K, en términos de las extensiones de reacción (épsilon) son de la siguiente manera.

$$y_{CO} = \frac{10.02 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \dots Ec. 33$$

$$y_{H_2O} = \frac{694.44 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \dots Ec. 34$$

$$y_{CH_4} = \frac{5.73 \times 10^{-6} - \varepsilon_2}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \dots Ec. 35$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_1}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \dots Ec. 36$$

$$y_{H_2} = \frac{\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \dots Ec. 37$$

Estas expresiones se sustituyen en las ecuaciones de las constantes de equilibrio químico. A continuación se hará una deducción breve de la ecuación de la constante de equilibrio:

Integrando la ecuación de Van Hoft.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots Ec. 38$$

Y considerando que la entalpia es constante, se obtiene.

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots Ec. 39$$

Esta ecuación es útil para calcular las constantes de equilibrio de una reacción a diferentes temperaturas. En caso de que el cambio de entalpia no sea constante, la ecuación para calcular las constantes de equilibrio a otras temperaturas es:

$$\ln \frac{K_a(T_2)}{K_a(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{rxn}^\circ(T)}{RT^2} dT \dots Ec. 40$$

Donde

$$\Delta H_{rxn}^\circ(T) = \sum v_i H_i^\circ(T) = \Delta H_{rxn}^\circ(T = 25^\circ C) + \int_{T=25^\circ C}^T \Delta C_p^\circ(T') dT \dots Ec. 41.$$

Sustituyendo en la expresión anterior e integrando, se obtiene:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \dots Ec. 42$$

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ_0 - \Delta H^\circ_0}{RT_0} + \frac{\Delta H^\circ_0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \dots Ec. 43$$

$$K = K_0 K_1 K_2 \dots Ec. 44$$

$$K_0 = \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ_0}{RT_0} \right) \dots Ec. 45$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ_0}{RT_0}\left[1 - \frac{T_0}{T}\right]\right) \dots Ec. 46$$

$$K_2 = \exp\left[-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T}\right] \dots Ec. 47$$

$$K_2 = \exp\left\{\Delta A \left[\ln \tau - \left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right)\right] + \frac{1}{2} \Delta B T_0 \frac{(\tau - 1)^2}{\tau} + \frac{1}{6} \Delta C T_0^2 \frac{(\tau - 1)^2(\tau + 2)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta D}{T_0^2} \frac{(\tau - 1)^2}{\tau^2}\right\} \dots Ec. 48$$

De esta forma, se sustituyen las expresiones de K_0, K_1 , y K_2 en la ecuación 44 y se calcula la constante de equilibrio de reacción para diferentes temperaturas.

La ecuación general de la constante de equilibrio de reacción en términos de las actividades se presenta a continuación y se realizan algunas simplificaciones debido a que la mezcla gaseosa se considera ideal en el reactor CREC Riser Simulator, considerando que la presión de referencia es 1 Bar.

$$\begin{aligned} K_a &= \prod_i a^{v_i} = \prod_i \left[\frac{y_i P \left(\frac{f_i}{y_i P}\right)}{1 \text{ bar}} \right]^{v_i} = \prod_i \left[\frac{P_i \left(\frac{f_i}{y_i P}\right)}{1 \text{ bar}} \right]^{v_i} \\ &= \prod_i \left[\frac{P_i \phi_i(T, P, y)}{1 \text{ bar}} \right]^{v_i} = (1 \text{ bar})^{-\sum v_i} K_p K_v = \left(\frac{P}{1 \text{ bar}}\right)^{\sum v_i} K_y K_v \dots Ec. 49 \end{aligned}$$

Para gases ideales la presión es igual a la fugacidad y la constante de equilibrio en términos de los coeficientes de actividad y fugacidad se considera la unidad.

$$\left(\frac{f}{P}\right) = 1 \quad K_v = 1$$

$$K_a = (1 \text{ bar})^{-\sum v_i} K_p = \left(\frac{P}{1 \text{ bar}}\right)^{\sum v_i} K_y \dots Ec. 50$$

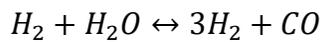
Como las presiones dentro del reactor se consideran bajas tal que los gases son ideales, entonces.

$$K_a = K_y = \prod_i y_i^{v_i} \dots Ec. 51$$

Aplicando esta ecuación para la reacción 1 $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ y para 550°C

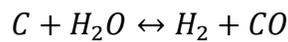
$$K_1 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \dots Ec. 52$$

De manera semejante se procede con la otras 2 reacciones.



$$K_2 = \frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{H_2} y_{H_2O}} \dots Ec. 53$$

Para la reacción 3.



$$K_3 = \frac{y_{CO} y_{H_2}}{y_{H_2O}} \dots Ec. 54$$

Ahora se procede a determinar los valores de las constantes K_1 , K_2 y K_3 .

Las reacciones 1 y 2 vienen reportadas en la gráfica 13.2 del libro (Smith, Van Ness y Abbott, 2007)

A 550°C, $K_1 = 2.71$, $K_2 = 0,269$.

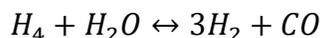
La reacción 3 no viene reportada en la gráfica y se calculara su valor usando la ecuación 44, $K_3 = 0.1108$.

Sustituyendo los valores de las constantes de equilibrio de cada reacción y las expresiones de la fracción molar en término de las épsilon, para la reacción 1 se obtiene:

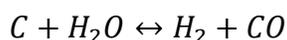
$$K_1 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{\frac{\varepsilon_1}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \left(\frac{\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)}{\frac{10.02 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \left(\frac{694.44 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)} = 2.71$$

$$K1 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3)(\varepsilon_1)}{(5.56 \times 10^{-5} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(6.94 \times 10^{-4} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 2.71$$

Para las reacciones 2 y 3 se procede de manera semejante:



$$K2 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3)^3 \left(\frac{1}{853.967 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)^2 (5.56 \times 10^{-5} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(7.10 \times 10^{-6} - \varepsilon_2)(833.33 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 0.269$$



$$K3 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \left(\frac{\varepsilon_1}{853.967 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)}{(12.96 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(833.33 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 0.1108$$

Se resuelve el sistema de las tres ecuaciones anteriores, usando el método de Newton-Raphson a través de la sub rutina fsolve de Matlab. El procedimiento es proponer un conjunto de valores iniciales de las incógnitas, en este caso las épsilon, el método trabaja y entrega los valores finales. Se encuentra que los valores de épsilon son:

Tabla 15.- Valores de épsilon para la temperatura de 550°C.

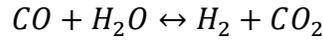
Valores	Iniciales	Calculados
e1=	8×10^{-6}	2.13×10^{-4}
e2=	6×10^{-6}	-5.37×10^{-5}
e3=	5×10^{-4}	3.51×10^{-4}

Sustituyendo en las ecuaciones 1, 3, 4 y 5 se obtienen las fracciones molares sin agua, o sea, en base seca, para cada compuesto:

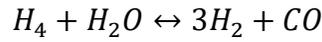
Tabla 16.- Valores de fracción mol sin agua.

Compuesto	Fracción molar seca.
H ₂	0.53
CO	0.12
CO ₂	0.28
CH ₄	0.07

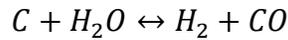
Para las tres reacciones independientes a temperatura de 600°C, se calculan las constantes de equilibrio químico:



$$K1 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3)(\varepsilon_1)}{(10.02 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(694.44 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 2.75$$



$$K2 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3)^3 \left(\frac{1}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)^2 (10.02 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(5.728 \times 10^{-6} - \varepsilon_2)(694.44 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 0.509$$



$$K3 = \frac{(\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \left(\frac{\varepsilon_1}{710.188 \times 10^{-6} + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3} \right)}{(10.02 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(694.44 \times 10^{-6} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3)} = 0.449$$

Resolviendo el sistema de las tres ecuaciones anteriores, de manera semejante a como se hizo para 550°C, se encuentra que los valores de épsilon son:

Tabla 17.- Valores de épsilon para la temperatura de 600°C.

Valores	Iniciales	Calculados
e1=	2×10^{-5}	1.95×10^{-4}
e2=	1×10^{-6}	-1.04×10^{-4}
e3=	5×10^{-5}	4.64×10^{-4}

Por lo tanto las fracciones mol sin agua para cada compuesto, tenemos que son:

Tabla 18.- Valores de fracción mol sin agua.

Compuesto	Fracción molar seca
H ₂	0.55
CO	0.15
CO ₂	0.24
CH ₄	0.06

Estos resultados teóricos de las fracciones molares se van a comparar con los resultados experimentales.

6.4.- Resultados de gasificación catalítica y térmica.

En esta sección se describen y discuten los resultados de las gasificaciones catalíticas del 2-metoxi-4-metilfenol y de la glucosa, usando los 8 catalizadores ya mencionados. También se describen y discuten los resultados de las gasificaciones térmicas de 2-metoxi-4-metilfenol, glucosa y sargazo.

A continuación se presenta un ejemplo del cromatograma que se observó en el experimento realizado en el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ -alúmina.

La figura 24 reporta el cromatograma de glucosa, correspondiente al experimento realizado con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ -alúmina, 550°C, S/B=1, Cat/B=0.1/0.25=0.4, tiempo de reacción=10s, el cual se considera típico para todos los experimentos reportados en esta tesis.

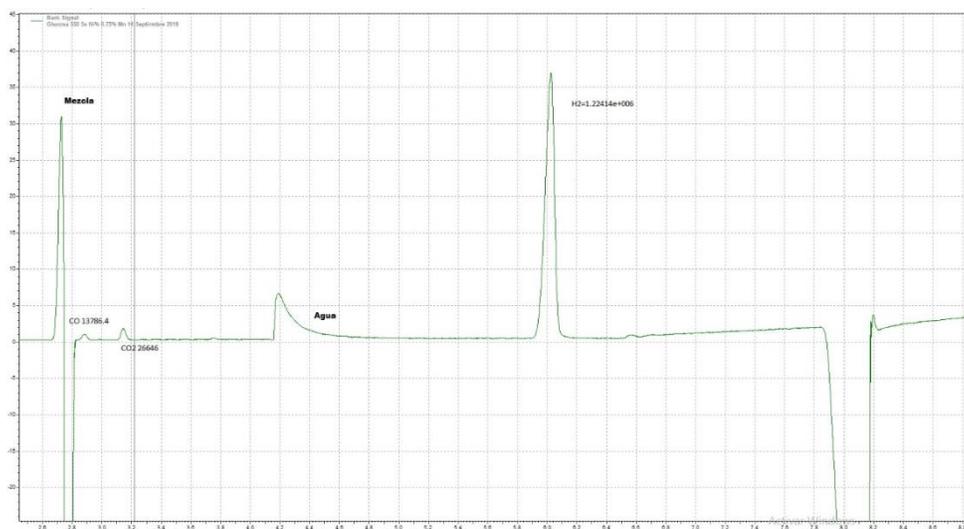


Figura 24.- Cromatograma típico de gases para el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ -alúmina a 550°C, S/B=1, Cat/B=0.1/0.25=0.4, tiempo de reacción=10s.

En la figura 24 se observan los picos cuyas posiciones indican los tiempos de retención de cada compuesto: 2.83 min para CO, 3.09 min para CO₂, 4.03 min para el H₂O, 6.06 min para el H₂ y 14.36 min para el metano.

Se han obtenido, además, una serie de cromatogramas para los demás experimentos con los cuales es posible detectar y cuantificar los compuestos presentes en las mezclas gaseosas-producto, entre otros el hidrógeno.

A continuación se ilustra el cálculo de la concentración de H₂ usando la ecuación de la curva de calibración, cuyo pico se localiza a tiempo de 6.06 min, usando la curva de calibración obtenida en la sección de metodología:

$$y=3.476 \times 10^{-7} x$$

Donde “y” es la concentración en micromoles/mililitro y “x” es el área en unidades arbitrarias, para el primer punto, para una área de 2.674×10^6 u.a.

$$y = 3.476 \times 10^{-7} (2.674 \times 10^6) = 0.6612 \mu \frac{\text{mol}}{\text{ml}}$$

Se procedió de manera semejante para los demás compuestos usando las respectivas curvas de calibración.

6.4.1.-Experimentos térmicos.

Se describen y discuten los resultados de las gasificaciones térmicas de 2-metoxi4-metilfenol, glucosa y sargazo.

6.4.1.1.- Térmicos glucosa.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de los experimentos térmicos.

A continuación se presentan los resultados de los experimentos térmicos en la tabla 19 y 20.

Tabla 19.- Resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 550°C.

s	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
5	0.03×10^4	0.12×10^4	0.38×10^6	7.6×10^5
10	0.04×10^4	0.13×10^4	0.42×10^6	9.1×10^4
20	0.06×10^4	0.22×10^4	0.70×10^6	1.4×10^3
30	0.07×10^4	0.25×10^4	0.76×10^6	1.7×10^3
40	0.14×10^4	0.34×10^4	0.92×10^6	2.8×10^3

Estos resultados se representan también en la figura 25.

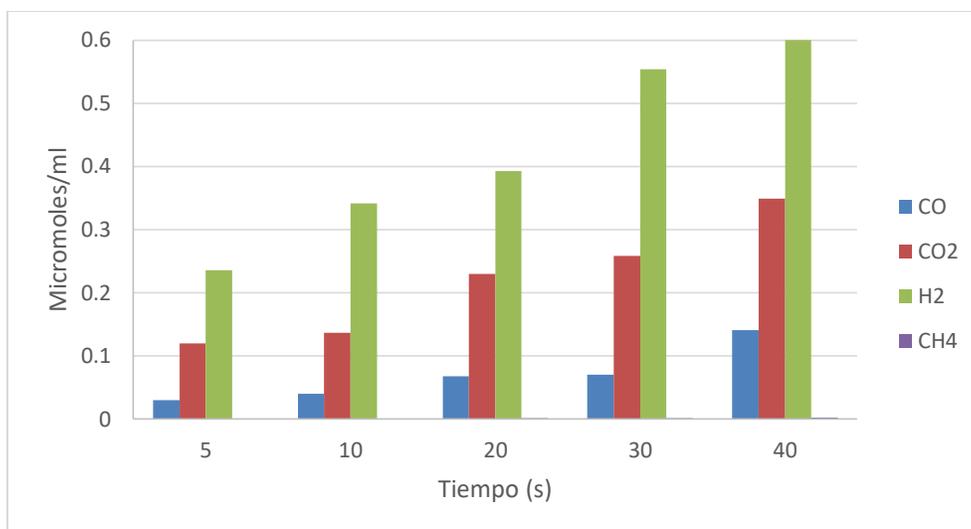
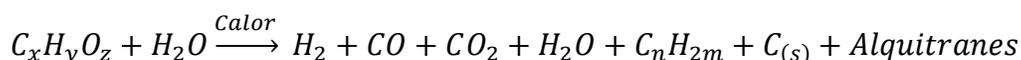


Figura 25.- Concentración de los compuestos obtenidos de experimentos con glucosa a diferentes tiempos de reacción y a 550°C.

Se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo y tiene la tendencia a estabilizarse. Le sigue en magnitud la concentración del CO₂, indicando que la oxidación completa se realiza apreciablemente. También se observan pequeñas cantidades de CO representativas de la oxidación parcial y no se detecta metano porque en un experimento térmico las moléculas de glucosa se rompen realizándose la reacción primaria.



Para que se produzca metano es necesario que se degraden los hidrocarburos pesados y para eso se requiere de algún catalizador.

La tabla 20 presenta los resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 600°C.

Tabla 20.- Resultados de gasificación de los experimentos térmicos a 600°C.

s	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
5	4.34x10 ⁴	3.21x10 ⁴	0.68x10 ⁶	9.06x10 ⁴
10	4.16x10 ⁴	2.97x10 ⁴	0.85x10 ⁶	7.37x10 ⁴
20	8.65x10 ⁴	6.97x10 ⁴	0.93x10 ⁶	1.49x10 ⁵
30	1.93x10 ⁴	1.99x10 ⁴	0.99x10 ⁶	3.92x10 ³
40	2.49x10 ⁴	1.80x10 ⁴	1.12x10 ⁶	4.70x10 ⁴

Estos resultados se representan también en la figura 26.

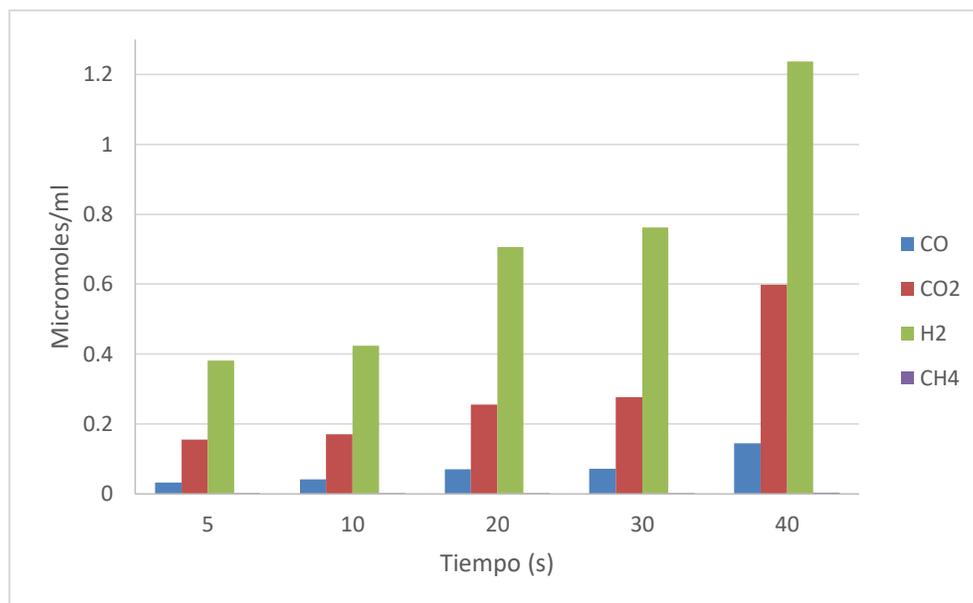


Figura 26.- Concentración de los compuestos obtenidos de experimentos térmicos con glucosa a diferentes tiempos de reacción y a 600°C.

Se observa que el tiempo afecta significativamente a la cantidad de micromoles de hidrógeno, ya que se incrementan con el tiempo de reacción. No se detecta la producción de metano en los experimentos térmicos. El CO y el CO₂ tienen tendencias semejantes y ambos aumentan con el tiempo de reacción, pero sus cantidades de moles siempre son inferiores a aquellas del hidrógeno. Se produce más CO₂ que CO.

Los resultados a 550°C son muy semejantes a los de 600°C para todos los compuestos, en la medida que todos ellos manifiestan la misma tendencia ante los cambios en temperatura y tiempo.

Se observa que, para los experimentos térmicos, conforme se incrementa el tiempo de reacción, se incrementan los números de moles de hidrógeno a la temperatura constante de 550°C (tabla 19). Lo mismo ocurre a 600°C (tabla 20). De igual manera los demás compuestos aumentan con el tiempo de reacción.

En la figura 27.- Se presenta una comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos a 550°C y 600°C para glucosa.

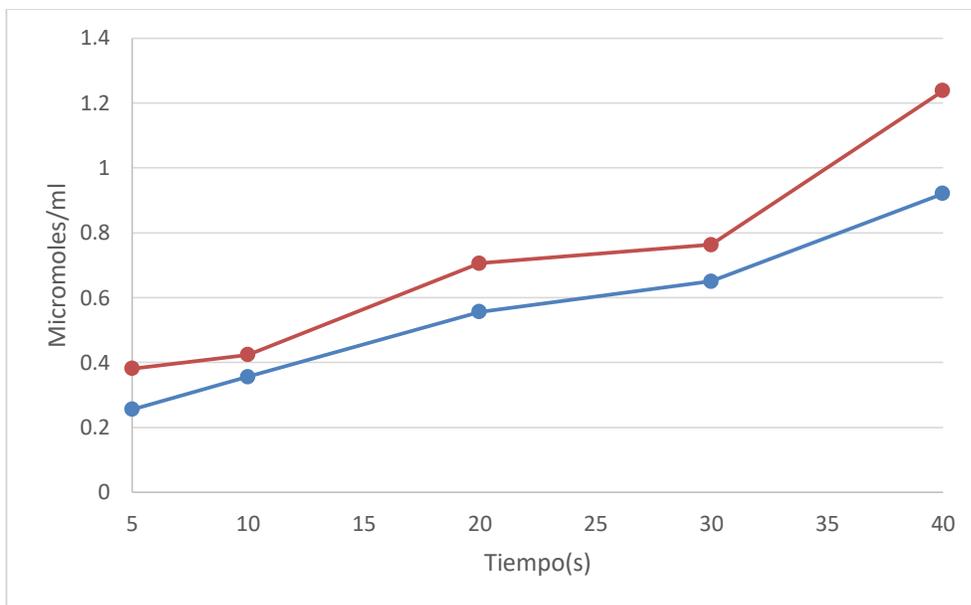


Figura 27.- Comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos a 550°C y 600°C para glucosa. Rojo es 600°C y azul es a 550°C.

