

Universidad Autónoma de Zacatecas
“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



Rutenio como promotor en catalizadores $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ en la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol y tolueno: Efecto de bajas cargas de metales y modelos cinético y termodinámico.

Tesis

Que presenta:

M. en C. Alán Rubén Calzada Hernández

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

Asesores:

Dr. Benito Serrano Rosales (UAZ)

Dr. Hugo de Lasa (UWO)

Zacatecas, Zac., Octubre 2020

Resumen

Actualmente, el abastecimiento mundial de energía tiene una dependencia centralizada en el uso de combustibles fósiles, los cuales son un recurso finito además de que causan problemas ambientales y es urgente la transición a otros tipos de fuente de energía renovable. La biomasa es una opción, es abundante, y se puede gasificar para obtener gas de síntesis ($H_2 + CO$). El hidrógeno es un vector energético con mucho potencial debido a que tiene un rango amplio de aplicación, cuenta con un ciclo de combustión muy limpio y tiene un poder calorífico de 120 MJ/kg, que es 2.7 veces más que aquel de la gasolina.

Actualmente, uno de los principales retos científicos en la gasificación de la biomasa, es lograr una conversión alta a gas de síntesis evitando la producción de alquitranes. Está reportado que los catalizadores a base de Ni son eficientes, pero se desactivan por la deposición de coque y que el Ru como promotor resulta muy prometedor debido a que aumenta la reducibilidad y la dispersión del Ni, tiene una gran estabilidad y resistencia a la formación de coque sobre la superficie.

En esta tesis se realizaron experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol y tolueno en el reactor de lecho fluidizado CREC Riser Simulator, usando catalizadores de 5% p/p Ni/ γ - Al_2O_3 con diferentes cargas de promotor Ru (0.25%, 0.5% y 1% p/p), sintetizados por el método de co-impregnación con humedad incipiente y reducción directa de los óxidos de los metales y fueron caracterizados con las técnicas de XRD, BET, TPR, NH_3 -TPD, SEM y quimisorción de H_2 .

El método de síntesis de co-impregnación en humedad incipiente fue muy efectivo permite que se mantenga: el área superficial, la fase cristalina y la fluidizabilidad del material. La reducción directa sin calcinación fue efectiva también y simplificó el proceso de síntesis. De acuerdo a la caracterización, estos métodos permitieron preparar catalizadores que mostraron disminuciones del tamaño de cristal de Ni con la adición del Ru, de los sitios ácidos y de la temperatura de reducción debido al efecto spillover y un aumento en la dispersión sobre el soporte.

Los experimentos térmicos (sin catalizador) de gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol tuvieron una baja conversión de la biomasa (50 %) y una alta fracción molar de

compuestos aromáticos (0.28). Mientras que los experimentos con los diferentes catalizadores se llevaron a cabo a las temperaturas de 550, 600 y 650 °C usando relaciones de vapor/biomasa de 0.5, 1.0 y 1.5, dieron como resultado una alta conversión (80 %) y una baja fracción de compuestos aromáticos (0.02). Los productos generados fueron H₂, CO, CO₂ and CH₄ y coque. En los experimentos catalíticos con diferentes cargas de Ru, con respecto a los catalizadores sin Ru, se obtuvo un incremento moderado en la producción de H₂ y una muy importante disminución del coque depositado sobre el catalizador debido a la reducción de los sitios ácidos. El catalizador con los porcentajes en peso 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ reportó la mayor producción de H₂ y la menor deposición de carbono, pero al agregar mayores porcentajes de Ru ya no se consiguen mejores resultados.

Se propuso un modelo termodinámico para calcular la composición en equilibrio de la mezcla gas-producto usando como punto de partida la definición de la constante de equilibrio de la reacción. Todo esto permitió construir un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que se resolvió para conocer las fracciones molares de cada compuesto, las cuales tuvieron pequeñas discrepancias con los datos experimentales.

Basados en las reacciones linealmente independientes y en los compuestos con concentraciones significativas, se propuso un modelo cinético global que consistió en la suma de las reacciones involucradas. Se estimaron los parámetros: constantes cinéticas, factores pre exponenciales y energías de activación. Los cuales son realistas y acordes con literatura y aquí se usaron las reacciones linealmente independientes, pero se descartó una por que sus componentes no tienen concentraciones importantes.

La contribución de esta tesis fue: usando Ru se consiguió reducir la deposición de coque sobre la superficie del catalizador y se incrementó la fracción mol de hidrógeno, se explicaron y fundamentaron los resultados de la caracterización de los catalizadores y se les vinculó con la actividad catalítica. A través de los modelos termodinámico y cinético propuestos se avanzó en el modelamiento y simulación del sistema reaccionante para reducir y sistematizar el trabajo experimental.

Abstract

Currently, the world's energy supply has a centralized dependence in the use of fossil fuels, which are a finite resource and besides they causes environmental problems and it is urgent the transition to other types of renewable energy sources . Biomass is an option, it is abundant and it can be gasified to obtained synthesis gas ($H_2 + CO$). Hydrogen is an energetic vector with a big potential due it has ample range of application, clean combustion cycle and high calorific power of 120 MJ/kg which is 2.7 times bigger than that of gasoline.

Today, one of the main scientific changes in the biomass gasification, is to reach a high conversion to synthesis gas avoiding the production of tars. It is reported that the Ni-based catalysts are efficient but they deactivate because of coke deposition and that Ru as promoter has a big potential due it augments the reducibility, Ni dispersion, stability and resistance to coke formation on the surface.

In this thesis, experiments of steam gasification of 2-methoxy-4-methylphenol and toluene were performed in the fluidized reactor CREC Riser Simulator, using catalysts 5% wt Ni/ γ - Al_2O_3 with different Ru promoter loads (0.25%, 0.5% and 1% wt), synthesized trough of incipient wet co-impregnation and direct reduction of the metallic oxides and were characterized with XRD, BET, TPR, NH_3 -TPD, SEM and H_2 -chemisorption analyzes.

The incipient wet co-impregnation synthesis method was very effective due the surface area, crystalline phase and fluidization of the material are maintained. The direct reduction was also effective and simplified the synthesis process. According to the characterization, this methods allowed to prepared catalysts that reported diminutions of Ni crystal size with the Ru addition, of the acid sites and reduction temperature because of spillover effect and one augment in the dispersion on the support.

The thermal experiments (without catalyst) of steam gasification of 2-methoxy-4-methylphenol had a low conversion of biomass (50 %) and a high molar fraction of aromatic compounds (0.28). Meanwhile the catalytic experiments were carried out at 550, 600 y 650 °C using steam/biomass ratios of 0.5, 1.0 y 1.5, yielded a high conversion (80 %) and low molar fraction of aromatic compounds. The products were H_2 , CO, CO_2 and CH_4 and coke. In the catalytic experiments with different Ru loads, with respect to the catalysts without Ru, a

moderate increase in the production of H₂ and a very important decrease in the coke deposited on the catalyst due to the reduction of acid sites was obtained. The catalyst 5%Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ reported the highest H₂ production and the lowest carbon deposition, however augmenting the load of Ru, no further improvements were achieved.

A thermodynamic model was proposed to calculate the equilibrium composition of the gas-product mixture using as a starting point the definition of the equilibrium constant of the reaction. All this allowed to build a system of non-linear algebraic equations that was solved to know the molar fractions of each compound, which had small discrepancies with the experimental data.

Based on the linearly independent reactions and the compounds with significant concentrations, a global kinetic model was proposed, which consisted of the sum of the reactions involved. The estimated parameters were: kinetic constants, pre-exponential factors and activation energies. These parameters were realistic and in accordance with the literature. In this thesis, the linearly independent reactions were used but one of them was discarded because its components did not have significant concentrations.

It is important to highlight that the contributions of this thesis were: using Ru, it was possible to reduce the coke deposition on the surface of the catalyst and to increase the mole fraction of hydrogen, the results of the catalyst characterization were explained, justified and linked to the catalytic activity. Through the proposed thermodynamic and kinetic models, there was an advanced in the modeling and simulation of the reaction system to reduce and systematize the experimental work.

Keywords

Coke; nickel; ruthenium; gasification; tar; biomass.

*Dedicado al motor de mi vida mi hija,
mi compañera de vida, mis padres y hermana.
¡Gracias por todo!*

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de doctorado, 2017-2020 (297035) y por el apoyo de beca de movilidad (Numero) para efectuar una estancia de 6 meses en la Universidad de Western Ontario, London Ontario, Canadá, Mayo 2019-Noviembre 2019.

Al CONACyT por financiar el proyecto de investigación 221690, Ciencia Básica, con el cual se compro infraestructura para desarrollar las actividades de esta tesis.

Al la Universidad Autónoma de Zacatecas y al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería de la UAZ, por brindarme la oportunidad de estudiar un posgrado.

Un sincero agradecimiento a mi asesor de tesis, Dr. Benito Serrano Rosales, quien confió en mi y me motivó para estar siempre aprendiendo y superándome, además de sus consejos y experiencias académicas que me han formado durante todo este ciclo.

Al Dr. Hugo de Lasa por permitirme unirme a su grupo de investigación en CREC, por el apoyo económico y sobre todo su invaluable guía académica que siempre me brindo durante mi estancia en la Universidad de Western Ontario, Canadá, que permitió enriquecer este trabajo.

A mis revisores de tesis y jurados de examen de grado: Dr. Benito Serrano Rosales, Dr. Hugo de Lasa, Dr. Sergio Durón Torres, Dr. Ismael de la Rosa Vargas y Dr. Daniel Alnaiz Lumbreras, quienes con sus recomendaciones y observaciones hicieron mejor esta tesis.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas UAZ y CREC UWO, Daniel Palacios, Adriana Sánchez, Alfonso Talavera, Salvador Escobedo, Maureen Córdova, Bianca Rusinque, José Muñoz y Steve Kong, quienes me compartieron toda su apoyo y experiencia, durante el trabajo experimental en Zacatecas y Canadá.

Agradecimientos a mi familia: a mis padres y hermana que siempre me han animado para salir adelante, a Nicté y Lilián que son lo más importante en mi vida y que son mi gran motivación en todo lo que hago.

Índice

Resumen.....	iv
Abstract.....	vi
Agradecimientos	ix
Índice.....	xi
Lista de Tablas	xv
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de abreviaturas, símbolos y nomenclatura.....	xxii
Capítulo 1.....	1
1 Introducción	1
Capítulo 2.....	7
2 Marco teórico	7
2.1 Tipos de biomasa	9
2.2 Reactores de gasificación.....	12
2.3 Temperaturas de reacción.	14
2.4 Relación vapor de agua/biomasa	15
2.5 Catalizador	16
2.5.1 Grupo de catalizadores minerales	17
2.5.2 Catalizadores alcalinos.....	19
2.5.3 Catalizadores a base de níquel	19
2.6 Desactivación del catalizador	22
2.6.1 Sinterización del metal.....	22
2.6.2 Envejecimiento del soporte.....	23
2.6.3 Deposición de coque.....	24
2.7 Promotores	25

2.8 Grupo de trabajo CREC-UAZ	27
2.9 Hipótesis	30
2.10 Objetivo.....	30
2.11 Objetivos específicos	30
Capítulo 3.....	33
3 Metodología Experimental.....	33
3.1 Síntesis de catalizadores	33
3.2 Caracterización de catalizadores.....	35
3.2.1 Fisisorción de N ₂	35
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	35
3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	36
3.2.5 Desorción a temperatura programada (TPD).....	36
3.2.6 Quimisorción de hidrógeno.....	37
3.3 Gasificación con vapor en el reactor CREC Riser Simulator.....	38
3.3.1 Reactor CREC Riser Simulator	38
3.3.2 Compuesto modelo de biomasa	41
3.3.3 Procedimiento experimental	41
3.3.4 Cromatógrafo de gases.....	42
Capítulo 4.....	47
4 Resultados experimentales y discusión.....	47
4.1 Caracterización de catalizadores.....	47
4.1.1 Área superficial específica.....	47
4.1.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM).....	51
4.1.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	55
4.1.4 Desorción a Temperatura Programada (TPD)	60

4.1.5	Análisis de difracción de rayos X (XRD)	61
4.1.6	Análisis de quimisorción de H ₂	63
4.2	Resultados de Gasificación	66
4.2.1	Efecto del Ru como promotor	69
4.2.2	Efecto de la cantidad de catalizador	73
4.2.3	Efecto de la relación vapor/biomasa y temperatura	77
4.2.4	Gasificación con vapor de tolueno	82
4.2.5	Gasificación con vapor de 2M4MP y tolueno con catalizadores con copromotores	84
Capítulo 5		89
5	Modelo termodinámico	89
5.1	Constantes de equilibrio	93
5.2	Estimaciones del modelo termodinámico del equilibrio	100
5.2.1	Efecto de la relación vapor/2M4MP	100
5.2.2	Efecto de la temperatura	102
Capítulo 6		106
6	Modelo Cinético	106
6.1	Mecanismo de gasificación con vapor de biomasa	106
6.1.1	Mecanismo de desplazamiento de agua-gas	107
6.1.2	Mecanismo de reformado con vapor de metano	111
6.2	Construcción del modelo	111
6.3	Constante de adsorción del CO ₂	116
6.4	Estimación de parámetros cinéticos intrínsecos	120
Conclusiones		125
Trabajo a futuro		128
Referencias		129

Apéndice A	141
Apéndice B.....	142
Apéndice C.....	145
Apéndice D	148
Apéndice E.....	151
Apéndice D	155
Curriculum Vitae	157

Lista de Tablas

Tabla 1. Reacciones secundarias de gasificación con vapor de biomasa.	8
Tabla 2. Comparación entre diferentes agentes gasificantes.	8
Tabla 3. Diferentes tipos de biomasa.	11
Tabla 4. Comparación entre diferentes reactores de gasificación.	14
Tabla 5. Clasificación de los catalizadores.	16
Tabla 6. Composición de la dolomita.	17
Tabla 7. Comparación de diferentes tipos de catalizadores en el reformado de biomasa.	21
Tabla 8. Descripción de catalizadores sintetizados por co-impregnación húmeda incipiente.	34
Tabla 9. Tiempos de retención en el cromatógrafo de gases con el TCD para los productos de los gases permanentes.	45
Tabla 10. Tiempos de retención en el cromatógrafo de gases con el FID de los hidrocarburos detectados.	45
Tabla 11. Área superficial específica de los catalizadores sintetizados.	49
Tabla 12. Tamaño de partícula y porcentaje de Ni.	55
Tabla 13. Temperaturas de descomposición del NiNO ₃ y reducciones de NiO y RuO ₃	57
Tabla 14. Reacciones de formación de Ni y Ru metálico.	58
Tabla 15. Hidrógeno consumido en las reacciones de reducción para obtener Ni y Ru metálicos.	59
Tabla 16. Distribución de sitios ácidos, μmol/g de NH ₃ desorbidos.	61
Tabla 17. Porcentaje dispersión y tamaño de cristal del Ni.	63

Tabla 18. Resumen de la información derivada de la caracterización de los catalizadores. ..	65
Tabla 19. Conversión térmica y catalítica de 2M4MP a 600 °C en el reactor CREC Riser Simulator, S/2M4MP=1.5 g/g, Cat/2M4MP=2.63 g/g.	66
Tabla 20. Reacciones consecutivas durante el reformado de Tolueno.	84
Tabla 21. Reacciones secundarias durante la gasificación.	90
Tabla 22. Reacciones linealmente independientes.....	91
Tabla 23. Capacidades caloríficas, energías de Gibbs de formación y entalpías estándar a 298.15 K, R=8.314 J/(mol K).	97
Tabla 24. Constantes de equilibrio de las reacciones a diferentes temperaturas.	100
Tabla 25. Reacciones linealmente independientes.....	106
Tabla 26. Grado de cobertura y presión parcial del CO ₂ a diferentes cantidades inyectadas de CO ₂	117
Tabla 27. Constantes de CO ₂ a diferentes temperaturas.	118
Tabla 28. Parámetros de adsorción de CO ₂ con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/γAl ₂ O ₃	119
Tabla 29. Constantes cinéticas estimadas a 600 °C.	120
Tabla 30. Parámetros cinéticos estimados en la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol con el catalizador 5% Ni-0.25%Ru/γAl ₂ O ₃	122
Tabla 31. Reacciones secundarias durante la gasificación y su entalpia estándar.....	148

Lista de Figuras

Figura 1. Procesos de conversión térmica y productos.....	3
Figura 2. . Estructura química de: Hemicelulosa, Celulosa y Lignina.	9
Figura 3. Estructura química de a) glucosa y b) 2-metoxi-4-metilfenol.	12
Figura 4. Mecanismos de deposición de coque: (i) quimisorción o fisorción, (ii) cobertura total, (iii) taponamiento de poros, (iv) crecimiento masivo del coque.	24
Figura 5. Esquema de reactor de lecho fijo para reducción de catalizadores con flujo de H ₂ [53].	34
Figura 6. Diagrama a detalle del reactor CREC Riser Simulator [96]	38
Figura 7. Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator y accesorios [97].	39
Figura 8. Perfil de presiones del reactor y caja de vacío durante la gasificación con vapor 2-metoxi-4metilfenol a diferentes temperaturas (S/B=1.5 g/g, tiempo de reacción= 20 s).	40
Figura 9. Esquema de las moléculas lignina y 2-metoxi-4-metilfenol.	41
Figura 10. Diagrama para toma de muestras e inyección de los diferentes volúmenes del gas con la mezcla certificada.....	43
Figura 11. Cromatograma TCD de la gasificación del compuesto 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ a tiempo de reacción 20 s y temperatura de 600°C.	44
Figura 12. Cromatograma FID de la gasificación del compuesto 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ a tiempo de reacción 20 s y temperatura de 600°C.	44
Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ obtenidas con los catalizadores a) Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ , b) Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , c) Cat C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , d) Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃	50

Figura 14. Micrografías de SEM A) y B) 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ y C) y D) 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al ₂ O ₃ . En A y C la escala es 400 μ m mientras que en B y D la escala es de 200 μ m. ...	51
Figura 15. Distribución de tamaño de partícula del catalizador 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃	52
Figura 16. Clasificación de polvos de Geldart Arquímedes [102].....	53
Figura 17. Espectros de EDS para el catalizador 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃	54
Figura 18. Espectros de EDS para el catalizador 5%Ni-0.25% Ru/ γ Al ₂ O ₃	54
Figura 19. Perfil de reducción a temperatura programada de Ni(NO ₃) ₂ , el recuadro es una amplificación de la parte superior del pico	56
Figura 20. Perfiles de TPR de catalizadores frescos: a) Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ , b) Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , c) Cat C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , d) Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃ [10 % H ₂ en He rampa de calentamiento de 50 °C/min]	57
Figura 21. Perfiles de TPD del soporte γ Al ₂ O ₃ con diferentes catalizadores: Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ , Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ y Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃	60
Figura 22. Patrones de difracción de los diferentes catalizadores estudiados a) los picos de la γ Al ₂ O ₃ son identificados con líneas verticales negras, b) los picos del Ni con líneas verticales verdes, c) los picos de Ru γ Al ₂ O ₃ con líneas verticales azules.	62
Figura 23. Efecto de la carga de Ru sobre el tamaño de cristal del Ni.	64
Figura 24. Fracción molar en base seca de los productos de la gasificación con vapor de 2M4MP sin catalizador. [S/2M4MP=1.5 g/g, tiempo de reacción= 20 s, 600°C].....	67
Figura 25. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ , S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.....	68

Figura 26. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, comparando los diferentes catalizadores. S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.....	70
Figura 27. Fracción molar promedio de H ₂ obtenida con los diferentes catalizadores. S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	70
Figura 28. Selectividad de coque depositado durante la gasificación con vapor de agua de 2-metoxi-4-metilfenol, Catalizador A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ ; Catalizador B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , 5%, Catalizador C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al ₂ O ₃ y 5% Catalizador D: Ni-1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃ . S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	72
Figura 29. Porcentaje de coque depositado durante la gasificación con vapor de agua del compuesto 2-metoxi-4-metilfenol, empleando diferentes cargas de catalizador 2.63, 5.26 y 7.84 g/g, Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ ; Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , 5%. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].....	74
Figura 30. Fracciones de productos generados en base seca, durante la gasificación con vapor de agua del compuesto 2-metoxi-4-metilfenol, empleando diferentes relaciones de Cat/B, , Cat A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ ; Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , 5%.....	75
Figura 31. Representación grafica de los catalizadores 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ y 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃	76
Figura 32. Fracciones molares de los productos generados durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes relaciones S/B y temperaturas, usando el catalizador 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ (tiempo de reacción=20 s).	77
Figura 33. Fracciones molares de los productos generados durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes relaciones S/B y temperaturas, usando el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ (tiempo de reacción=20 s).....	78
Figura 34. Catalizador A (5% Ni/ γ Al ₂ O ₃) Selectividad de coque durante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación S/B y la temperatura de reacción .Tiempo de reacción 20s.	79

Figura 35. Catalizador B (5% Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃) Selectividad de coque durante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación S/B y la temperatura de reacción. Tiempo de reacción 20s.	79
Figura 36. Fracciones molares de los productos en base seca usando el catalizador A: 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas de reacción. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].	81
Figura 37. Fracciones molares de los productos en base seca usando el catalizador B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas de reacción. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].....	81
Figura 38. Fracciones mol de los productos de la gasificación de tolueno, con catalizadores con diferentes cargas de Ru. Catalizador A: 5% Ni/ γ Al ₂ O ₃ ; Catalizador B: 5% Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , 5%, Catalizador C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al ₂ O ₃ y 5% Catalizador D: Ni-1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃ . Tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	82
Figura 39. Fracciones mol de los productos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4metilfenol, con catalizadores con diferentes copromotores. Cat B: 5%Ni-0.25%Ru, Cat E: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mg, Cat F: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Ca y Cat G: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn. S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	85
Figura 40. Fracciones mol de los productos de la gasificación con vapor de tolueno, con catalizadores con diferentes parejas de promotores. Cat B: 5%Ni-0.25%Ru, Cat E: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mg, Cat F: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Ca y Cat G: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn. Tiempo de reacción= 20 s, 600°C.....	86
Figura 41. Esquema de reacción de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol.	87
Figura 42. Fracciones molares de los productos en base seca usando diferentes relaciones S/2M4MP y Cat A: 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ , Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , empleando una línea sólida para representar los datos del equilibrio. [T= 600°C ; Cat/B=2.63 mg; 20 s tiempo de reacción].....	101

Figura 43. . Fracciones molares de los productos en base seca usando diferentes temperaturas y Cat A: 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ , Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ , empleando una línea sólida para representar los datos del equilibrio. [Cat/B=2.63 mg; 20 s tiempo de reacción].	102
Figura 44. Isoterma de adsorción del CO ₂ a 500°C, catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃ ...	118
Figura 45. Función de la constante de adsorción a diferentes temperaturas.....	119
Figura 46. Ajuste del modelo con los datos experimentales de presiones parciales de H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ y H ₂ O durante la gasificación con vapor de 2metoxi-4metil-fenol con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/gAl ₂ O ₃ (Cat B) con S/2M4MP=1 g/g y Cat/2M4MP=2.63, R ² =0.9931. a)500°C, b) 600°C y c) 650°C.....	121
Figura 47. Curva de calibración de Hidrógeno con su ecuación de línea de la tendencia. ..	142
Figura 48. Curva de calibración de monóxido de carbono con su ecuación de la línea de tendencia.	143
Figura 49. Curva de calibración de dióxido de carbono con su ecuación de la línea de tendencia.	143
Figura 50. Curva de calibración de metano con su ecuación de la línea de tendencia.	144
Figura 51. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4- metilfenol, usando el Cat B: 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al ₂ O ₃ , S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	145
Figura 52. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat C: 5% Ni-0.5% Ru/ γ Al ₂ O ₃ , S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	146
Figura 53. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat D: 5% Ni-1.0% Ru/ γ Al ₂ O ₃ , S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.	147

Lista de abreviaturas, símbolos y nomenclatura

2M4MF	2-metoxi-4-metilfenol
Å	Angstrom 1×10^{-10} m
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Cat/2M4MP	Relación catalizador y 2-metoxi-4-metilfenol g/g
Cat/B	Relación catalizador y biomasa g/g
CREC	Chemical Reactor Engineering Centre UWO
ΔC_P°	Cambio del calor específico de la reacción a presión estándar
ΔG_0°	Cambio de la energía libre de Gibbs a condiciones estándar
ΔH_0°	Cambio de la entalpía de la reacción a condiciones estándar
ΔS_0°	Cambio de la entropía condiciones estándar
dv	Tamaño de cristal
EDS	Espectrometría de dispersión de energía
f_{0i}	Coefficiente de fugacidad de una especie "i" pura
f_i	Coefficiente de fugacidad de la especie "i" en un gas ideal
FID	Detector de ionización de llama
GC	Cromatógrafo de gases
GMW	Peso molecular en g mol
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
φ	Constante de la forma de la partícula en quimisorción
k_i^0	Factor pre exponencial de la reacción "i"
K_i^A	Constante de adsorción del compuesto "i" (1/atm)
k_i	Constante de velocidad de la reacción "i"
K_j	Constante de equilibrio termodinámica de la reacción "j"
NH ₃ -TPD	Desorción a temperatura programada de amoníaco
P	Presión total del reactor
PD	Porcentaje de metal disperso
p_j	Presión parcial del compuesto "j"
R	Constante de los gases
S/2M4MP	Relación vapor de agua y 2-metoxi-4-metilfenol
S/B	Relación vapor de agua y biomasa

S/B	Relación vapor de agua y biomasa g/g
S/T	Relación vapor de agua y tolueno g/g
S _{BET}	Área superficial por BET
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SF	Factor estequiométrico
S _m	Área promedio de los átomos metálicos en quimisorción
SRM	Reacción de reformado con vapor de metano
STP	Temperatura y presión a condiciones estándar
SW	Peso de la muestra
TCD	Detector de conductividad térmica
TOC	Carbono orgánico total
TPR	Reducción a temperatura programada
TPD	Desorción a temperatura programada
v_i	Coefficiente estequiométrico de la especie "i"
V _m	Volumen de los átomos del metal en quimisorción
V _s	Volumen adsorbido
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas
XRD	Difracción de rayos X
y_i	Fracción molar del compuesto "i"

Capítulo 1

1 Introducción

Actualmente, el abastecimiento mundial de energía tiene una dependencia centralizada en uso de combustibles fósiles, los cuales son un recurso finito además de que causan problemas ambientales. Se estima que la producción global de petróleo para el año 2034 comience a descender debido a sus reservas [1], por lo que es urgente la transición a otro tipo de fuente de energía.

Lo anterior ha derivado en la búsqueda de soluciones que mitiguen el problema y que aporten seguridad en materia energética. La construcción de tecnologías que permitan obtener energía alternativa a través de fuentes renovables presenta una solución a dicha problemática: solar, hidráulica, eólica, geotérmica y la biomasa.

La energía solar es un recurso libre con una alta disponibilidad, con un gran potencial debido a que existen sistemas fiables para convertirla a energía eléctrica o térmica y a un bajo costo de operación y mantenimiento [2]. Las desventajas son: necesidad de una superficie grande de instalación y condiciones geográficas específicas (irradiación solar), intermitencia ya que es distinta la irradiación en la noche y en el día, etc. En 2018 se reportó un registro de 570 TWh producidos por medio de energía solar [3].

La energía hidráulica es flexible ya que es posible adaptar el flujo de agua que pasa por las turbinas a las necesidades de electricidad de cada momento y no se producen residuos. Su principal desventaja son las condiciones necesarias para la construcción de las presas y los efectos medioambientales que causan. 4203 TWh se generaron mediante esta fuente en el 2018 [3].

La energía eólica es un recurso renovable que no produce emisiones atmosféricas ni contaminantes, es autóctona lo cual permite independencia energética en esa región. Las desventajas son: no siempre se tienen viento, son necesarias velocidades de viento entre 10 y 40 km/h para un adecuado aprovechamiento y no se puede almacenar [2]. 1202 TWh se generaron por esta fuente en el 2018 [3].

La energía geotérmica tiene la ventaja de ser un recurso renovable, siempre que su tasa de extracción sea inferior a la tasa natural de recarga. Los principales problemas de esta fuente de energía son: las centrales geotérmicas deben de instalarse en lugares donde el calor del subsuelo es elevado, este tipo de energía no es transportable y producen contaminación térmica [2].

Las anteriores fuentes de energía pueden generar potencia eléctrica de forma directa, o producir biocombustibles o gases con alto poder calorífico, como lo es el hidrógeno. Siendo este último uno de los combustibles alternos más prometedores, debido a que tiene una versatilidad de aplicaciones, cuenta con un ciclo de combustión muy limpio al no producir gases de efecto invernadero, tiene un poder calorífico de 120 MJ/kg, que es 2.7 veces más que aquel de la gasolina. Se considera como un vector energético debido que es una sustancia que almacena energía que se puede liberar posteriormente de forma controlada. Para considerar al hidrógeno como un combustible limpio, debe de ser generado a partir de una fuente de energía limpia.

Existen diferentes métodos para producir el hidrógeno: la electrolisis que consiste en hacer pasar corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un electrolito, la fotocatalisis que implica el rompimiento de la molécula del agua por medio de un fotocatalizador y radiación solar y métodos biológicos por reacciones enzimáticas y agua.

Además de este tipo de métodos, una de las fuentes de energía renovables, en abundancia, de la cual se puede obtener hidrógeno es la biomasa. Diferentes escenarios globales de energía estudiados indican que en este siglo la biomasa puede contribuir más del 30 % de la energía suministrada en el 2100, un promedio de 50-250 EJ/año en el 2060 [4].

Existen diferentes procesos termoquímicos para obtener calor y electricidad de la biomasa, dentro de éstos se encuentran la combustión, la pirólisis, y la gasificación, Figura 1 [5]. La Agencia Internacional de Energía a presentado una revisión muy extensa de la investigación sobre la producción termoquímica de hidrógeno a partir de biomasa. Los procesos termoquímicos tales como combustión, pirólisis y gasificación son considerados como la solución más prometedora para la producción de combustibles.

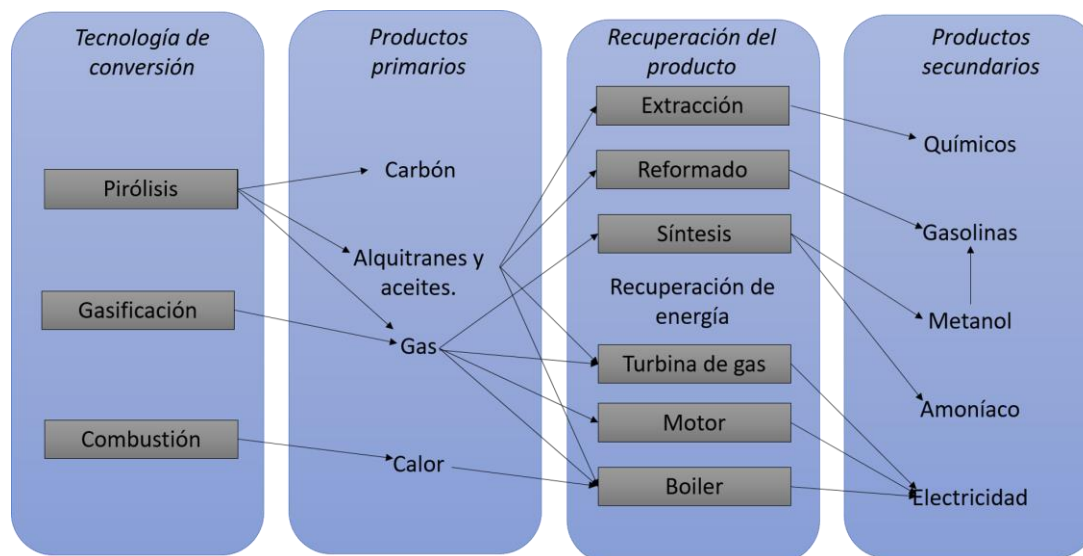


Figura 1. Procesos de conversión térmica y productos.

Como se muestra en la Figura 1, el producto que se genera depende del proceso que se aplica a la biomasa. La combustión consiste en una oxidación total de la biomasa, solo genera calor y cenizas. La pirólisis consiste en el rompimiento de la biomasa por medio de calor con la ausencia de oxígeno, y se obtiene carbón, aceites, alquitranes y gas. La gasificación es un conjunto de reacciones termoquímicas, que se producen en un ambiente con baja presencia de oxígeno que significa una oxidación parcial, lo que permite la transformación de un sólido en una serie de gases (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , H_2O) que pueden ser aprovechados para generar calor o electricidad por una caldera, una turbina o en un motor [6–8]. La gasificación tiene una eficiencia de conversión de energía del 50% y una alta producción de hidrógeno.

Actualmente, uno de los principales retos científicos en el desarrollo del proceso de la gasificación de la biomasa, es lograr una conversión alta de biomasa a gas de síntesis (H_2 y CO) evitando la producción de compuestos no deseados como los alquitranes los cuales obstruyen los equipos entre otras cosas. La gasificación catalítica permite obtener una alta conversión de la biomasa a gas y disminuye la producción de alquitranes. Los metales de transición son los catalizadores más reportados para este proceso, dentro de los cuales el Ni ha tenido un creciente interés debido a su alta actividad en el rompimiento de enlaces C-C, C-H, C-O y O-H, así como permitir que átomos de H formen moléculas de H_2 . Lamentablemente este tipo de catalizadores sufre una rápida deposición de coque que es

un residuo de carbono sólido que bloquea los sitios activos disponibles para la reacción química y disminuye la actividad catalítica. Chen et al., 2017, y Ochoa et al., 2020, reportan que la deposición de coque sobre la superficie de un catalizador disminuye la eficiencia de producción de hidrógeno en un 15% en periodos de tiempo muy cortos, y se espera que reduciendo la deposición de coque se prolongue la actividad y estabilidad del catalizador [9,10].

En virtud de todo lo anterior se selecciona la gasificación de la biomasa como un proceso con eficiencia de 50 % de conversión de energía que ciertamente la gasificación de la biomasa no es el proceso más eficiente, pero tiene un bajo costo de 1.21 dólares/kg de hidrógeno [8], es efectivo en la producción de hidrógeno, se plantea que la gasificación de biomasa contribuya en el 30% de energía abastecida por todas las fuentes.

La tecnología de la gasificación se ha empleado desde 1839 en Alemania, usando carbón para la producción de gas doméstico, un poco más tarde en 1861, la compañía Siemens empleo la energía producida en los gasificadores para los hornos en la industria siderúrgica. En 1881 se aprovechó como fuente de energía de hornos pequeños y motores de combustión interna [11].

En la década de 1920 en Francia y en Suecia empleaban los productos de la gasificación como combustible en motores de automóviles, autobuses y barcos. Durante este periodo se realizaron extensos estudios para el desarrollo de los gasificadores, en la depuración de gases, en sistemas de refrigeración y en la optimización de turbinas de gas empleando residuos de madera [12].

En 1970 cerca de 40 compañías alrededor del mundo comenzaron a ofrecer la construcción de gasificadores de biomasa para la producción de energía térmica y energía eléctrica [13].

Actualmente, la tecnología en la gasificación de biomasa tiene una mayor flexibilidad en cuanto a los productos que se pueden obtener. La eficiencia química excede al 70 %, lo cual permite tener un 40 % global de producción de electricidad [5]. El producto generado por medio de este proceso es el gas de síntesis o syngas, el cual es un combustible compuesto por una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La gasificación de la

biomasa puede ocurrir mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas cercanas a los 1300 K.

Actualmente este proceso se sigue investigando, usando diferentes tipos de biomasa (residuos de palma, pino, café, cedro, papel, residuos municipales, etc.) o sustitutos de la celulosa y la lignina (glucosa, 2-metoxi-4-metilfenol respectivamente), sintetizando y desarrollando diferentes catalizadores con una alta actividad y estabilidad en la producción de gas de síntesis.

En esta tesis se sintetizaron catalizadores de Ni sobre Al_2O_3 promovidos con Ru, para investigar la influencia de este último en el desempeño del catalizador durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol y la deposición de coque, la cual afecta dramáticamente a la actividad del catalizador. Lo anterior se conseguirá a través de variar la carga del Ru, la cantidad de catalizador, la relación vapor biomasa, las temperaturas de reacción, los tiempos de reacción y todo esto permitirá identificar nuevos compuestos, visualizar que reacciones químicas se favorecen, determinar el coque depositado y eventualmente detectar pasos controlantes. Se propone modelos cinéticos, termodinámicos y catalíticos permitieron calcular las constantes cinéticas y las energías de activación.

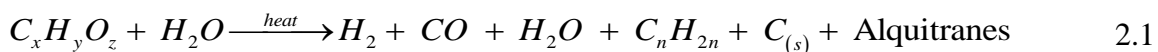
El resto de la tesis está organizada de la siguiente manera: en el capítulo 2 se aborda el marco teórico y los antecedentes acerca de la gasificación de biomasa, en el capítulo 3 se presenta la metodología empleada para la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores, en el capítulo 4 se reportan y discuten los resultados de la caracterización y gasificación de 2M4MP con los diferentes catalizadores, el capítulo 4 presenta el modelo termodinámico estequiométrico para el cálculo de las fracciones molares en equilibrio comparado con los valores experimentales, el capítulo 5 presenta el modelo cinético empleado para la estimación de parámetros cinéticos energías de activación y factores pre exponenciales y finalmente en el capítulo 6 las conclusiones principales de la tesis.

Capítulo 2

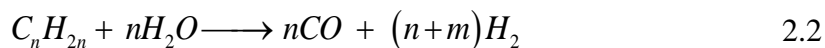
2 Marco teórico

La gasificación es un proceso químico que convierte un sólido o líquido basado en carbono como la biomasa en un combustible o en materia prima para la industria química. La gasificación se lleva a cabo en un ambiente deficiente de oxígeno, con calor y requiere de un medio para la reacción o agente gasificante, el cual puede ser aire, oxígeno, vapor o una mezcla de estos. Ocurre a través de una oxidación parcial de la biomasa.

La gasificación con vapor puede ser ilustrada por medio de reacciones primarias y secundarias que transforman las diferentes especies químicas de la biomasa en gases permanentes, hidrocarburos superiores, coque y alquitranes, siendo estos últimos compuestos indeseables en este tipo de procesos.



Las reacciones secundarias rompen los hidrocarburos superiores C_nH_{2n} para producir gases:



Además, los gases permanentes reaccionan para cambiar la composición de gas dependiendo de las condiciones del gasificador, como se indica a continuación:

Tabla 1. Reacciones secundarias de gasificación con vapor de biomasa.

Desplazamiento de agua a gas (WGS)	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	2.3
Reformado de metano con vapor (SRM)	$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$	2.4
Reformado en seco de metano (DRM)	$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2H_2 + 2CO$	2.5
Gasificación de carbono	$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	2.6
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$	2.7
Gasificación hidrogenada	$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$	2.8

La Tabla 2, reporta una comparación del uso de los diferentes agentes gasificantes en el comportamiento de la gasificación a través de los productos, composición, temperaturas de reacción y poder calorífico de los productos.

Tabla 2. Comparación entre diferentes agentes gasificantes.

Agente gasificante	Aire	Oxígeno	Vapor de agua
Poder calorífico del producto, MJ/Nm³	4-6 (Bajo)	10-15 (Alto)	15-20 (Más alto)
Productos	CO, H ₂ , H ₂ O, CO ₂ , HC, alquitranes, N ₂	CO, H ₂ , HC, CO ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , HC ligeros, alquitranes
Composición promedio de los productos	H ₂ -15% CO-20% CH ₄ -2% CO ₂ -15% N ₂ -48%	H ₂ -40% CO-40% CO ₂ -20%	H ₂ -40% CO-25% CH ₄ -8% CO ₂ -25%
Temperatura del reactor, °C	900-1100	1000-1400	700-1200

De la Tabla 2, se puede observar que el proceso de gasificación con vapor produce un gas con un mayor poder calorífico, un mayor porcentaje de H₂ en los productos y una temperatura de operación más baja, por lo que es un método efectivo para la producción de hidrógeno a través de una fuente renovable [14].

Los siguientes parámetros son cruciales en la producción de hidrógeno a través de la gasificación con vapor: el tipo de biomasa, el tipo de reactor, la temperatura de reacción, la relación vapor/biomasa (S/B) y el catalizador.

2.1 Tipos de biomasa

La biomasa se puede obtener de cuatro principales fuentes: 1) los cultivos energéticos, 2) los residuos y desechos de la agricultura, 3) los residuos y desechos de los bosques y 4) los desechos industriales y municipales. Prácticamente cualquier tipo de biomasa con un tamaño de partícula homogéneo y pequeño, y con una humedad relativa baja entre 10 % al 15 % se puede procesar. Por medio de análisis elemental de la biomasa se puede tener una predicción de la cantidad de hidrógeno que se puede producir.

La principal fuente de biomasa para industrias de energía de pequeña escala es la madera de residuos de los bosques, la cual está formada principalmente formada por hemicelulosa (12.7-23.2 % p/p), celulosa (36.4-50.3 % p/p) y lignina (16.6-28.6 % p/p) [12], Figura 1. La gasificación de biomásas con porcentajes grandes de celulosa y lignina permite obtener productos con un mayor poder calorífico.

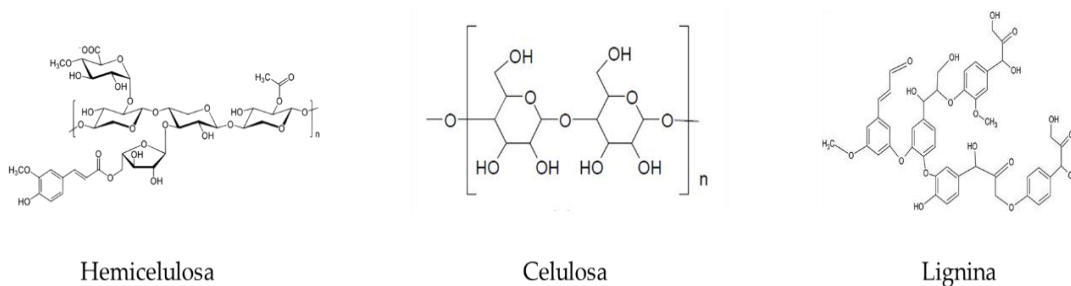


Figura 2. . Estructura química de: Hemicelulosa, Celulosa y Lignina.

De los tres componentes principales de la biomasa, la lignina durante el proceso de gasificación con vapor produce una mayor cantidad de alquitranes que la celulosa y hemicelulosa. Además, los alquitranes producidos son derivados del fenol y estos alquitranes son más perjudiciales [15].

Diferentes tipos de biomasa han sido tratados para la obtención de hidrógeno a través de la gasificación con vapor. Algunas de ellas son: coco, aserrín de pino, cascara de almendra, cascara de café, madera de cedro, lodo de aguas residuales, residuo de aceite de palma, papel, madera de haya, paja de trigo, maíz, avellanas, residuos de té, madera de abeto, astillas de pino amarillo, algas, carbón lignocelulósico[8].

Uno de los parámetros que tiene una influencia significativa sobre la producción de hidrógeno es el tamaño de partícula de la biomasa. Tamaños de partícula pequeños proporcionan una gran área superficial por unidad de masa, que mejora la transferencia de calor y masa entre las partículas, causando una mejora significativa en las reacciones de gasificación (reacción de Boudouard, desplazamiento de agua a gas, reacción de conversión de carbón).

Lv et al. [16] reporta que partículas con un gran tamaño tienen una gran resistencia a la transferencia de calor generando un proceso incompleto y producen mayores cantidades de carbono residual. Luo et al., [17] demostró que la disminución del tamaño de partícula ocasiona mayores eficiencias en la conversión de carbón y generación de hidrógeno. Reed et al., [18] reportó que tamaños de partícula más pequeños facilitan la reacción de desplazamiento de agua a gas, gasificación de carbono, reacciones secundarias de rompimiento y la reacción de Boudouard lo cual se refleja en el incremento de hidrógeno y CO en los productos. La Tabla 3, muestra los trabajos realizados con diferentes tipos de biomas, indicando las condiciones de operación y haciendo énfasis en la contribución de cada artículo.

Tabla 3. Diferentes tipos de biomasa.

Tipo de biomasa	Reactor	Tamaño de partícula	Vapor de agua	Temperatura de reacción (°C)	Catalizador	Contribución del artículo.
Residuos de pino.	Lecho móvil	0.10-0.20 mm	S/B 0.38-0.59	650-800	CaO	Altas temperaturas incrementan el contenido de H ₂ en el gas seco. El CaO la reacción de desplazamiento de agua a gas aumentando la eficiencia de H ₂ . [19]
Papel.	Por lotes.	---	Flujo de vapor 6.3 g/min	700-1200	---	54 % de eficiencia de H ₂ . El rendimiento tanto del hidrógeno como del monóxido de carbono aumentó mientras que el dióxido de carbono y el metano disminuyeron con el aumento de la temperatura de gasificación. [12]
Residuos de olivo, trigo y maíz.	Reactor horizontal por lotes.		S/B 1, 2	500-950	---	La eficiencia de la gasificación con vapor aumenta con el incremento de la relación S/B y temperatura. Mayor eficiencia de H ₂ con el trigo, 55%. [20]
Residuos de pino.	Lecho fijo.	0.075 -1.2 mm	---	600-900	Dolomita	Al disminuir el tamaño de las partículas el rendimiento del gas seco, la eficiencia de la conversión de carbono y el rendimiento de H ₂ aumentaron, y el contenido de carbón y alquitrán disminuyó. Y las diferencias debidas al tamaño de las partículas en el rendimiento de la gasificación prácticamente desaparecen a medida que se acerca el límite de temperatura más alto. 51% de H ₂ . [21]
Paja de leguminosas.	Reactor de caída libre.		0.0-1.0	750-850	Dolomita y olivino.	La presencia de vapor de agua incrementa la eficiencia de gas y reduce los alquitranes. Dolomita presenta un mejor desempeño. [19]
Lodo residual	Semi-lotes	35 g	Relación Vapor de agua carbón 3.05, 5.62 y 7.38.	900		La gasificación con vapor genera mayor hidrógeno que en el proceso de pirólisis, obteniendo una fracción de 0.52 de hidrógeno máxima. [22]
Residuos de palma	Semi-lotes	35 g	Flujo de vapor 3.10 g/min	600-900		Aumento en la temperatura de reacción incrementa la eficiencia energética y el poder calorífico del gas. 0.55 fracción de hidrógeno. [23]

De acuerdo a la tabla anterior cuando se usa catalizador se reduce el rango de temperatura de reacción, además de tener eficiencias de producción de hidrógeno cercanas al 50%, como lo reportan Ligang et al., Luo Siyi et al., Wei L et al., etc.

Además, se han desarrollado estudios de la gasificación de la biomasa a partir de moléculas modelo que tengan las características similares a los polímeros que constituyen a la biomasa, como lo es la glucosa y la molécula 2-metoxi-4-metilfenol, Figura 2, las cuales son monómeros que constituye a la celulosa y a la lignina respectivamente y esto permite tener un mayor control en el estudio de los productos generados en la gasificación de este tipo de biomosas.

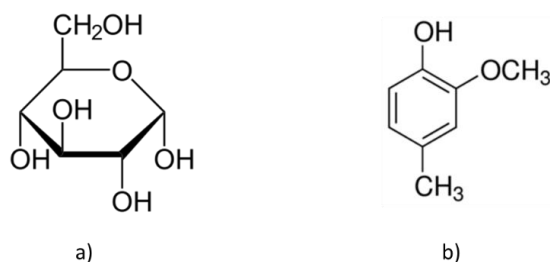


Figura 3. Estructura química de a) glucosa y b) 2-metoxi-4-metilfenol.

2.2 Reactores de gasificación.

El gasificador es el reactor en el cual se lleva a cabo la conversión de la biomasa a gases combustibles. Actualmente existen dos tipos de reactores empleados para el proceso de gasificación: de lecho fijo y de lecho fluidizado.

Los reactores de lecho fijo se subdividen dependiendo del sentido relativo de las corrientes de biomasa y agente gasificante [24]. El gasificador se denomina “downdraft” o de corrientes paralelas cuando circula hacia abajo y cuando circulan en sentidos opuestos, se denomina “updraft” o de contracorriente. Estos tipos de reactores son los más utilizados y estudiados debido a su simplicidad de construcción y son hechos de concreto o acero. Generalmente operan a bajas velocidades de gas, con una alta conversión de carbono y un gran tiempo de residencia. Su principal desventaja es que son altamente afectados por la formación de alquitranes.

Los reactores de lecho fluidizado mantienen en suspensión a la biomasa junto con un compuesto inerte, debido al flujo del agente gasificante (debido al equilibrio entre el peso de la biomasa y compuesto inerte y a la fuerza de arrastre del agente gasificante), hasta que las partículas de la biomasa se gasifican y convierten en cenizas volátiles siendo arrastradas por la corriente del gas de síntesis. Materiales como sílice son ampliamente usados como compuestos inertes que permiten la fluidización de la biomasa, o sólidos como olivino y dolomita tienen la misma funcionalidad y además exhiben características catalíticas que minimizan el problema de la formación de alquitranes.

Las temperaturas de operación de este tipo de reactores dependen del punto de fusión del material del lecho, el cual se encuentra generalmente en el rango entre 800°C y 900°C, generando bajas conversiones de la biomasa a gas, pero éstas se pueden incrementar con el uso del algún catalizador [12,24].

El uso de reactor fluidizado ha tomado gran relevancia debido a que tiene varias características, 1) rápido calentamiento de la biomasa, 2) una transferencia de calor y masa efectiva entre las fases que reaccionan, 3) una temperatura uniforme en la reacción de gasificación, 4) una buena distribución de las partículas en el reactor [12]. Debido a su alta eficiencia de conversión de carbón del 95 %, diseño adecuado y sus excelentes propiedades de mezclado, este tipo de reactores son muy apropiados para escalar [25–27].

Un factor clave de un reactor es su capacidad para producir gas con bajo contenido de alquitranes. La alta concentración de alquitranes causa diversos problemas para la recuperación de la energía del sistema debido a sus características corrosivas y obstrucción de tuberías del equipo. En la Tabla 4, se comparan diferentes tipos de reactores para la gasificación tomando en cuenta las características más relevantes en el proceso [28].

Tabla 4. Comparación entre diferentes reactores de gasificación.

Características	Lecho fijo		Lecho fluidizado		Gasificador indirecto	
	Gas hacia arriba en Contracorriente	Alimentación hacia abajo perpendicular al gas	Burbujeo	Circulación	Carbón	Gas
Conversión de carbón	****	***	**	****	*****	**
Eficiencia térmica	*****	****	***	****	***	***
Facilidad de arranque	*	*	***	***	*****	*****
Facilidad de control	**	**	****	****	*****	*****
Facilidad de manejo	****	****	**	**	*	*
Potencial de escalado	***	*	***	****	***	***
Costo de seguridad	*****	****	**	**	*	*
Contenido de alquitranes	*	*****	**	***	**	**
Mezclado	*	*	****	*****	****	****

*pobre, **regular, ***bueno, ****muy bueno, *****excelente

Se observa que los reactores más eficientes y con mayor conversión son de gas hacia arriba y circulación, mientras que los reactores de lecho fluidizado presentan un mejor mezclado y mejor control.

2.3 Temperaturas de reacción.

La temperatura de reacción es la variable de operación más importante en la producción de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa con vapor de agua. El efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno ha sido estudiado por muchos grupos de investigación en los cuales las temperaturas de reacción se encuentran en el rango de los 600°C a 1000°C [12,16,21,29].

El incremento de la temperatura aumenta el calor entre las partículas que conforman a la biomasa, esto genera un rompimiento efectivo de las partículas que permite que procedan las reacciones de gasificación y se completen. Además, el abastecimiento de calor durante la reacción favorece la producción de hidrógeno debido a que las reacciones involucradas son endotérmicas. El incremento de la temperatura también tiene un efecto en la distribución de las composiciones de los gases generados y de las cantidades de residuo de carbón generado. He et al., [30] confirmó que el incremento en la temperatura contribuye en una mejor descomposición de los residuos de carbón y alquitranes. Li et al., [29] concluyeron que la temperatura es el factor más importante en el proceso de gasificación, contribuyendo a una mayor producción de hidrógeno y eficiencia de gas de síntesis. Inayat et al., [31] observaron en sus experimentos una disminución de la concentración de metano y CO₂ con el incremento de la temperatura desde los 500°C hasta 1000 °C. Aunque las temperaturas altas favorecen la producción de hidrógeno es mandatorio diseñar nuevos catalizadores que permitan disminuir la temperatura de operación debido a que temperaturas elevadas corroen el equipo, aumentan el costo energético, etc.

2.4 Relación vapor de agua/biomasa

De igual forma que la temperatura de reacción, la relación vapor de agua/biomasa (S/B) tiene una fuerte influencia en la composición de los productos y la energía suministrada. Algunos trabajos de investigación hacen énfasis sobre el efecto de esta variable [31,32]. A valores bajos de S/B, se favorece la formación de carbón sólido y metano, mientras que a mayor relación S/B, se favorecen las reacciones de reformando. Cuando S/B es mayor que uno, esto es, se suministra una mayor cantidad de vapor que de biomasa, las cantidades de carbón sólido y metano se reducen considerablemente, mientras que el hidrógeno y CO₂ incrementan de forma continua. Por otro lado, el CO se reduce por medio de las reacciones de WGS y reformado de hidrocarburos promovidas por el vapor. Se reportó que el incremento de vapor promueve las reacciones de WGS y reformado de hidrocarburos [31]. De esta forma para producir H₂ se recomienda operar el reactor a relaciones S/B mayores a la unidad mientras que si se pretende obtener carbono sólido se recomienda operar a relaciones S/B menores a la unidad.