Se observa que la producción de hidrógeno se incrementa con la temperatura. Lo anterior es coherente debido a que las reacciones de producción de hidrógeno son endotérmicas y su conversión se incrementa con la temperatura como lo describe la ecuación de Van 't-Hoff.

6.4.1.2.- Térmicos 2-metoxi-4-metilfenol.

La figura 28 presenta las concentraciones de moles de los diferentes compuestos obtenidos de los experimentos realizados con 2-metoxi-4-metilfenol, a 550°C, sin catalizador (térmicos) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.

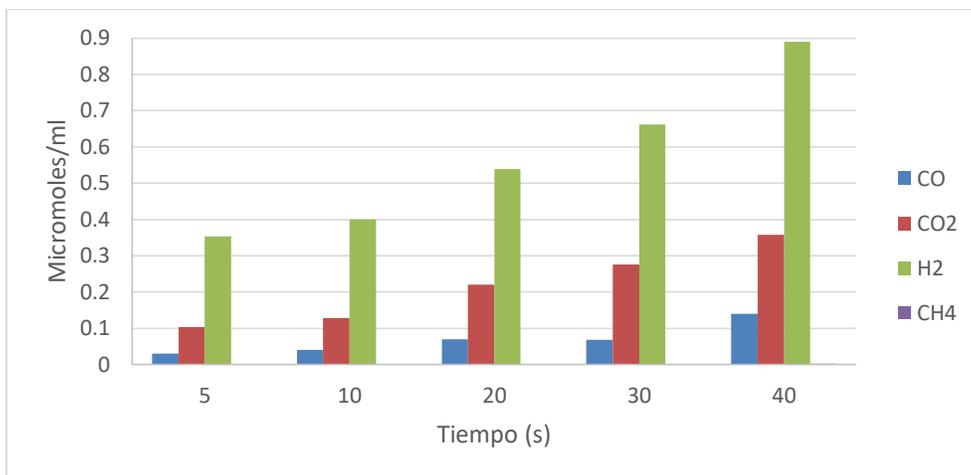


Figura 28.- Concentración de moles de los diferentes compuestos para los experimentos térmicos, con 2 metoxi-4-metilfenol variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, 550°C.

La figura 28 presenta la concentración de moles de los diferentes compuestos obtenidos de los experimentos realizados a 600°C, a diferencia de la gráfica anterior donde se presentaron los resultados a 550°C con 2 metoxi-4-metilfenol sin catalizador (térmicos) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.

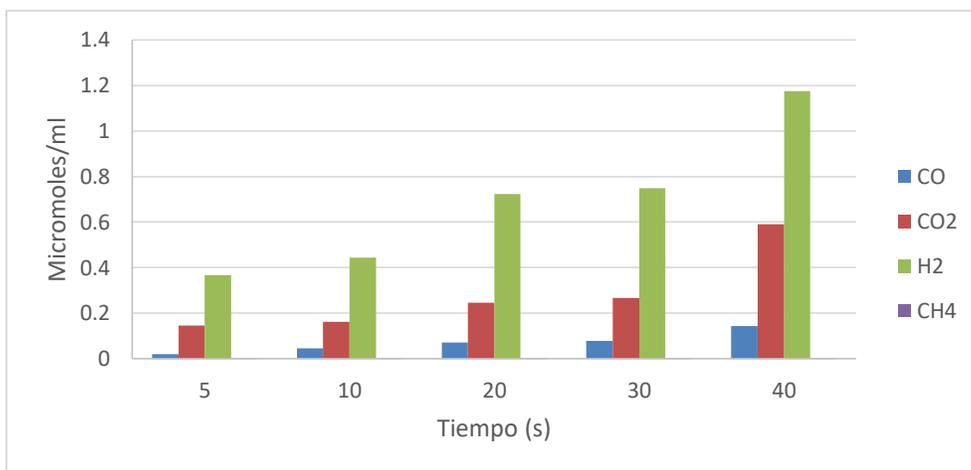


Figura 29.- Concentración de moles de los diferentes compuestos para los experimentos térmicos con 2 metoxi-4-metilfenol variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, 600°C.

Se observa que el tiempo afecta significativamente a la cantidad de micromoles de hidrógeno, ya que esta se incrementa con el tiempo de reacción. No se detecta la

producción de metano en los experimentos térmicos. El CO y el CO₂ tienen tendencias semejantes y ambos aumentan con el tiempo de reacción, pero sus cantidades de moles siempre son inferiores a aquellas del hidrógeno. Esto indica que durante la gasificación térmica ocurre principalmente la reacción primaria de descomposición de 2-metoxi-4-metilfenol en sus compuestos primarios y que al parecer no se favorecen lo suficiente las reacciones secundarias donde se producen el CO y CO₂, ya que para esto se requiere el uso de un catalizador. Los resultados a 550°C son muy semejantes a los de 600°C para todos los compuestos.

En la figura 30. Se presenta una comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos a 550°C y 600°C para 2-metoxi-4-metilfenol.

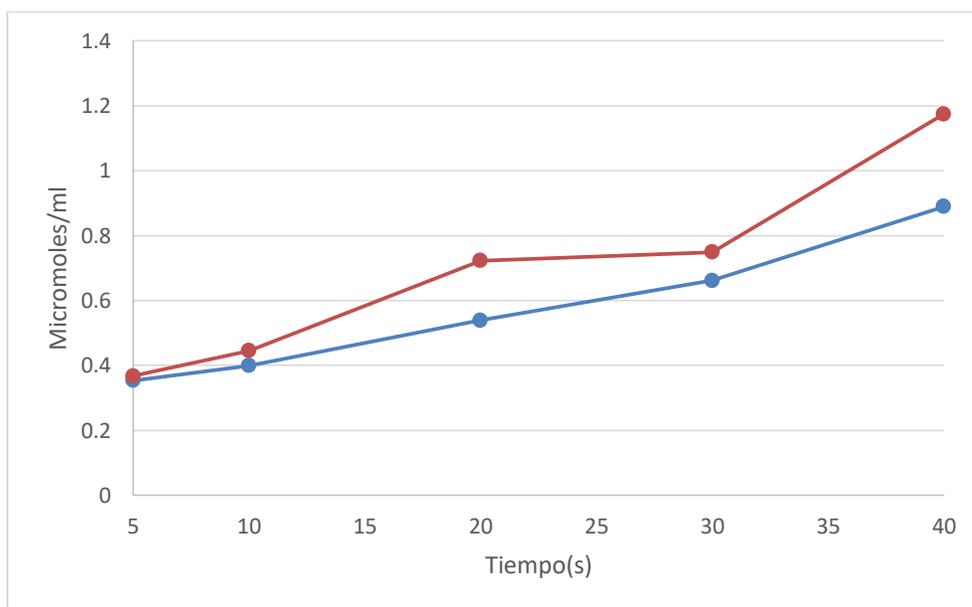


Figura 30.-. Comparación de las cantidades de hidrógeno obtenidas de experimentos para 2-metoxi-4-metilfenol. Rojo para 600°C y azul para 550°C.

De nuevo, tal como se reportó en la figura 27, el comportamiento de la producción de hidrógeno usando 2-metoxi-4-metilfenol es muy semejante a aquel de la glucosa, ya que se incrementa con la temperatura, tal como lo predice la ecuación de Van't Hoff. A 600°C, la producción de hidrógeno es ligeramente mayor cuando se usa glucosa debido a que esta molécula contiene más hidrógeno que aquella de 2-metoxi-4-metilfenol.

6.4.2.-Experimentos catalíticos.

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos con experimentos catalíticos de gasificación de glucosa y 2 metoxi-4-metilfenol, usando todos los catalizadores sintetizados.

6.4.2.1.- Catalíticos con glucosa.

La figura 31, presenta las concentraciones de los diferentes compuestos para los experimentos realizados con el catalizador (5%Ni) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.

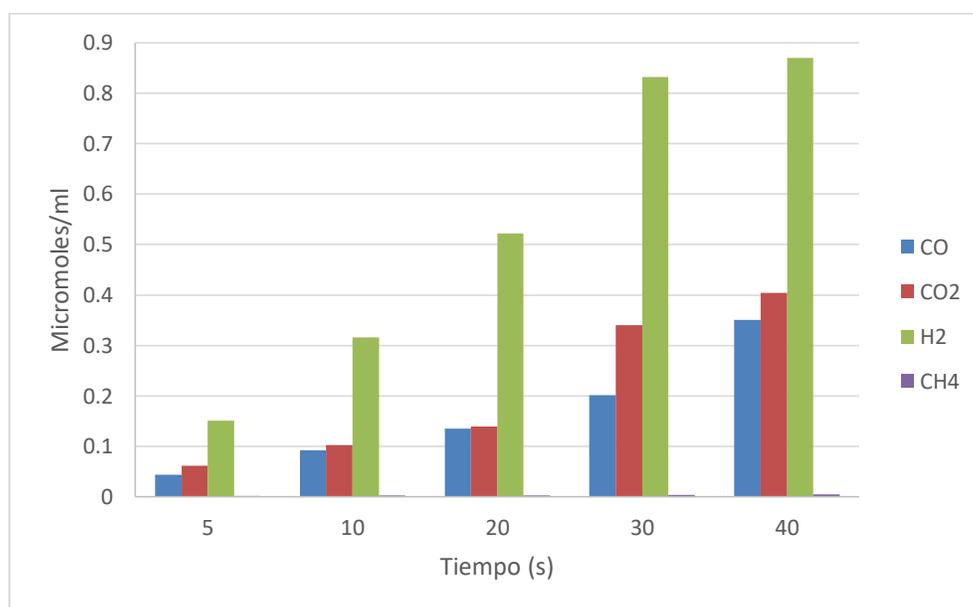


Figura 31.- Concentración de los diferentes compuestos obtenidas en la gasificación de glucosa con el catalizador 5% Ni variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.

Se observa que la concentración de los diferentes compuestos aumenta con el tiempo de reacción y que las concentraciones de hidrógeno son mayores que aquellas de los otros compuestos. De nuevo, y al igual que en los experimentos térmicos, no se detecta producción de metano y posiblemente las razones son que las reacciones químicas donde participa el metano: Reformado de metano con vapor ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$) y reformado de metano en seco ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$) son muy favorecidas en el proceso de gasificación y las conversiones de metano alcanzan el 100% para producir CO e H₂, los cuales se detectan apreciablemente en los productos de la reacción.

Adicionalmente, el metano se produce en la reacción gasificación hidrogenada, pero debe incorporarse como reactivo en las otras reacciones ya que finalmente no se detecta.

A continuación, se presentan las comparaciones de las concentraciones para cada uno de los compuestos de experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con el objetivo de visualizar que reacciones químicas son más importantes. Ver figuras 32, 33, 34 y 35. Con respecto a los experimentos térmicos, se observa un aumento en los resultados obtenidos con el catalizador 5% Ni, para este caso se observan mayores concentraciones del hidrógeno.

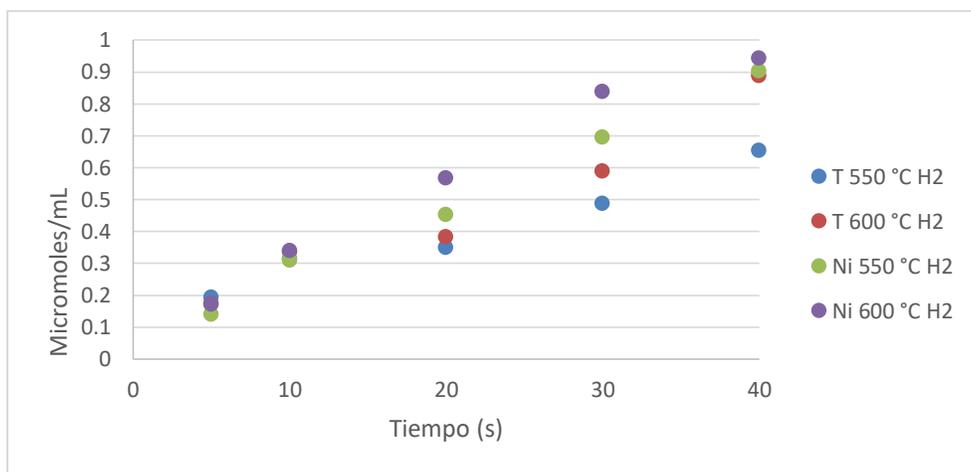


Figura 32.- Concentraciones de hidrógeno para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.

Tal como ya se explicó, la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo y la temperatura (de acuerdo a la ley de Van 't Hoff). Sin embargo es muy importante resaltar el efecto del catalizador, el cual permite incrementar las concentraciones de hidrógeno a ambas temperaturas, con respecto a los térmicos. Se observa que para los experimentos térmicos, la concentración se incrementa con la temperatura y lo propio ocurre con los experimentos catalíticos. A los 40 segundos, este efecto no es muy claro ya que varios resultados prácticamente se superponen.

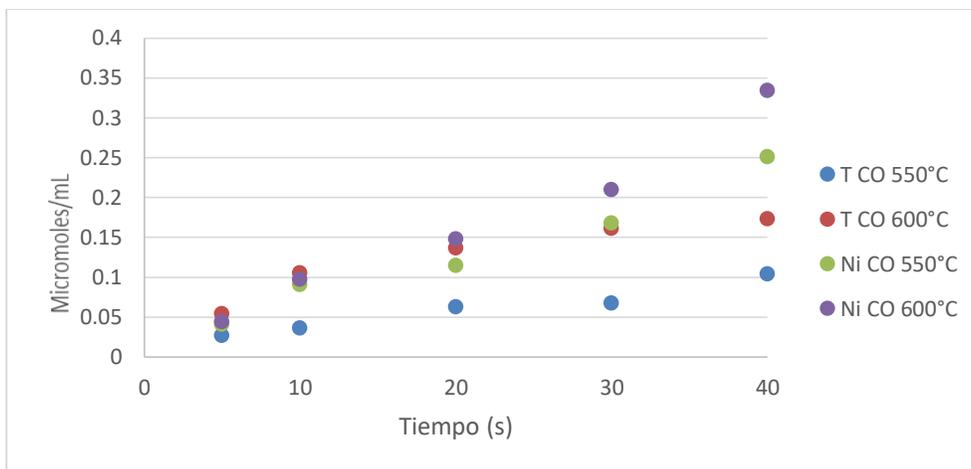


Figura 33.- Concentraciones de monóxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.

La producción de CO reporta que durante la gasificación se efectúa oxidación parcial. Durante los primeros 5 y 10 s la descomposición térmica permite producir más CO, sin embargo para tiempos de reacción mayores, el comportamiento cambia y los experimentos catalíticos con níquel producen más CO, siendo el experimento a 600°C el que reporta la mayor producción. De nuevo, la producción de CO se incrementa conforme se incrementa el tiempo de reacción.

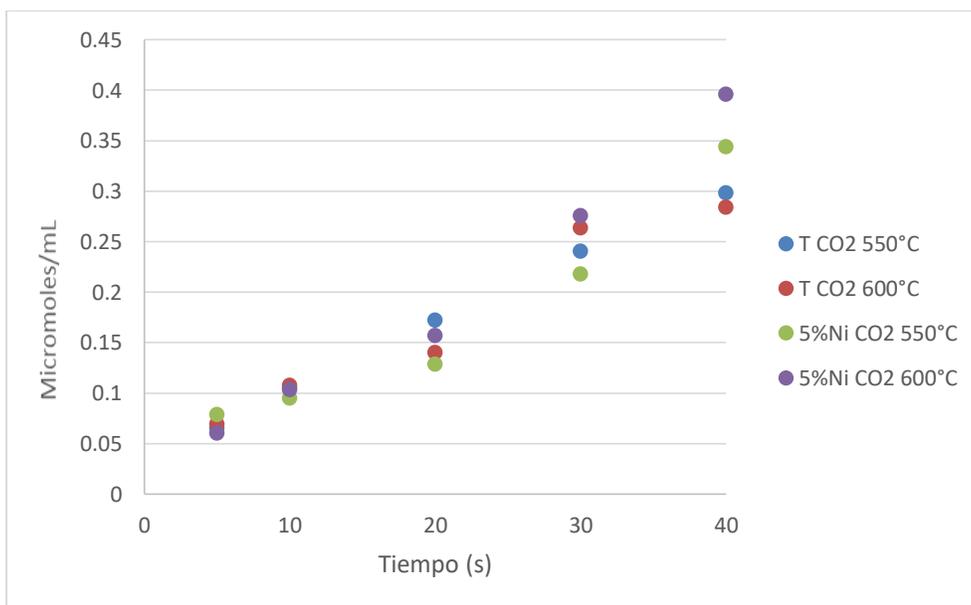


Figura 34.- Concentraciones de dióxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.

La producción de CO₂ está asociada con la oxidación total de la materia orgánica. Se observa que las concentraciones en todos los casos, se incrementan con el tiempo de reacción. Para este compuesto el comportamiento es más difícil de explicar, debido a que durante los primeros 20 segundos, los experimentos térmicos son muy semejantes a los catalíticos, sin embargo, a partir de ahí el catalizador adquiere mayor influencia y se producen las máximas cantidades de CO₂. El sistema de reacciones es complejo y por lo mismo resulta difícil explicar el comportamiento de cada uno de los compuestos.

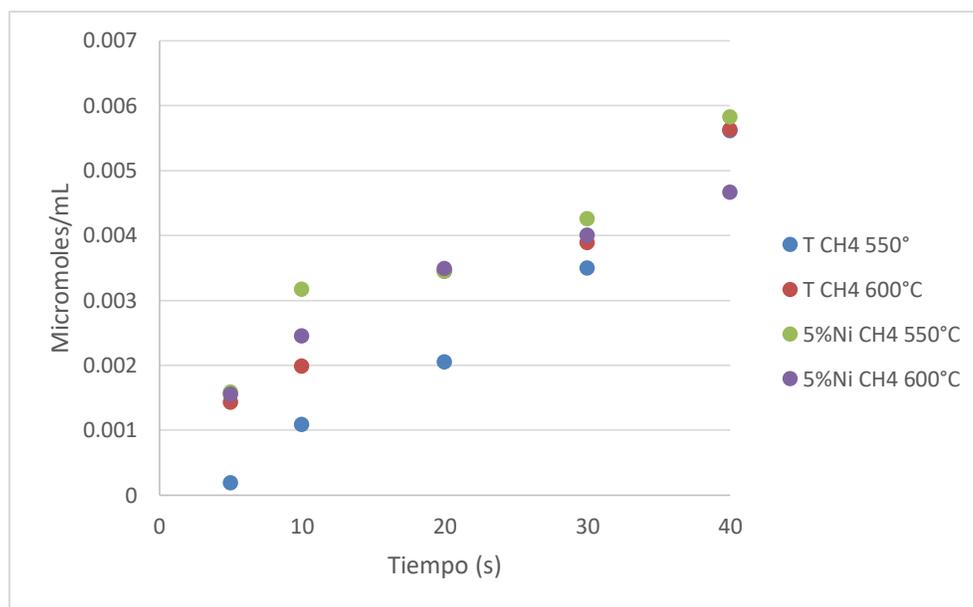


Figura 35.- Concentraciones de metano para experimentos térmicos y catalíticos (5Ni%) con glucosa a 550 y 600°C.

Considerando los experimentos con tiempo de reacción hasta 30 segundos, se advierte que el metano se produce con mayor concentración durante los experimentos catalíticos. A tiempo de 40 segundos se presenta una situación anormal ya que a 600°C y con catalizador disminuye la cantidad de metano.

Tabla 21.- Efectos del tiempo de reacción.

Compuesto	Efecto de tiempo de reacción	Efecto de la Temperatura	Reacción química.
Hidrógeno	Incrementa	Incrementa	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
CO	Incrementa	Incrementa	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$
CO ₂	Incrementa	Incrementa	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
CH ₄	Incrementa	Incrementa*	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

Nota*: A 40 segundos se presenta comportamiento irregular para el metano.

6.4.2.2.- Catalíticos 2-metoxi-4-metilfenol.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos durante los experimentos usando 2-metoxi-4-metilfenol como sustituto de biomasa. Se reportan los efectos del catalizador y de la temperatura.

En la figura 36 se presentan los perfiles de concentración de hidrógeno para los experimentos térmicos y catalíticos (5% Ni/ γ -Al₂O₃) a 2 temperaturas 550 y 600°C.

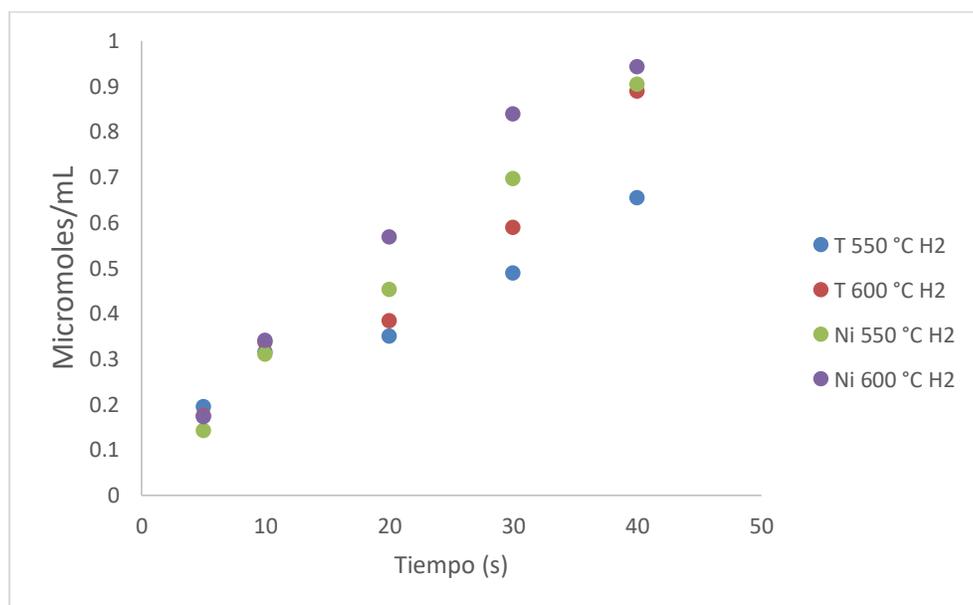


Figura 36.- Concentraciones de hidrógeno para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.

Tal como ya se explicó, la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo y la temperatura, sin embargo, es muy importante resaltar el efecto del catalizador, el cual permite incrementar las concentraciones a ambas temperaturas, con respecto a aquellas de los térmicos, con excepción de los resultados a 40 segundos. Cabe resaltar que este comportamiento es análogo, tanto para el tiempo como para la temperatura, al reportado para la glucosa. Sin embargo, esta última reporta mayor producción de hidrógeno a 40 s de reacción, 600°C y con Ni: 0.94 vs 0.9 para 2 metoxi-4-metilfenol.

En la figura 37 se presentan los perfiles de concentración de monóxido de carbono para los experimentos térmicos y catalíticos (5% Ni/ γ -Al₂O₃) a 2 temperaturas 550 y 600°C.

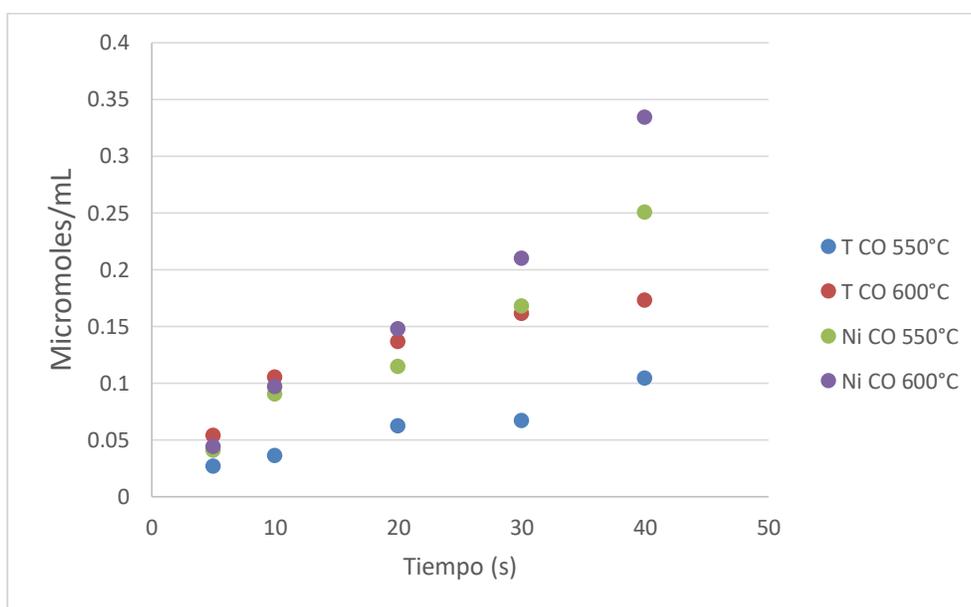


Figura 37.- Concentraciones de monóxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.

Se observa que usando catalizador y la temperatura más elevada (600°C) se obtiene la máxima concentración de monóxido de carbono, el cual se produce más usando catalizador. Los resultados obtenidos con catalizador son significativamente mayores con respecto a aquellos cuando no se usa catalizador. Por ejemplo a 600°C y a 40 segundos, para los experimentos térmicos, la concentración es 0.17 μmoles/mL, mientras que para los experimentos con níquel (catalíticos), la concentración de CO es 0.33 μmoles/mL. Entonces el incremento por usar catalizador es de 0.16 μmoles/mL.

En síntesis la concentración de CO se incrementa con el tiempo, la temperatura y el uso del catalizador níquel.

En la figura 38 se presentan los perfiles de concentración de dióxido de carbono para los experimentos térmicos y catalíticos (5% Ni/ γ -Al₂O₃) a 2 temperaturas 550 y 600°C.

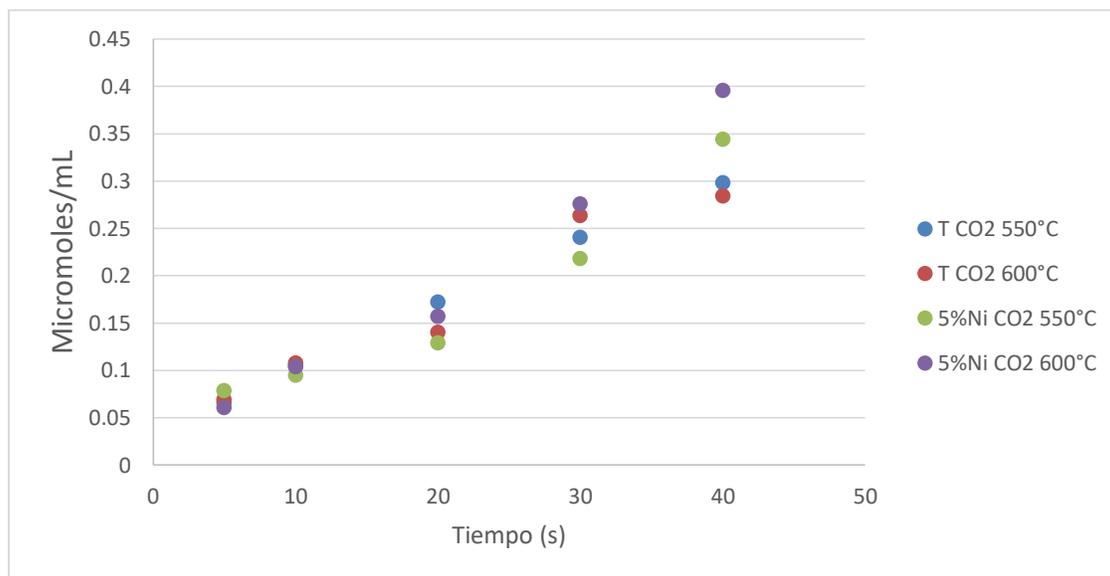


Figura 38.- Concentraciones de dióxido de carbono para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.

Se observa que usando catalizador y la temperatura más elevada (600°C) se obtiene la máxima concentración de dióxido de carbono, el cual se produce más usando catalizador. Los resultados obtenidos con catalizador son mayores con respecto a aquellos cuando no se usa catalizador. Por ejemplo, a 600°C y a 40 segundos, para los experimentos térmicos, la concentración es 0.28 μ moles/mL, mientras que para los experimentos con níquel (catalíticos), la concentración de CO es 0.39 μ moles/mL. Entonces el incremento por usar catalizador es de 0.11 μ moles/mL.

Las producciones de CO₂ a través de glucosa (figura 34) y 2-metoxi-4-metilfenol (figura 38) son casi iguales, alrededor de 0.39.

En la figura 39 se presentan los perfiles de concentración de metano para los experimentos térmicos y catalíticos (5% Ni/ γ -Al₂O₃) a 2 temperaturas 550 y 600°C.

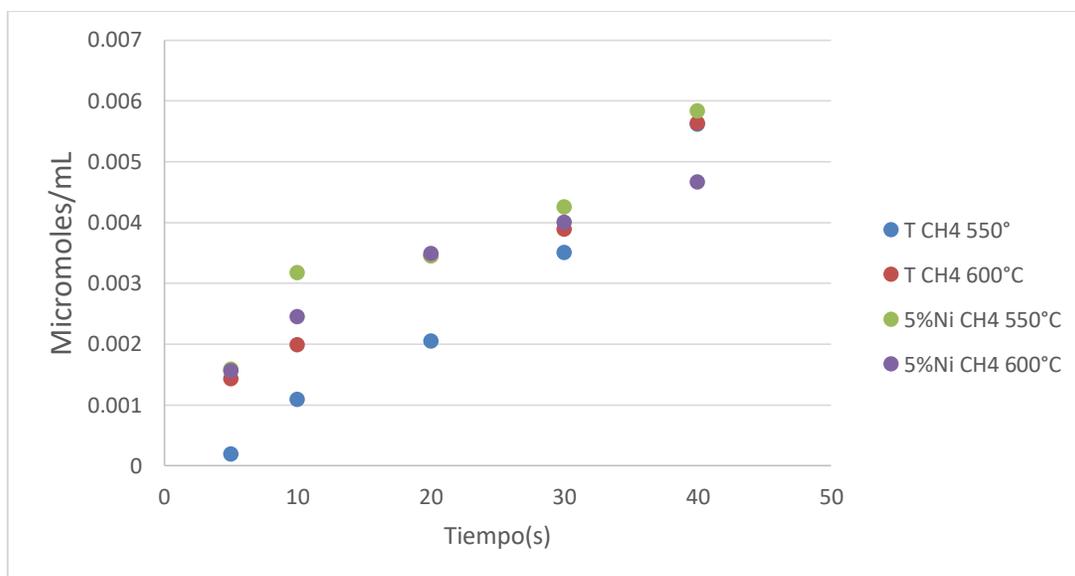


Figura 39.- Concentraciones de metano para experimentos térmicos y catalíticos (5%Ni) con 2-metoxi-4-metilfenol a 550 y 600°C.

Se observa que para el metano, sus concentraciones son muy pequeñas, generalmente son un centésimo de las obtenidas para CO y CO₂. Ciertamente existe la tendencia de incrementarse su concentración, con el tiempo, la temperatura y el uso del catalizador. Para la glucosa, el comportamiento también es muy semejante ya que se obtienen cantidades muy pequeñas de metano. Lo anterior indica que el metano producido en la reacción de gasificación hidrogenada $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ se consume en las reacciones reformado de metano con vapor $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ y reformado de metano en seco $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ y el resultado neto es la producción de hidrogeno.

6.4.2.3.- Catalizadores con rutenio.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos con catalizadores que contienen rutenio, para estudiar su influencia en el proceso de gasificación, a diferentes temperaturas y usando glucosa o 2-metoxi-4-metilfenol.

6.4.2.3.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru.

En la sección anterior se presentaron los resultados usando catalizador con únicamente 5% Ni y sin catalizador. En esta sección se van a presentar los resultados obtenidos al usar catalizadores con 5% Ni y 0.25% Ru, durante la degradación de glucosa.

La figura 40, presenta las concentraciones de los diferentes compuestos para los experimentos realizados con el catalizador (5%Ni-0.25%Ru) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos.

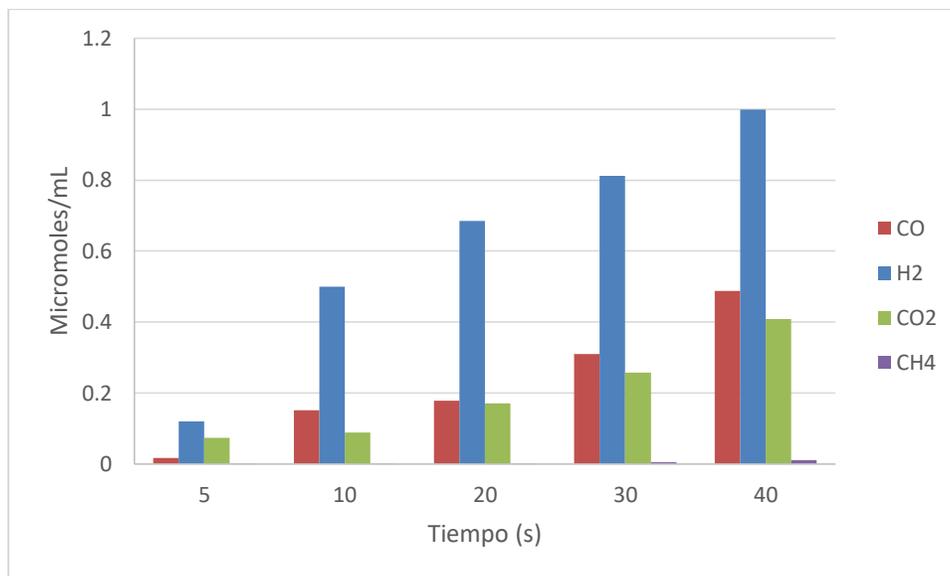


Figura 40.- Concentración de los diferentes compuestos a partir de glucosa, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 550°C.

Usando el catalizador 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃ se observa que la concentración de hidrogeno se incrementa con el tiempo de reacción, hasta alcanzar un valor 1.01 de micromoles/mL. Comportamientos similares, pero a menor escala se observan para los otros compuestos, sin embargo, el metano prácticamente no fue detectado.

La figura 41, presenta las concentraciones de los diferentes compuestos para los experimentos realizados con el catalizador (5%Ni-0,25%Ru) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C y glucosa.

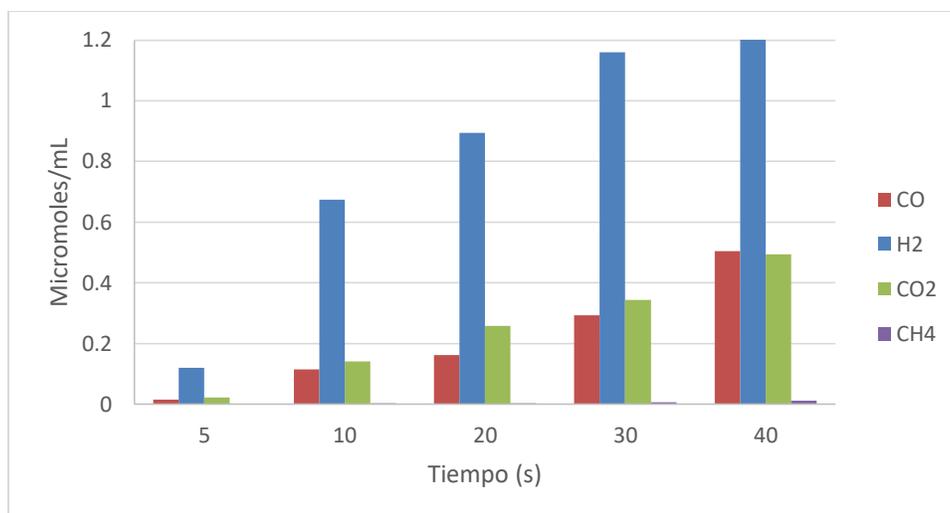


Figura 41.-Concentración de los diferentes compuestos de glucosa, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C.

Usando el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ -Al₂O₃ se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo de reacción. Al parecer, el equilibrio químico se consigue para estas reacciones, a partir de los 30 segundos. Comportamientos similares, pero a menor escala se observan para los otros compuestos, sin embargo, el metano prácticamente no fue detectado.

La figura 42, presenta una comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, a 550°C.

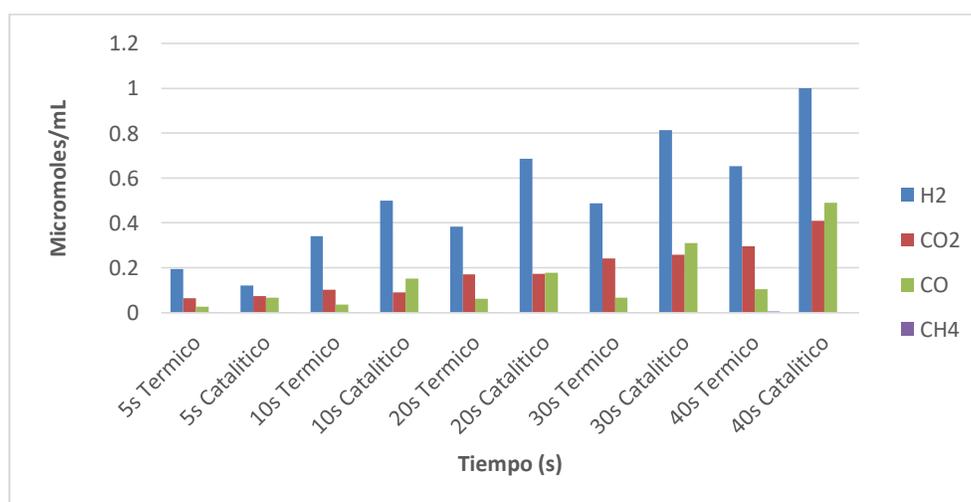


Figura 42.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, a 550°C.

Se observa el efecto del catalizador ya que en los experimentos catalítico se obtienen mayores concentraciones de hidrógeno que en los experimentos térmicos. Por ejemplo, a los 40 s, con respecto a los térmicos, el incremento es de 53%. El metano se detecta con concentraciones muy pequeñas en ambos casos de experimentos debido a que es un intermediario que se produce en las reacciones primarias y se consume en las reacciones secundarias. El CO es otro compuesto intermedio, indicativo la oxidación parcial, y se produce con mayores concentraciones en los experimentos catalíticos.

El CO₂, indicativo de la oxidación total se incrementa con el tiempo de reacción, pero no lo afecta la presencia del catalizador en cada tiempo. Esto es, para cada tiempo de reacción, las concentraciones de CO₂ en los experimentos térmicos y catalíticos son casi las mismas.

La figura 43 presenta una comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, a 600°C.

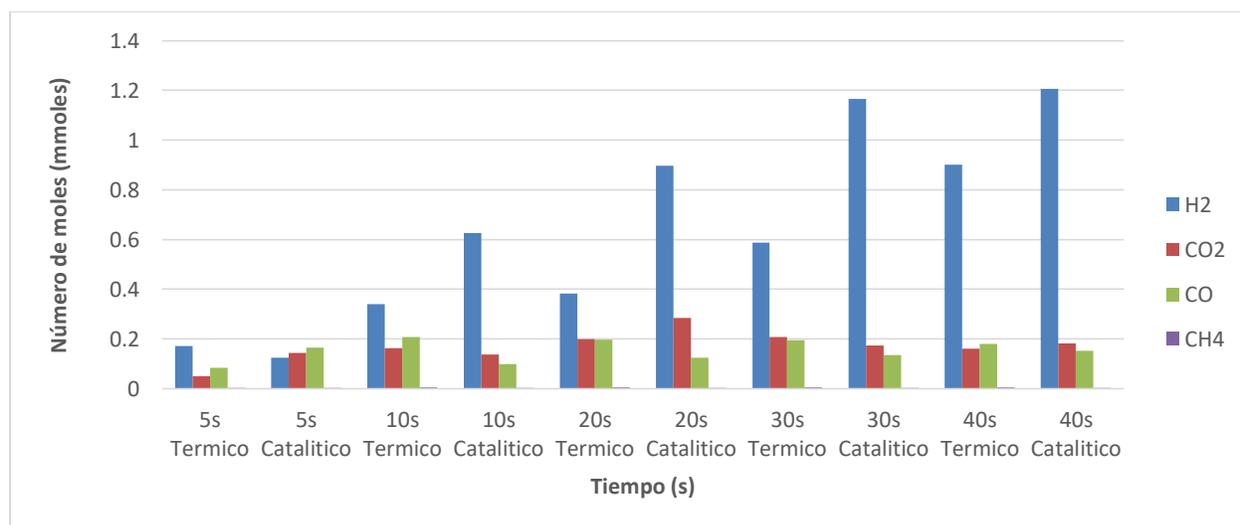


Figura 43.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, a 600°C.