2.5 Catalizador

La gasificación catalítica de biomasa con vapor es una alternativa atractiva y efectiva para la producción directa de gas de síntesis, debido a que el uso de catalizadores influye en la composición del gas producido y en la remoción de alquitranes a temperaturas de operación más bajas.

Por esta razón, muchos estudios científicos se han enfocado en el desarrollo de un catalizador estable con una alta actividad para este tipo de procesos. Materiales catalíticos empleados directamente en el gasificador se clasifican como catalizadores primarios, mientras que los catalizadores que se encargan del rompimiento de los alquitranes en una segunda etapa son los catalizadores secundarios [33]. Los catalizadores primarios, tales como dolomita, olivino y Ni/Al₂O₃, tiene como objetivo minimizar los alquitranes e incrementar la producción de hidrógeno y CO. También se puede tener un proceso alternativo para incrementar la producción de hidrógeno, donde los gases de producto reaccionan con un segundo catalizador. Esta configuración implica el tener una etapa adicional en el proceso aguas abajo. Materiales como dolomita y níquel se han empleado como catalizadores secundarios [34].

Esencialmente, existen dos tipos de catalizadores para la gasificación de biomasa: minerales y sintéticos. Dentro de los catalizadores minerales se encuentran la dolomita, olivino, metales alcalinos y alcalinotérreos, mientras que los catalizadores sintéticos son a base de metales de transición.

Tabla 5. Clasificación de los catalizadores

Catalizadores		
Minerales	Dolomita y olivino.	Óxidos ferrosos y minerales de arcilla.
Sintéticos	Metales alcalinotérreos	Metales de transición basados en Ni.

A continuación, se presenta una revisión del estado del arte referente a los catalizadores más utilizados.

2.5.1 Grupo de catalizadores minerales

Dentro de este grupo se tienen a la dolomita, la cual contiene compuestos de magnesio y calcio (MgCO_3 , CaCO_3). La composición química de este tipo de mineral depende de la fuente de extracción y su composición típica se presenta en la Tabla 6. Su versatilidad como un catalizador primario y/o secundario son algunas ventajas que tiene este tipo de material [35].

Tabla 6. Composición de la dolomita.

Componentes	Composición (p/p)
CaO	30-35 %
MgO	15-21 %
CO ₂	40-45 %
SiO	1 %
Otros minerales Fe ₂ O ₃ y Al ₃	1-4 %

La composición de la dolomita tiene un papel muy importante en la eficiencia de reducción de los alquitranes. Se ha investigado la gasificación de biomasa de madera [36] a diferentes temperaturas en un rango de 800 – 900 °C usando diferentes tipos de dolomita, las cuales tienen como diferencia la composición de Fe₂O₃, los resultados muestran una mayor eficiencia de 44.5 con respecto al valor estequiométrico y un valor de 130.9 g de H₂/kg de biomasa el catalizador que tiene una composición mayor de Fe₂O₃ 0.20 % p/p.

El efecto de la dolomita en producción de gas hidrógeno fue estudiada por Aznar [37], quienes observaron que mejoraba la reacción de reformado con vapor incrementando el contenido de hidrógeno en los productos y reduciendo el volumen de CO. La dolomita puede ser utilizada como un adsorbente del CO₂, disminuyendo la cantidad de CO₂, el tipo de reactor utilizado fue de lecho fijo con una altura de 4.1 cm.

Florin et al., [38] estudiaron la temperatura de calcinación de diferentes carbonatos de metales, concluyendo que el CaCO₃ es más eficiente, ya que a altas temperaturas de calcinación de 1073 K se produce CaO, el cual actúa como un adsorbente, particularmente en el proceso de adsorción in situ. La principal ventaja de este tipo de catalizador que son compuestos que se pueden obtener de diferentes tipos de minerales. La máxima concentración de H₂ reportada sin el uso de CaO (sin la captura de CO₂) fue del rango de

50 % v/v, mientras que cuando se empleó CaO la concentración de H₂ incremento hasta un porcentaje en volumen de 80 %.

Recientemente se han realizado algunos estudios sobre la actividad catalítica de olivino y dolomita para la eliminación de alquitranes y se han usado catalizadores minerales y calcinados en un reactor de lecho fijo [36], observando que los catalizadores con mayor desempeño fueron los calcinados en comparación con minerales no tratados. Además de que Devi et al., reportó en el caso del olivino no tratado térmicamente, la conversión de los alquitranes aumentó cuando se alcanzaron temperaturas de 800 a 900°C.

Algunas investigaciones se han desarrollado con CaO como adsorbente de CO₂ en gasificación, Ammar et al., propuso un modelo cinético de la gasificación con vapor de residuos de frutas, observando una reducción en el % vol. del CO₂ y alcanzando un 72% vol. de hidrógeno [39].

Aunque dolomita permite la adsorción de la biomasa, como agente catalítico tiene diversos problemas de estabilidad y de deformación a altas temperaturas en condiciones de lecho fluidizado [37], debido a que presenta rupturas y pérdida de fuerza mecánica con el tiempo y no se puede utilizar en un proceso continuo. Este fenómeno afecta el desempeño de la gasificación fluidizada con vapor. Además de que varios estudios reportan la pérdida de actividad catalítica debido a la deposición de carbono [40].

Por lo anterior, el uso de catalizadores minerales permite gasificar diversas biomásas obteniendo porcentajes o volúmenes de hidrógeno en el rango de 40-50 % v/v. Generalmente se han usado de lecho fijo y un gran problema es temperatura de operación de estas unidades es el rango alto de temperatura de 900-1200°C, siendo este una de las principales desventajas. Por lo cual es necesario diseñar nuevos catalizadores que mejoren la selectividad hacia hidrógeno, que mejoren la relación H₂/CO en el gas de síntesis y reduzcan las temperaturas de operación y eliminen en lo posible la formación de alquitranes e impidan en lo posible la deposición de carbono en el catalizador. En la literatura no se reportan modelos cinéticos o termodinámicos para describir el comportamiento de la gasificación usando este tipo de catalizadores.

2.5.2 Catalizadores alcalinos.

Los catalizadores basados en metales alcalinos tales como sodio, potasio litio, rubidio, cesio y otros elementos monovalentes son considerados muy eficientes en la disminución de alquitranses y además mejoran la calidad del gas producido [41–44]. Se puede usar mezclando el metal directamente con la biomasa o en otros casos impregnándolo en un soporte catalítico.

La presencia de metales alcalinos contenidos en la biomasa de alimentación incrementa la reactividad de la gasificación además de favorecer la gasificación del carbono y las reacciones con CO_2 [44–46]. Hauserman et. al [47], utilizaron un catalizador con metales alcalinos, para la gasificación de madera y carbón. Dicho catalizador era a base de cenizas de madera, las cuales tenían una composición en peso de 44.3% CaO , 15% MgO y 14.5% K_2O_3 y el gas producto tenía una alta composición de H_2 y CH_4 .

Por otra parte, Lee et. al [48] encontraron que al adicionar Na_2CO_3 mientras se emplea níquel como catalizador incrementa la formación de gas permanentes, que dependen del tipo de metal alcalino empleado siendo el sodio el más activo, teniendo un porcentaje de conversión de biomasa a gas del 54 % y con las fracciones molares de H_2 , CO y CO_2 de 0.28, 0.46 y 0.25.

Los metales alcalinos tienen un impacto significativo durante la primera etapa de la gasificación, formando un carbón reactivo que incrementa la gasificación. La ventaja que presentan este tipo de catalizadores es que resuelven el problema de la recuperación de cenizas y la eliminación de los alquitranses en el producto de la gasificación. Sin embargo, la mayor desventaja en el uso directo de metales alcalinos, es la dificultad que presentan en la recuperación del catalizador, incrementan el contenido de carbón después de la gasificación y la eliminación de las cenizas [35].

2.5.3 Catalizadores a base de níquel

Los catalizadores de Níquel se emplean tanto en el sector de la investigación y en el sector industrial de la gasificación, es el metal más importante para realizar gasificación y ha sido usado por muchos grupos de investigación [26,27,49]. El Ni como catalizador favorece la

producción de hidrógeno y del monóxido de carbono a altas temperaturas por encima de 1013 K, mientras que a bajas temperaturas incrementa la formación de metano [50].

La reducción de alquitranes es una de las características más prominentes de los catalizadores de níquel. Catalizadores comerciales que contienen 12- 14 % p/p de Ni soportado en Mg/Al₂O₃, han sido usados en un rango de temperatura desde 790 a 820 °C, teniendo un desempeño excelente en la reducción de alquitranes, alcanzando valores tan bajos como 4 mg/m³, mientras que el metano disminuyó hasta en 0.5 % v/v. De acuerdo con Aznar et al., bajo condiciones de gasificación, el catalizador de níquel es más activo para reacciones de reformado de hidrocarburos pesados, que para el reformado con vapor de hidrocarburos ligeros [37].

Cuando se emplean catalizadores de Níquel, ocurren diversos mecanismos de desactivación: 1) formación de coque, 2) sinterización de partículas de Ni y 3) envenenamiento por sulfuros, cloro y metales alcalinos. El coque ocasiona una desactivación rápida del catalizador, es un subproducto inherente en el proceso de reformado con vapor. Los alquitranes y algunos hidrocarburos ligeros e insaturados producen depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador, y se bloquean los poros del material, resultando en una pérdida de la actividad catalítica.

Un escenario ideal sería que el coque se depositara y se desprendiera por combustión de la superficie del catalizador a la misma velocidad y de esta forma la superficie siempre estaría limpia y no perdería su actividad catalítica. Sin embargo, el desprendimiento del coque por combustión forma óxidos metálicos, los cuales también tienen un efecto sobre el catalizador ocasionando una vida muy limitada del catalizador.

Los catalizadores de Ni se han desarrollado con diversos componentes: 1) metal activo (Ni), 2) dopante y/o promotor y 3) fase soporte. Generalmente una cantidad grande de Ni permite una relación alta de H₂/CO y una disminución de los alquitranes. Diversos autores como Bartholomew et al., [51], también mencionan que la cantidad de Ni en el catalizador afecta de forma significativa la desactivación por el coque. Por lo que se sugiere trabajar con bajas concentraciones del metal, resultando en una interacción más fuerte con la fase del soporte y una alta dispersión.

La fase del soporte da al catalizador fuerza mecánica y protección contra las severas condiciones como el desgaste y el calor. Materiales basados en Alúmina son considerados los soportes primarios para gran parte de catalizadores de reformado [52–56]. Gadalla y Bower et al., [57], investigaron el desempeño de α Al_2O_3 y γ Al_2O_3 como soportes de Ni para el reformado de metano con CO_2 . Mostraron que los catalizadores con soporte $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ tienen una menor conversión de metano y menor área superficial que los catalizadores soportados con $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. En este sentido se han reportado muchos trabajos empleando como componente activo al Ni y como soporte γ Alúmina [54,58–60]. Los soportes catalíticos pueden ser seleccionados de acuerdo con los diferentes tipos de hidrocarburos y temperaturas de reacción. Para reacciones con temperaturas relativamente bajas (273 - 573 °C), se sugiere emplear γ , θ , y η Al_2O_3 . Sin embargo, soportes con alta estabilidad como γ Al_2O_3 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, son usados en reacciones a altas temperaturas (673-973 °C) [61]. En la Tabla 7 se muestran catalizadores con diferentes promotores, método de síntesis y temperatura a la cual se llevó a cabo la gasificación por vapor de biomasa.

Tabla 7. Comparación de diferentes tipos de catalizadores en el reformado de biomasa.

Catalizador	Ni (% p/p)	Promotor (% p/p)	Método de síntesis	Temperatura de reacción (°C).	Conversión basada en C (%)	Ref.
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	0	Humedad incipiente	550-650	65-82	[62]
Ni-Pt/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	0.1			70-82	
Ni-Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	0.1			67-83	
Ni-Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	0.1			70-82	
Ni-Ru/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4	0.5			70-80	
Pt-Ni/dolomita	15	1	Precipitación e impregnación	800	79.19	[63]
Fe-Ni/dolomita	15	1			49.53	
Co-Ni/dolomita	15	1	Coprecipitación		54	
Co-Ni/Al ₂ O ₃	12	0.72		550	54-88	[50]

Algunos otros promotores se han estudiado para aumentar la actividad catalítica, y la resistencia a la formación del coque y estabilidad. Metales tales como Mn, La, Ce, metales alcalinos (Na, K) y metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr), han presentado ser promotores efectivos [36–40]. El Mn, en especial muestra un alto potencial redox, y mejora la actividad catalítica y resistencia al coque.

2.6 Desactivación del catalizador

Empleando catalizadores de Ni y las configuraciones de reactores mencionados, se puede alcanzar una conversión completa de hidrocarburos y altos rendimientos de H₂, por ejemplo, aproximadamente el 85% del máximo estequiométrico en el caso de la reformación de bio-aceite con vapor hasta aproximadamente 800 °C [67]. Sin embargo, el catalizador en este tipo de reacciones sufre una desactivación rápida y severa por medio de una serie de fenómenos físico-químicos, incluyendo la sinterización de metales, la oxidación de fases metálicas, la degradación térmica del soporte y, más notoriamente, la deposición de coque [10]. La importancia de cada causa de desactivación depende de la composición y estructura del catalizador y de las condiciones de operación.

2.6.1 Sinterización del metal

La sinterización del metal activo en el catalizador es un fenómeno físico causado por el exceso de temperatura en el que se produce el crecimiento de las partículas metálicas de la superficie, lo que conduce a la pérdida de superficie activa [68,69]. Un incremento en el tamaño del cristal del metal disminuye la actividad por gramo del catalizador, dejando menos sitios activos accesibles.

La sinterización tiene lugar por encima de la temperatura de Tamman (la mitad de la temperatura del punto de fusión del metal), por encima de la cual los átomos de metal empiezan a mostrar movilidad [70,71]. El Ni siendo uno de los metales con mejor desempeño como catalizador en la gasificación con vapor, tiene una temperatura de Tamman de 600°C, por lo cual muestra sinterizado en condiciones por encima de 650 °C [184]. Los metales con mayor resistencia al sinterizado son los metales nobles con altas temperaturas Tamman (Ru, 1089°C; Rh, 856°C; Pt, 741°C; Pd, 641°C), por lo cual es interesante el uso de estos metales como promotores para evitar el fenómeno de sinterizado.

Además, otros de los factores que favorece a la sinterización son la baja dispersión del metal en el soporte, esto es partículas de metal casi aglomeradas y una débil interacción entre el metal-soporte [10].

Por lo tanto, es de gran importancia tener en cuenta el uso de promotores con una alta resistencia al sinterizado (altas temperaturas de Tamman), tener una gran dispersión del metal que permita tener más sitios activos accesibles para la reacción, contar con un metal y soporte donde exista una interacción fuerte entre ellos y finalmente no superar las temperaturas de Tamman de los metales, todo esto para evitar la sinterización de la fase activa del catalizador.

2.6.2 Envejecimiento del soporte

Además de la sinterización del metal, la degradación debida al calentamiento o el envejecimiento del catalizador también puede conducir a una pérdida de área de soporte por (i) sinterización del soporte, favoreciendo la sinterización del metal y cambiando la interacción metal-soporte, (ii) y/o el colapso de su estructura porosa, dificultando el acceso de los reactantes a las partículas metálicas dentro de los poros [64].

Entre los soportes más estudiados y/o utilizados en los catalizadores que participan en las reacciones de reformado (Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 , entre otros), se ha reportado que γ Al_2O_3 y SiO_2 son los más estables desde el punto de vista térmico en las atmósferas oxidantes [68].

La degradación del soporte se debe a las transformaciones de las fases durante el calentamiento, en el caso del Al_2O_3 , cuya variedad de fase incluye γ - Al_2O_3 (formada en 300-450 °C), δ - Al_2O_3 (ca. 850 °C), θ - Al_2O_3 (ca. 1000 °C) y α - Al_2O_3 (1125 °C), con un drástico descenso de la superficie de 400 m^2/g ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) a 1 m^2/g ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Por lo tanto, la temperatura de calcinación del soporte durante la síntesis desempeña un papel crucial en su posterior rendimiento de reformado y resistencia a la degradación [72].

2.6.3 Deposición de coque

El ensuciamiento por coque es la deposición física de especies carbonosas no deseadas del fluido en la superficie del catalizador, que conduce a la pérdida de actividad debido al bloqueo de sitios activos y/o poros [71]. En procesos catalíticos con hidrocarburos como materia prima, la inevitable deposición de coque y por lo tanto la desactivación del catalizador tiene lugar por medio de varios mecanismos, como se muestra en la Figura 4 (i) quimisorción de una capa (formación de carburo) o la fisisorción en multicapas obstaculizando el acceso a los sitios activos; ii) cobertura total (encapsulación) del sitio activo haciéndolo inaccesible a los reactivos (como el $C_nH_mO_k$ o el vapor, en el caso de la reformado con vapor); iii) El taponamiento de los microporos y/o mesoporos del catalizador, bloqueando el acceso a sitios activos en los poros internos; iv) los cambios y/o la desintegración de la estructura del catalizador y el taponamiento del catalizador y finalmente el crecimiento del coque.

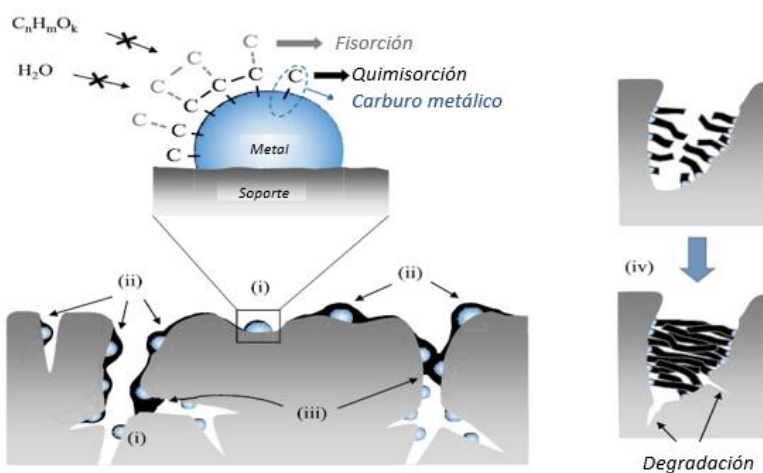


Figura 4. Mecanismos de deposición de coque: (i) quimisorción o fisisorción, (ii) cobertura total, (iii) taponamiento de poros, (iv) crecimiento masivo del coque.

Se pueden formar tres tipos de carbono en los catalizadores, (i) carburo adsorbido, aislado y de superficie; ii) carburo interno, con la penetración del carbono absorbido sobre el catalizador; iii) islas de grafito, que cubren la superficie del catalizador teniendo como resultado la desactivación del catalizador. Si se tiene un ambiente rico en H, el carbono en la superficie puede interactuar fácilmente con el H para producir especies de CH (reacción

C + H), resultando en (1) la eliminación de carbono de la superficie, 2) la inhibición de la difusión y acumulación de especies de C en la superficie por la reacción $C + C$, y (3) la eliminación de la penetración del carbono en la masa para formar el carburo metálico.

Se han investigado diversas formas de minimizar o controlar la deposición de coque, como el cambio en la morfología del metal Ni, disminuyendo su tamaño de partícula [73,74], cambiando el ambiente químico del Ni usando diferentes síntesis y diferentes etapas de calcinación/reducción [75], o utilizando la incorporación de otro tipo de metales como el Co [76]. Por otro lado, se han hecho varios intentos para controlar la desactivación del catalizador a través de la modificación del soporte, ya sea cambiando la porosidad o la colocación del metal en el soporte [77], o con el uso de otros soportes convencionales como ZrO_2 , SiO_2 , MgO , TiO_2 o los no convencionales [78,79].

El aumento en la basicidad del soporte o en la disminución de la acidez tiene un efecto en la disminución en la deposición del coque. Además, Zhang y colaboradores 2018 calcularon las energías de activación en los catalizadores de Co para la difusión, la acumulación, la hidrogenación y la penetración del carbono, usando la teoría funcional de la densidad. Donde Pt, Ru y B fueron considerados como promotores. Sobre esta base, Pt y Ru se identificaron como facilitadores de la hidrogenación del carbono e inhibidores de la difusión, la acumulación y la penetración del carbono [80].

Por lo tanto, la deposición del coque es uno de los fenómenos físicos más importantes que influye en la disminución de la actividad de los catalizadores durante las reacciones de gasificación de biomasa. Para disminuir este fenómeno es necesario sintetizar catalizadores con una alta dispersión del metal activo (Ni), usar promotores como los metales nobles (Ru) en los cuales el carbono tiene una baja solubilidad y disminuir la acidez total del catalizador.

2.7 Promotores

Los promotores son sustancias que se agregan a un catalizador para mejorar su rendimiento en una reacción química. Algunos promotores interactúan con los componentes activos de los catalizadores, causando cambios en las configuraciones electrónicas o en las estructuras cristalinas del componente activo del catalizador. Por ejemplo, varios óxidos básicos como

MgO, La₂O₃, CeO₂ o ZrO₂ se usan comúnmente para disminuir o neutralizar la naturaleza ácida de algunos soportes, como Al₂O₃. La acidez del catalizador es uno de los factores que favorecen las reacciones de descomposición y polimerización de CH_x formando una capa de carbono no deseada en reacciones de reformado, produciendo más coque y menos H₂ [67,81]. Los metales alcalinos y alcalinotérreos (K, Ca, Mg) han sido reportados como promotores, incrementando la conversión de la reacción de WGS y la resistencia al sinterizado de catalizadores basados en Ni [82].

Los metales nobles también se pueden emplear como promotores, debido a que son altamente activos para reacciones de reformado con vapor o la reacción de reformado en seco del metano y son más resistentes a la formación de carbono sobre la superficie en especial el Pt, Rh y Ru [83–87]. La alta actividad del Rh y Ru se demostró teóricamente mediante cálculos de primeros principios, donde el Ru tuvo la mayor actividad en comparación con el Ni, Pd, Pt con el mismo tamaño de partículas y dispersión [88]. Catalizadores a base de Ni promovidos con metales como Ru, Rh y Pt, aumentan la actividad del catalizador y estos catalizadores presentan un mayor estabilidad contra la formación del carbono con respecto a catalizadores de Ni si promotor [89].

Se ha reportado 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 [90].

Por otro lado, catalizadores bimetalicos 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 bimetalico, con una fracción molar de H₂ de 0.86. Además, la incorporación de Ru en el catalizador de Ni mejoro la reducibilidad del óxido de níquel [91].

El Ru como promotor resulta muy prometedor debido a que aumenta la reducibilidad y la dispersión del Ni, tiene una gran estabilidad debido a su elevada temperatura de Tamman (superior a 1000 °C), resistencia a la formación de coque sobre la superficie. Además de ser activo durante la reacción, rompe el enlace C-C y finalmente puede mejorar la descomposición de moléculas pequeñas de alquitranes.

2.8 Grupo de trabajo CREC-UAZ

El grupo de investigación de la Universidad de Western Ontario, Canadá [92], han desarrollado catalizadores a base de Ni/ Al₂O₃, desarrollando modelos termodinámicos, empleando glucosa como biomasa, comparando datos experimentales con las predicciones del modelo termodinámico propuestos. Este modelo establece el efecto de la composición de la biomasa, temperatura, y vapor sobre las fracciones molares de los productos. Usando glucosa como compuesto modelo de biomasa, se determinaron temperaturas óptimas de gasificación de 700 °C y relación vapor biomasa en el rango de 0.5 - 0.7 g/g y 30 s de reacción para estar cercanos al equilibrio químico. Además, Salaices et al., 2011, propusieron un esquema de reacciones y un modelo cinético, usando una velocidad de reacción como resultado de la adición algebraica de las reacciones dominantes. Se desacoplaron en el modelo los parámetros físicos y cinéticos determinando de manera independiente las constantes de adsorción de los compuestos.

Jahirul Mazumder et al., 2014 han estudiado la gasificación de glucosa y una molécula modelo de lignina (2-methoxy-4-methylphenol), empleando catalizadores de Ni/ γ Al₂O₃ y modificados con La₂O₃, utilizando como promotor. Caracterizando los catalizadores por BET, XRD, TPR, TPO y FTIR, estableciendo el efecto de la basicidad-acidez del La₂O₃ usado. Los resultados mostraron que el incremento de La₂O₃ hasta un 5 % p/p aumento el área superficial y la capacidad de adsorción de CO₂, así como la reducción de la acidez del soporte. Los resultados de XRD revelaron la formación de compuestos indeseables LaAlO₃ sobre el catalizador de 10 % p/p Ni/ La₂O₃. Además de que el 10 % p/p La₂O favorece la formación de cristales largos del Ni los cuales favorecen la deposición de coque. Por otra parte, se desarrollaron catalizadores de Ni soportados sobre Sasol γ Alúmina, los cuales presentaron una mayor área superficial y mayor dispersión del Ni, con una mejor capacidad

de adsorción de CO₂ que los catalizadores anteriores. Observando que el catalizador con 5 % en peso de La₂O₃ mejora adicionalmente las propiedades estructurales y reactivas del catalizador Ni/ Sasol β Alúmina. Obteniendo resultados prometedores con el catalizador 20 % Ni 5% La₂O₃- Sasol γ Alúmina, en la gasificación de glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol, con una conversión a gas de síntesis del 95 % y 81% respectivamente y una temperatura de 650 °C. Desarrollando así un estudio de diferentes relaciones de vapor/biomasa, temperatura y tiempos de reacción. Teniendo como productos H₂, CO, CO₂ y CH₄, con eficiencias cercanas al equilibrio químico [12,93].

Bastos et al., 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 biomásas 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 [94].

El equipo de Zacatecas Gonzales Castañeda et al., 2019, Cruz Reyes 2018, Gómez Gallardo 2019 y García Elías 2018, Orozco Salazar 2017, sintetizaron los siguientes catalizadores usando el método de humedad incipiente: 5 % p/p Ni/γ Alúmina, y a este material, manteniendo fijo el porcentaje de Ni se le agregó el precursor Lantano con el 0.5 %, 1.0 %, 2.0 %, para obtener los catalizadores: 5% Ni-0.5% La/γ Al₂O₃, 5% Ni-1.0% La/γ Al₂O₃ y 5% Ni-2.0% La/γ Al₂O₃. También se sintetizaron catalizadores con 5.0 % Ni/ γ Al₂O₃ agregándole el precursor Cerio en los porcentajes en peso de 0.5 %, 1.0 % y 2.0 %, y se obtuvieron los siguientes catalizadores: 5% Ni-0.5% Ce/γ Al₂O₃, 5% Ni-1.0% Ce/γ Al₂O₃ y 5% Ni-2.0% Ce/γ Al₂O₃. El pH ha sido otra variable durante la síntesis de estos catalizadores, pues se hicieron con valores de pH=1.0 % y 4.0 %. Todos estos catalizadores fueron caracterizados usando absorción atómica, XRD, TPR, TPD y quimisorción de H₂.