De nuevo, se observa el efecto del catalizador a 600°C, ya que en los experimentos catalítico se obtienen mayores concentraciones de hidrógeno que en los experimentos térmicos. Por ejemplo, a los 40 s, con respecto a los térmicos, el incremento es de 34%, el cual es menor que aquel a 550°C. Sin embargo, las concentraciones de hidrogeno son mayores a 600°C.

El metano se detecta con concentraciones muy pequeñas en ambos casos de experimentos debido a que es un intermediario que se produce en las reacciones primarias y se consume en las reacciones secundarias, tal como ocurrió a 550°C.

A partir de los 10 segundos, el CO, indicativo de la oxidación parcial, se produce con menores concentraciones en los experimentos catalíticos, a diferencia de lo que ocurrió a 550°C, lo que indica que la temperatura si afecta a la producción de CO.

El CO₂, indicativo de la oxidación total, en general, su valor es constante tanto en experimentos térmicos como catalíticos y para todos los tiempos.

6.4.2.3.2.- Experimentos catalíticos con 2-metoxi-4-metilfenol y 5%Ni-0.25%Ru.

En esta sección se describirán los resultados obtenidos con 2-metoxi-4-metilfenol, a diferencia de la sección anterior donde se presentaron los resultados obtenidos de glucosa.

La figura 44 presenta las concentraciones de los diferentes compuestos para los experimentos realizados con el catalizador (5%Ni-0,25%Ru) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 550°C.

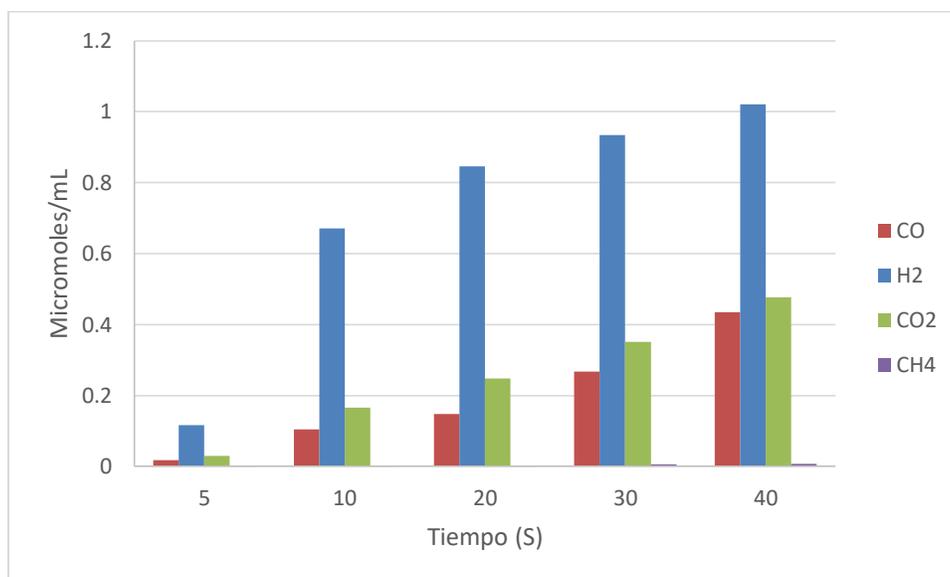


Figura 44.- Concentración de los diferentes compuestos de 2-metoxi-4-metilfenol, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 550°C.

Para este caso, donde se usa 2-metoxi-4-metilfenol, los resultados son semejantes a los obtenidos con glucosa. Adicionalmente, al comparar resultados, usando el catalizador con Ru, se obtiene más hidrógeno (1.02 micromoles/mL) que usando catalizador con únicamente níquel (0.90 micromoles/mL) y entonces el uso del rutenio trae un incremento de 13%.

La figura 45 presenta las concentraciones de los diferentes compuestos para los experimentos realizados con el catalizador (5%Ni-0,25%Ru) variando el tiempo de reacción a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C

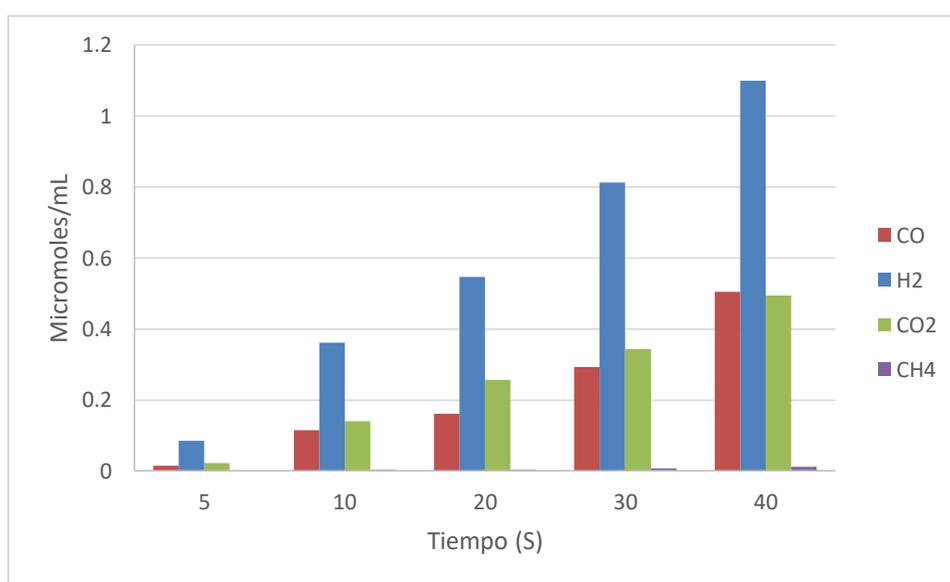


Figura 45.- Concentración de los diferentes compuestos de 2-metoxi-4-metilfenol, con 5%Ni-0.25%Ru, a 5, 10, 20, 30 y 40 segundos, a 600°C.

Cuando se usa 2-metoxi-4-metilfenol a 600°C, los resultados son semejantes a los obtenidos con glucosa. Adicionalmente, al comparar resultados, usando el catalizador con Ru, se obtiene más hidrógeno (1.10 micromoles/mL) que usando catalizador con únicamente níquel (0.94 micromoles/mL) y entonces el uso del rutenio trae un incremento de 17%. La producción de hidrógeno, además de incrementarse con el uso de rutenio, también se favoreció con el incremento de temperatura de 550 a 600°C.

A continuación, se presenta en la figura 46 la comparación entre resultados obtenidos con experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, usando 2-metoxi-4-metilfenol a 550.

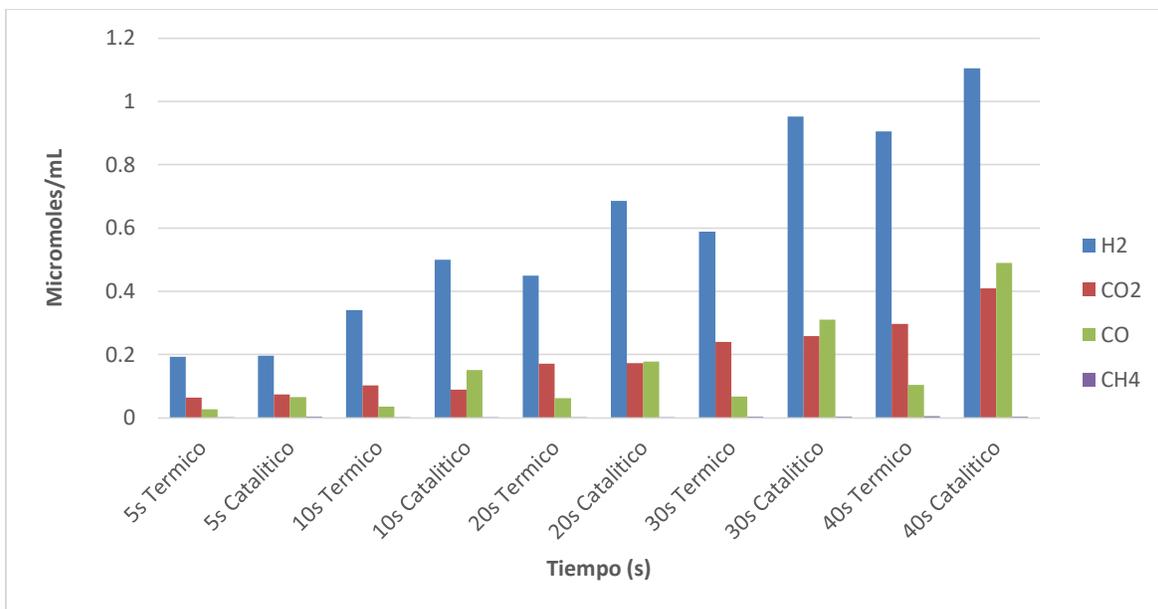


Figura 46.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, a 550°C, usando 2-metoxi-4-metilfenol.

Se observa que las concentraciones, en general, y para todos los compuestos se incrementan con el tiempo, tanto para los experimentos térmicos como para los catalíticos. Con excepción de 40 segundos, el catalizador no afecta la producción de CO₂. La concentración de CO si se ve afectada por el catalizador y como ya se comentó antes, la producción de metano es muy pequeña y no es notoria.

La figura 47 presenta la comparación entre resultados obtenidos con experimentos térmicos y catalíticos con 5%Ni-0,25%Ru/ γ -Al₂O₃, usando 2-metoxi-4-metilfenol a 600°C.

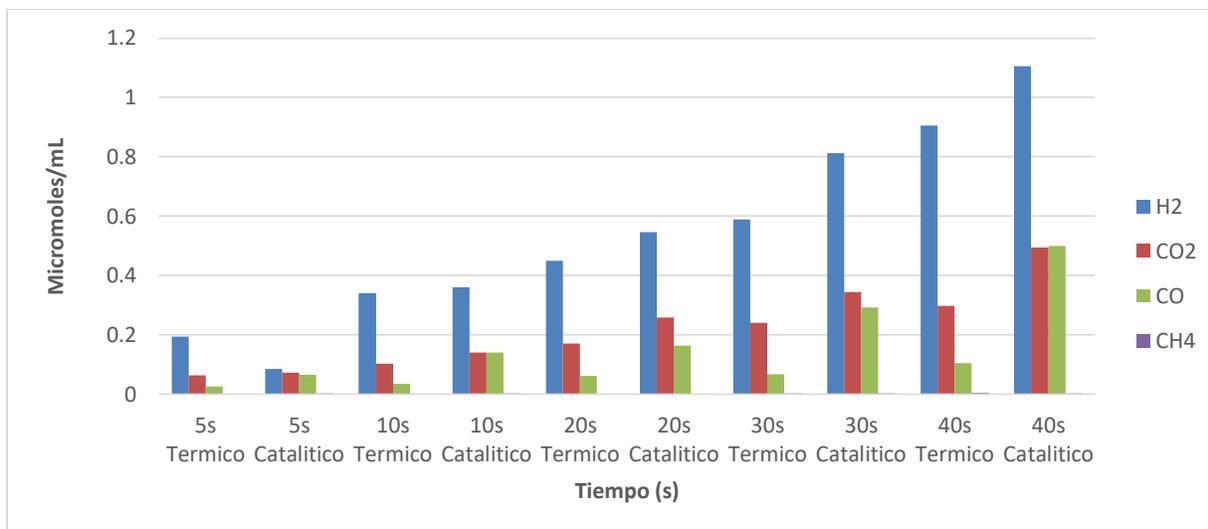


Figura 47.- Comparación entre los experimentos térmicos y catalíticos, con 5%Ni-0,25%Ru/ γ - Al_2O_3 , a 600°C, usando 2-metoxi-4-metilfenol.

Se observa que las concentraciones, en general, y para todos los compuestos se incrementan con el tiempo, tanto para los experimentos térmicos como para los catalíticos, el cual es un comportamiento similar al observado a los 550°C.

Para el hidrógeno la presencia del catalizador tiene un efecto moderado, para el CO_2 , en igual forma, el catalizador tiene influencia. Para el CO, la influencia del catalizador si es más notoria y queda evidente que se favorece la oxidación parcial. El metano tiene concentraciones muy pequeñas que no se detectan en la gráfica.

Tabla 22.- Incrementos en la concentración de hidrógeno cuando se usa rutenio, con respecto al catalizador que contiene solamente níquel, a un tiempo de reacción de 40 segundos.

Compuesto	Temperatura (°C)	Incremento (%).
Glucosa	550	20
Glucosa	600	25
2-metoxi-4-metilfenol	550	13
2-metoxi-4-metilfenol	600	17

Se observa que el catalizador con rutenio, impulso la producción de hidrógeno con respecto al catalizador conteniendo únicamente níquel, y que estos porcentajes son mayores cuando se usa glucosa, tal como se observa en la tabla 22. Lo anterior debido a que molécula de glucosa contiene más hidrógeno.

6.4.2.4.-Catalizadores con rutenio y manganeso.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos con catalizadores que contienen rutenio y manganeso, para estudiar su influencia en el proceso de gasificación, a diferentes temperaturas y usando glucosa o 2-metoxi-4-metilfenol.

6.4.2.4.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru-Mn con diferentes porcentajes de Mn.

Una vez concluida la discusión con los resultados obtenidos con los catalizadores de 5%Ni-0.25%Ru, ahora se continua con la descripción y discusión de los resultados obtenidos con catalizadores conteniendo manganeso con diferentes cargas: 5%Ni-0.25Ru-0.75%Mn, 5%Ni-0.25Ru-1%Mn y 5%Ni-0.25Ru-1.25%Mn.

La figura 48 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de Manganeso.

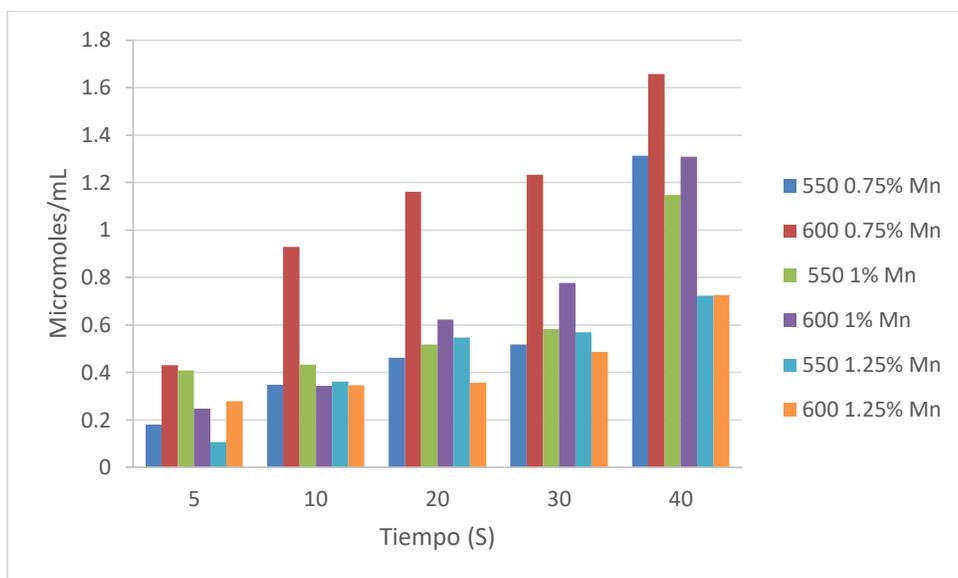


Figura 48.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno obtenidos de glucosa, a diferentes temperaturas, usando catalizadores con Ni-Ru-Mn.

Se observa que, en general, para los catalizadores 0.75 y 1% de Mn, al incrementar la temperatura de 550 a 600°C, la concentración de hidrógeno se incrementa para todos los casos, con excepción de 1.25 de Mn donde se reporta un comportamiento un poco irregular. Las concentraciones más elevadas se obtienen con 0.75 de Mn y cargas de manganeso mayores no favorecen la producción de hidrógeno.

La figura 49 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de Manganeso.

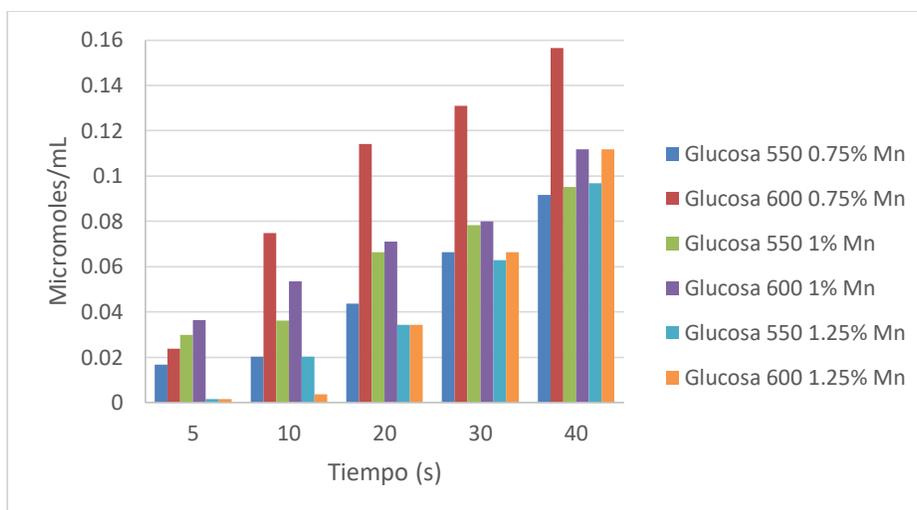


Figura 49.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas.

Se observa que al incrementar la temperatura de 550 a 600°C la concentración de monóxido de carbono se incrementa para 0.75 y 1% de manganeso. Al incrementar el tiempo de reacción, las concentraciones de Monóxido de Carbono en todos los casos también se incrementan y cuando se usa el catalizador con 0.75% Mn el aumento es más notorio ya que permite obtener mayores concentraciones con respecto al de 1% Mn. Para 1.25% de Mn, el comportamiento es irregular ya que a los 5 y 10 segundos las concentraciones son muy pequeñas y a los 20, 30 y 40 segundos el comportamiento ya es regular en el sentido que las concentraciones de monóxido aumentan con la temperatura y con el tiempo pero no superan aquellas de 1% de manganeso. Por lo anterior incrementar la carga de manganeso con respecto al 0.75% de manganeso, no impulsa la oxidación parcial lo cual tampoco beneficia a las reacciones de gasificación.

La figura 50 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y diferentes cargas de manganeso.

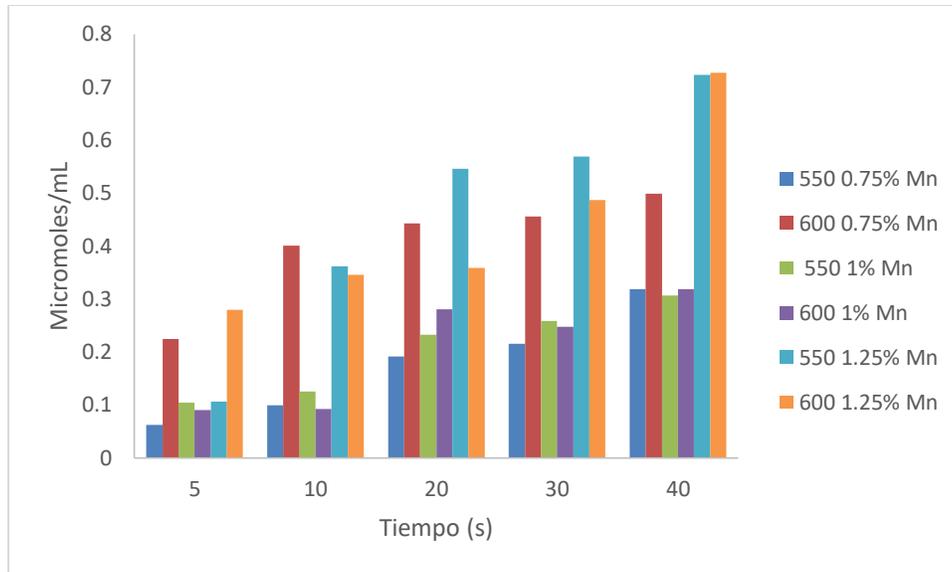


Figura 50.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas, y diferentes cargas de manganeso.

Se observa que, al incrementar la temperatura de 550 a 600°C, para 0.75% de manganeso, la concentración de dióxido de carbono se incrementa con el tiempo. Sin embargo, para el caso de 1% Mn, la temperatura parece no afectar la concentración de CO₂, ya que, a cualquier tiempo, las concentraciones son casi iguales a ambas temperaturas y además, el tiempo tiene también poco efecto, aunque se manifiesta una leve tendencia a la alza.

Para 1.25% de manganeso, el efecto de la temperatura para todos los tiempos es un poco irregular, pero la variación con el tiempo parece ser una tendencia a la alza.

La figura 51 reporta una comparación de las concentraciones de metano para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y diferentes concentraciones de manganeso.

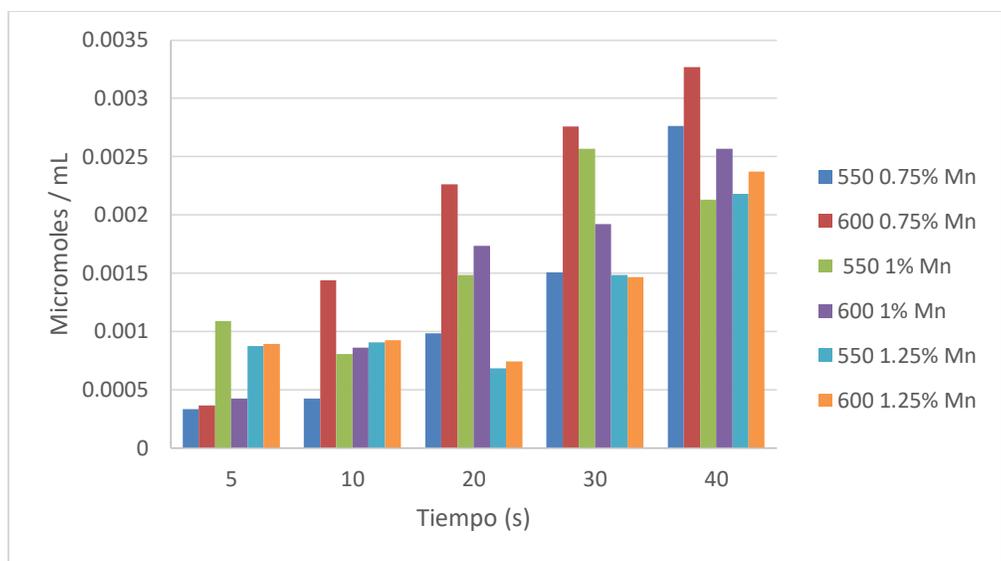


Figura 51.- Comparación de las concentraciones de metano obtenido de glucosa, a diferentes temperaturas.

A pesar de que para el metano las concentraciones son muy pequeñas, si se pueden observar ciertas tendencias con la variación del tiempo y temperatura. Para el catalizador con 0.75% Mn, al incrementar la temperatura de 550 a 600°C la concentración de metano se incrementa para todos los tiempos. Para el 1% de manganeso el efecto de la temperatura no es claro, pero si hay tendencia al incremento. Finalmente, para 1.25% de manganeso, la temperatura no afecta y el tiempo si tiene influencia con una leve tendencia al aumento y entre 30 y 40 segundos parece haber estabilidad.

6.4.2.4.2- Comparación de resultados de experimentos térmicos y catalíticos, usando glucosa y el catalizador 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Mn.

Una vez que se han descrito y analizado los resultados de hidrógeno y los otros compuestos, obtenidos con experimentos térmicos y catalíticos, usando 5%Ni/ γ -Al₂O₃, 0.25Ru%-5%Ni/ γ -Al₂O₃, y diferentes cargas de manganeso, y después de realizar experimentos por triplicado, se encontró que el mejor catalizador fue 0.75%Mn-0.25%Ru-5%Ni/ γ -Al₂O₃. Ahora se van a comparar los resultados de este último catalizador con aquellos de los experimentos térmicos.

La figura 52 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

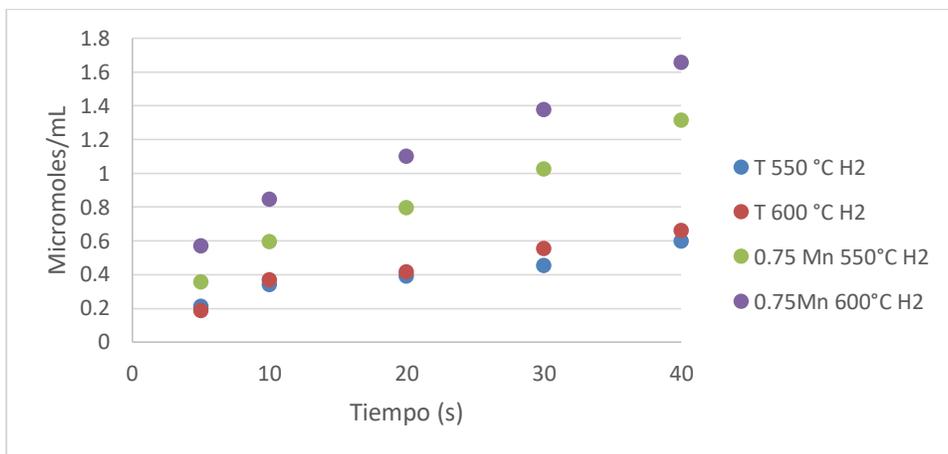


Figura 52.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de glucosa, a diferentes temperaturas, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Se observa que la temperatura únicamente afecta a los experimentos catalíticos. El uso del catalizador con 0.75% de Mn, a 600°C, con respecto a los resultados de los experimentos térmicos, propicia un incremento de 151%, a los 40 segundos. Con respecto a los dos experimentos catalíticos, la temperatura si afecta a diferencia de los dos experimentos térmicos, en este caso ocurre un incremento de 26% cuando se aumenta la temperatura de 550 a 600°C a los 40 segundos.

La figura 53 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

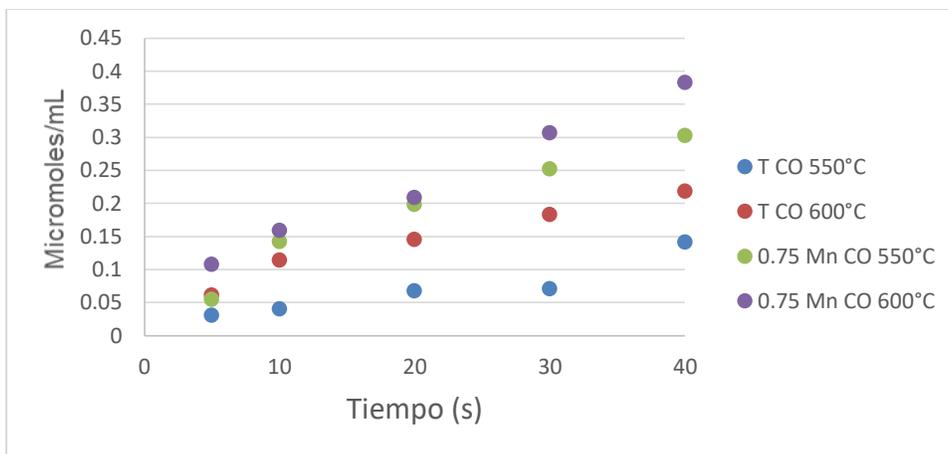


Figura 53.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono a partir de glucosa, a diferentes temperaturas, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Para este compuesto la temperatura tiene un claro efecto en los resultados de los experimentos tanto térmicos como catalíticos, ya que las concentraciones de monóxido de carbono se incrementan con la temperatura para ambos tipos de experimentos y a su vez, los experimentos catalíticos reportan mayores concentraciones con respecto a los térmicos.

La figura 54 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

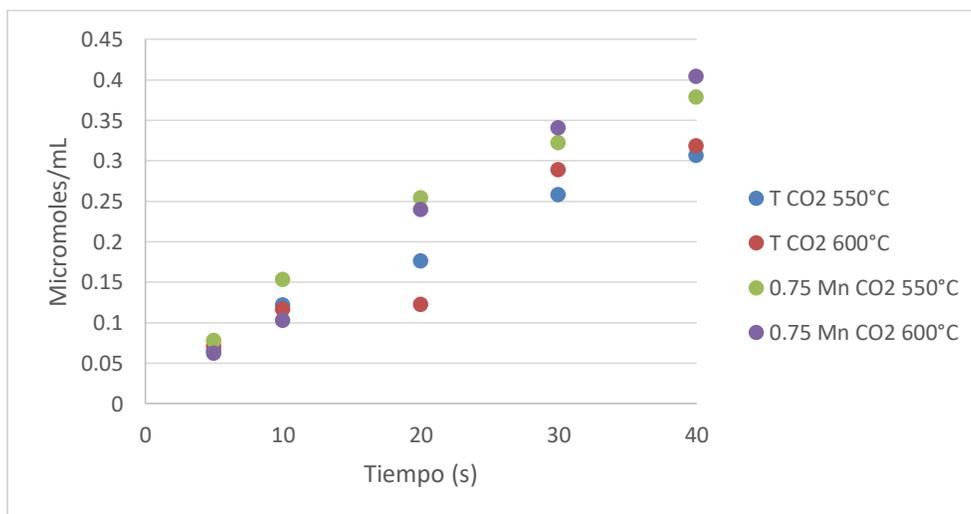


Figura 54.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) a partir de glucosa, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Se reporta que, la temperatura prácticamente no afecta ni a los experimentos térmicos ni catalíticos y únicamente se observa una pequeña diferencia entre los térmicos y catalíticos. Lo anterior indica que el catalizador impulsa de manera moderada a la oxidación total, mejor conocida como producción de dióxido de carbono.

La figura 55 reporta una comparación de las concentraciones de metano para glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

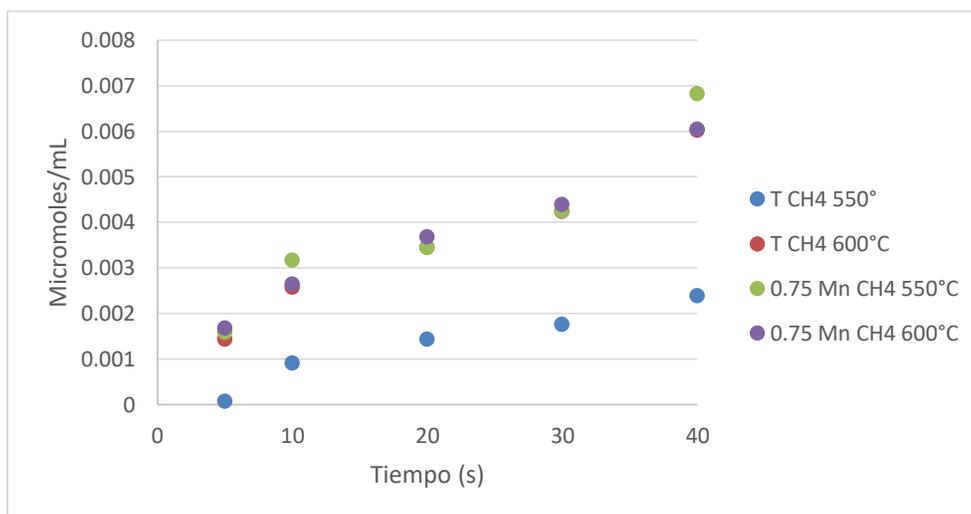


Figura 55.- Comparación de las concentraciones de metano (CH₄) a partir de glucosa, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Como se ha estado observando, el metano se produce con muy pequeñas concentraciones, pero en este caso, su comportamiento es más regular, y para los experimentos térmicos, la temperatura afecta de manera muy importante a la concentración del metano, a los 40 segundos, de 550 a 600°C, se muestra un incremento de 152% con respecto a 550. La temperatura no afecta a los experimentos catalíticos, y los perfiles de concentración son similares a los del experimento térmico a los 600°C.

6.4.2.4.3.- Catalíticos 2-metoxi-4-metilfenol 5%Ni-0.25%Ru-Mn.

Ahora se continua con la descripción y discusión de los resultados obtenidos con catalizadores conteniendo manganeso con diferentes cargas: 5%Ni-0.25Ru-0.75%Mn, 5%Ni-0.25Ru-1%Mn y 5%Ni-0.25Ru-1.25%Mn, pero usando 2-metoxi-4-metilfenol.

La figura 56 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de Manganeso.

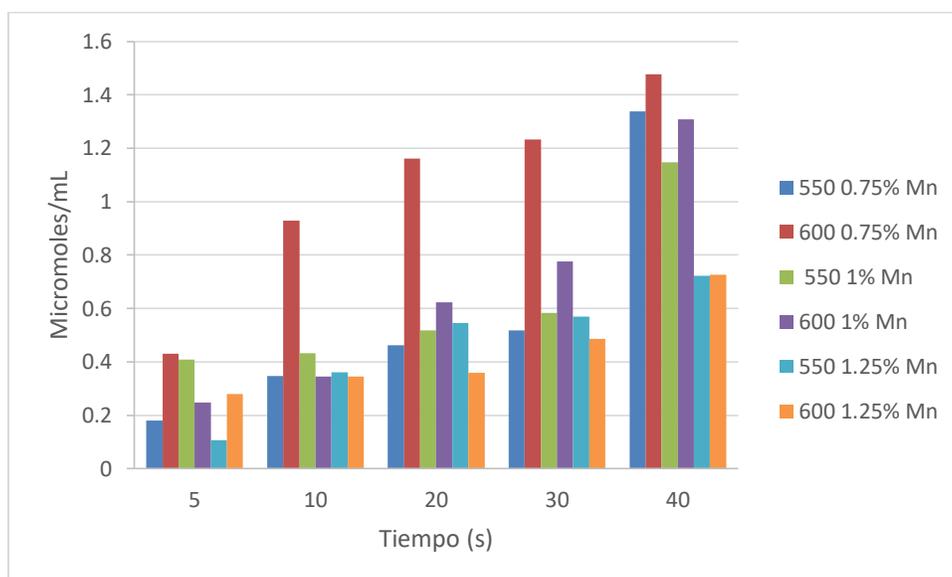


Figura 56.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas.

Para 0.75% de manganeso, se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa con la temperatura para todos los tiempos. Para el 1% de manganeso la concentración se incrementa con el tiempo pero al parecer, hay una leve tendencia al aumento con la temperatura, sobre todo a los 20, 30 y 40 segundos. En este último tiempo, las concentraciones son casi iguales que aquellas de 0.75% de manganeso. Finalmente, para 1.25% de manganeso, la concentración, en términos generales no es muy afectada por la temperatura, pero si es levemente afectada por el tiempo con una tendencia a la alza. En síntesis, la carga de manganeso afecta a la concentración de hidrógeno pues

los comportamientos son distintos y los valores mayores se obtienen con 0.75% de manganeso.

Comparando las figuras 48 y la anterior, resalta una mayor producción de hidrógeno partir de glucosa: 1.66 $\mu\text{moles/mL}$ (glucosa) vs 1.48 $\mu\text{moles/mL}$ (2-metoxi-4-metilfenol).

La figura 57 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de Manganeso.

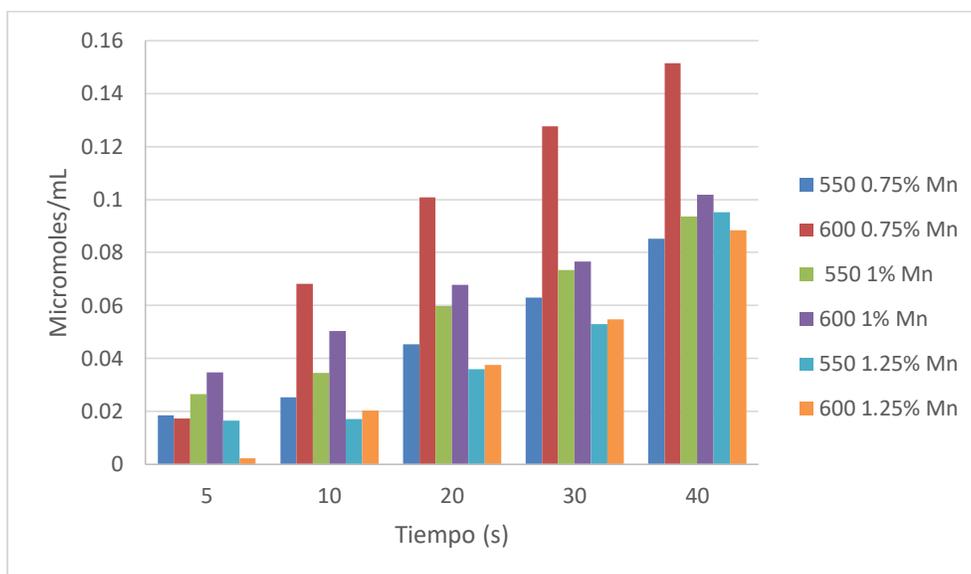


Figura 57.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas y cargas de manganeso.

Para 0.75% de manganeso, se observa que al incrementar la temperatura de 550 a 600°C la concentración de monóxido de carbono se incrementa para todos los tiempos. Sin embargo, para las cargas de 1.00 y 1.25%, el efecto de la temperatura sobre la concentración de CO es moderado, aunque si se manifiesta una tendencia al aumento con el tiempo. La carga de manganeso también tiene una gran influencia en la medida que el 0.75% permite la mayor concentración.

La figura 58 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor

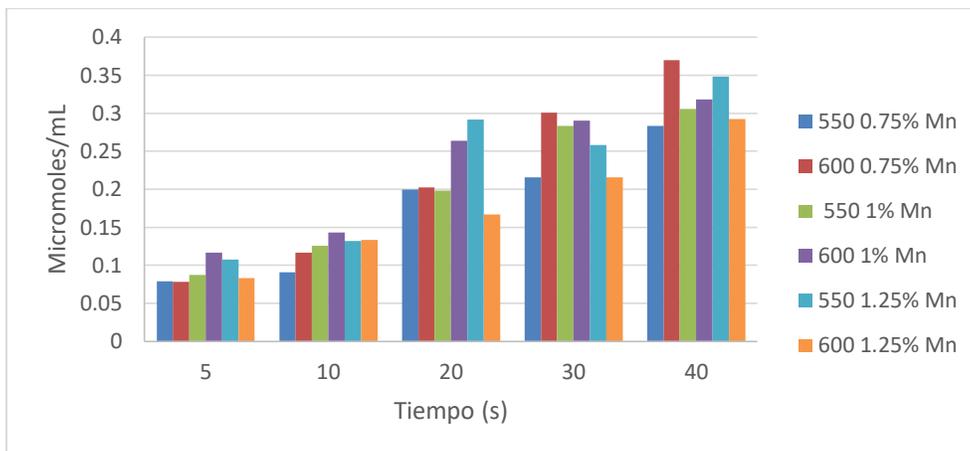


Figura 58.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de manganeso.

Para 0.75% y 1% de manganeso, la temperatura tiene efecto significativo sobre todo para 30 y 40 segundos y para 1.25%, a partir de 20 segundos se registra una disminución de la concentración al aumentar la temperatura. Para todos los tiempos y cargas de manganeso la tendencia es aumentar la concentración. De nuevo, se registra alguna influencia de la carga de manganeso, siendo 0.75% la que permite mayores concentraciones.

La figura 59 reporta una comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor y diferentes cargas de manganeso.

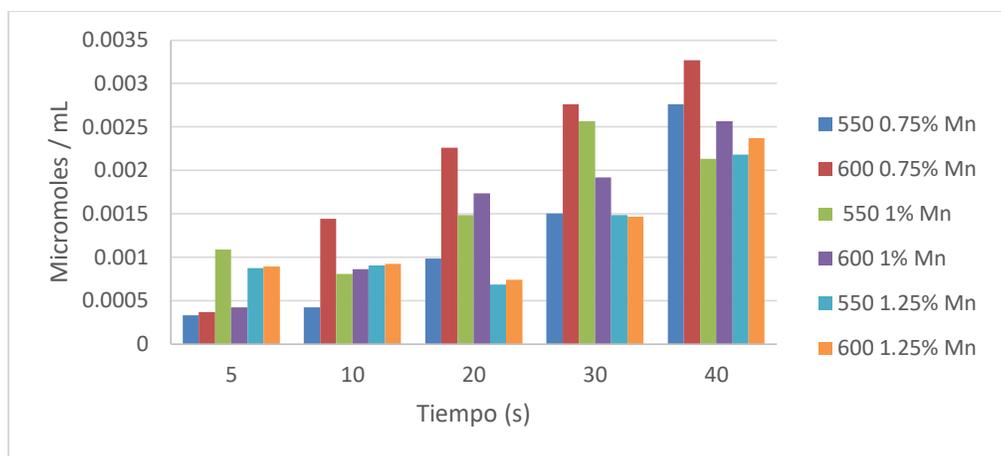


Figura 59.- Comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de manganeso.