En síntesis, el grupo CREC-UAZ ha hecho una importante contribución el estudio de la gasificación de diferentes compuestos modelo de biomasa sólidas y líquidas, que ha

sintetizado catalizadores novedosos de Ni con diferentes promotores soportados en diferentes alúminas, usando un reactor prototipo llamado CREC-Riser Simulator especializado para estudios fundamentales. De esta forma se ha avanzado en la propuesta de modelos termodinámicos y cinéticos y en la estimación de parámetros físicos y cinéticos (constantes adsorción, energías de activación).

Basados en lo anterior se propone el estudio de gasificación de biomasa empleando la molécula modelo 2-metoxi-4-metilfenol, usando catalizadores a base de Ni/ γ -Al₂O₃ modificados con Ru como promotor, para aumentar el rendimiento de H₂ en el gas de síntesis, minimizar las pérdidas de actividad catalítica por deposición de coque, y eliminar al máximo la cantidad de alquitranes que se presenten. Además, evaluar el desempeño de estos catalizadores en diferentes condiciones de operación (carga de catalizador en el reactor, temperatura, relación S/B y tiempos de reacción). Estos resultados experimentales fueron comparados con aquellos del modelo termodinámico propuesto y calcular parámetros cinéticos de las reacciones mediante un modelo cinético de suma de reacciones dominantes.

2.9 Hipótesis

Modificando al catalizador de 5 % p/p Ni/ γ Al₂O₃ con Rutenio (Ru) en el rango de 0.25 % - 1.0 % p/p como promotor, se incrementará la fracción mol de hidrógeno a valores mayores de 0.50 y se reducirá la cantidad de coque depositado sobre la superficie de γ Al₂O₃ hasta un 50 % con respecto al obtenido con solo Ni, durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol y será posible proponer un modelo termodinámico y cinético para interpretar los resultados.

2.10 Objetivo

Determinar la influencia del promotor Ru en el desempeño del catalizador 5 % Ni/ γ Al₂O₃ durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol y la deposición de coque, a través de variar la carga del Ru, cantidad de catalizador, relación vapor biomasa, temperaturas de reacción y tiempos de reacción. Basados en el esquema de reacciones proponer un modelo cinético y uno termodinámico que permitan calcular las constantes cinéticas, las energías de activación y las composiciones en equilibrio en la fase gaseosa.

2.11 Objetivos específicos

- Relacionar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados 5 % Ni- x % Ru / γ Al₂O₃ x= 0.25, 0.5 y 1 % con sus morfologías, características estructurales y superficiales, obtenidas de las caracterizaciones con XRD, SEM, BET, TPD, TPR y Quimisorción de H₂.
- Evaluar en el reactor CREC Riser Simulator los diferentes tipos de catalizadores 5 % Ni- x % Ru / γ Al₂O₃, x= 0.25, 0.5 y 1 %, en la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, para producir gas de síntesis e identificar los productos principales H₂, CO, CO₂ y CH₄, variando la temperatura de reacción, relación vapor/biomasa, tiempo de reacción y cantidad de catalizador y justificar el desempeño del mejor catalizador y del conjunto de condiciones de operación óptimas.

- Evaluar la deposición de coque en los diferentes catalizadores preparados, mediante el análisis de carbono orgánico total, después de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol variando la temperatura de reacción, relación vapor/biomasa y cantidad de catalizador.
- Determinar las reacciones que se favorecen durante la gasificación, con el uso de los catalizadores Ni-Ru, y proponer un modelo termodinámico basado en las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones, que permita calcular la composición del gas producto y comparar con los datos experimentales.
- Describir al sistema reaccionante y evaluar la actividad catalítica proponiendo un modelo cinético basado en un esquema de reacciones donde se incluyan los diversos compuestos H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O , durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol.
- Estimar los parámetros: constantes cinéticas de reacción, energías de activación y factores pre-exponenciales por medio del modelo cinético de suma de reacciones para describir los resultados experimentales a través de identificar pasos controlantes y mecanismos alternativos de reacción mediante el uso de catalizadores.

Capítulo 3

3 Metodología Experimental

En este capítulo se describen los procedimientos para la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de Ni con Ru como promotor y soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, la experimentación para la gasificación con vapor de 2 metoxi-4-metilfenol usando el reactor CREC Riser Simulator, detección y cuantificación de los productos en un cromatógrafo de gases.

3.1 Síntesis de catalizadores

La técnica empleada para la preparación de los diferentes catalizadores fue la impregnación húmeda incipiente, utilizando $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sasol Catalox SSCa5/200) como soporte y Ni como metal activo con un porcentaje de 5 % p/p en cada uno de los catalizadores. Apéndice A.

En el caso de los catalizadores que contienen Ru como promotor se realizó la impregnación de manera semejante a la usada para los catalizadores con Ru. La diferencia ahora consiste en usar una solución acuosa conteniendo Ni y Ru. El soporte se impregnó por goteo sucesivo. Como precursores de los metales se emplearon $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS 13,478-00-7) y RuCl_3 de Sigma Aldrich. La carga de Ru en el catalizador se varió desde 0 %, 0.25 %, 0.5 % y 1 % p/p. A continuación se describen las principales etapas para la preparación de los catalizadores:

- 1) Secado del soporte. El soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ se secó a una temperatura de 110 °C por 8 h.
- 2) Impregnación sobre el soporte. En condiciones de vacío y agitación constante se colocaron 10 g de soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ por 30 min para remover el gas atrapado en los poros del soporte. Después se agregó por goteo la solución precursora de los metales Ni y Ru.
- 3) Secado de catalizador. Al término de la impregnación, el catalizador se secó a 110°C para evaporar el exceso de agua presente en el catalizador.
- 4) Reducción de las sales precursoras de los metales. En un reactor de cuarzo de lecho fijo, Figura 5, se colocó 1 g de catalizador y se hizo pasar un flujo de H_2 puro a 120 cm^3/min . Se usa una rampa de calentamiento de 5°C/min desde temperatura

ambiente hasta 480°C, manteniendo la temperatura durante 5 h. Después, el catalizador resultante se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Finalmente, antes de cada evaluación del catalizador, éste se reduce a la temperatura de 600°C con un flujo de gas H₂/Ar (10%/90% v/v) a una presión de 20 psia por 20 min en el reactor CREC Riser Simulator.

Usando esta metodología se sintetizaron los siguientes catalizadores, Tabla 8.

Tabla 8. Descripción de catalizadores sintetizados por co-impregnación húmeda incipiente.

Catalizador	Fase activa (p/p)	Promotor (p/p)	Soporte
Cat A	5 % Ni		γ Al ₂ O ₃
Cat B	5 % Ni	0.25 % Ru	γ Al ₂ O ₃
Cat C	5 % Ni	0.5 % Ru	γ Al ₂ O ₃
Cat D	5 % Ni	1.0 % Ru	γ Al ₂ O ₃
Cat E	5 % Ni	0.25 % Ru-1.0 % Mg	γ Al ₂ O ₃
Cat F	5 % Ni	0.25 % Ru-1.0 % Ca	γ Al ₂ O ₃
Cat G	5 % Ni	0.25 % Ru-1.0 % Mn	γ Al ₂ O ₃

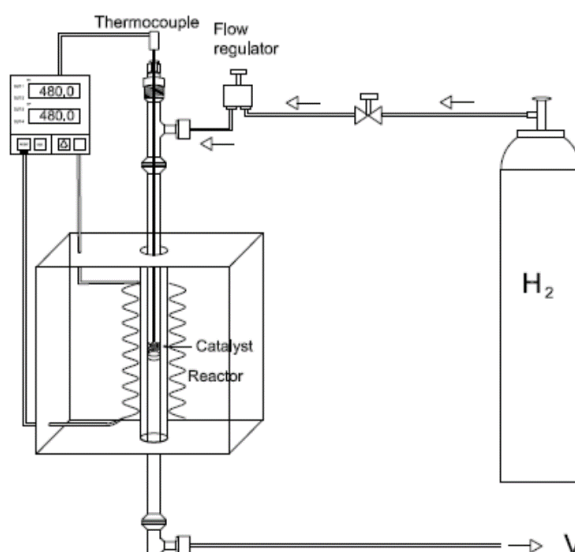


Figura 5. Esquema de reactor de lecho fijo para reducción de catalizadores con flujo de H₂ [53].

3.2 Caracterización de catalizadores

Las propiedades físicas y químicas de los catalizadores se evaluaron por diferentes técnicas de caracterización, con la finalidad de conocer el tipo de interacción entre el metal activo (Ni), promotor (Ru), y soporte (γ Al₂O₃), determinar sitios ácidos, área superficial, morfología de la superficie, etc. Esta información es esencial para asociarla con la actividad del catalizador durante la reacción de gasificación con vapor en diferentes condiciones. A continuación, se describirán las técnicas de caracterización.

3.2.1 Fisisorción de N₂

Se determinaron el área superficial, el diámetro de poro y volumen de poro de los catalizadores, a través de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ por la adsorción de N₂ a 77 K, usando el equipo Micromeritics ASAP 2010 Analyzer. El pretratamiento de los catalizadores consistió en desgasificar muestras en el rango de 0.1-0.2 g a 200 °C hasta alcanzar una presión inferior de 5 mm Hg. Después, se construyeron las isotermas de adsorción-desorción con N₂, en un rango de presiones relativas (P/P_0) de $10^{-6} - 1$.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer el tamaño de las partículas y porcentaje en peso de Ni presentes en dos muestras seleccionadas de catalizadores se usó microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. Las muestras de catalizador se depositaron en una película conductiva de carbono y se analizaron en un equipo FEI Helos Nanolab 600 con voltaje de aceleración de 30 keV.

3.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las estructuras cristalinas de los catalizadores a partir de patrones de difracción, se usó la técnica de difracción de Rayos X, con el equipo Miniflex de Rigaku,

utilizando radiación de Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) filtrada con Ni. Las muestras fueron escaneadas cada 0.02° de 20° a 90° con una constante de tiempo de escaneo de $2^\circ/\text{min}$. Finalmente los patrones resultantes se compararon con base de datos de la literatura [95].

3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Se determinó la cantidad de especies reducibles por la técnica de reducción a temperatura programada. Las muestras de catalizador se pretrataron con un flujo de N_2 , en un equipo Micromeritics AutoChem 2920 (equipo que puede realizar las funciones de TPR, TPO, TPD, isotermas de adsorción-desorción, etc), en un rango de 200-250 $^\circ\text{C}$ para remover cualquier tipo de gas atrapado en el catalizador. En seguida, la muestra se enfría hasta temperatura ambiente y se somete a un flujo de gas conteniendo 10% H_2 / 90% Ar a una velocidad de 50 ml/min y se aplica una rampa de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 950 $^\circ\text{C}$. El sistema está acoplado con una trampa fría que contiene una mezcla de N_2 e isopropanol, para remover el agua que puede producirse durante las reacciones de reducción de los elementos en el catalizador, finalmente el gas H_2/Ar pasa por un detector de conductividad térmica (TCD) donde se cuantifica la cantidad de hidrógeno consumida durante la reducción del catalizador.

3.2.5 Desorción a temperatura programada (TPD)

La acidez del catalizador se determinó por la técnica de desorción de NH_3 a temperatura programada. Esta propiedad es relevante para predecir el comportamiento de los catalizadores durante la gasificación con vapor y el fenómeno de deposición de coque. Los perfiles TPD- NH_3 se obtuvieron con el equipo Micromeritics AutoChem 2920, donde 100 mg de cada catalizador fueron pretratados con un flujo de 10% $\text{H}_2/90\%$ Ar v/v a 600 $^\circ\text{C}$ durante 20 min, para asegurarse que todos los elementos están reducidos y después, la muestra fue enfriada hasta 100 $^\circ\text{C}$ con un flujo de 30 ml/min de gas He para purgar, luego el gas fue cambiado a una mezcla de 5% NH_3 en He a 30 ml/min, durante 60 min para que el NH_3 se adsorbiera sobre la superficie. Posteriormente, se cambió el gas por He a 30 ml/min para acarreo y se aumentó la temperatura de la muestra de 100 a 500 $^\circ\text{C}$, con una

rampa de 10°C/min. Durante este periodo el NH₃ se desorbió y se cuantificó en el TCD, lo cual permite medir la cantidad de sitios ácidos de la superficie del catalizador.

3.2.6 Quimisorción de hidrógeno

La dispersión del metal y el tamaño promedio del cristal de Ni se calcularon a partir de la técnica de quimisorción de hidrógeno. Primero, las muestras de los catalizadores se redujeron químicamente a 600 °C con una mezcla de gases 10 % H₂/90% v/v Ar durante 20 min a un flujo 30 ml/min. Después, la muestra se enfrió a 100 °C con un flujo de Ar a 30 ml/min. Posteriormente, a 100 °C a la muestra se le inyectaron 20 pulsos consecutivos de gas 10% H₂/90 % Ar (1.0 ml) con 1.5 min de retraso entre cada inyección, hasta que se alcanzó el punto de saturación. Cada pulso inyectado produce una señal pico medida en el TCD, que corresponde a la cantidad de H₂ químicamente adsorbido sobre los sitios activos del catalizador, $X = \sum_i (N_{H_2,in} - N_{H_2,out})$, en μmol de H₂/g de catalizador. Con esta información es posible calcular el porcentaje de metal disperso PD:

$$PD = 100 \left(\frac{(V_s)(SF)}{(SW)(22414)} \right) GMW \quad 3.1$$

donde, PD es el porcentaje de metal disperso, V_s es el volumen adsorbido (cm³ a condiciones estándar de presión y temperatura, STP), SF factor estequiométrico considerado como 1 debido a que se considera un sitio activo por cada molécula H₂ adsorbida, SW el peso de la muestra y GMW el peso molecular en g/g-mole del Ni y 22414 corresponden al volumen en ml ocupado por un mol de gas a STP. Además, el tamaño del cristal (*dv*) del metal se calcula por:

$$dv = \frac{\phi V_m}{S_m PD} \quad 3.2$$

donde, ϕ representa la constante de forma de la partícula, V_m el volumen de los átomos del metal y S_m el área promedio de los átomos metálicos (nm²) expuestas.

Los resultados de caracterización de los catalizadores que proporcionen estos equipos se espera correlacionarlos con la actividad catalítica y de esta forma explicar la composición del gas producto, la mayor producción de H_2 y deposición de coque.

3.3 Gasificación con vapor en el reactor CREC Riser Simulator

3.3.1 Reactor CREC Riser Simulator

El reactor CREC Riser Simulator es un equipo a escala de banco con un volumen de 53 cm^3 , especialmente diseñado para la evaluación del catalizador bajo las condiciones de operación de un reactor de lecho fluidizado de circulación industrial, Figura 6.

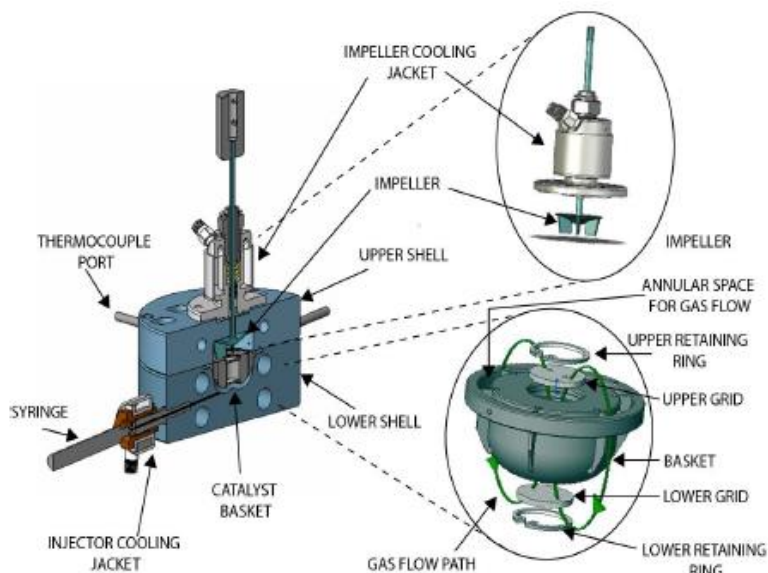


Figura 6. Diagrama a detalle del reactor CREC Riser Simulator [96] .

El reactor consiste en dos carcasas, superior e inferior, en cuyo interior se encuentra la cesta que contiene al catalizador. Cuenta con un impulsor para generar un patrón de flujo que permita fluidizar el catalizador dentro de la cesta, así como para mezclar los gases dentro del reactor. Contiene una serie de puertos que permiten la inyección de la biomasa en estado líquido y el muestreo de los productos generados en la caja de vacío (1098.8 cm^3) para inyección manual al cromatógrafo, Figura 7. Además, tiene una serie de válvulas

acopladas a un cromatógrafo de gases permitiendo el muestreo de los gases generados durante la reacción para su análisis en inyección en línea.

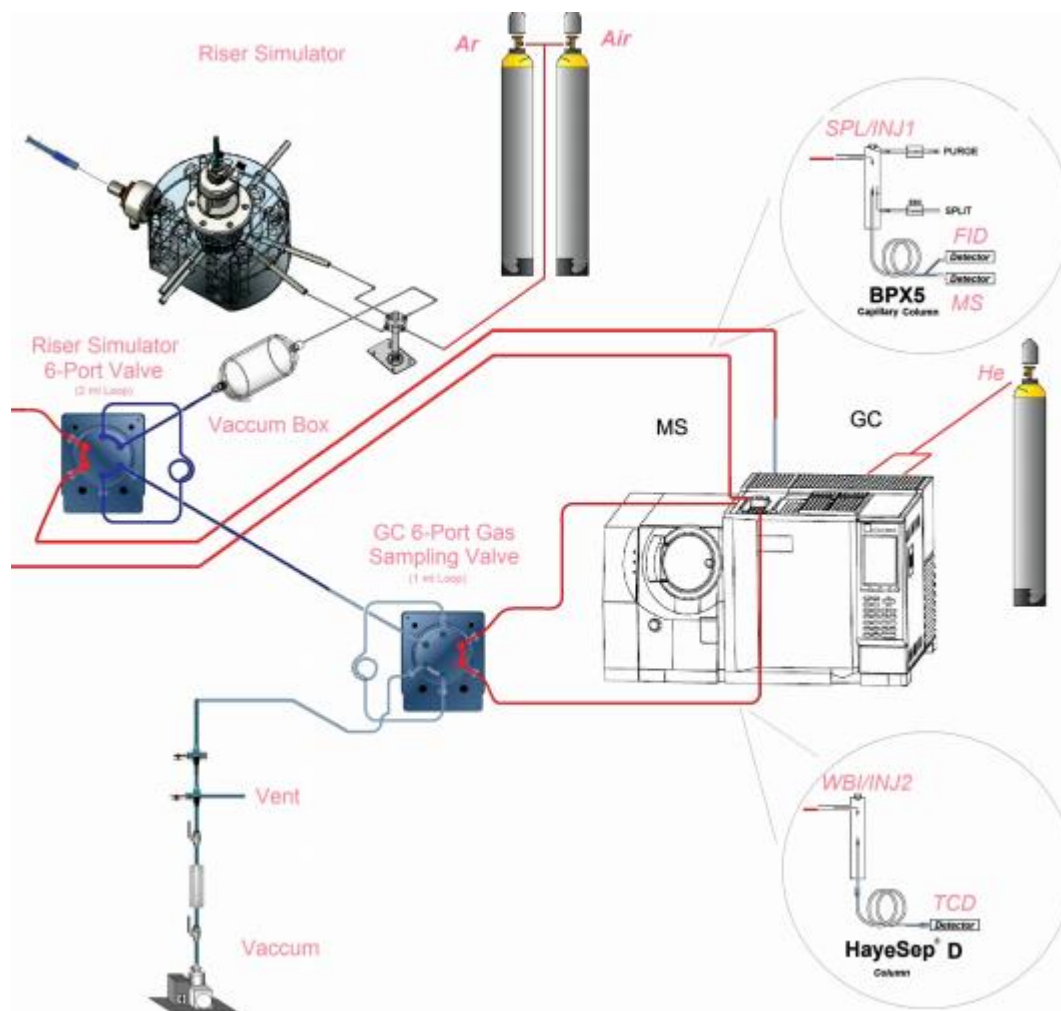


Figura 7. Diagrama esquemático del Reactor CREC Riser Simulator y accesorios [97].

Por otro lado, el reactor cuenta con un temporizador, dos transductores de presión (Omega DP). El temporizador es usado para seleccionar el tiempo de reacción para cada experimento, el cual comienza con la inyección manual de los reactivos, y cuando finaliza los gases producto se evacuan del reactor hacia la caja de vacío. El proceso de evacuación es debido por la diferencia de presiones entre el reactor y la caja de vacío. la Figura 8 muestra los perfiles de presión del reactor y la caja de vacío durante los experimentos a diferentes temperaturas.

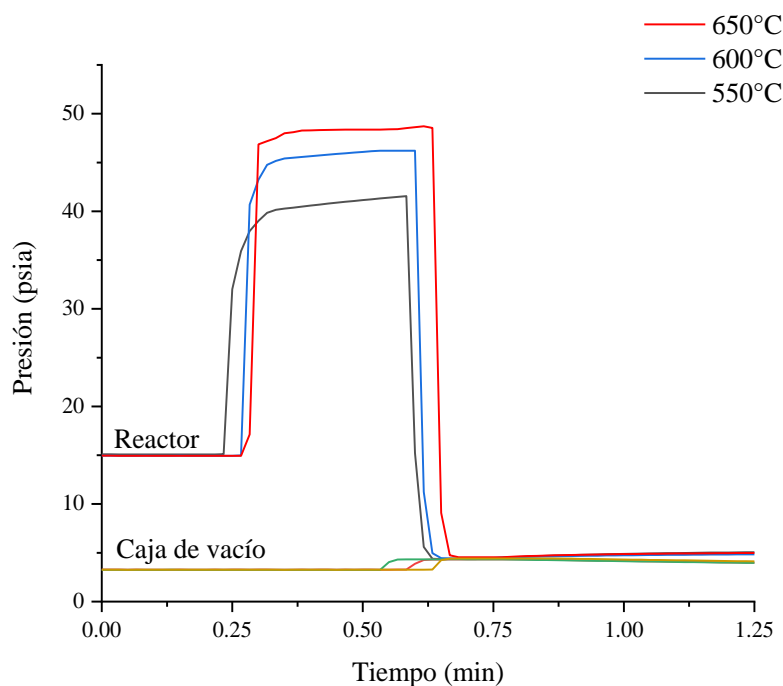


Figura 8. Perfil de presiones del reactor y caja de vacío durante la gasificación con vapor 2-metoxi-4-metilfenol a diferentes temperaturas (S/B=1.5 g/g, tiempo de reacción= 20 s).

Los dos transductores de presión monitorean las presiones del reactor y la caja de vacío durante los experimentos, y la presión del reactor durante la evacuación. Los dos transductores permiten la recopilación de datos de presión. Los controladores de temperatura Omega 400 KC permiten fijar las temperaturas de reacción empleando termopares tipo K.

En síntesis, el reactor CREC Riser Simulator es un prototipo para realizar experimentos de gasificación entre otras cosas, permite la inyección instantánea de los reactivos, lleva a cabo las reacciones catalíticas bajo condiciones controladas (temperatura, presión inicial, tiempo de reacción y velocidad de fluidización), rápida evacuación de los productos y el análisis en línea de los productos por medio de cromatografía de gases.

De esta forma, es posible estudiar la adsorción de compuestos y sus reacciones químicas permitiendo establecer esquemas de reacción, proponer modelos cinéticos y disponer de

herramientas fundamentales para proponer criterios de escalamiento apoyados en conocimientos científicos.

3.3.2 Compuesto modelo de biomasa

Como se mencionó en el capítulo 2, la lignina es uno de los compuestos principales de la biomasa y contribuye a la formación de alquitranes durante la gasificación de la biomasa. La Figura 9, muestra la molécula de la lignina y a su monómero 2-metoxi-4-metilfenol (2M4MP) la cual fue seleccionada como molécula modelo para la gasificación con vapor.

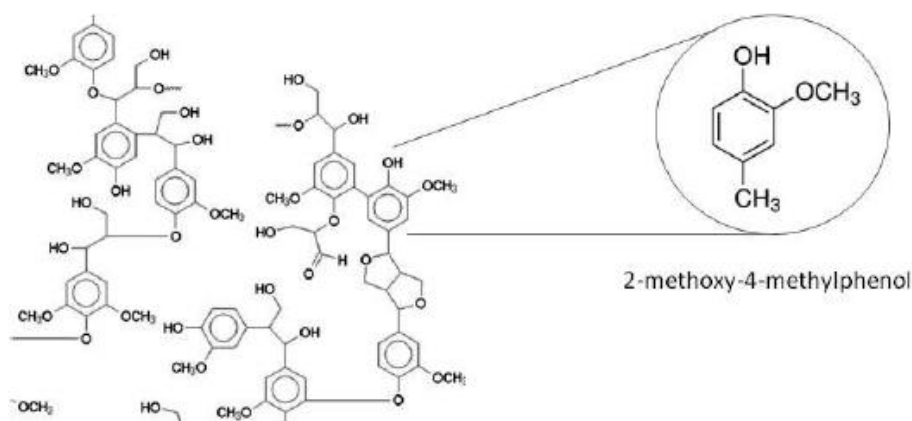


Figura 9. Esquema de las moléculas lignina y 2-metoxi-4-metilfenol.

La molécula de 2-metoxi-4-metilfenol su punto de ebullición es de 210 °C, pertenece a los grupos del fenol y metilbenceno [98], es una molécula muy estable por su anillo aromático. Se usó además al tolueno como compuesto modelo de alquitrán.

3.3.3 Procedimiento experimental

Los catalizadores de Ni soportados en γ Al₂O₃ y promovidos con Ru, Tabla 8, se evaluaron en el reactor CREC Riser Simulator, empleando la molécula 2M4MP, a diferentes condiciones: carga de catalizador (Cat/2M4MP= 2.63, 5.26 y 7.89 g/g), temperatura de reacción 550 °C, 600 °C y 650 °C, relación vapor y 2M4MP (S/2M4MP= 0.5, 1.0 y 1.5 g/g) y tiempos de reacción (10 s, 15 s, 20 s, 30 s y 40 s). De esta forma se determinó el efecto del Ru en el proceso de gasificación.