Para el metano se reportan concentraciones muy pequeñas con respecto a las de los otros compuestos, sin embargo, si son evidentes las tendencias con el tiempo y la temperatura. Se observa que, para el catalizador con 0.75% Mn, al incrementar la temperatura de 550 a 600°C la concentración de metano se incrementa para todos los tiempos y con a los 40 segundos, se obtienen las máximas concentraciones con respecto a los otros catalizadores. En general, las concentraciones de todos los compuestos se incrementan con el tiempo. Para 1% de Mn, el efecto de la temperatura es un poco irregular pues en unos casos se reporta un incremento con la temperatura y en otros un descenso. Para 1.25% de Mn, la temperatura no tiene un efecto significativo. Finalmente, en la medida que cada carga de manganeso presenta un cierto comportamiento, entonces la carga de manganeso afecta a los resultados.

6.4.2.4.4.- Comparación de resultados de experimentos térmicos y catalíticos, usando 2-metoxi-4-metilfenol y el catalizador 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Mn.

Una vez que se han descrito los resultados a partir de glucosa, ahora se reportaran los perfiles de concentración de cada compuesto obtenidos a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas, experimentos térmicos y catalíticos.

La figura 60 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

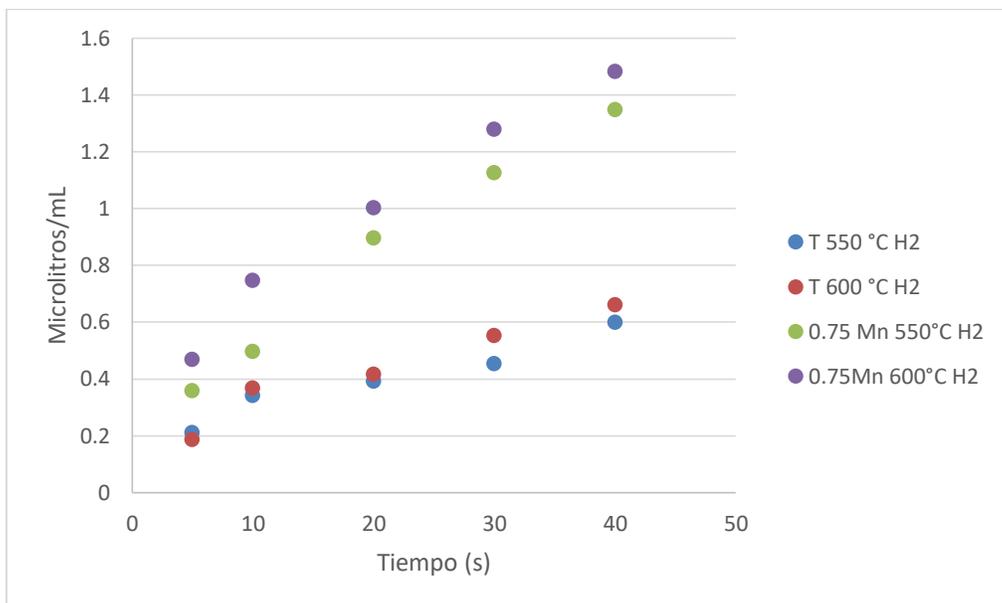


Figura 60.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Se observa que a los experimentos térmicos no los afecta la temperatura, sin embargo, a los experimentos con catalizador sí los afecta moderadamente. El uso del catalizador con 0.75% de Mn, con respecto a los resultados de los experimentos térmicos, propicia un incremento de 124%, a los 40 segundos. Con respecto a los dos experimentos catalíticos, la temperatura sí afecta a diferencia de los dos experimentos térmicos, en este caso ocurre un incremento de 10% cuando se aumenta la temperatura de 550 a 600°C a los 40 segundos.

La figura 61 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

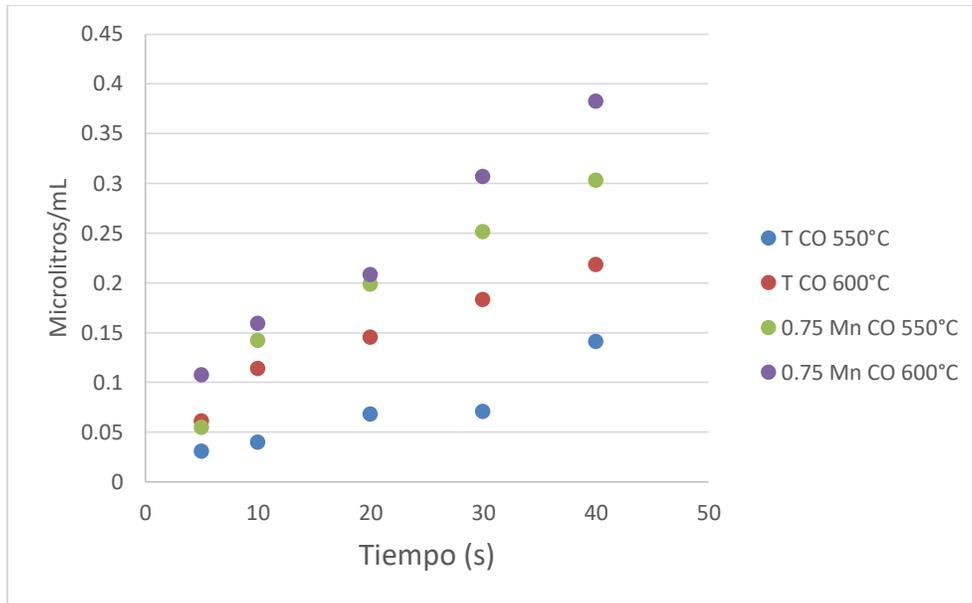


Figura 61.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono (CO) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

En este caso se observa que la temperatura si afecta a los experimentos térmicos pues a los 40 s al incrementar la temperatura de 550 a 600°C ocurre un aumento en la concentración de 7%. En los experimentos catalíticos, la temperatura afecta de manera muy parecida al caso de los experimentos térmicos, registrándose un incremento de 26% en la concentración de CO de 550 a 600°C, con respecto a 550°C. Lo anterior indica que la temperatura impulsa a la oxidación parcial donde se produce CO tanto en los experimentos térmicos como catalíticos. La presencia del catalizador mejora a la oxidación parcial.

La figura 62 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

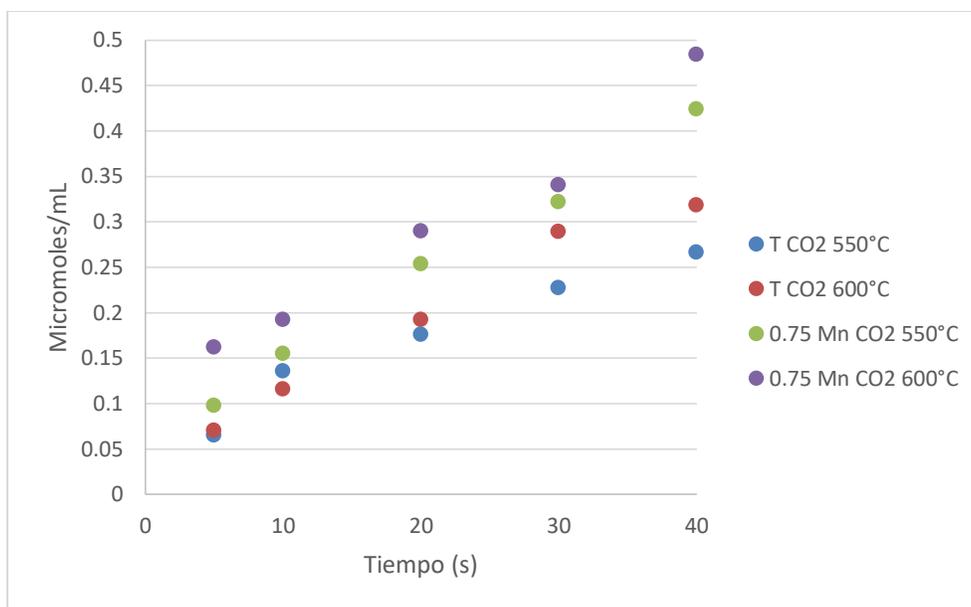


Figura 62.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Se reporta que a los experimentos térmicos, la temperatura tiene algún efecto a partir de los 30 segundos y para los experimentos catalíticos también se observa alguna influencia y la concentración del CO_2 en todos los casos se incrementa con el tiempo y la influencia del catalizador es pequeña.

La figura 63 reporta una comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

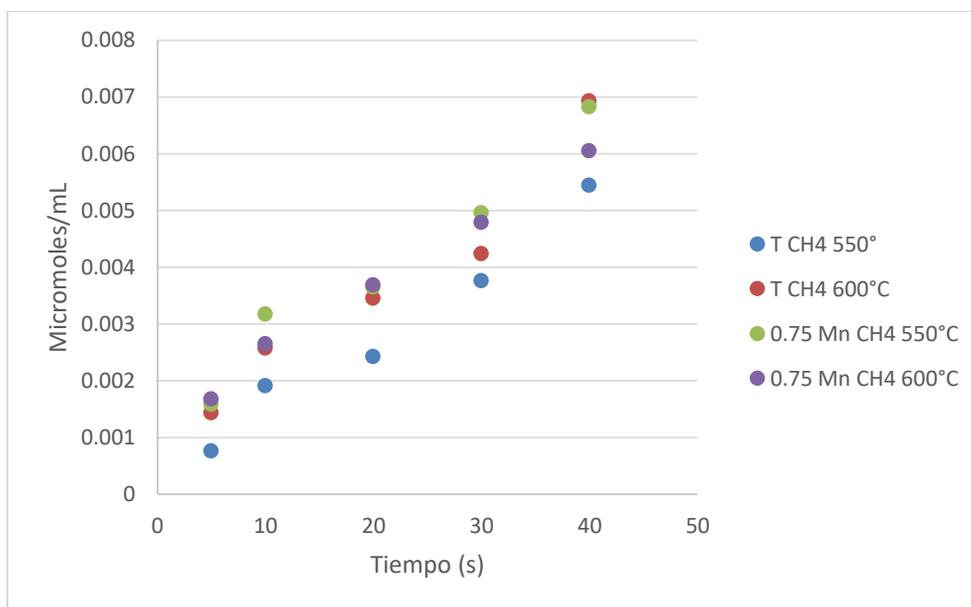


Figura 63.- Comparación de las concentraciones de metano (CH_4) a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, para experimentos térmicos y catalíticos con 0.75% de manganeso.

Como se ha estado observando, el metano se produce con muy pequeñas concentraciones, pero en este caso, su comportamiento es más regular, la concentración se incrementa con el tiempo, la temperatura tiene poco efecto en ambos tipos de experimentos catalítico y térmico y el catalizador no incrementa significativamente las concentraciones y por lo tanto tiene poca influencia.

6.4.2.5.- Experimentos con rutenio y magnesio.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos con catalizadores que contienen rutenio y magnesio, para estudiar su influencia en el proceso de gasificación, a diferentes temperaturas y usando glucosa o 2-metoxi-4-metilfenol.

6.4.2.5.1.- Experimentos catalíticos con glucosa y 5%Ni-0.25%Ru-Mg.

En las secciones anteriores se describieron y discutieron los perfiles de concentración de todos los compuestos obtenidos a partir de glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, usando catalizadores con diferentes cargas de manganeso y experimentos térmicos.

En esta sección se reportan y discuten los resultados obtenidos, pero con catalizadores con diferentes cargas de magnesio.

La figura 64 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

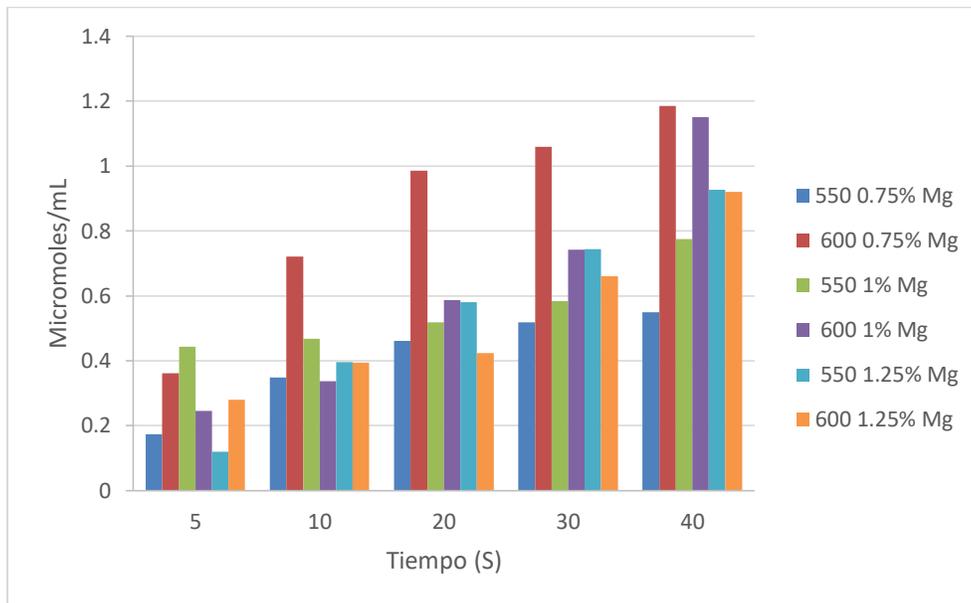


Figura 64.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo para todos los casos. El mejor catalizador fue 0.75% Mg y al incrementar la carga de Mg se disminuye la producción de hidrógeno, pero el efecto de la temperatura es un poco irregular.

La figura 65 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono a partir de glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

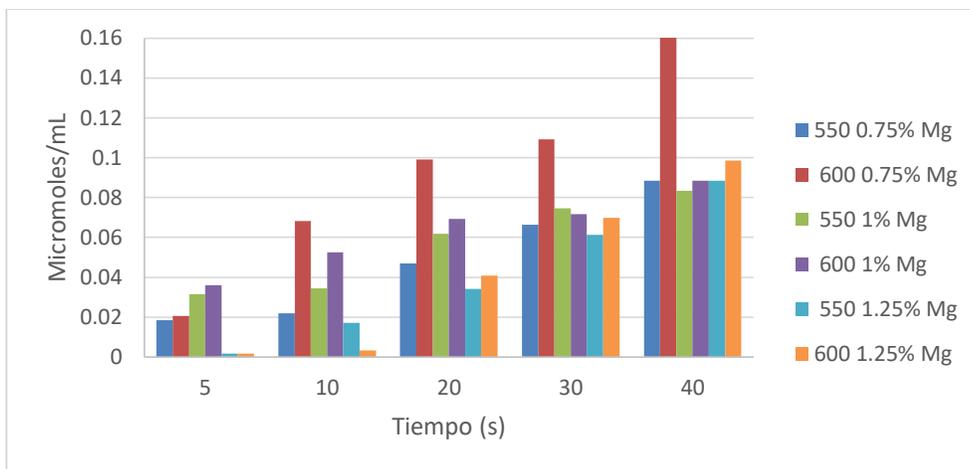


Figura 65.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de monóxido de carbono se incrementa con el tiempo para todos los casos. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado por el co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. En el caso del 1% y 1.25% de Mg el efecto de la temperatura no es significativo. En todos los casos se hicieron mínimo dos repeticiones por experimento.

La figura 66 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono a partir de glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

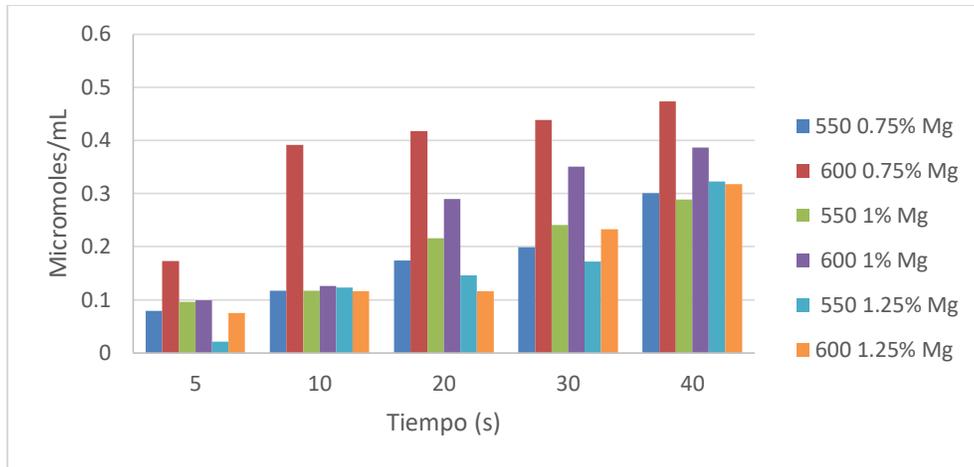


Figura 66.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de dióxido de carbono se incrementa con el tiempo para todos los casos. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado por el co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. Para 1% de Mg el efecto de la temperatura es notorio a partir de los 20 segundos y para 1.25% el efecto es pequeño.

La figura 67 reporta una comparación de las concentraciones de metano a partir de glucosa, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

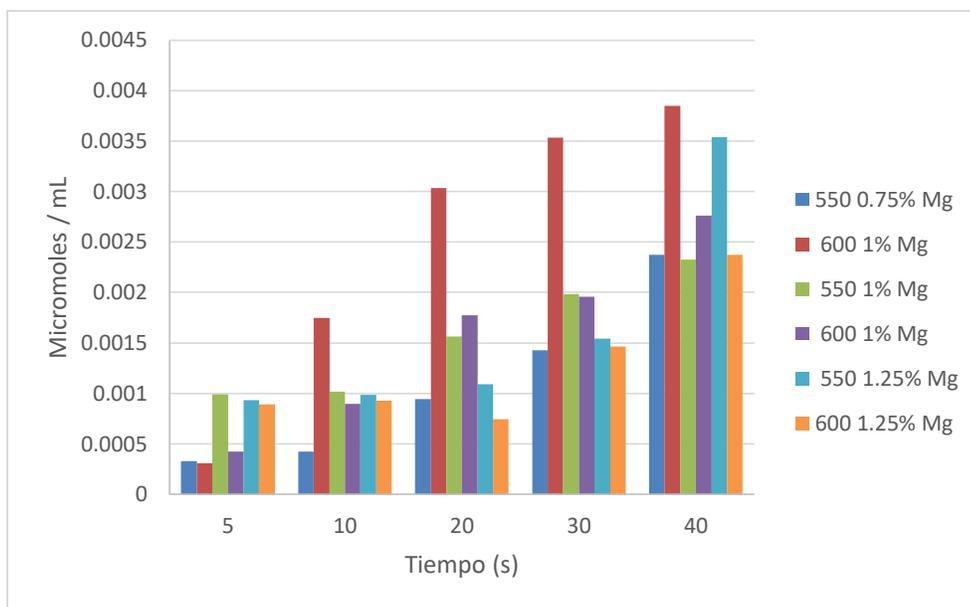


Figura 67.- Comparación de las concentraciones de metano para glucosa, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de metano se incrementa con el tiempo para todos los casos. A pesar de que las concentraciones son del orden de milésimas con respecto a las del hidrógeno, se manifiesta una marcada tendencia que permite vislumbrar el comportamiento y los efectos del tiempo, temperatura y carga de co-promotor. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado por el co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. Para 1.00% y 1.25% de Mg el efecto de la temperatura es menor, principalmente para 1%.

6.4.2.5.2.- Experimentos catalíticos con 2-metoxi-4-metilfenol y 5%Ni-0.25%Ru-Mg.

En esta sección se reportan y discuten los resultados obtenidos con 2-metoxi-4-metilfenol, pero con catalizadores con diferentes cargas de magnesio.