Se realizaron experimentos a 600°C, S/2M4MP=1.5 y tiempo de reacción de 20 s, con los catalizadores de la Tabla 7, para seleccionar el catalizador con mayor actividad para producir H₂ y que permitiera la menor cantidad de coque depositado. En la sección de resultados se reportará que el mejor catalizador es 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃ (Cat B), y en lo sucesivo será usado para estudiar las reacciones de gasificación y los resultados serán comparados con aquellos del catalizador 5%Ni/ γ Al₂O₃ (Cat A).

El sistema del reactor se cargó con diferentes relaciones de catalizador y biomasa de Cat/2M4MP= 2.63, 5.26 y 7.89, se selló y una vez fijada la relación Cat/2M4MP se realizaron experimentos a las temperaturas 550 °C, 600 °C o 650 °C, con una atmósfera de helio. Después, el catalizador se sometió a un flujo de H₂ con Ar (10%/90%) por 20 min y 15 min con He. Posteriormente, se inyectó la solución acuosa de 2-metoxi-4-metilfenol (Sigma-Aldrich) a diferentes relaciones de S/2M4MP= 0.5, 1.0 y 1.5, con un tiempo de reacción de 20 s y una velocidad de agitación del impulsor de 5000 rpm.

Los productos fueron evacuados del reactor para pasar a la cámara de vacío y fueron analizados en el equipo de cromatografía de gases por medio del sistema de válvulas. Terminada la reacción, el reactor se purgó con el flujo de He a 20 psia durante 20 min. La etapa de regeneración consiste en hacer pasar un flujo de aire al terminar cada experimento con el objetivo de eliminar la deposición de coque, efectuando oxidaciones parciales o totales para eventualmente formar CO o CO₂, después se hace pasar un flujo de H₂/Ar (10%/90%) para reducir al NiO que se haya formado por la presencia del aire, en el paso anterior.

Se hicieron 5 inyecciones (sin etapa de regeneración) consecutivas para cuantificar la cantidad de coque depositado sobre el catalizador y se usó un analizador de carbono orgánico total en sólidos TOC- V CPH Shimadzu.

3.3.4 Cromatógrafo de gases

Los productos generados se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC/MS con una columna empacada HayeSep D100/120 (CREC), con un detector de conductividad (TCD) y uno de ionización de flama (FID).

Curvas de calibración. Usando una mezcla certificada que contiene los gases con la composición: 5.33 % v/v de H₂, 5.01 % v/v de CO, 5.02 % v/v de CO₂ y 5.01 % v/v de CH₄, balanceada con N₂, se construyó la curva de calibración para cuantificar la cantidad de gases generados en los experimentos de gasificación con vapor de 2M4MP. Para ello, se tomaron muestras de la mezcla certificada a presión atmosférica y a temperatura ambiente con volúmenes de inyección de 1, 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1 ml.

Para obtener las muestras del gas con la mezcla certificada, se utilizó una capsula de vidrio que cuenta con dos válvulas de paso y un septum. Primero se purgo el aire, después se llenó a presión atmosférica con el gas de la mezcla certificada y finalmente con una jeringa de gases se tomaron los diferentes volúmenes de la capsula de vidrio a través del septum, para ser analizados en el cromatógrafo de gases, y obtener la respuesta del detector para cada volumen inyectado. Se hizo el análisis por triplicado para cada valor de volumen inyectado

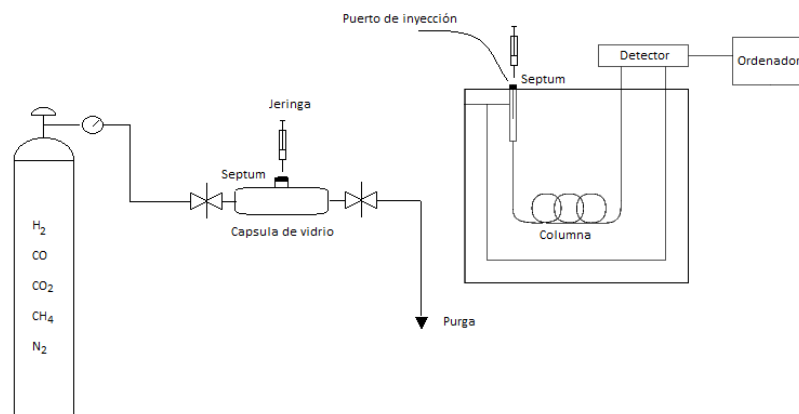


Figura 10. Diagrama para toma de muestras e inyección de los diferentes volúmenes del gas con la mezcla certificada.

Los moles de los compuestos contenidos en el volumen inyectado se calcularon con la ecuación de gases ideales a 0.987 atm y la temperatura ambiente correspondiente al día en el que se hizo el análisis.

La Figura 11, presenta el cromatograma de TCD obtenido del experimento de la gasificación de 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al₂O₃ a tiempo de reacción 20 s y

temperatura de 600°C, mostrando los picos de los gases permanentes H₂, CO, CO₂ y CH₄ y sus tiempos de detección.

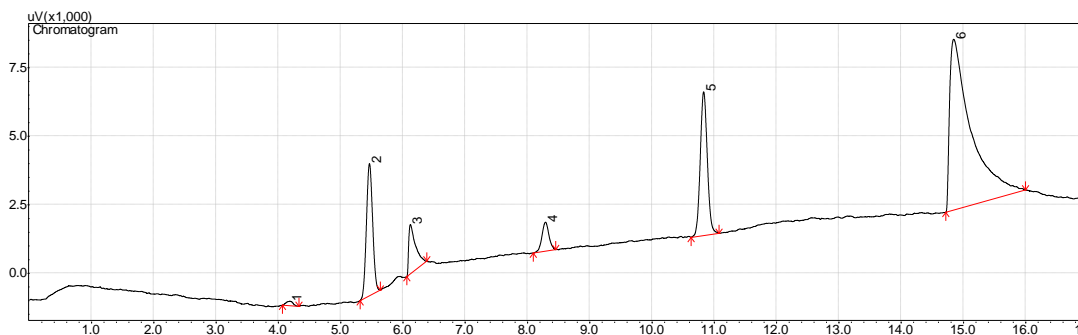


Figura 11. Cromatograma TCD de la gasificación del compuesto 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al₂O₃ a tiempo de reacción 20 s y temperatura de 600°C.

Mientras que la Figura 12 reporta el cromatograma FID para detectar los compuestos intermediarios benceno, tolueno, fenol, cresol, etc., de la gasificación del 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al₂O₃ a tiempo de reacción 20 s y temperatura de 600°C.

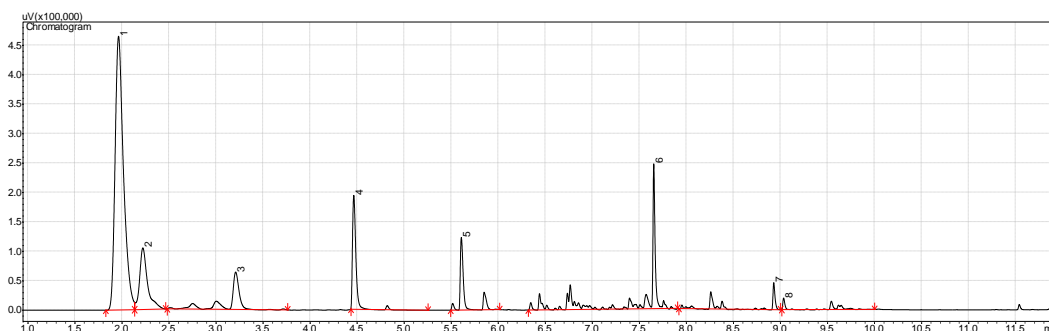


Figura 12. Cromatograma FID de la gasificación del compuesto 2M4MP usando el catalizador 5% Ni/ γ Al₂O₃ a tiempo de reacción 20 s y temperatura de 600°C.

De esta forma se han presentado los procedimientos y técnicas para sintetizar los catalizadores, caracterizarlos, hacer los experimentos, analizar las muestras y todo esto será relacionado con la actividad catalítica para interpretar los resultados de la gasificación con vapor.

Las siguientes Tablas 9 y 10 muestran los tiempos de retención de las diferentes especies detectadas en los experimentos con sus tiempos de retención en el TCD y FID, respectivamente.

Tabla 9. Tiempos de retención en el cromatógrafo de gases con el TCD para los productos de los gases permanentes.

Especie	Tiempo de retención (min)		
	Inicial	RT	Final
Hidrógeno	4.019	4.161	4.289
Nitrógeno	5.274	5.446	5.619
Monóxido de carbono	6.039	6.093	6.394
Metano	8.097	8.269	8.415
Dióxido de carbono	10.631	10.811	11.019
Agua	14.677	14.802	16.003

Tabla 10. Tiempos de retención en el cromatógrafo de gases con el FID de los hidrocarburos detectados.

Especie	Tiempos de retención (min)		
	Inicial	RT	Final
Metano	2.071	2.197	2.361
Benceno	2.677	3.366	3.617
Benceno	3.624	4.509	5.074
Xileno	5.381	5.593	6.201
Tolueno	4,407	4,548	4,801
Fenol	6.247	6.825	7.041
Cresol	7.101	7.483	7.761
2-metoxi-4metilfenol	7.827	7.933	8.921

Capítulo 4

4 Resultados experimentales y discusión

En la primera sección de este capítulo se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los catalizadores con Ni y con Ni-Ru, los cuales son importantes para conocer las propiedades fisicoquímicas como área superficial, morfología de las partículas, tamaño de partícula, especies reducidas y cantidad de sitios ácidos. En la segunda sección, se presentan los resultados de los experimentos de gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, a las diferentes condiciones de operación, reportando las composiciones del gas producto y la cantidad de coque depositado sobre el catalizador. En la tercera sección se presentan los cálculos con los modelos termodinámico y cinético, para predecir la distribución de los productos generados y calcular la energía de activación del mejor catalizador.

4.1 Caracterización de catalizadores

En esta sección se describen las diferentes propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores sintetizados de Ni y Ni-Ru soportados en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, a partir de los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización fisicoquímicas.

4.1.1 Área superficial específica

El área superficial específica es una propiedad muy relevante en los catalizadores, debido a que materiales con grandes áreas superficiales y por ende mejor distribución de sitios activos para que se realice una reacción heterogénea. El área superficial fue calculada a través de los gráficos Brunauer-Emmett-Teller (BET), proporcionados por el equipo ASAP 2010, usando la ecuación de BET que se reporta a continuación.

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad 4.1$$

Donde P y P_0 son las presiones de equilibrio y saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, V es el volumen de gas adsorbido, y V_m es el volumen de gas que se requiere para adsorber una monocapa, y C es la constante de BET dada por la ecuación 4.2.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad 4.2$$

Donde E_1 es el calor que libera durante la adsorción de la primera capa, y E_L es el calor de adsorción de la segunda y capas consecutivas. El cálculo del área superficial se realiza graficando una línea recta con $1/V[(P_0/P)-1]$ en el eje y, y en el eje x P_0/P , de donde la pendiente (m), $m = \frac{C-1}{V_m C}$ y la ordenada al origen (b), $b = \frac{1}{V_m C}$, permiten calcular el volumen de la monocapa y C [99].

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad 4.3$$

$$C = 1 + \frac{m}{b} \quad 4.4$$

Finalmente se calcula el área superficial (S_{BET}) con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_S}{V_a} \quad 4.5$$

Donde N es el número de Avogadro, s área que ocupa cada molécula de adsorbato (para nitrógeno valor de 0.162 nm^2) adsorbentes, y a es la masa de la muestra. La Tabla 11, reporta las áreas superficiales determinadas por BET, para los diferentes catalizadores sintetizados.

Tabla 11. Área superficial específica de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	191	110.2 ± 16
Cat A: 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	182.3	108.4 ± 15
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	190.7	105.6 ± 10
Cat C: 5%Ni-0.5%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	194.8	100 ± 14
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	194.9	104.6 ± 12

Se puede observar que la adición de Ni o Ru sobre el soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ no afecta ni al área superficial ni al diámetro de poro debido a que, para el área, los valores están en el rango de $191 \text{ m}^2/\text{g} \pm 5\%$ ($181\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que para el diámetro de poro, los valores están en el rango de $110 \text{ Å} \pm 5\%$ ($104.6\text{-}115.7 \text{ Å}$). Así, se demuestra que los procedimientos adoptados en este estudio, para la co-impregnación de metales sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ son adecuados.

La Figura 13, reporta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas con los catalizadores A, B, C y D.

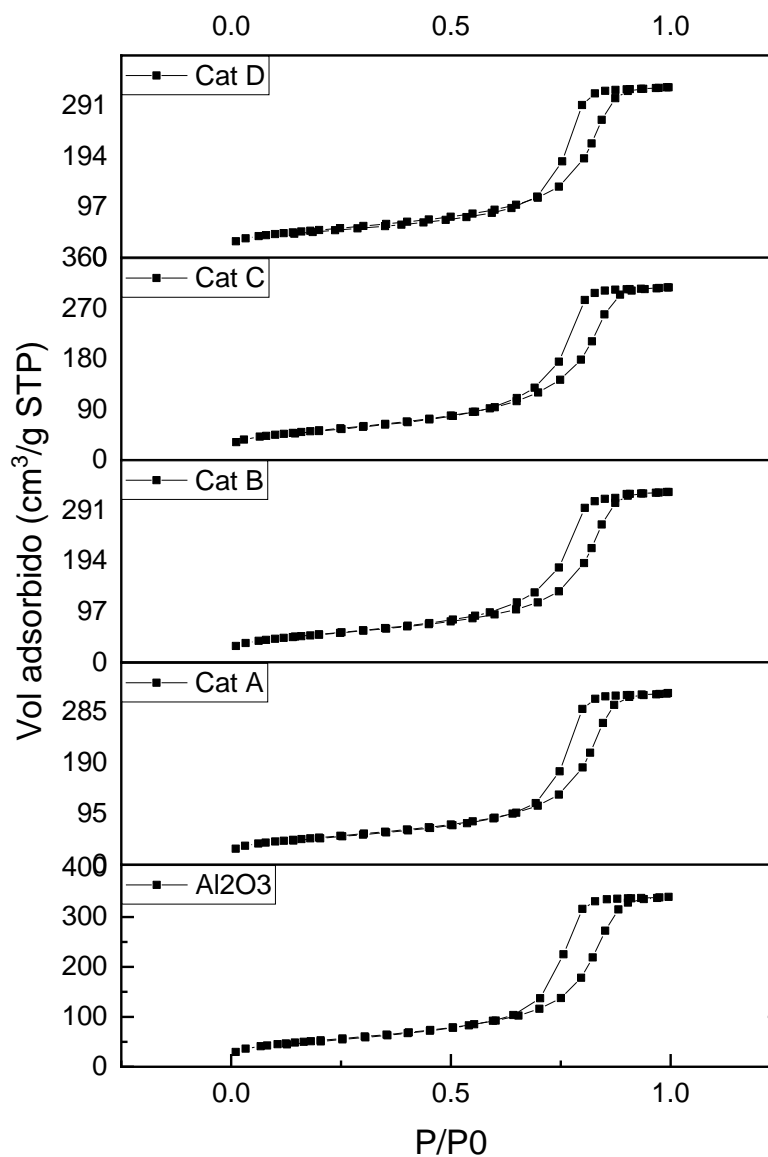


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas con los catalizadores a) Cat A: 5% Ni/ γ -Al₂O₃, b) Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ -Al₂O₃, c) Cat C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ -Al₂O₃, d) Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ γ -Al₂O₃.

Las isothermas de la Figura 13 corresponden al tipo V de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [100]. Las histéresis de adsorción que presentan las isothermas, son características del fenómeno de condensación capilar en materiales mesoporosos y poros muy angostos (diámetros entre 2 y 50 nm) debido a aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes (IUPAC). Además, se puede observar que la forma de la isoterma de adsorción-desorción no se modifica para los catalizadores

impregnados con Ni o con Ni-Ru, lo cual indica una alta estabilidad del soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y que el método de síntesis es adecuado para mantener la alta área superficial.

4.1.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología se analizó por microscopia electrónica de barrido para los catalizadores con 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 14.

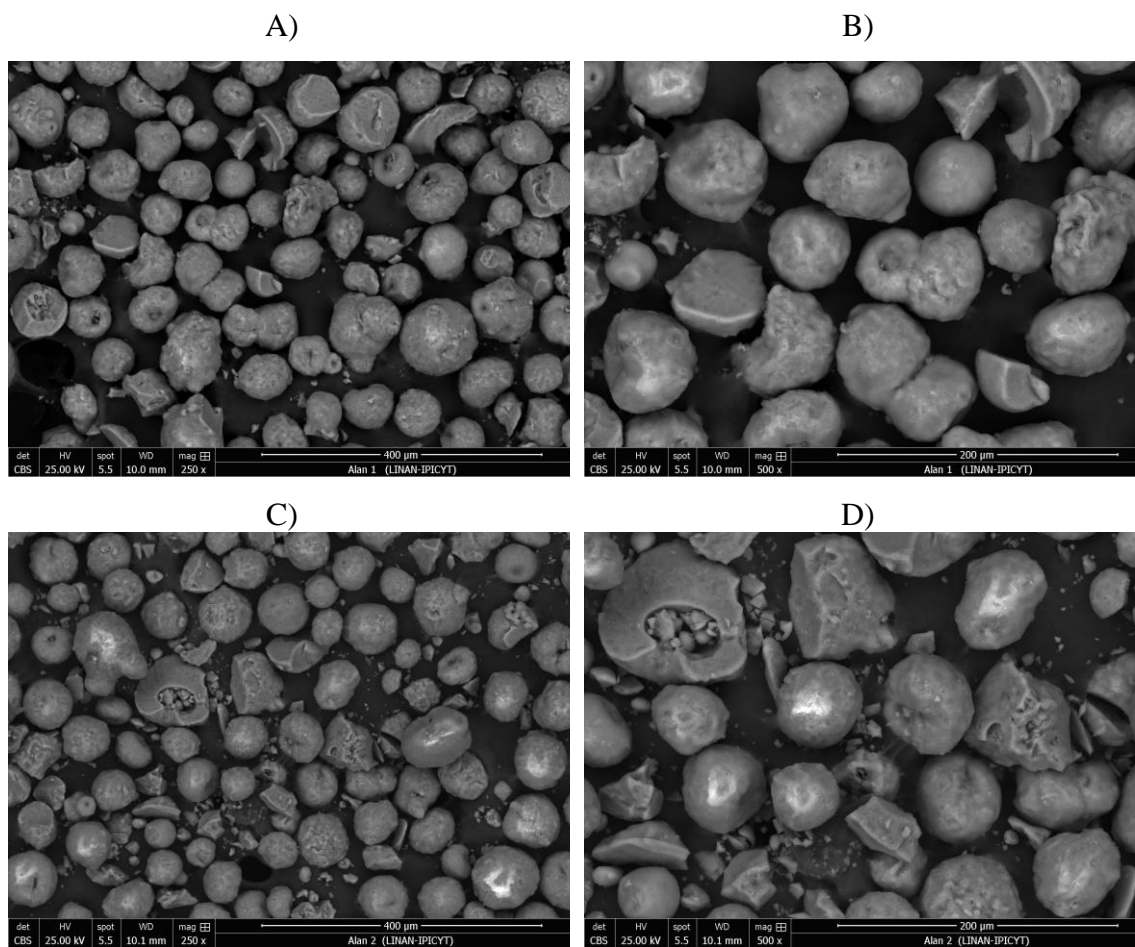


Figura 14. Micrografías de SEM A) y B) 5% Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y C) y D) 5% Ni-0.25% Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. En A y C la escala es 400 μm mientras que en B y D la escala es de 200 μm .

Mediante las micrografías, Figura 14, se observa que la forma de las partículas de alúmina (con y sin Ru) en general es esférica y no es afectada por la presencia del Ru. Se realizó un conteo de los tamaños de grano empleando el programa Imagen J, y se calculó el valor promedio del tamaño de grano. La Figura 15, muestra el histograma de distribución de tamaño de grano, para el catalizador 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

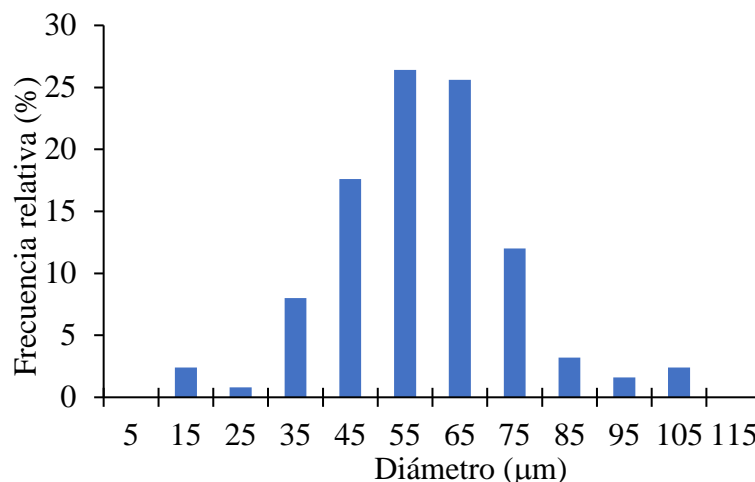


Figura 15. Distribución de tamaño de partícula del catalizador 5% Ni/γAl₂O₃.

La distribución de tamaño de grano sigue una forma de campana teniendo solo un valor máximo, la densidad de las partículas es de 725 kg/m³ [53], las cuales pertenecen al grupo A de la clasificación Geldart, a condiciones estándar. Los polvos del grupo A fluidizan fácilmente a bajas velocidades de gas y esto permite realizar una reacción química en un sistema que tiene buen mezclado y con esto se consigue valores homogéneos de velocidades de reacción, temperatura y composición. Se calcularon los números adimensionales propuestos de la clasificación modificada de Geldart [101], ecuaciones 4.6 y 4.7, donde ρ_p es la densidad del polvo, ρ_G es la densidad del gas (Ar).

$$\frac{\rho_p - \rho_G}{\rho_G} = \frac{725 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 1.784 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{1.784 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 405.4 \quad 4.6$$

$$\text{Número de Arquimides} = 1.03 \times 10^6 \left(\frac{\rho_p - \rho_G}{\rho_G} \right)^{-1.275} = 1.03 \times 10^6 (405.4)^{-1.275} = 487.30 \quad 4.7$$

Los números adimensionales (487.3, 405.4) corresponden a los ejes de las abscisas y ordenas respectivamente del diagrama, Figura 16, clasificando a los catalizadores en la frontera entre el grupo A y B.

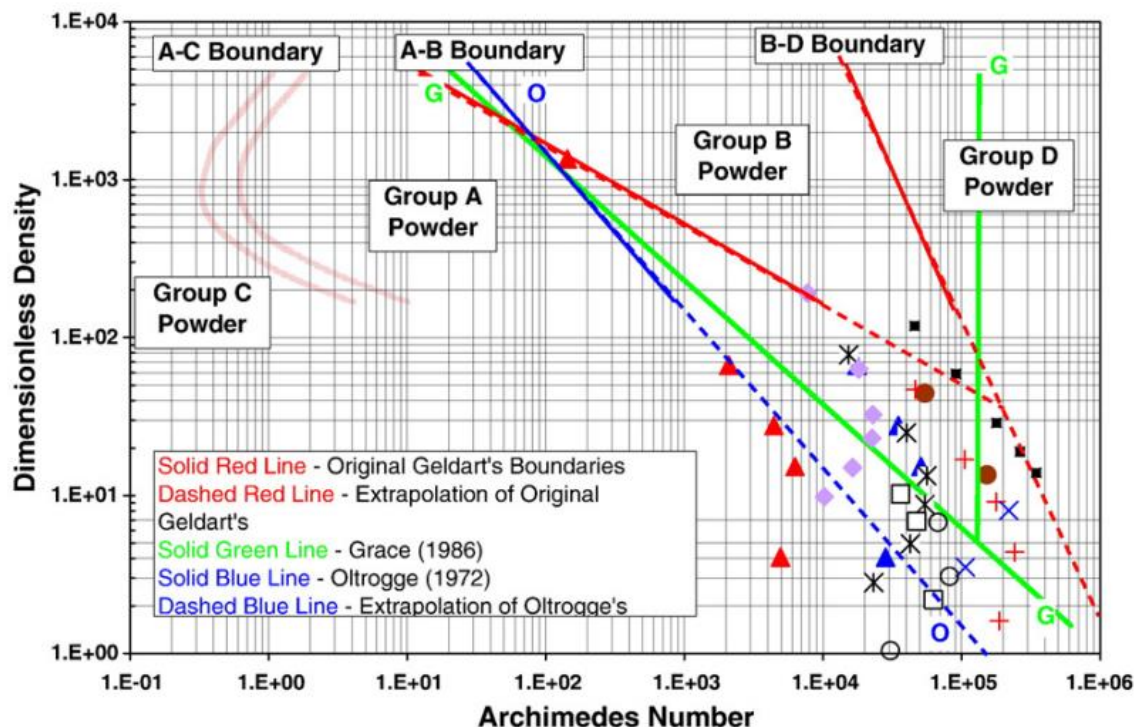


Figura 16. Clasificación de polvos de Geldart Arquímedes [102].

Los polvos del grupo A fluidizan fácilmente a bajas velocidades de gas y esto permite realizar una reacción química en un sistema que tiene buen mezclado y con esto se consiguen valores homogéneos de velocidades de reacción, temperatura y composición.

La Figura 17 y Figura 18, presenta los espectros de EDS (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X) obtenidos para los catalizadores con 5%Ni/ γ Al₂O₃ y 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, provenientes del barrido de haz de electrones en toda la superficie de las imágenes SEM Figura 14.

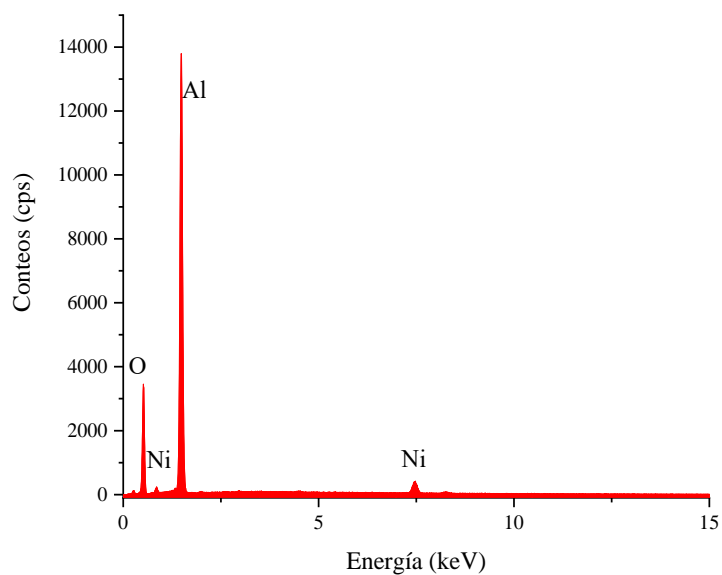


Figura 17. Espectros de EDS para el catalizador 5%Ni/ γ Al₂O₃.

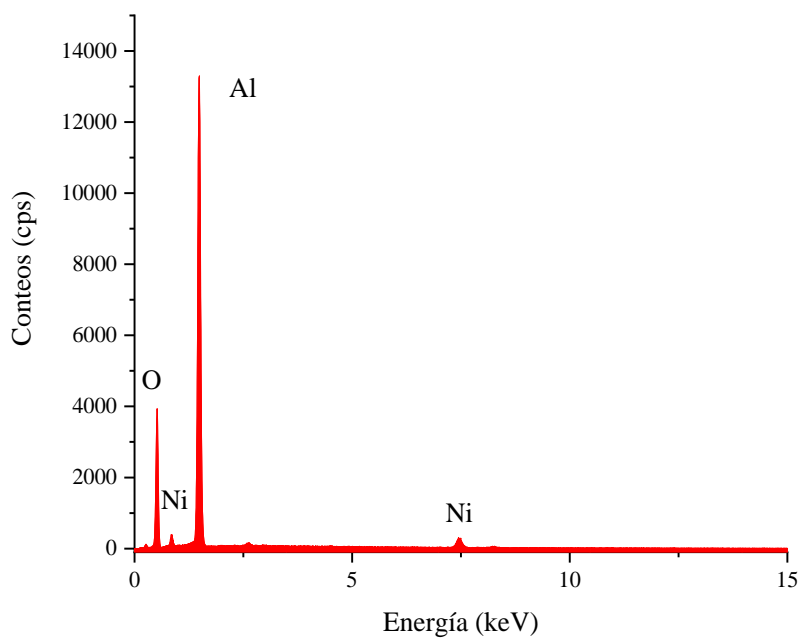


Figura 18. Espectros de EDS para el catalizador 5%Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃.

De las Figura 17 y Figura 18, se observa la energía dispersa de rayos X por la presencia de los elementos Al, O, y Ni que son los componentes principales de los catalizadores

sintetizados. En la Tabla 12, se muestran los resultados de tamaño de partícula y los valores de análisis elemental por EDS con el porcentaje de Ni.

Tabla 12. Tamaño de partícula y porcentaje de Ni.

Catalizador	Tamaño de partícula (μm)	Porcentaje en peso de Ni
Cat A: 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	58.6	5.7
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	54.6	4.2

Se observa que existe una ligera disminución al tamaño de partícula con la adición de 0.25% de Ru. El valor nominal es 5% Ni y el Cat A reporta una desviación del 14 % y el Cat B reporta una desviación del -16 % con respecto al valor nominal. Estas desviaciones se encuentran dentro del rango de error experimental de $\pm 15\%$, lo cual indica que el método de impregnación es adecuado. No fue posible cuantificar al Ru por EDS, debido a que la cantidad de Ru (menor a 0.25%) es inferior al rango de detección del equipo el cual es 0.5 %.

En resumen, ambos catalizadores A y B, analizados por SEM y EDS, muestran buenas propiedades para fluidizar en el reactor CREC Riser Simulator, tamaños de partícula homogéneos y valores superiores del 4% en peso del Ni impregnado sobre el soporte.

4.1.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Las cantidades de Ni y Ru metálicos presentes los catalizadores es una de las propiedades más relevante, debido a que las partículas metálicas de estos elementos son los sitios activos donde se llevan a cabo las reacciones de gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol. Las cantidades de Ni y Ru reducibles fueron determinadas por la técnica de reducción a temperatura programada, midiendo la cantidad de H_2 consumido durante las reacciones de reducción de los metales.

La Figura 19 reporta el perfil de reducción a temperatura programada de la sal precursora de Ni, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sin soporte, para identificar los picos de descomposición térmica de esta

sal. El objetivo de esta medición es disponer de un experimento “blanco” para comparar con las señales del TPR cuando se usa catalizador impregnado con la misma sal precursora.

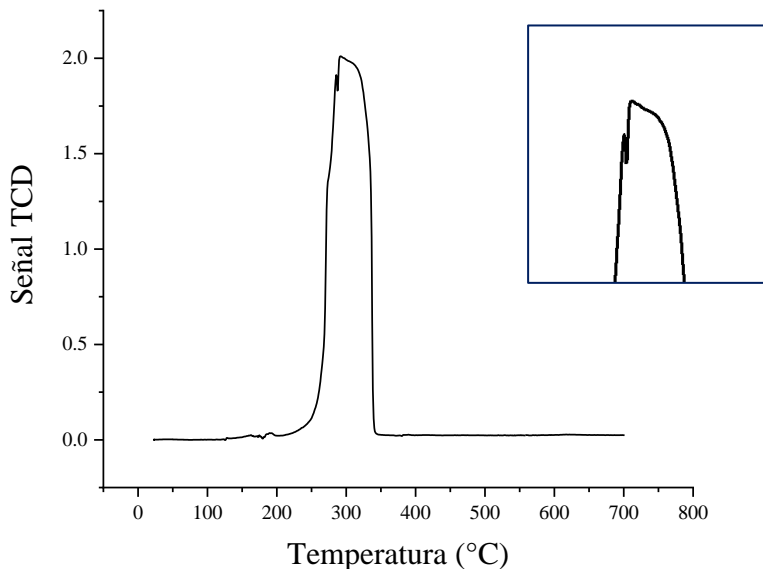


Figura 19. Perfil de reducción a temperatura programada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, el recuadro es una ampliación de la parte superior del pico .

En la figura anterior, se identifican dos picos superpuestos que son señales en TCD. El primero localizado a $285\text{ }^\circ\text{C}$, apenas notorio, a la izquierda indica que se efectuó la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NiO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, la cual no requirió del consumo de hidrógeno pero el equipo sí emitió una señal por la diferencia de conductividades térmicas entre las mezclas de gases $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ y la referencia de 10% $\text{H}_2/90\%$ Ar v/v.

El segundo pico localizado a $292\text{ }^\circ\text{C}$, indica que se efectuó la reducción del óxido de Ni, $\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$, la cual si consumió H_2 . La forma tan angosta del segundo pico es representativa de una reducción donde el metal está ampliamente disponible para la reacción con el H_2 y por lo mismo la temperatura es menor que cuando está impregnado sobre un soporte, como se reporta más adelante.

La Figura 20, presenta los perfiles de TPR del soporte (para disponer de una línea de base y que la alúmina no se reduce), y de los catalizadores mono-metálicos y bimetalicos, de Ni y Ni-Ru respectivamente. En la Tabla 13, se reportan las temperaturas de descomposición y reducciones del NiO y RuO₃ (las temperaturas máximas de los perfiles de TPR).

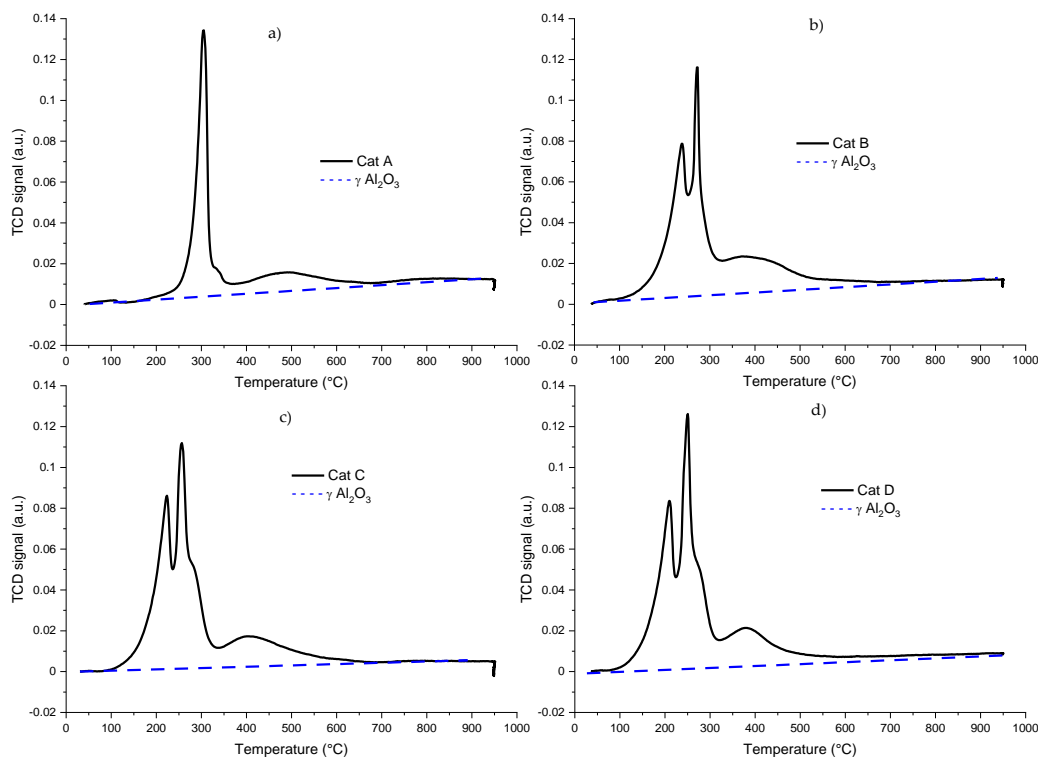


Figura 20. Perfiles de TPR de catalizadores frescos: a) Cat A: 5% Ni/ γ Al₂O₃, b) Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al₂O₃, c) Cat C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al₂O₃, d) Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ γ Al₂O₃ [10 % H₂ en He rampa de calentamiento de 50 °C/min]

Tabla 13. Temperaturas de descomposición del NiNO₃ y reducciones de NiO y RuO₃.

Catalizador	Temperatura de descomposición del NiNO ₃ (°C)	Temperatura de reducción (°C)	
		Ni	Ru
Cat A: 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃	303	488	
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al ₂ O ₃	268	400	245
Cat C: 5%Ni-0.5%Ru/ γ Al ₂ O ₃	252	390°C	223
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/ γ Al ₂ O ₃	248	380°C	210

Se observa que en los casos de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ no presenta picos y por lo mismo ninguna especie que se reduzca en el intervalo de temperaturas estudiado. Por otra parte, en el caso del Cat A, presenta dos picos, el primero a la temperatura de 307 °C, el cual es asociado a la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, y el segundo pico a 488°C el cual es asociado al consumo de H_2 para la reducción del NiO a Ni metálico, Tabla 14. Además, con la presencia de Ru, en las Figura 20 b), c) y d), se observa un primer pico de TPR, el cual se desarrolló en el rango de 200-239°C. El RuO_3 se forma del secado del catalizador durante la síntesis [103]. Este nuevo pico fue asignado a la reducción de RuO_3 para formar Ru metálico según la reacción 4.11, resultado del secado del catalizador durante la síntesis [103].

Tabla 14. Reacciones de formación de Ni y Ru metálico.

Reacciones		
Descomposición del nitrato de Ni.	$2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NiO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	4.8
Reducción del óxido de Ni.	$\text{NiO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	4.9
Formación del óxido de Ru	$2\text{RuCl}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{RuO}_3 + 3\text{Cl}_2$	4.10
Reducción del óxido de Ru.	$\text{RuO}_3 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{Ru} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.11

Analizando los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores con las diferentes cargas de Ru de 0.25%, 0.5% y 1%, manteniendo constante la carga de Ni en 5%, se observa que existe un incremento en el área del pico de reducción conforme se aumenta la carga del Ru. Además, las temperaturas de reducción del Ni y del Ru disminuyen gradualmente con la adición del Ru (ver Tabla 13). Con respecto al catalizador A, el catalizador D con 1% de Ru reportó una disminución significativa de la temperatura de descomposición del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de 303°C a 241.8 °C, y en la temperatura de reducción del NiO, de 488°C a 380 °C y este fenómeno se debe al aumento del porcentaje de Ru en el catalizador. En la literatura se reporta que con la adición de metales nobles sobre el soporte, se favorece al fenómeno spillover de hidrógeno, el cual consiste en el transporte de H_2 adsorbido sobre el Ru hacia el Ni lo que permite que las reacciones de reducción se

lleven a cabo de manera consecutiva, y esto facilita que se incremente la velocidad de reducción del óxido de níquel y se efectúe a menores temperaturas [104–106].

Basados en la información del TPR, se determinaron los volúmenes de H₂ consumidos para efectuar las reacciones de reducción y se calcularon los porcentajes de Ni y Ru metálicos en los catalizadores. A continuación, se presenta un ejemplo de calculo para el Cat A: 5%Ni/γAl₂O₃, donde primeramente se calcula el número de moles de H₂ con el volumen consumido, y finalmente con la estequiometria de la reacción 4.9 se obtiene el numero de moles de Ni producidos por la reducción.

$$\# H_2 \text{ moles} = \frac{(1\text{atm})(7.73\text{cm}^3) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{cm}^3} \right)}{\left(0.082057 \frac{\text{atmL}}{\text{molK}} \right) (273.15\text{K})} = 3.4487 \times 10^{-4}$$

$$\# Ni \text{ moles} = 3.4487 \times 10^{-4} H_2 \text{ moles} \left(\frac{1Ni \text{ mol}}{1H_2 \text{ mol}} \right) = 3.4487 \times 10^{-4} Ni \text{ moles}$$

$$Ni \text{ gramos} = 3.4487 \times 10^{-4} Ni \text{ moles} \left(58.69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.02 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Este resultado se debe al consume de H₂ por gramo de catalizador, por consecuencia hay 2.02% de Ni metálico por gramo de catalizador. De manera semejante se procedió con los otros catalizadores y los resultados se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Hidrógeno consumido en las reacciones de reducción para obtener Ni y Ru metálicos.

Catalizador	Consumo de H ₂ (cm ³ /g STP)	Ni reducible (wt. %)	Consumo de H ₂ (cm ³ /g STP)	Ru reducible (wt. %)
Cat A: 5%Ni/γAl ₂ O ₃	7.73	2.02		
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/γAl ₂ O ₃	10.12	2.71	2.2	0.33
Cat C: 5%Ni-0.5%Ru/γAl ₂ O ₃	12.07	3.16	3.21	0.48
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/γAl ₂ O ₃	14.86	3.89	4.13	0.77

Se observa que el porcentaje de Ni reducible se incrementa con el contenido de Ru en los catalizadores. Por ejemplo, con respecto al catalizador A (5% Ni) los incrementos son 34%, 56%, 92% para los catalizadores con 0.25 %, 0.5% y 1.0% de Ru respectivamente. Lo anterior se puede explicar por que el efecto spillover del H₂ se efectúa con mayor facilidad

en la medida que se incrementa la carga de Ru, esto es el hidrógeno se transporta cada vez más rápidamente del átomo de Ru al de Ni para que se efectúen las respectivas reacciones de reducción .

Los cálculos de la reducibilidad de NiO y RuO₃ fueron efectuados con los consumos de hidrógeno para formar Ni y Ru metálicos y los resultados son consistente con reportado [103,107]

4.1.4 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

La Figura 21 reporta los perfiles de desorción de NH₃ para los diferentes catalizadores del presente estudio.

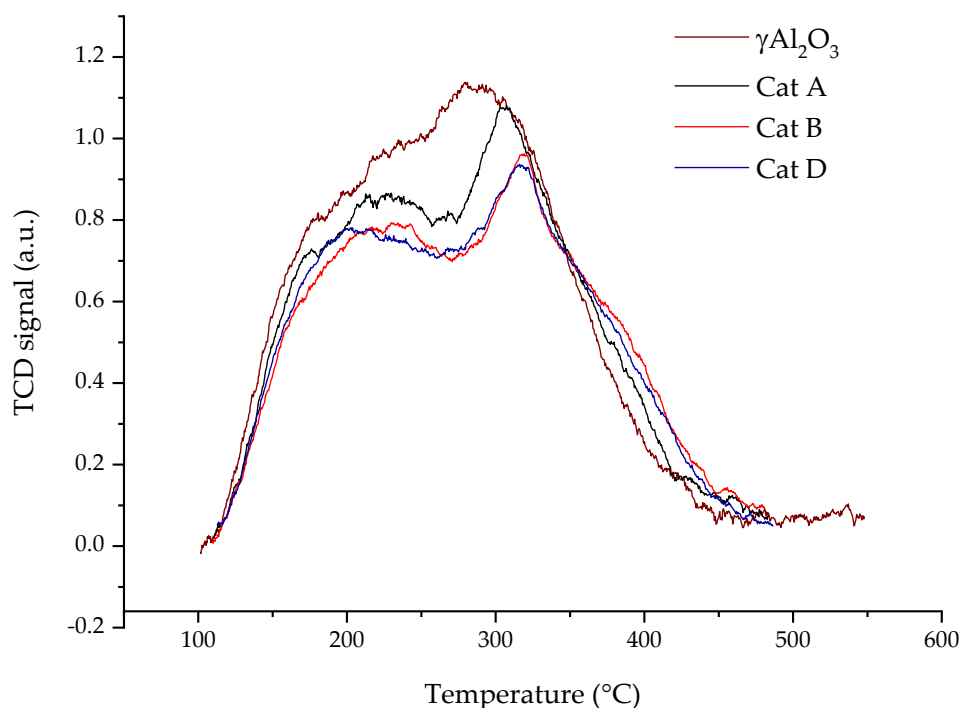


Figura 21. Perfiles de TPD del soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes catalizadores: Cat A: 5% Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Cat B: 5% Ni- 0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y Cat D: 5% Ni- 1.0%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

La Tabla 16 muestra la distribución de los sitios ácidos medidos como $\mu\text{mol/g}$ de NH₃, en la medida que se desorbe una molécula de NH₃ por cada sitio ácido. Los sitios los cuales fueron clasificados en dos grupos, sitios de fuerza débil o mostrando un pico de desorción de NH₃ en el rango de 25-200 $^{\circ}\text{C}$, debido a que el NH₃ se libera hasta una temperatura de

200°C, y sitios de fuerza media o involucrando un pico de desorción de NH₃ entre 200-400°C. En estos casos no se detectaron sitios ácidos fuertes entre 400°C-600°C. Se deconvolucionaron los perfiles de TPD usando funciones Gaussianas y un método gravimétrico, para separar los picos de sitios ácidos débiles y medios.

Tabla 16. Distribución de sitios ácidos, $\mu\text{mol/g}$ de NH₃ desorbidos.

Catalizador	Sitios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)		
	Débiles (25-200°C)	Medios (200-400°C)	Total
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42.3	192.4	234.7
Cat A: 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	64	149.3	213.3
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	54.6	138.7	193.3
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	54.3	136	190.3

La Tabla 16 reporta que los sitios de ácidos medios son más abundantes mostrando los mayores picos de desorción de amoníaco. En este sentido, se observa que la adición de níquel reduce los picos de desorción de amoníaco de 192.4 $\mu\text{mol/g}$ para $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a 149.3 $\mu\text{mol/g}$ para 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, la co-adición de Ru junto con Ni disminuye tanto los sitios ácidos débiles como los medios. Esto parece ser un indicador deseable dado el papel significativo de los sitios ácidos medios en la formación del coque [107,108], por lo cual se espera que afecten la cantidad de coque depositado en el catalizador durante las reacciones de gasificación con vapor.

4.1.5 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 22 se presentan los difractogramas para el soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores con Ni y las diferentes cargas de Ru como promotor, donde las líneas verticales segmentadas negra, verde y azul representan los ángulos de los picos característicos del $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni y Ru respectivamente.

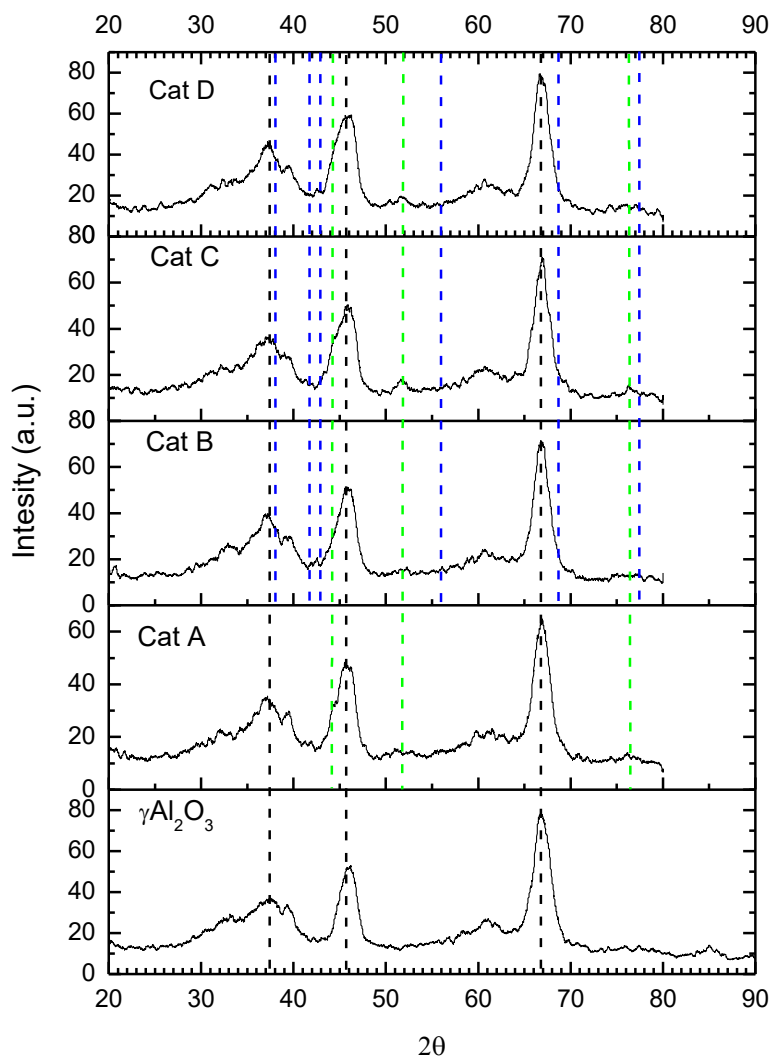


Figura 22. Patrones de difracción de los diferentes catalizadores estudiados a) los picos de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ son identificados con líneas verticales negras, b) los picos del Ni con líneas verticales verdes, c) los picos de Ru $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ con líneas verticales azules.

Cat A: 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, *Cat B:* 5% Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; *Cat C:* 5% Ni-0.5%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; *Cat D:* 5% Ni-1%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se observa que la fase del soporte ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) se identifica en los ángulos 37.5° , 45.9° y 66.9° y es la predominante en todos los catalizadores, la cual no se modifica por la presencia de Ni y Ru. Además, el Ni no presenta una señal significativa. Debido a las cantidades de Ni y Ru presentes en el catalizador, no es posible identificar claramente los picos correspondientes a estos metales. Se puede concluir que la presencia de los metales

no afecto la estructura cristalina de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y que la técnica de XRD sirvió para detectar y confirmar la presencia de la fase cristalina.

4.1.6 Análisis de quimisorción de H_2 .

La Tabla 17 presenta los valores promedios y las desviaciones estándar del porcentaje de dispersión del Ni y el tamaño de cristal de Ni, los cuales fueron obtenidos por la técnica de quimisorción de H_2 .

Tabla 17. Porcentaje dispersión y tamaño de cristal del Ni.

Catalizador	Porcentaje de dispersión de Ni	Tamaño de cristal de Ni (nm)
Cat A: 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9 \pm 0.1	21.7 \pm 0.54
Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	8.7 \pm 0.1	9.7 \pm 0.7
Cat C: 5%Ni-0.5%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	5.9 \pm 1.2	14.38 \pm 2.9
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	5.1 \pm 0.1	16.5 \pm 0.33

El catalizador 5%Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta el tamaño de cristal mayor y por lo tanto el menor porcentaje de metal disperso. Al agregar 0.25 % de Ru, disminuyó el tamaño de cristal, obteniendo el valor mínimo de 9.7 nm y el porcentaje de dispersión mayor de 8.7 %.

Al agregar un porcentaje superior de 0.5% de Ru sí se observa una diferencia significativa con respecto a 0.25% de Ru, en la medida que aumentó el tamaño y disminuyó la dispersión. Sin embargo, al incrementar a 1% de Ru, ya no se observan diferencias significativas y esto indica que no es conveniente trabajar con porcentajes mayores al 0.25% de Ru. Lo anterior se ilustra en la Figura 23.

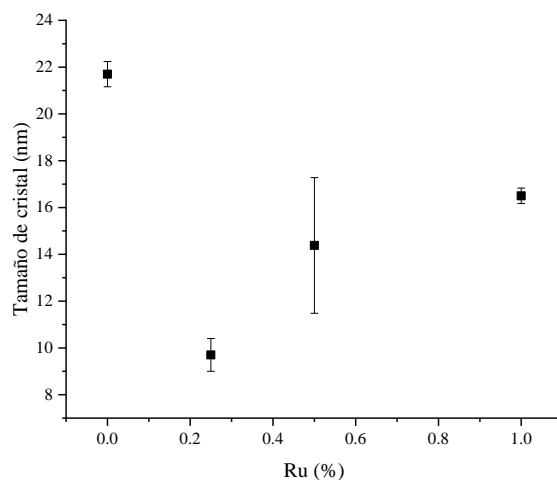


Figura 23. Efecto de la carga de Ru sobre el tamaño de cristal del Ni.

En resumen, el Ru tiene un efecto significativo en el tamaño de cristal del Ni, ya que actúa como un anti aglomerante y por lo tanto aumenta el porcentaje de dispersión del metal en el soporte. Obteniendo los mejores resultados con la carga de Ru de 0.25%.

El Ru como promotor estructural debido a que modifica la morfología de los tamaños de cristal y la dispersión de Ni y también como promotor electrónico ya que reduce la acidez de la superficie del soporte donando electrones como base de Lewis.

En la Tabla 18, reporta un resumen de la información derivada de la caracterización de los catalizadores la cual más tarde se asociará a la actividad de los catalizadores.

Tabla 18. Resumen de la información derivada de la caracterización de los catalizadores.

Técnica de caracterización	Información derivada de la caracterización de los catalizadores.
Área superficial	El área superficial ($191 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetro de poro ($110 \text{ \AA} \pm 5\%$) del soporte no se modificaron significativamente con la presencia del Ni y Ni-Ru y se conserva la gran área superficial del soporte para efectuar la reacción.
Microestructura	Los tamaños de partículas de los catalizadores A y B son muy similares ($54\text{-}59 \mu\text{m}$) y son aptos para fluidización de acuerdo al diagrama modificado de Geldart.
TPR	El porcentaje del Ni reducido aumenta de 2.02 a 3.8% conforme se aumenta la cantidad de Ru en el catalizador de 0.25 a 1.0 %. Lo anterior debido al efecto spillover.
TPD	Con respecto al catalizador con solo Ni, la adición de Ru disminuye la cantidad de sitios ácidos de 192 a 136 $\mu\text{mol/g}$, lo cual disminuye la deposición de coque sobre el soporte en un 63% (1.36 a 0.5 coque/carbono).
XRD	La fase cristalina de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ es la fase predominante en los catalizadores y no se modificó con la presencia de Ni y Ni-Ru, lo que indica que el método de síntesis es adecuado.
Quimisorción de H_2	Con la adición de Ru sobre el catalizador de solo Ni, el tamaño de cristal de Ni disminuye y se incrementa su dispersión sobre el soporte. Lo anterior favorece la reacción química e indica efecto positivo del Ru en la reacción.