La figura 68 reporta una comparación de las concentraciones de hidrógeno a partir de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

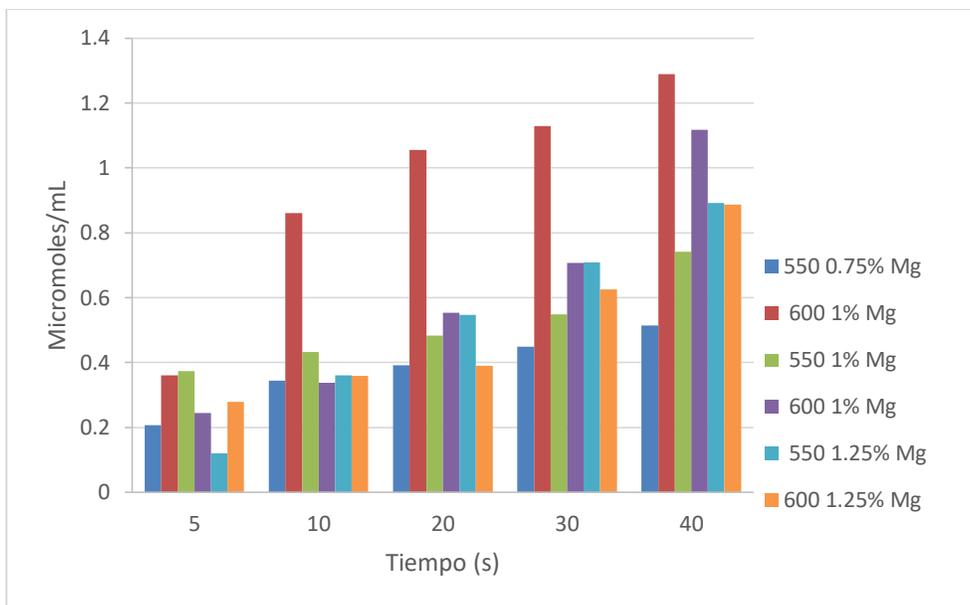


Figura 68.- Comparación de las concentraciones de hidrógeno para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo para todos los casos. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado del co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. Para 1% de Mg a partir de los 20 segundos se registran incrementos de concentración con la temperatura, pero más pequeños que aquellos con 0.75% de Mg. Finalmente, para 1.25% la temperatura tiene un menor efecto. La carga 0.75% resultó ser la mejor.

La figura 69 reporta una comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol. A diferentes temperaturas de operación del reactor y a diferentes porcentajes de magnesio.

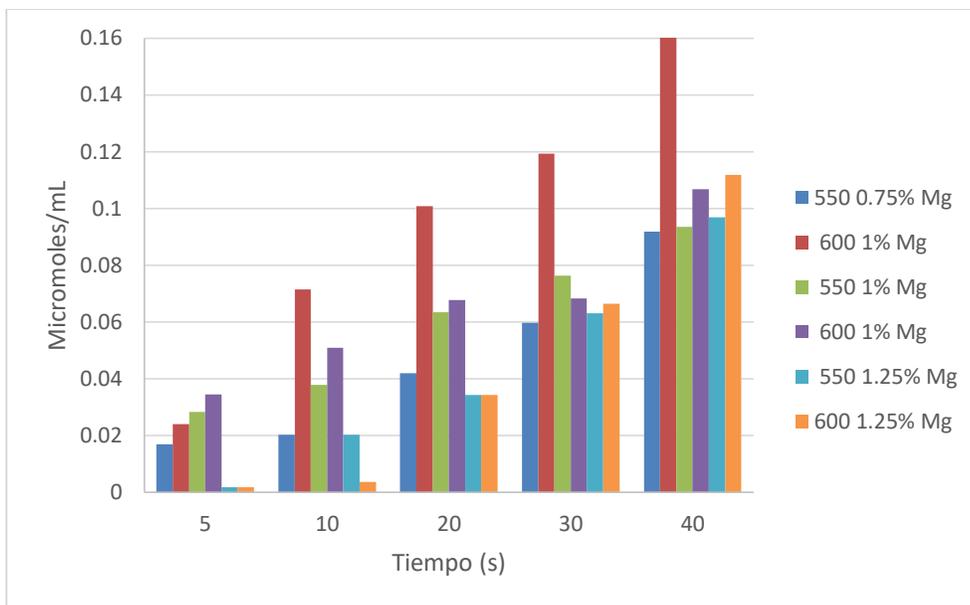


Figura 69.- Comparación de las concentraciones de monóxido de carbono para 2-metoxi-4-metil-fenol, a diferentes temperaturas y cargas de magnesio.

Se observa que la concentración de monóxido de carbono se incrementa con el tiempo para todos los casos. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado por el co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. Para 1% y 1.25% el efecto de la temperatura es menor con respecto al de 0.75.

La figura 70 reporta una comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor.

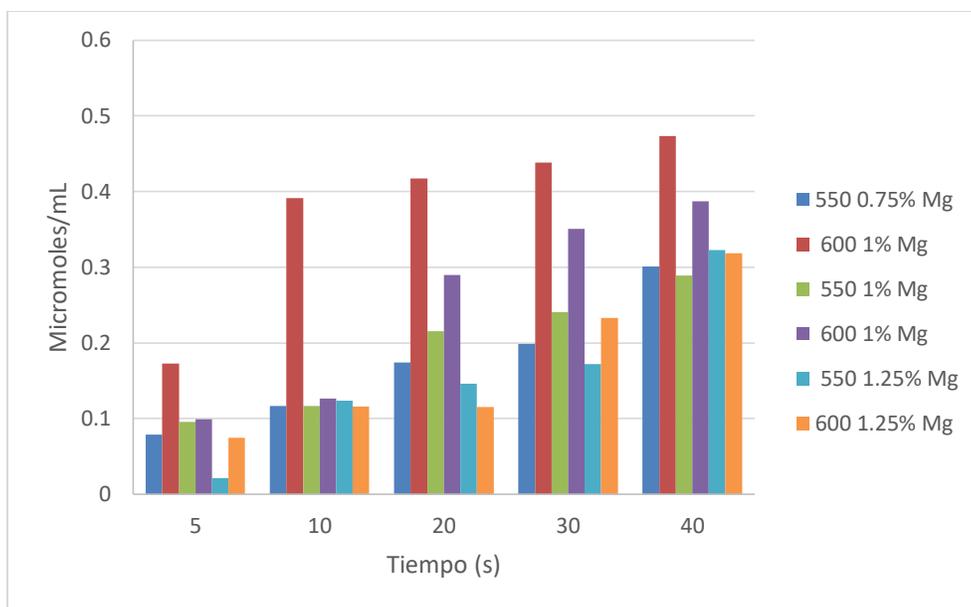


Figura 70.- Comparación de las concentraciones de dióxido de carbono para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de Mg.

Se observa que la concentración de dióxido de carbono se incrementa con el tiempo para todos los casos. El efecto del incremento de la temperatura se ve afectado por el co-promotor Mg ya que los incrementos en concentración más importantes y significativos corresponden a 0.75% de Mg. Para 1%, a partir de los 20 segundos se registra algún efecto en la medida que se observan incrementos de la concentración con la temperatura, y el menor efecto se registra para 1.25%.

La figura 71 reporta una comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas de operación del reactor y diferentes cargas de Mg.

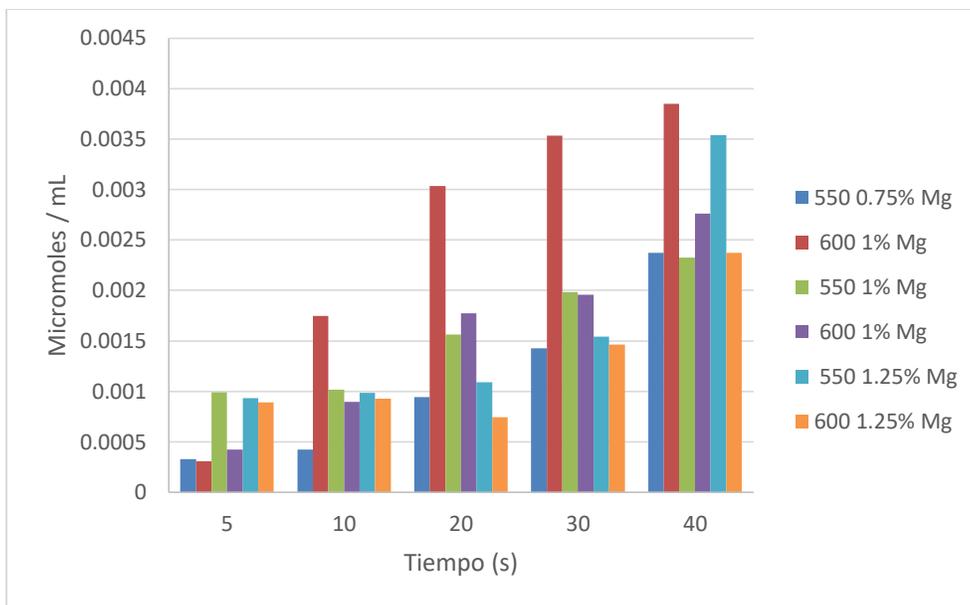


Figura 71.- Comparación de las concentraciones de metano para 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas y diferentes cargas de magnesio.

Se observa que para 0.75% de magnesio, para todos los tiempos la temperatura tiene el mayor efecto, en el sentido que la concentración de metano se incrementa con la temperatura. Para 1% de magnesio, el efecto es menor y para 1.25% es un poco irregular. En todos los casos las concentraciones se incrementan con el tiempo. Al igual que con los catalizadores de manganeso, las concentraciones son muy pequeñas comparadas con aquellas de los otros compuestos.

6.4.3.- Comparaciones generales de hidrógeno de todos los experimentos.

Una vez que se han presentado los resultados para cada compuesto a partir de los 2 compuestos modelo, y se ha estudiado el efecto del tiempo, de la temperatura y de la carga de co-promotor en cada caso, ahora se presenta una comparación de las concentraciones de hidrógeno, a los 4 segundos, a partir de glucosa obtenidas de todos los experimentos.

La figura 72 presenta las concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de glucosa en experimentos realizados a diferentes temperaturas, con diferentes co-promotores y cargas de co-promotores.

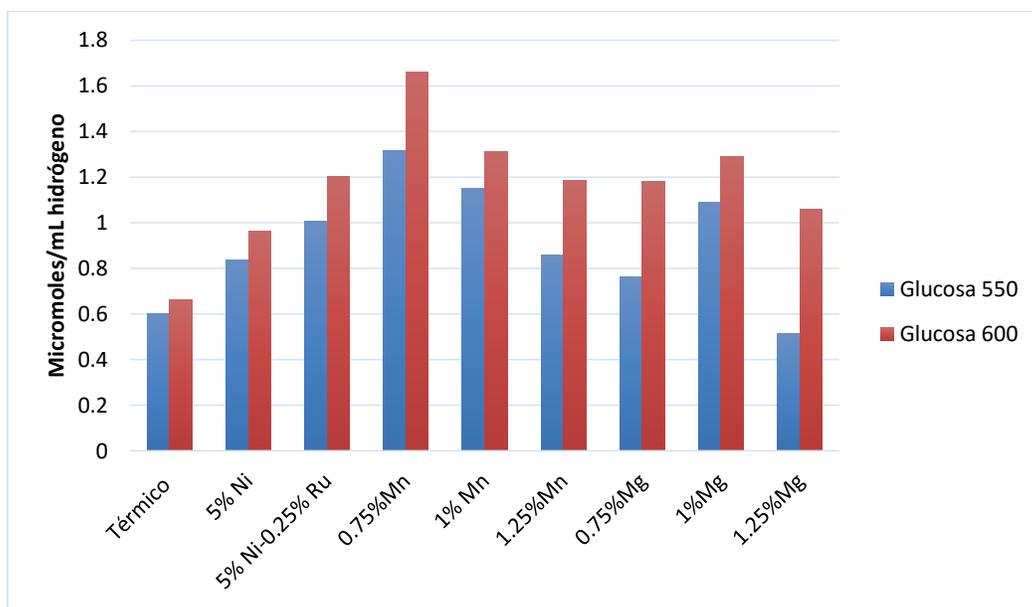


Figura 72.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de glucosa en experimentos realizados a 550 y 600°C, con 0.75, 1.00 y 1.25% de Mn ó Mg.

Se observa que, para todos los casos, esto es, para los experimentos térmicos y los catalíticos con rutenio, manganeso y magnesio, la concentración se incrementa con la temperatura para cada caso específico del catalizador. También se ve que el catalizador con 5% níquel consigue mejores resultados que los del experimento térmico y que al agregar 0.25% de Ru, se da un incremento con respecto al catalizador con únicamente 5% de níquel. A su vez al agregar el co-promotor manganeso con 0.75% de Mn, se consigue la máxima producción de hidrógeno, con una concentración de 1.6578 µmoles/mL. Al incrementar la carga de manganeso la concentración se reduce.

Cuando se usan catalizadores con magnesio, los resultados son semejantes a los obtenidos con manganeso con cargas de 1.00 y 1.25%. Lo anterior indica que el 0.75% Mn es el catalizador más efectivo.

La figura 73 presenta las concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de 2-metoxi-4-metilfenol en experimentos realizados a diferentes temperaturas, con diferentes co-promotores y cargas de co-promotores.



Figura 73.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de 2-metoxi-4-metilfenol en experimentos realizados a 550 y 600°C, con 0.75, 1.00 y 1.25% de Mn ó Mg.

Las concentraciones de hidrógeno obtenidas con 2-metoxi-4-metilfenol tienen un comportamiento muy semejante a las obtenidas con glucosa. Se observa que, para todos los casos, la concentración se incrementa con la temperatura. También se ve que el catalizador con 5% níquel consigue mejores resultados que los del experimento térmico y que al agregar 0.25% de Ru, se da un incremento con respecto al catalizador con únicamente 5% de níquel. A su vez al agregar el co-promotor manganeso con 0.75% de Mn, se consigue la máxima producción de hidrógeno, con una concentración de 1.4840 μmoles/mL. Al incrementar la carga de manganeso la concentración se reduce.

Cuando se usan catalizadores con magnesio, los resultados son semejantes a los obtenidos con manganeso con cargas de 1.00 y 1.25%. Lo anterior indica que el 0.75% Mn es el catalizador más efectivo.

La tabla 23, presenta las concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir de glucosa y 2 metoxi-4-metilfenol usando los diferentes catalizadores a 550 y 600°C.

Tabla 23.- Concentraciones de hidrógeno obtenidas a partir todos los casos, usando los diferentes catalizadores a 550 y 600°C. (Se hicieron mínimo dos repeticiones por experimento y en todos los casos las desviaciones estándar estuvieron en el rango $\pm 7\%$).

	Glucosa 550 Micromoles/mL	Glucosa 600 Micromoles/mL	2-Metoxi-4- metilfenol 550 Micromoles/mL	2-metoxi-4- metilfenol 600. Micromoles/mL
Térmico	0.6009	0.6607	0.6549	0.8898
5% Ni	0.8363	0.9632	0.9032	0.9432
5% Ni-0.25% Ru	1.0047	1.2047	1.0234	1.1047
0.75%Mn	1.3139	1.6578	1.3484	1.4840
1% Mn	1.1510	1.3102	1.1034	1.1634
1.25%Mn	0.8602	1.1862	0.9865	1.1254
0.75%Mg	0.7644	1.1795	0.6895	1.1095
1%Mg	1.0893	1.2893	0.8407	1.1205
1.25%Mg	0.5144	1.0568	0.7698	1.0568

De la tabla 23, se observa que las concentraciones se incrementan con la temperatura tanto para glucosa como 2-metoxi-4-metilfenol y que las concentraciones a partir de glucosa son mayores que aquellas a partir de 2-metoxi-4-metilfenol. El máximo valor (1.6578 micromoles/mL con glucosa 600°C) lo consigue el catalizador con 0.75% de Mn (0.75%Mn-0.25%Ru-5%Ni/g-Al₂O₃).

6.4.4.- Comparaciones entre resultados experimentales y teóricos.

En esta sección se presenta una comparación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo termodinámico para la gasificación de glucosa a 550 y 600°C.

La figura 74 reporta la comparación de las fracciones mol a 550°C de H₂, CO, CO₂ y CH₄.

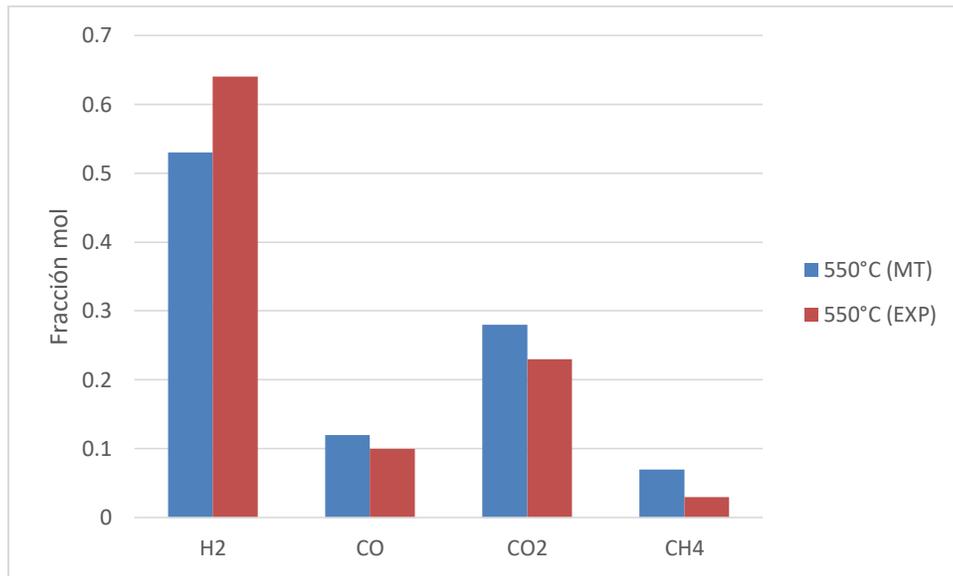


Figura 74.- Fracciones mol teóricas y experimentales de los compuestos a 550 ° C durante la gasificación de glucosa.

La figura 75 reporta la comparación de las fracciones mol a 600°C de H₂, CO, CO₂ y CH₄.

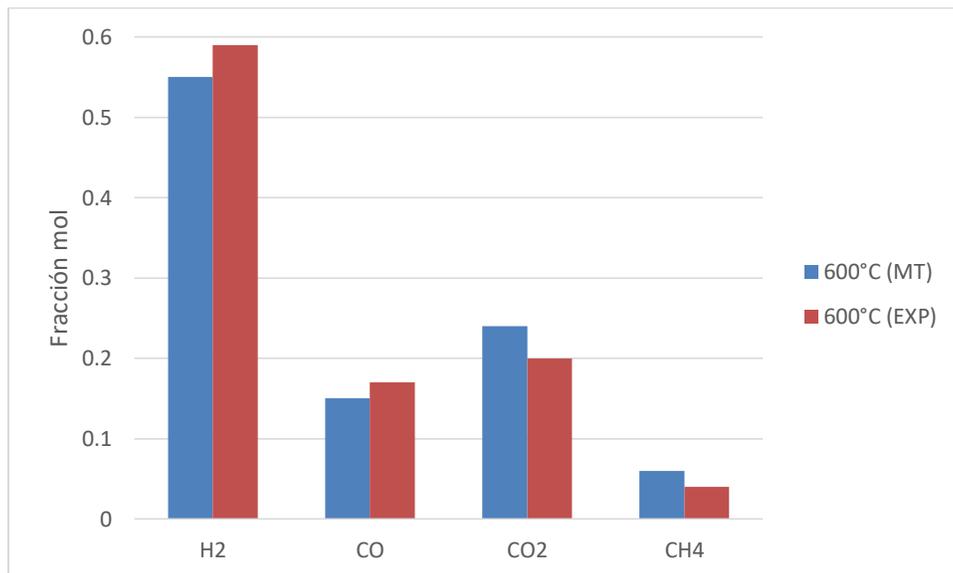


Figura 75.- Fracciones mol teóricas y experimentales de los compuestos a 600° C durante la gasificación de glucosa.

En términos generales, las predicciones del modelo son adecuadas aunque no reproducen completamente a los resultados experimentales ya que para el hidrógeno, el modelo sub predice a los resultados experimentales. Para el CO₂ y CH₄, el modelo sobre predice los resultados, todo esto a 550 y 600°C. Para el CO, a 550°C el modelo sobre predice los resultados experimentales y a 600°C lo sub predice.

6.5.- Resultados de gasificación sólida (sargazo).

En la sección anterior se presentaron y discutieron los resultados de la gasificación usando biomazas inyectadas como fase líquida (glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol disueltos en agua). Ahora se presentan y discuten los resultados obtenidos con biomasa sólida, y esto representa un esfuerzo para extender la aplicación de la gasificación a diversos tipos de biomasa. En esta tesis se presentan únicamente experimentos térmicos con sargazo, el cual es una planta que contaminan las playas y es importante estudiar su capacidad para entregar hidrógeno a través de la gasificación de biomasa.