Una vez realizada la caracterización de los catalizadores se procedió a evaluarlos realizando experimentos de gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol y tolueno en el reactor CREC Riser Simulator a diferentes condiciones de operación.

4.2 Resultados de Gasificación

El rendimiento de los catalizadores se evaluó en términos de composición del producto para determinar el mejor catalizador, y para esto se realizaron experimentos de gasificación a 600°C utilizando una relación vapor/2M4MP= 1.5, con una relación Cat/2M4MP= 2.63 (50 mg de catalizador) y 20 s de tiempo de reacción. Además, se realizaron 5 experimentos (inyecciones) sin etapa de regeneración al catalizador (entre cada repetición se purgo el reactor con He).

La Tabla 19 reporta la conversión de gasificación de 2M4MP, definida como la relación de 2M4MP reaccionado y la cantidad inicial de 2M4MP, a 600 °C, con y sin catalizador.

Tabla 19. Conversión térmica y catalítica de 2M4MP a 600 °C en el reactor CREC Riser Simulator, S/2M4MP=1.5 g/g, Cat/2M4MP=2.63 g/g.

Experimento	Conversión de 2M4MP (%)
Térmico	50 ±5.5
Catalítico (Cat A, B, C, D)	80± 3.5

Se puede observar que existe un incremento importante en la conversión de 2M4MP del 50% al 80 % cuando se usa catalizador. La Figura 24 reporta las fracciones molares de cada compuesto del gas producto de la gasificación con vapor de 2M4MP para los experimentos térmicos sin catalizador.

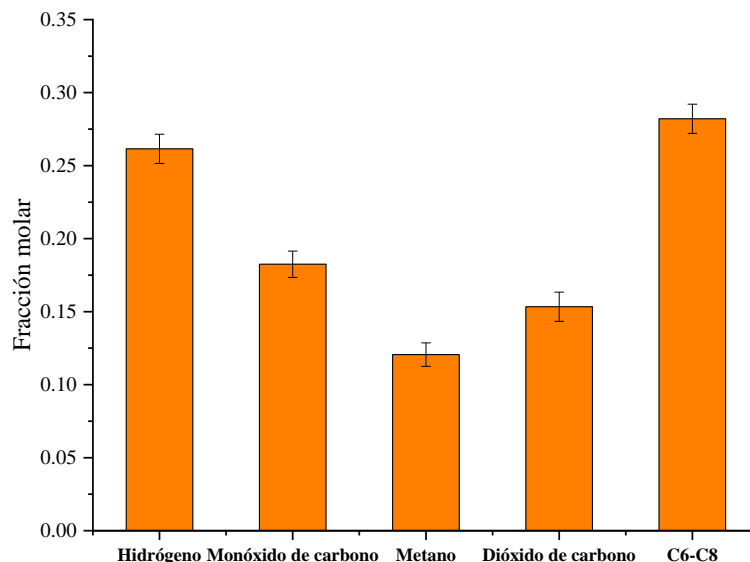


Figura 24. Fracción molar en base seca de los productos de la gasificación con vapor de 2M4MP sin catalizador. [S/2M4MP=1.5 g/g, tiempo de reacción= 20 s, 600°C].

La Figura 24 reporta que la gasificación térmica de 2M4MP a 600°C, para una conversión de 2M4MP del 50%, produce una fracción significativa de 0.28 para las especies C₆-C₈ (benceno, tolueno, fenol, xileno y cresol, detectados en el GC-FID), la cual es ligeramente mayor a la del H₂. También se observan fracciones molares de CO, CH₄ y CO₂ cercanas a la del H₂ (en el rango de 0.12 al 0.18), lo cual indica que el uso de catalizador puede incrementar la fracción del H₂ a través de las reacciones secundarias.

Con los objetivos de estudiar la reproducibilidad de los resultados de gasificación, la estabilidad del catalizador, en el sentido de que no pierda su actividad catalítica y más importante aún; disponer de suficiente coque depositado sobre la superficie del catalizador tal que pudiera ser detectado por el TOC, se hizo una serie de experimentos consecutivos usando siempre el mismo catalizador y sin regeneración y de esta manera el coque se va acumulando de una inyección a la otra.

La Figura 25 presenta la fracción molar en base seca de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP, usando el Cat A: 5% Ni/γAl₂O₃ durante 5 experimentos sin etapa de regeneración

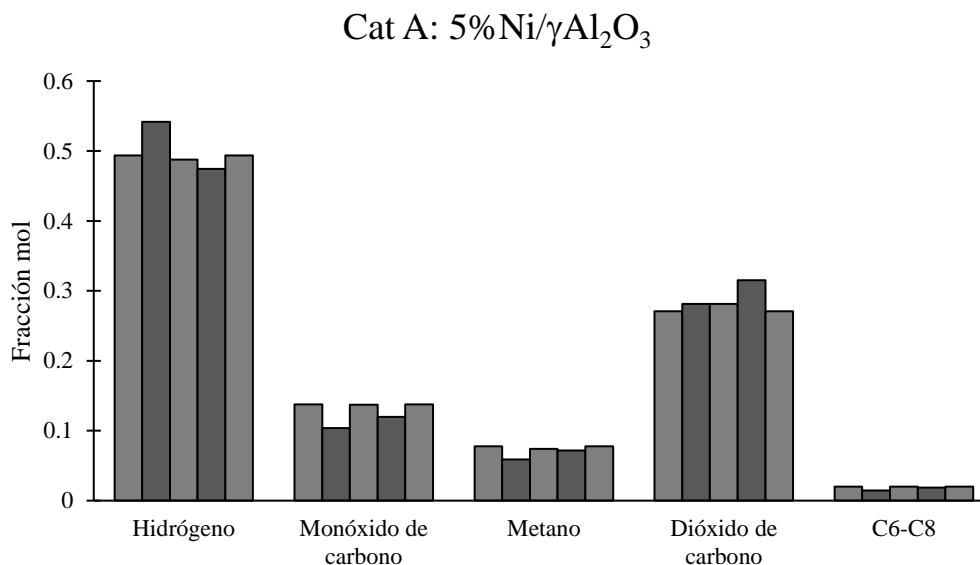


Figura 25. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat A: 5% Ni/ γ Al₂O₃, S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

De la Figura 25, se observa que cada compuesto tuvo una fracción mol prácticamente igual en todas las inyecciones y esto indica que el catalizador fue estable durante las cinco inyecciones. Resultados semejantes fueron reportados por Gonzales et al., 2019 [53], donde se comparó la estabilidad de los catalizadores durante la gasificación con vapor de glucosa con y sin etapa de regeneración.

Comparando estos resultados con aquellos de los experimentos térmicos (Figura 24), por principio de cuentas se obtienen los mismos compuestos, pero con diferentes composiciones. Para los experimentos catalíticos se producen mayores cantidades de H₂ y CO₂ y menores cantidades de CO, CH₄ y C₆-C₈ y esto es consistente, ya que la función de un catalizador es conseguir la degradación de los hidrocarburos de mayor peso molecular para producir H₂ a través de las reacciones secundarias, Tabla 1. En un experimento térmico únicamente se efectúa la reacción primaria en donde se gasifica la molécula de biomasa y por lo mismo el H₂ conseguido tiene una fracción mol menor y mayor producción de CH₄ y de C₆-C₈.

Los compuestos C₆-C₈ son los productos con la menor fracción molar aproximadamente 0.02 cuando se usa catalizador, mucho menor que cuando se realiza la gasificación sin catalizador, donde se obtiene una fracción molar de 0.28. Esto indica que el catalizador favorece el rompimiento de los compuestos aromáticos permitiendo que se lleven a cabo las reacciones secundarias de gasificación.

Si se comparan las fracciones molares de cada compuesto en los experimentos catalíticos con respecto a los térmicos, para H₂ existe un aumento del 88%, para CO se reduce un 17% y para CO₂ aumentó en un 75% y para el CH₄ disminuyó un 62%. Todo esto indica que el níquel favorece la producción de H₂ y reduce la producción de CO, incrementando la relación H₂/CO característica deseable en el gas de síntesis. Adicionalmente se redujo la producción de metano indicando que el catalizador impulsa las reacciones secundarias y favorece la oxidación total en la medida que se produce una mayor cantidad de CO₂.

También se realizaron series de inyecciones con los catalizadores Cat B, C y D y se obtuvieron resultados semejantes y de nuevo de nuevo, cada compuesto tuvo una fracción mol prácticamente igual en todas las inyecciones y esto indica que el catalizador fue estable durante las cinco inyecciones. En el Apéndice C se reportan los perfiles de fracción mol de los compuestos para cada catalizador.

En resumen, los diferentes catalizadores con Ni y Ni-Ru tienen una buena reproducibilidad durante los cinco experimentos consecutivos, sin la etapa de regeneración. Lo cual es indicativo de una buena estabilidad relativa, al no decaer las fracciones molares de cada compuesto durante los experimentos consecutivos de gasificación de biomasa.

4.2.1 Efecto del Ru como promotor

Para la Figura 25 donde se reportan las fracciones mol obtenidas con el Cat A, se calcularon los valores promedio de las fracciones mol de cada compuesto resultante de cada inyección, y lo propio se hizo para los otros catalizadores.

La Figura 26 reporta las fracciones mol promedio de los productos obtenidos con los diferentes catalizadores, con la finalidad de comparar las fracciones molares de los diferentes compuestos detectados al final de la gasificación.

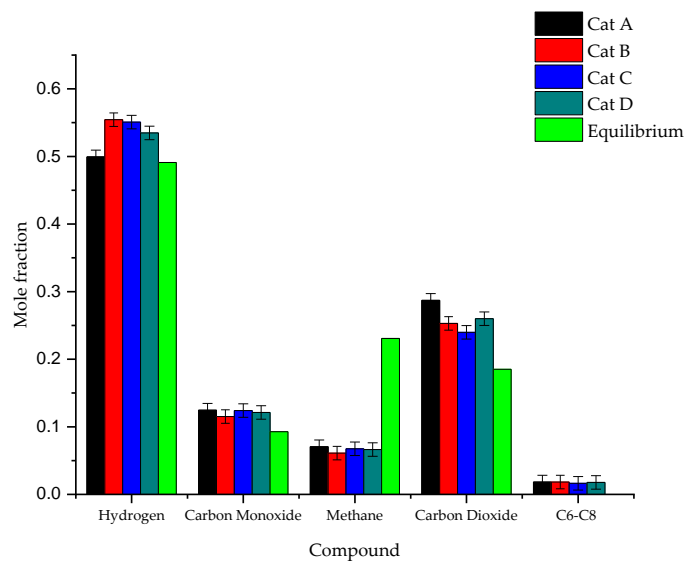


Figura 26. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, comparando los diferentes catalizadores. $S/2M4MP=1.5$ g/g; $Cat/2M4MP=2.63$ g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C .

Con la adición de Ru al catalizador (Cat B) la producción de hidrógeno aumenta en un 12 %. Además, la fracción mol de CO_2 disminuye y esto indica una tendencia a favorecer la oxidación parcial. La Figura 27, presenta el análisis estadístico de las fracciones molares de H_2 obtenidas con los diferentes catalizadores.

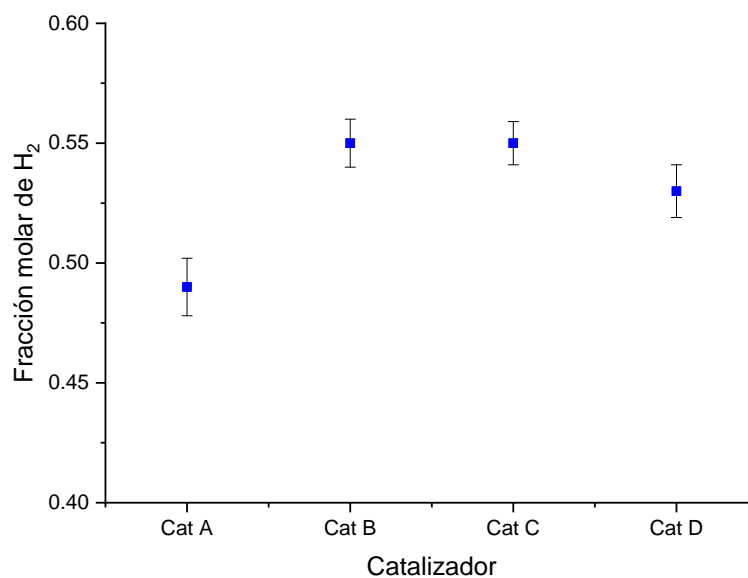


Figura 27. Fracción molar promedio de H_2 obtenida con los diferentes catalizadores. $S/2M4MP=1.5$ g/g; $Cat/2M4MP=2.63$ g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C .

Los valores de las fracciones molar promedio de H_2 correspondientes a los catalizadores 5 % Ni- 0.25 % Ru/ γ Al₂O₃ (Cat B), 5 % Ni- 0.50 % Ru/ γ Al₂O₃ (Cat C) y 5 % Ni- 1.0 % Ru/ γ Al₂O₃ (Cat D), mostrados en la Figura 27, reportan un cambio significativo entre los catalizadores A y B, lo que indica la influencia del Ru. Incrementos posteriores ya no reflejan cambios significativos debido a que los intervalos de confianza asociados con cada valor se traslapan y esto indica que la pequeña variación no corresponde al efecto del Ru. En otras palabras, se obtiene el mismo resultado con la menor cantidad de Ru, aunque si se manifiesta una ligera tendencia a la baja. Esto puede deberse principalmente al cambio de tamaño de cristal del Ni y a su dispersión, Tabla 17.

De acuerdo con nuestros resultados, a partir de un porcentaje de Ru mayor a 0.25% en el catalizador, no se obtienen mejoras significativas en la fracción mol de hidrógeno, y resultados análogos también son reportados [109].

Un efecto adicional muy importante del Ru como promotor del Ni se observó en la disminución del coque superficial. Al término de los experimentos de gasificación con vapor de 2M4MP, se midió la cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

En la Figura 28, se presenta el porcentaje de selectividad de coque depositado en los catalizadores con Ni y Ru, definido como cantidad de coque depositado por cantidad de carbono convertido, 4.12.

$$\text{Selectividad de coque} = \frac{\text{Coque(mg)}}{\text{Carbon Convertido(mg)}} \%$$

4.12

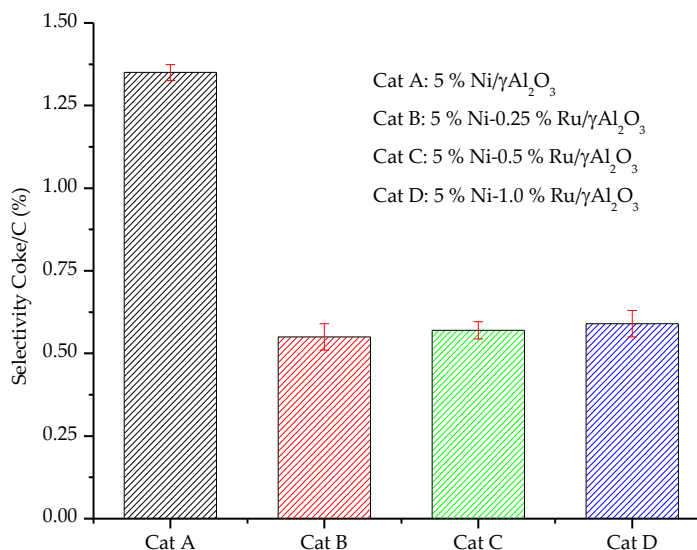


Figura 28. Selectividad de coque depositado durante la gasificación con vapor de agua de 2-metoxi-4-metilfenol, Catalizador A: 5% Ni/γAl₂O₃; Catalizador B: 5% Ni-0.25% Ru/γAl₂O₃, 5%, Catalizador C: 5% Ni-0.5% Ru/γAl₂O₃ y 5% Catalizador D: Ni-1.0% Ru/γAl₂O₃. S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

La Figura 28 reporta un cambio muy significativo en la deposición de coque cuando el catalizador contiene Ru. En el caso de los catalizadores con Ni-Ru cuando se aumenta el porcentaje de Rutenio, no hay un cambio significativo en la reducción de la deposición de coque (60%), lo que en principio es una ventaja que a cargas relativamente bajas de Ru se tenga una menor deposición de coque.

La deposición de coque es uno de los principales problemas que afectan el desempeño de un catalizador durante la gasificación con vapor de biomasa, debido a que el carbono tiende a depositarse en la fase activa del catalizador, en este caso sobre la superficie del níquel, bloqueando los sitios activos del catalizador donde se lleva a cabo la reacción y entonces, es necesario regenerar el catalizador con atmósferas oxidante y reductora. El rutenio tendría

un efecto en este ciclo de oxidación y reducción dándole un mayor tiempo de vida al catalizador.

En síntesis, el efecto de 0.25% Ru es incrementar la fracción molar de H₂, reducir la fracción de CO₂ y disminuir la deposición de coque. De esta forma se manifiesta que el Ru inhibe la deposición de coque sobre la superficie evitándose el bloqueo de sitios activos y todo esto favorece la velocidad de reacción y se obtiene un incremento en la producción de hidrógeno.

Se reporta además que, al incrementar el porcentaje de Ru en el catalizador, prácticamente ya no se modifica la densidad de sitios ácidos medios según los resultados de TPD y por lo mismo la selectividad del coque tampoco se ve afectada. Posteriores incrementos de Ru ya no producen cambios significativos y por esta razón se usará el catalizador 5 % Ni- 0.25 % Ru/ γ Al₂O₃ y los resultados se van a comparar con los del catalizador con solo Ni.

4.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Se realizó el análisis de coque modificando la cantidad de catalizador en el reactor durante la gasificación a las mismas condiciones de inyecciones consecutivas. En la Figura 29, se muestra la cantidad de coque depositado en el catalizador A (5% Ni/ γ Al₂O₃) y el catalizador B (5% Ni/ γ Al₂O₃).

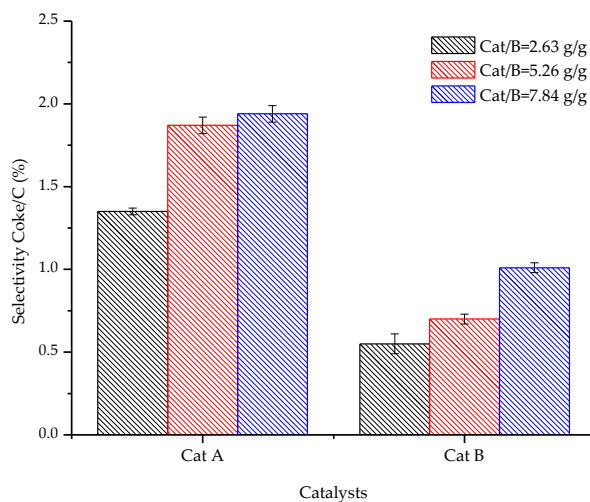


Figura 29. Porcentaje de coque depositado durante la gasificación con vapor de agua del compuesto 2-metoxi-4-metilfenol, empleando diferentes cargas de catalizador 2.63, 5.26 y 7.84 g/g, Cat A: 5% Ni/ γ -Al₂O₃; Cat B: 5% Ni- 0.25% Ru/ γ -Al₂O₃, 5%. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].

Se puede notar que durante la gasificación del compuesto modelo, la selectividad de coque depositado se incrementa con la cantidad de Cat A (sin Ru) de 50 mg a 100 mg, pero un posterior aumento a 150 mg ya no afecta a la deposición de coque. Sin embargo, para el catalizador B (con 0.25% Ru), la selectividad sí se incrementa con la cantidad de catalizador de manera gradual. Comparando las cantidades de coque depositadas cuando se usa o no Ru, se observa que éstas son menores cuando se usa Ru. Para 50 mg, 100 mg y 150 mg las disminuciones son de 60%, 62% y 48% respectivamente. De esta forma se manifiesta que en el catalizador B, conforme se aumenta la cantidad de catalizador, también aumenta de manera casi proporcional el coque depositado. Por lo anterior, el efecto de la cantidad de catalizador para los casos cuando hay o no Ru, es moderado y congruente en la medida que al haber más masa de catalizador también habrá mayor área disponible para la deposición de coque.

El aumento de la cantidad de catalizador durante la reacción no tiene cambios significativos en las fracciones de productos generados, en la Figura 30, se presentan las composiciones de los productos obtenidos durante la gasificación.

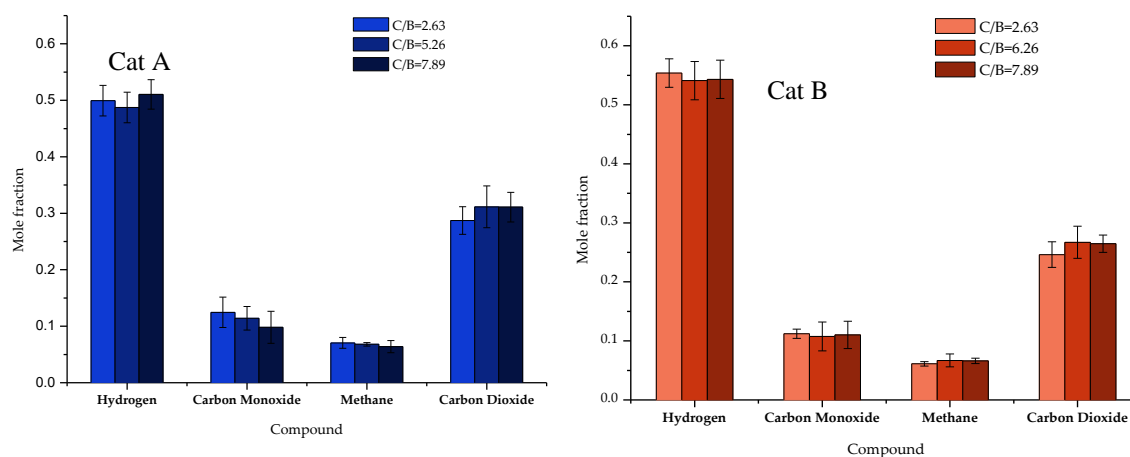


Figura 30. Fracciones de productos generados en base seca, durante la gasificación con vapor de agua del compuesto 2-metoxi-4-metilfenol, empleando diferentes relaciones de Cat/B, , Cat A: 5% Ni/ γ Al₂O₃; Cat B: 5% Ni- 0.25% Ru/ γ Al₂O₃, 5%.

Se observa que las fracciones mol de ninguno de los compuestos se ve afectada significativamente por la variación en la cantidad de catalizador, y esto ocurre tanto con el catalizador sin Ru como con el que contiene Ru. Esto es una indicación de que la velocidad de reacción no está controlada por la cantidad de catalizador o de sitios activos.

Comparando las fracciones mol de los compuestos cuando se usa o no Ru, se observa que, con Ru, se incrementa la producción de H₂ en 12% como ya se mencionó y se reduce la producción de CO y de esta forma se obtiene un gas de síntesis con una mayor proporción de H₂/CO, parámetro deseable en un sistema de gasificación donde se pretende una mezcla de productos con una elevada fracción mol de H₂.

El principal efecto del catalizador con Ru como promotor es la eliminación del coque de la superficie como resultado de la reacción de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) y de desplazamiento de agua-gas ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$). Por lo tanto, se observa que hay un incremento en la fracción molar del hidrógeno.

Algo muy importante a destacar es que, durante el análisis de los compuestos generados en cada experimento, se pudo analizar por medio del GC y el detector FID, la conversión del compuesto modelo, teniendo como resultado un 80 % de conversión definida como la relación de 2M4MP reaccionado y la cantidad inicial de 2M4MP.

Estos valores de conversión del compuesto modelo no se modificaron con el cambio de carga de catalizador en el reactor, teniendo como ventaja el emplear una menor cantidad de catalizador de 50 mg y obteniendo los mismos valores de conversión del compuesto modelo. Por lo tanto, se selecciona a la cantidad de 50 mg de catalizadores A y B para los estudios posteriores.

En síntesis, efecto de la cantidad de catalizador cuando se usa o no Ru en el coque depositado es relativamente gradual debido a la mayor disponibilidad de área para el depósito de coque al aumentar la masa de catalizador, **Figura 31**. Debido a que el Ru disminuye la cantidad de sitios ácidos en el soporte del catalizador, ya que dona sus electrones disponibles a la superficie, actuando como base de Lewis. Mientras que el efecto en las fracciones mol de los productos es casi nulo, debido a que a partir de 50 mg de catalizador la reacción química ya no está controlada por la cantidad de catalizador, la conversión no se modifica y por lo mismo las fracciones mol de los productos permanecen casi constantes.

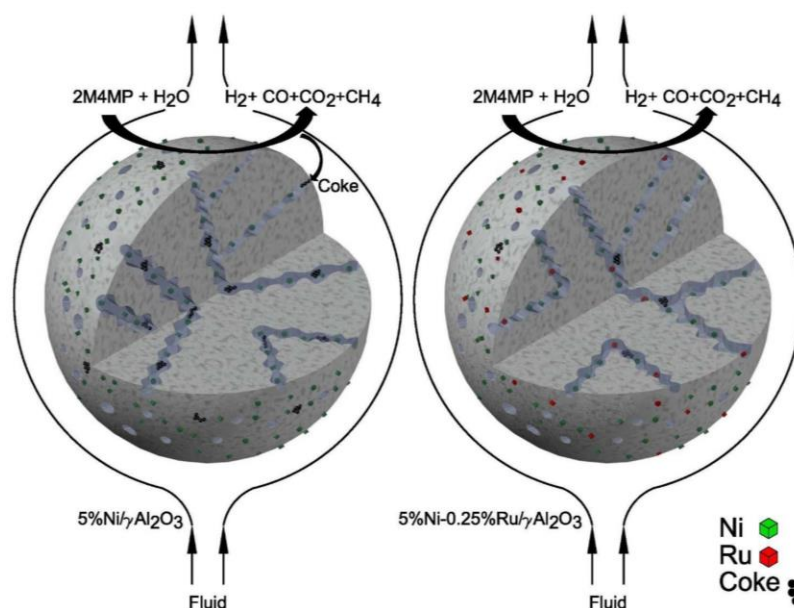


Figura 31. Representación gráfica de los catalizadores $5\%Ni/\gamma Al_2O_3$ y $5\%Ni-0.25\%Ru/\gamma Al_2O_3$.