Tal como se indicó en la sección experimental, los procedimientos para efectuar experimentos con biomasa líquida y sólida son diferentes. En el primer caso, el reactor se calienta hasta una temperatura elevada (550 o 600°C) y luego se hace la inyección de biomasa, mientras que en el segundo caso, la biomasa sólida se coloca en la canasta y se inicia el proceso de calentamiento del reactor hasta conseguir la temperatura de reacción.

La figura 76 muestra las concentraciones de los compuestos obtenidos con experimentos térmicos a partir de la gasificación de sargazo a diferentes temperaturas (550, 600 y 650°C).

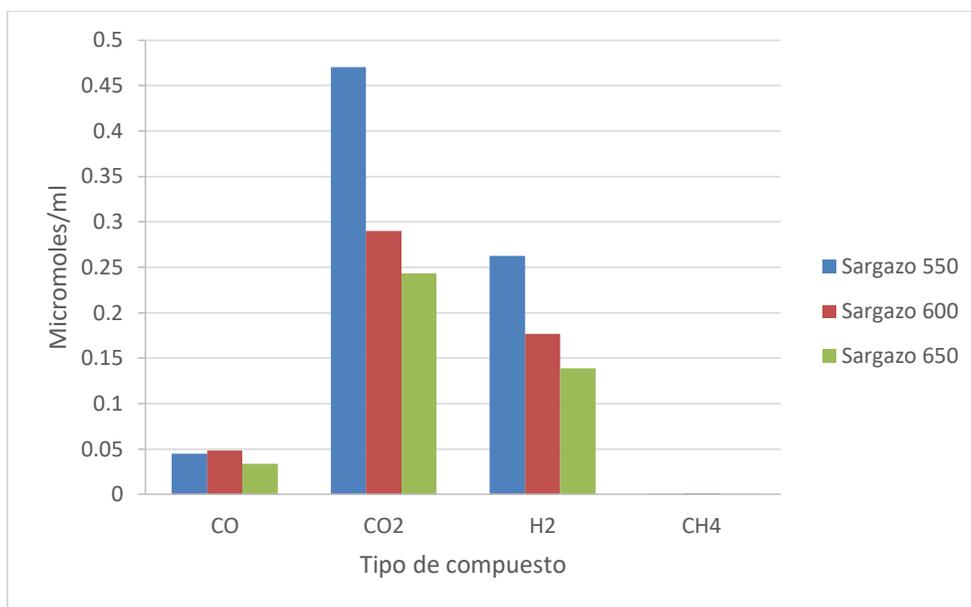


Figura 76.- Concentraciones de H₂, CO₂, CO y CH₄ a partir de sargazo a 550, 600 y 650°C.

Se observa que al incrementar la temperatura decrecen las concentraciones con la temperatura. El CO₂ se produce en cantidades mayores que las del hidrógeno, y su concentración también disminuye con la temperatura. Lo anterior indica que la oxidación total predomina con respecto a la oxidación parcial ya que el CO se produce en cantidades pequeñas relativamente. Las concentraciones de metano son del orden de milésimas de concentraciones de hidrógeno. En un trabajo a futuro se propone aumentar a base de catalizadores la producción de hidrógeno y bajar las concentraciones de dióxido de carbono.

7.- Conclusiones.

1.- Se reporta que la basicidad fue muy poca para todos los catalizadores, y los valores máximos 0.32 de basicidad y el mínimo de acidez de Brönsted 23.85 corresponden al catalizador de 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/Al₂O₃, para las reacciones de gasificación es conveniente reducir la acidez del catalizador y entonces el 0.75%Mn-5%Ni-0.25%Ru/Al₂O₃ promete ser un buen catalizador.

2.- Para los experimentos catalíticos y no catalíticos, la concentración de hidrógeno se incrementa con el tiempo de reacción y la temperatura. Lo anterior debido a que conforme transcurre el tiempo se tiende a alcanzar el equilibrio termodinámico y las reacciones de producción de hidrógeno son primordialmente endotérmicas y de acuerdo a la ley de Van't Hoff en las reacciones endotérmicas, la conversión se incrementa con la temperatura.

3.- En los experimentos térmicos ocurren principalmente las reacciones primarias, donde se produce poco hidrógeno y falta por consumirse el CO₂. En las reacciones secundarias se produce hidrógeno adicional, debido al uso de catalizadores.

4.- La glucosa permite obtener mayores concentraciones de hidrógeno con respecto a la 2-metoxi-4-metilfenol.

5.- El catalizador con manganeso permitió obtener mayores producciones de hidrógeno que el catalizador con magnesio usando glucosa o 2-metoxi 4-metilfenol.

6.- En términos generales, las predicciones del modelo son adecuadas aunque no reproducen completamente a los resultados experimentales ya que para el hidrógeno, el modelo sub predice a los resultados experimentales. Para el CO₂ y CH₄, el modelo sobre predice los resultados, todo esto a 550 y 600°C. Para el CO, a 550°C el modelo sobre predice los resultados experimentales y a 600°C lo sub predice.

8.- Referencias.

- Abuadala, A., Dincer, I., & Naterer, G. F. (2010). Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4981–4990. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.025>
- Bardanca. (1993). Enseñanza de las ciencias. In *Choice Reviews Online* (Vol. 11). <https://doi.org/10.5860/choice.41-0045>
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (1976). Chemistry of nickel-alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 45(1), 41–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)
- Castañeda, D. G. G., Enríquez, A. S., Reyes, I. C., Hernández, A. R. C., & Rosales, B. S. (2019). Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a γ -Alumina Fluidizable Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1–17. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0104>
- Cheah, S., Gaston, K. R., Parent, Y. O., Jarvis, M. W., Vinzant, T. B., Smith, K. M., ... Magrini-Bair, K. A. (2013). Nickel cerium olivine catalyst for catalytic gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.022>
- Cruz, Ivan. (2018) "Producción de hidrógeno a través de la gasificación de glucosa usando catalizadores de Al_2O_3 con Ni, Ce y La e interpretación de resultados usando un modelo No-estequiométrico" Tesis de maestría. Unidad de Ciencias Químicas, Programa de Ciencias Químicas, UAZ.
- Dalai, A. K., Sasaoka, E., Hikita, H., & Ferdoust, D. (2003). Catalytic Gasification of Sawdust Derived from Various Biomass. *Energy and Fuels*, 17(6), 1456–1463. <https://doi.org/10.1021/ef030037f>
- Donald L. Pavia; Gary M Lampam (2001). *Introduction to spectroscopy*. 5ta. edition. A guide for students of organic chemistry. Philadelphia: W.B. Saunders Co. Copyright 1997 Cengage learning. Cont. Number: 2013950396
- Fernández, F. (2011). (c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) <http://estudiosgeograficos.revistas.csic.es>. *Investigaciones Científicas*, (0014'1456).
- Flor, Blanca(2017). Modelamiento Termodinámico de la Producción de Hidrógeno , a través de la Gasificación Catalítica de Glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol . Efecto de Temperatura , Vapor / Biomasa y Catalizador / Biomasa . Tesis de Maestría. Unidad de Ciencias Químicas, Programa de Ciencias Químicas, UAZ.
- Fremaux, S., Beheshti, S. M., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015). An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 91, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.048>
- Fushimi, C., Katayama, S., & Tsutsumi, A. (2009). Elucidation of interaction among cellulose, lignin and xylan during tar and gas evolution in steam gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.008>
- Gac, W., Greluk, M., Słowik, G., & Turczyniak-Surdacka, S. (2018). Structural and

surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction. *Applied Surface Science*, 440, 1047–1062. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.242>

- Giron, A., & Hugo de Lasa, S. (2016). Gasification of Biomass Feedstocks in CREC Riser Simulator. Retrieved from <https://ir.lib.uwo.ca/etdhttps://ir.lib.uwo.ca/etd/4121>
- Granados-Fernández, R., Cortés-Reyes, M., Poggio-Fraccari, E., Herrera, C., Larrubia, M., & Alemany, L. J. (2019). Biomass catalytic gasification performance over unsupported Ni-Ce catalyst for high-yield hydrogen production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1–10. <https://doi.org/10.1002/bbb.2002>
- Granados-Fernández, R., Cortés-Reyes, M., Poggio-Fraccari, E., Herrera, C., Larrubia, M., & Alemany, L. J. (2020). Biomass catalytic gasification performance over unsupported Ni-Ce catalyst for high-yield hydrogen production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14(1), 20–29. <https://doi.org/10.1002/bbb.2002>
- Guan, Q., Mao, T., Zhang, Q., Miao, R., Ning, P., Gu, J., ... Chai, X. S. (2014). Catalytic gasification of lignin with Ni/Al₂O₃-SiO₂ in sub/supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 95, 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.015>
- Hernandez, A. R. C., Castañeda, D. G. G., Enriquez, A. S., de Lasa, H., & Rosales, B. S. (2020). Ru-promoted Ni/γAl₂O₃ fluidized catalyst for biomass gasification. *Catalysts*, 10(3), 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10030316>
- Hu, Q., Shen, Y., Chew, J. W., Ge, T., & Wang, C. H. (2020). Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production. *Chemical Engineering Journal*, 379(July 2019), 122346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122346>
- Kuhn Bastos, Amanda; Mazumder, A. . de L. H. (2018). Fo r P ee r R ev Fo r P r R. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 0, 1–33. Retrieved from CJCE-18-0133
- Li, S., & Guo, L. (2019). Stability and activity of a co-precipitated Mg promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for supercritical water gasification of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(30), 15842–15852. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.205>
- Liao, B., Guo, L., Lu, Y., & Zhang, X. (2013). Solar receiver/reactor for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(29), 13038–13044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.113>
- Marcantonio, V., De Falco, M., Capocelli, M., Bocci, E., Colantoni, A., & Villarini, M. (2019). Process analysis of hydrogen production from biomass gasification in fluidized bed reactor with different separation systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10350–10360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.121>
- Mazumder, J. (2014). PhD Thesis, Steam Gasification of Biomass Surrogates : Catalyst Development and Kinetic Modelling. (May).
- Mazumder, J., & De Lasa, H. (2014). Fluidizable Ni/La₂O₃-γAl₂O₃ catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161(1), 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.042>

- Mazumder, J., & de Lasa, H. I. (2016). Catalytic steam gasification of biomass surrogates: Thermodynamics and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 293, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.034>
- Mousavi, S. M., Meshkani, F., & Rezaei, M. (2018). Preparation of nanocrystalline Zr, La and Mg-promoted 10% Ni/Ce_{0.95}Mn_{0.05}O₂ catalysts for syngas production via dry reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6532–6538. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.172>
- Ozturk, H. H., & Bascetincelik, A. (2006). Energy Exploitation of Agricultural Biomass Potential in Turkey. *Energy Exploration & Exploitation*, 24(4), 313–330. <https://doi.org/10.1260/014459806779398802>
- Prasertcharoensuk, P., Bull, S. J., & Phan, A. N. (2019). Gasification of waste biomass for hydrogen production: Effects of pyrolysis parameters. *Renewable Energy*, 143, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.009>
- Rodriguez Correa, C., & Kruse, A. (2018). Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. *Journal of Supercritical Fluids*, 133(13), 573–590. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.019>
- Sansaniwal, S. K., Pal, K., Rosen, M. A., & Tyagi, S. K. (2017). Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(December 2015), 363–384. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>
- Skoog, D. A., James Holler, F., & Nieman, T. A. (2001). Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman - Principios de análisis instrumental (5ed, McGrawHill).pdf (pp. 1–856). pp. 1–856.
- Song, T., Wu, J., Shen, L., & Xiao, J. (2012). Experimental investigation on hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds. *Biomass and Bioenergy*, 36, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.021>
- Su, S., Chi, Y., Chang, R., Hu, R., & Li, N. (2015). Analysis of the catalytic steam gasification mechanism of biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 935–940. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.081>
- Tentu, R. D., & Basu, S. (2017). Photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Current Opinion in Electrochemistry*, 5(1), 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.019>
- Udomsirichakorn, J., Basu, P., Abdul Salam, P., & Acharya, B. (2014). CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO₂ capture and tar reduction. *Fuel Processing Technology*, 127, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.007>
- Wu Chunfei, C., Wang Leizhi, L., Williams, P. T., Shi Jeffrey, J., & Huang, J. (2011). Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content. *Applied Catalysis B: Environmental*, 108–109, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.023>
- Xiao, X., Liu, J., Gao, A., Zhouyu, M., Liu, B., Gao, M., ... Dong, C. (2018). The performance of nickel-loaded lignite residue for steam reforming of toluene as the model compound of biomass gasification tar. *Journal of the Energy Institute*, 91(6), 867–876. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.002>
- Xie, Q., Borges, F. C., Cheng, Y., Wan, Y., Li, Y., Lin, X., ... Ruan, R. (2014). Fast

microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal. *Bioresource Technology*, 156, 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.057>

- Xu, J., Holthaus, P., Yang, N., Jiang, S., Heupel, A., Schönherr, H., ... Jiang, X. (2019). Catalytic tar removal using TiO₂/NiWO₄-Ni₅TiO₇ films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 249(March), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.006>
- Sánchez Adriana, Castañeda Daniel, Calzada Alan, Reyes Ivan, Serrano Rosales (2020). Hydrogen production via surrogate biomass gasification using 5% Ni and low loading of lanthanum co-impregnated on fluidizable γ -alumina catalysts. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0186>.
- Satyanarayana, C.V.; Srikant, D.; Gurav, H.R. Chapter 5 - Catalyst Deactivation and Regeneration. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*; Joshi, S.S., Ranade, V.V., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp. 187–219 ISBN 978-0-12-801457-8.
- Park, S.Y.; Oh, G.; Kim, K.; Seo, M.W.; Ra, H.W.; Mun, T.Y.; Lee, J.G.; Yoon, S.J. Deactivation characteristics of Ni and Ru catalysts in Tar steam reforming. *Renewable Energy* 2017, 105, 76–83, doi:10.1016/j.renene.2016.12.045.
- J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*, Séptima edición, 2007, Mc Graw Hill.

APENDICES

APENDICE A

-Operación de Cromatógrafo de gases.

1. Antes de iniciar con el análisis de muestras, se abrió la válvula de los tanques de gases que abastecerán al GC.
2. Se encendió la computadora para operar el GC, a través del software del equipo.
3. Se encendió manualmente el equipo y después se acceso el método de encendido en el software.
4. Se esperó a que se estabilicen las líneas de base de los detectores en el GC.
5. Cuando se estabilizó el equipo a las operaciones de trabajo deseadas, se comenzó a trabajar.
6. Se cargó el método a utilizar en la corrida del análisis de la muestra.
7. Se seleccionó el nombre del archivo para que se guarde la corrida a realizar.
8. Enseguida se inyectó la muestra en el GC, y ahí se tienen dos opciones, para programar que inicie en automático o manual.
9. Al terminar el análisis se guardó el cromatograma obtenido.
10. Se cargó el método para apagar el equipo, y al correrlo se puede observar como la temperatura de las columnas va disminuyendo en los dos detectores.
11. Se revisó que las temperaturas hayan disminuido lo suficiente para poder apagar el equipo.
12. Por último, se apagaron el equipo, la computadora y se cerraron las válvulas de los tanques de gases.

APENDICE B

-Determinación de reacciones linealmente independientes.

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41.16	Desplazamiento de agua a gas
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	205.81	Reformado por vapor de metano
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	246.98	Reformado de metano en seco
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118.5	Reacción heterogénea de gas de síntesis
$CO + CO_2 \rightarrow 2CO$	+159.9	Reacción Boudouard
$C + 2H_2 + CH_4$	-87.5	Reacción de producción de metano

Con los coeficientes estequiométrico de cada reacción se formó una matriz de 6x6.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

El primer renglón se multiplica por -1.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Se toma el primer renglón como pivote, se multiplica por -1, lo mismo que al tercero para que así quede valores de cero. Y el segundo y tercer renglón se multiplica por -2, para así quede la matriz siguiente.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

De este modo, el segundo renglón se multiplica por -1/2.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Ahora se toma como pivote el segundo renglón, se multiplica por -2 y se suma a los renglones 3,4 y 5.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Se intercambian las filas 3 y 4 de lugar.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Dividir renglón 4 entre 2.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Se multiplica el renglón 5 y 6 por 2.

$$\begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} CO & H_2O & H_2 & CO_2 & CH_4 & C \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1/2 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

APENDICE C

-Manejo del reactor CREC Riser Simulator para efectuar experimentos de biomasa.

1. Se cargó el catalizador y se verificaron fugas.
2. Se incrementó la temperatura de la cámara de vacío hasta 200°C y el reactor hasta 550 o 600°C, tomando en cuenta que se tiene que fluir refrigerante por diversas partes del sistema reaccionante para realizar el intercambio de calor.
3. Se circuló el gas inerte (argón) en el reactor y en la cámara de vacío con un flujo constante con una presión de 22 psi.
4. Cuando se consigan las condiciones a las que se desea trabajar se realiza lo siguiente:
 - a. Se mantuvo el venteo de la cámara de vacío cerrado.

- b. Se cerró el paso de argón que va al reactor.
 - c. Se tomó lectura de presión y temperatura.
5. Se capturaron los datos en el formato de Excel en condiciones iniciales.
 6. Se disminuyó la presión del reactor a 14.7 psi, abriendo la válvula del reactor y el venteo. Al conseguir esta presión cerrar las dos válvulas.
 7. Para conseguir 3 psi en la cámara de vacío se hace lo siguiente.
 - a. Se abrió la válvula de la cámara de vacío.
 - b. Se encendió la bomba de vacío y se abrió la válvula de la cámara de vacío.
 - c. Una vez conseguida la presión deseada, se cerró la válvula y se apagó la bomba.
 8. Se puso en marcha el impulsor y cuando alcanza 4500 rpm, se inyectó la muestra con su respectiva relación vapor/biomasa (S/B) y con esto se inició el tiempo de reacción.
 12. Al término de la reacción, la válvula del reactor se abre automáticamente, y se evacúan los gases para después igualar las presiones del reactor y de la cámara de vacío. Registrarlas en la hoja de Excel.
 13. Se cierra la válvula del reactor.
 14. Se apaga el impulsor.
 15. Se toman muestras con la jeringa para analizarlas en el GC.
 16. Y por último se purgo el sistema, haciendo pasar argón.

APENDICE D

-Funcionamiento del cromatógrafo de gases.

Se analizaron los productos gaseosos en un cromatógrafo de gases Agilent 7820 (Figura 2) con dos columnas, CP-Molsieve 5Å para varios gases permanentes (H₂, CO, CO₂, CH₄), y Porabond para hidrocarburos de hasta C₆, el gas acarreador para las

columnas será nitrógeno (N_2) además el equipo cuenta con dos detectores conectado en paralelo, el detector de Conductividad Térmica (Termal Conductivity Detector, TCD) y el Detector de ionización de flama (Flame Ionization Detector, FID).

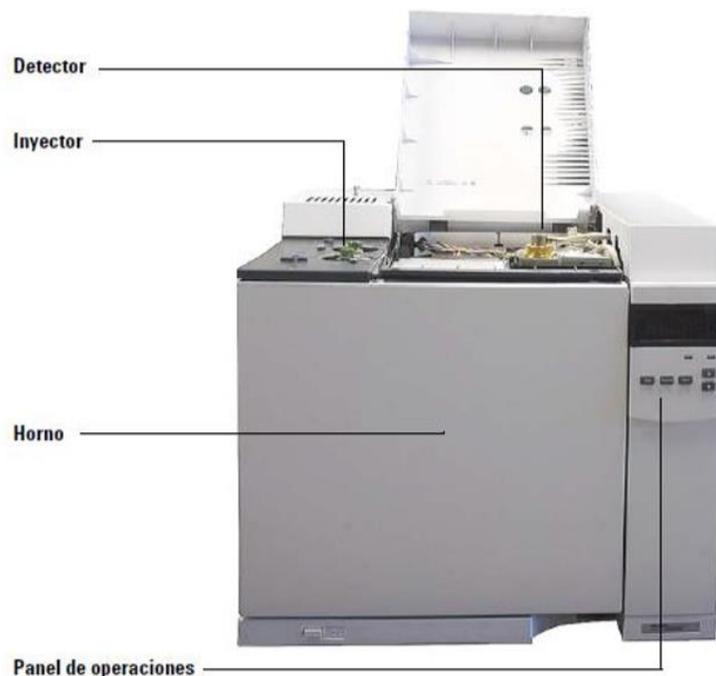


Figura 77.-Representa el cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820^a.

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

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

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

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

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

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

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

Se utiliza un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820^a que cuenta con dos detectores TCD y FID, y fueron seleccionados porque uno de ellos detecta al hidrógeno y el otro detecta a los compuestos restantes presentes en el sistema.