4.2.3 Efecto de la relación vapor/biomasa y temperatura

La temperatura y la relación entre el vapor de agua y la biomasa S/B (Steam/Biomass), son parámetros importantes durante la gasificación, por lo que se hizo un análisis variando la relación S/B con valores de 0.5, 1.0 y 1.5 y la temperatura de reacción de 550, 600 y 650°C. En las Figura 32 y Figura 33, se presentan las fracciones molares de los productos empleando el catalizador A: 5%Ni/ γ Al₂O₃ y catalizador B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃ respectivamente.

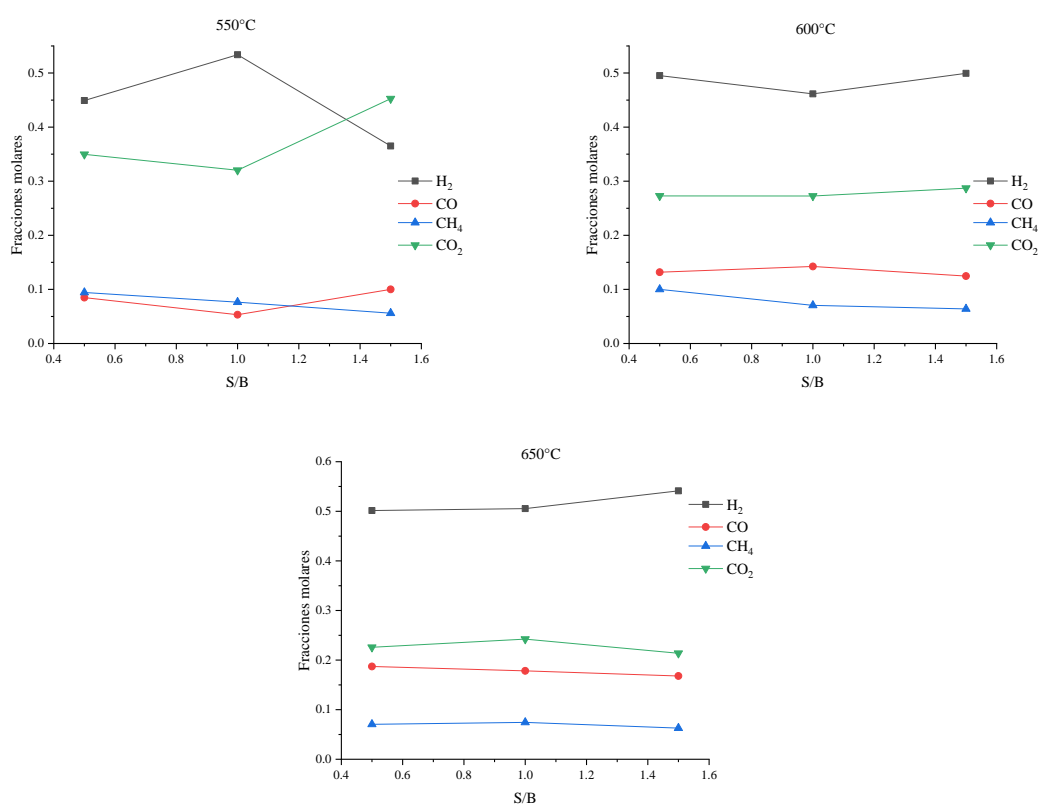


Figura 32. Fracciones molares de los productos generados durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes relaciones S/B y temperaturas, usando el catalizador 5%Ni/ γ Al₂O₃ (tiempo de reacción=20 s).

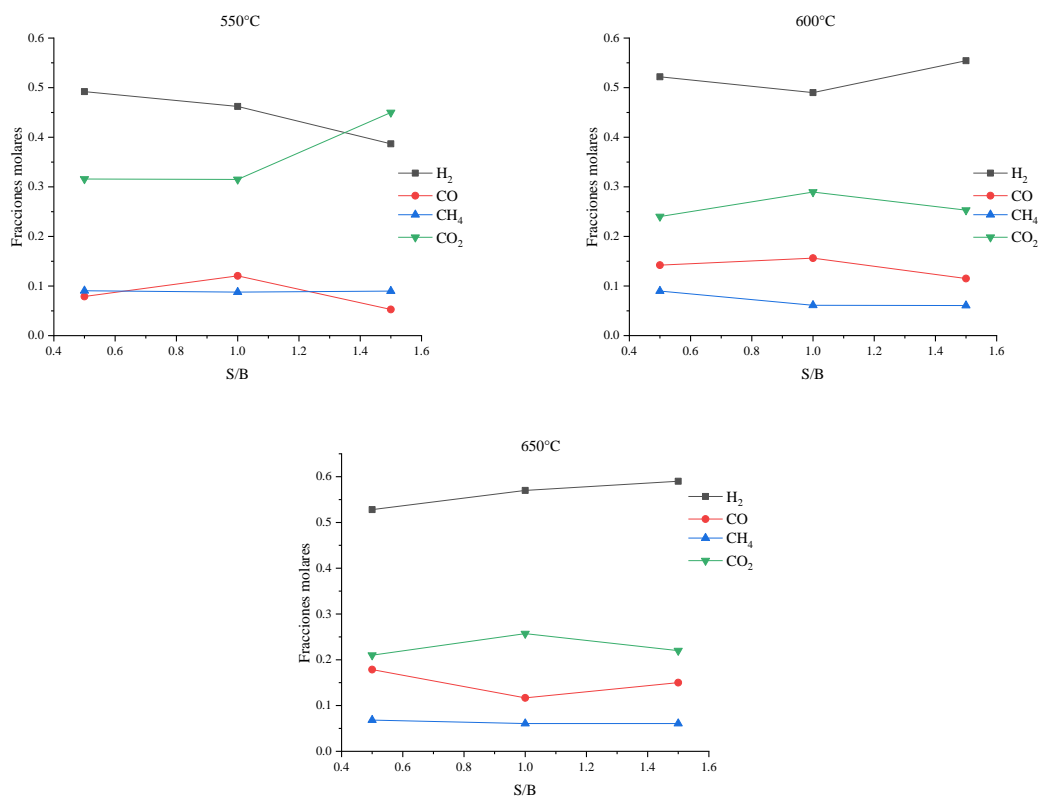


Figura 33. Fracciones molares de los productos generados durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes relaciones S/B y temperaturas, usando el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃ (tiempo de reacción=20 s).

Es evidente que el aumento de la temperatura tiene un efecto positivo en la producción del H₂, debido a que a mayor energía en el reactor, se obtuvo una mayor conversión de biomasa a gases producto, 70%, 80% y 90% para las temperaturas de 550°C, 600°C y 650°C respectivamente. Aunque el aumento de la temperatura favorece las reacciones de gasificación, los catalizadores tienden a sinterizarse o a cambiar su estructura con el aumento de la temperatura como lo es el Ni, con la formación de aluminato de Ni, el cual es una fase menos activa que el Ni metálico, por lo que se buscan temperaturas relativamente bajas (550 a 700°C) donde la conversión de la biomasa sea alta y que el catalizador sea estable a esas temperaturas. En el caso de la relación de vapor de agua y biomasa (S/B), temperaturas elevadas no modifican de forma significativa la distribución de los productos, mientras que a temperaturas bajas (550°C) la relación S/B=1.5 disminuyó la fracción mol de H₂ favoreciendo a la oxidación total de la biomasa debido al

incremento en CO_2 , esto puede deberse a la relativamente baja conversión de 2M4MP (70%) a gas producto.

En las Figuras Figura 34 y Figura 35; se presenta la cantidad de coque depositado durante la gasificación del compuesto modelo.

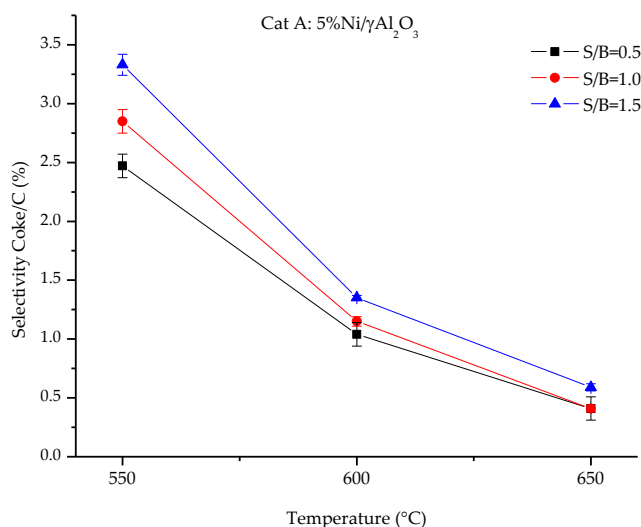


Figura 34. Catalizador A (5% Ni/γAl₂O₃) Selectividad de coque durante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación S/B y la temperatura de reacción. Tiempo de reacción 20s.

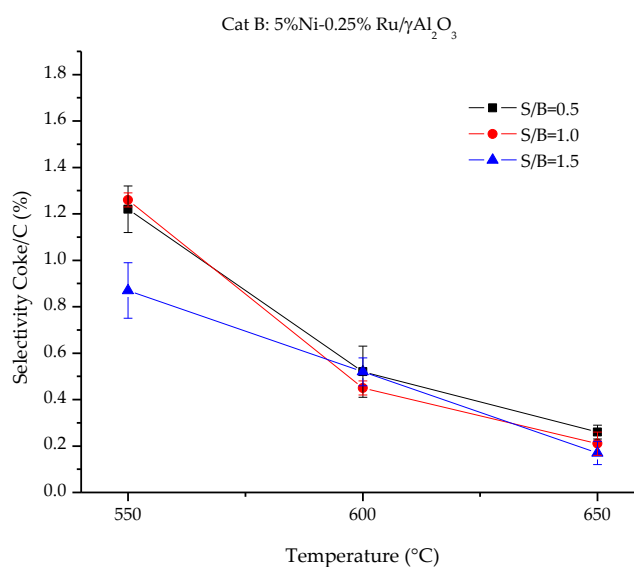


Figura 35. Catalizador B (5% Ni-0.25% Ru/γAl₂O₃) Selectividad de coque durante la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol variando la relación S/B y la temperatura de reacción. Tiempo de reacción 20s.

Se observa que la selectividad de coque disminuye fuertemente con la temperatura, en ambos casos, con y sin Ru. De nuevo, las selectividades de coque cuando se usa Ru siempre son menores a aquellos cuando no se usa Ru para cualquier temperatura. Esto refuerza el hecho de que el Ru impide la deposición de coque, debido a que reduce la cantidad de sitios ácidos en el catalizador que son los responsables de la deposición de coque, ver Tabla 16. Distribución de sitios ácidos, $\mu\text{mol/g}$ de NH_3 desorbidos. Adicionalmente, el coque reacciona para formar CO a través de la reacción de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$), la cual es endotérmica y la conversión se incrementa con la temperatura. De esta forma al incrementarse la temperatura se consume el carbono y se reduce su cantidad detectada.

La relación vapor biomasa tiene un efecto más pronunciado cuando no se usa Ru, se incrementa la selectividad a deposición de coque con la relación S/B, por lo que se puede concluir que teniendo una mayor cantidad de vapor de agua presente durante la reacción se incrementa la cantidad de coque sobre la fase activa del catalizador. Mientras tanto, cuando se usa Ru, en el caso del catalizador 5%Ni-0.25%Ru, no hay una relación entre los experimentos con diferentes S/B con el porcentaje de coque depositado en la superficie de los catalizadores, porque los valores de coque allí son muy cercanos entre sí, principalmente en el intervalo de 600 a 650 °C.

Figura 36 y Figura 37 reportan las fracciones molares de los diferentes productos a diferentes temperaturas de reacción empleando los catalizadores 5% Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and 5% Ni-0.25% Ru/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

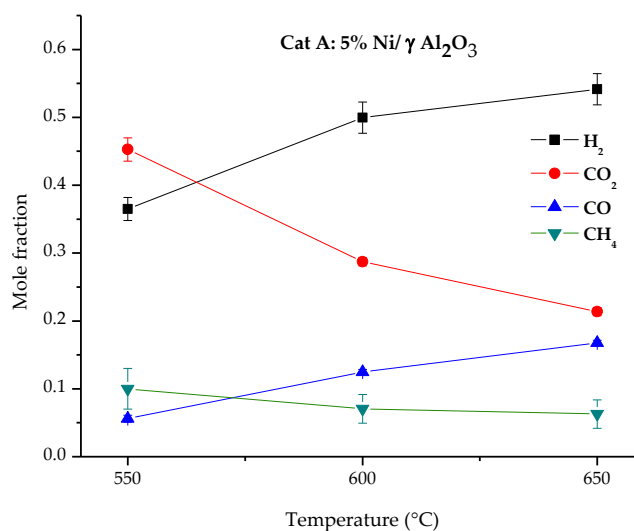


Figura 36. Fracciones molares de los productos en base seca usando el catalizador A: 5%Ni/ γ Al₂O₃ a diferentes temperaturas de reacción. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].

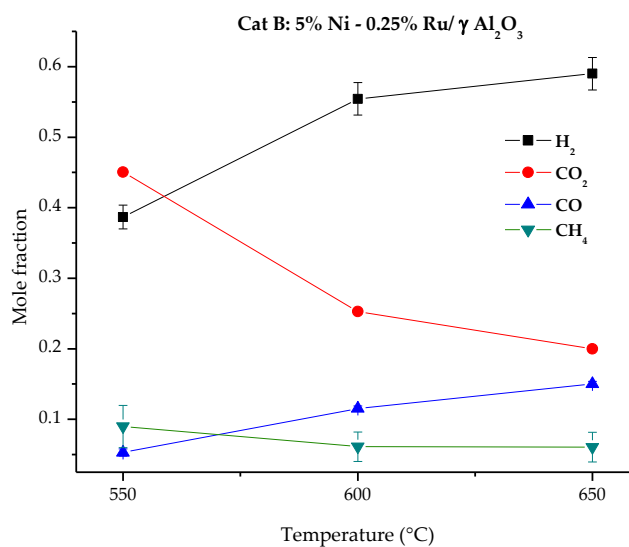


Figura 37. Fracciones molares de los productos en base seca usando el catalizador B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃ a diferentes temperaturas de reacción. [S/B=1.5 g/g; 20 s tiempo de reacción].

Se observa que, en ambos casos, catalizadores con y sin Ru, 5%Ni/ γ Al₂O₃ y 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, la tendencia de las fracciones molares H₂ y CO es que aumentan con la temperatura, mientras que las fracciones molares de CH₄ y CO₂ disminuyen con la

temperatura. Comparando los resultados con y sin Ru se observa que el efecto es más importante para el hidrógeno a la más alta temperatura de 650°C y se reporta una mayor producción tal como ya se menciono.

En términos generales las reacciones que permiten producir hidrógeno son endotérmicas y son favorecidas por el incremento de temperatura, de acuerdo a la ecuación de van't Hoff, que en este caso son, Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), el reformado de metano con vapor ($CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$) y reformado en seco de metano ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$).

4.2.4 Gasificación con vapor de tolueno

Con el objetivo de probar los catalizadores con una molécula modelo de los alquitranes, se gasifico con vapor al tolueno y se realizaron experimentos térmicos y catalíticos con una relación en masa Vapor/Tolueno, S/T=1.5, a 600°C, Figura 38.

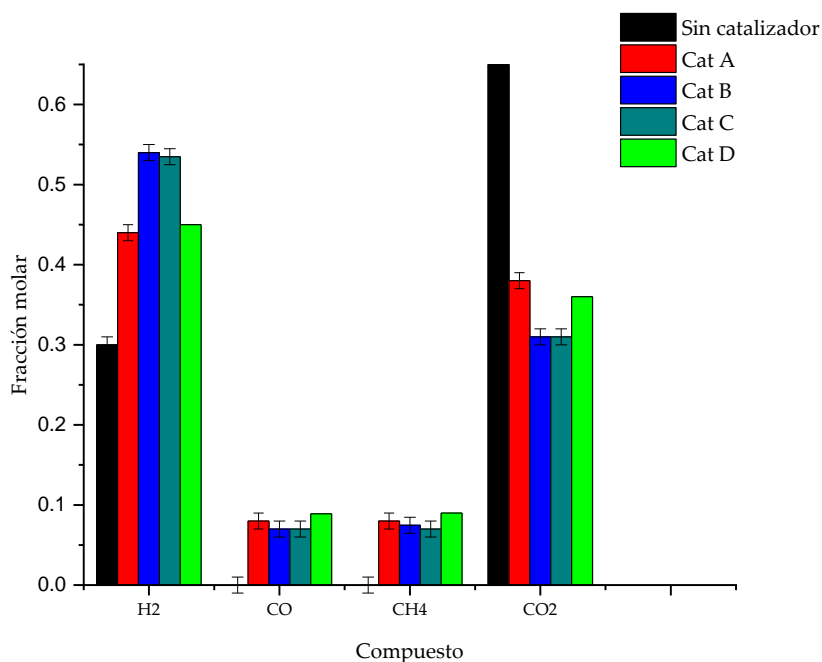


Figura 38. Fracciones mol de los productos de la gasificación de tolueno, con catalizadores con diferentes cargas de Ru. Catalizador A: 5% Ni/ γ Al₂O₃; Catalizador B: 5% Ni- 0.25%Ru/ γ Al₂O₃, 5%, Catalizador C: 5% Ni- 0.5%Ru/ γ Al₂O₃y 5% Catalizador D: Ni-1.0%Ru/ γ Al₂O₃. Tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

De la Figura 38, se observa que en los experimentos térmicos no se producen CO ni CH₄, únicamente se detectan hidrógeno y CO₂. Al parecer, la oxidación total se favorece en los experimentos térmicos debido a la gran fracción mol de CO₂ (0.69).

Comparando la fracción mol del H₂ de los experimentos catalíticos con aquella del térmico, se observa un incremento cuando se usa el catalizador de 5% Ni (de 0.30 a 0.44), lo que representa un 46%. Al agregar 0.25% de Ru se produce un efecto adicional ya que la fracción mol del H₂ se incrementa de 0.44 a 0.54 y esto a su vez corresponde a un incremento de 80%. Sin embargo, al incrementar el Ru de 0.25% a 0.5 % ya no se observa variación en la fracción mol y un último incremento de 1% de Ru disminuye la fracción mol. Este comportamiento para el tolueno es análogo al de la molécula 2-metoxi-4-metilfenol reportado en la Figura 27.

Entonces al parecer el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ es el más efectivo para la obtención de hidrógeno usando los compuestos modelo 2-metoxi-4-metilfenol y tolueno y no es necesario usar catalizadores con mayores cargas de Ru lo que en primera instancia permite disminuir los costos de la síntesis del catalizador.

Recordar que en los experimentos térmicos no se produce CO ni CH₄. Sin embargo, en los experimentos catalíticos si se producen, pero sus fracciones mol prácticamente, no se ven afectadas por los porcentajes de metales en el catalizador. Promediando las fracciones mol de CO y comparando con el promedio de las fracciones de metano, los valores de estos promedios son muy semejantes.

Con respecto al CO₂, el experimento térmico reportó la mayor fracción mol. Sin embargo, al usar el catalizador de 5% Ni se observa una drástica reducción de la fracción mol de 0.69 a 0.38. Al usar 0.25 % de Ru se observa una pequeña reducción y al incrementar a 0.5% de Ru, el valor ya no se altera. Sin embargo, al incrementar a 1% Ru se reporta un incremento en la fracción mol cuyo valor es semejante a aquel cuando se usó únicamente Ni. Este comportamiento va en concordancia con el del tamaño de cristal de Ni cuando estuvo en presencia de Ru, ver Figura 23, en donde se muestra que el tamaño de cristal se reduce con los catalizadores con 0.25% y 0.5% Ru y aumenta hasta conseguir un valor semejante al del Ni. A su vez esta variación en el tamaño de cristal del Ni también se refleja

en la producción de H₂ ya que se obtiene una mayor fracción molar cuando se usan cristales pequeños del Ni.

Al parecer los esquemas de reacción y mecanismo de reacción obtenidos con experimentos térmicos son diferentes a aquellos obtenidos con experimentos catalíticos, pues en los térmicos no se obtiene CO ni CH₄ o en cantidades muy pequeñas que no se detectan o bien las reacciones donde se consumen estos compuestos son muy rápidas. Es posible que en los experimentos térmicos se presenten pasos controlantes que impiden conseguir mayores valores de la fracción mol de hidrógeno. En la Tabla 20 se reportan las reacciones de reformado de Tolueno y sus entalpías a 298 K [42,110,111].

Tabla 20. Reacciones consecutivas durante el reformado de Tolueno.

	Reacción	ΔH_{298K} (MJ/kmol)
Reformado con vapor de tolueno.	$C_7H_8 + 7H_2O \longleftrightarrow 7CO + 11H_2$	869
Reformado con vapor de metano.	$CH_4 + H_2O \longleftrightarrow CO + H_2$	206
Desplazamiento de agua.	$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$	-42
Reformado de CO ₂ y metano.	$CH_4 + CO_2 \longleftrightarrow 2CO + 2H_2$	-247

4.2.5 Gasificación con vapor de 2M4MP y tolueno con catalizadores con copromotores.

Adicionalmente en este estudio se realizaron modificaciones al catalizador con 0.25% Ru, agregando otro promotor esto con la finalidad de buscar diferentes metales que tengan un comportamiento similar y que se han más accesibles. Algunos otros promotores de menor costo se han estudiado para aumentar la actividad catalítica, y la resistencia a la formación del coque y estabilidad. Metales tales como Mn, La, Ce, metales alcalinos (Ni, K) y metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr), han presentado ser promotores efectivos. El Mn, en especial muestra un alto potencial redox, y mejora la actividad catalítica y resistencia al coque [60].

Se seleccionaron a los metales Mg, Ca y Mn como promotores y se sintetizaron los siguientes catalizadores Cat E: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mg, Cat F: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Ca

y Cat G: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn todos soportados sobre Al_2O_3 . Los nuevos catalizadores fueron evaluados en el desempeño de la gasificación con vapor de 2M4MP y tolueno a la temperatura de 600°C un tiempo de reacción de 20 s.

En la Figura 39 se reportan los valores de las fracciones molares producidas por medio de la gasificación de 2-metoxi-4-metil-fenol, con los catalizadores 5%Ni-0.25%Ru-1.0% $\text{Ca}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y 5%Ni-0.25%Ru-1.0% $\text{Mg}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

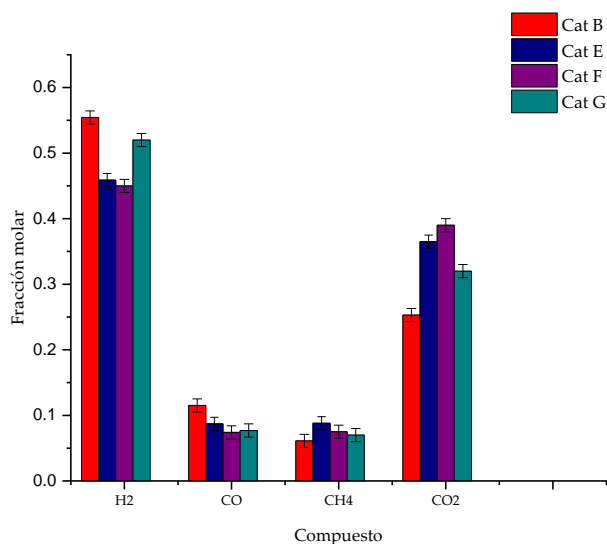


Figura 39. Fracciones mol de los productos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4metilfenol, con catalizadores con diferentes copromotores. Cat B: 5%Ni-0.25%Ru, Cat E: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mg, Cat F: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Ca y Cat G: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn. $S/2M4MP=1.5$ g/g; $Cat/2M4MP=2.63$ g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C .

En el caso de los catalizadores con copromotores al Mg y Ca, se presenta una disminución de la fracción mol de hidrógeno producida y por lo tanto un aumento en la fracción mol de CO_2 con respecto al catalizador con solo promotor Ru. En el caso con catalizador que contiene Mn el cual si presenta un aumento en la producción de hidrógeno significativo en comparación con los catalizadores con contienen Mg y Ca, teniendo aun una menor fracción molar de H_2 con respecto al catalizador promovido con solo Ru.

Se puede observar que el desempeño de los dos catalizadores con Ca y Mg es muy semejante, obteniendo una ligera disminución en la producción de H_2 , y un aumento en la producción de CO_2 . Caso contrario, cuando se emplea Mn y Ru como promotores donde

existe un aumento en la producción de H_2 obteniendo un valor máximo de 0.52 en la fracción mol, y por consecuencia una disminución de la fracción de CO_2 con respecto a los otros dos catalizadores. Algo que se mantiene con los tres tipos de catalizadores es una disminución en la fracción del metano.

En síntesis, existe una disminución en la fracción molar del H_2 cuando se emplean copromotores en el catalizador, esto puede deberse a que el nuevo promotor (Mg, Ca y Mn) al encontrarse en un porcentaje mucho mayor al del Ru de 1% en peso, bloque la superficie tanto del metal activo (Ni) y del Ru.

De forma similar se evaluaron los nuevos catalizadores en la gasificación con vapor de tolueno, en la Figura 40, se muestra las fracciones de los productos generados.

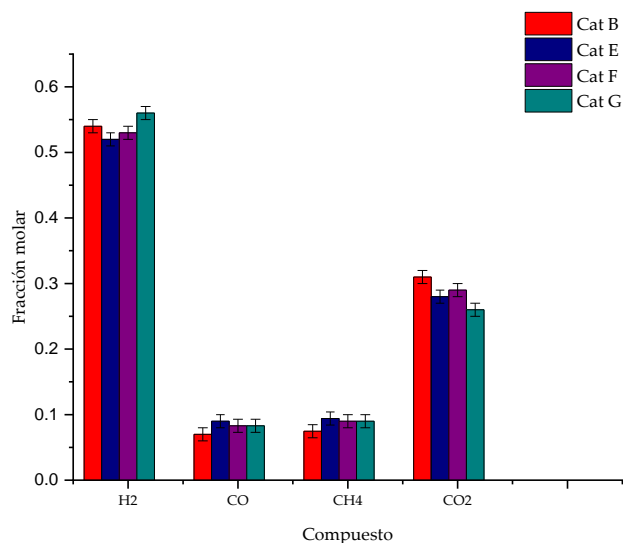


Figura 40. Fracciones mol de los productos de la gasificación con vapor de tolueno, con catalizadores con diferentes parejas de promotores. Cat B: 5%Ni-0.25%Ru, Cat E: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mg, Cat F: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Ca y Cat G: 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn. Tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

Se puede observar que el caso de los catalizadores promovidos con Ru-Mg y Ru-Ca, se obtiene una menor fracción de H_2 , con respecto al catalizador con solo Ru como promotor, esto es un resultado similar a cuando se emplea 2M4MP. Sin embargo, los promotores Ru-Mn producen un aumento en fracción molar de H_2 y una disminución del CO_2 , teniendo un mejor desempeño durante la gasificación con vapor de un alquitrán como el tolueno.

El promotor Mn presentó el mejor desempeño actuando como copromotor del Ru, con respecto al Ca y Mg los cuales disminuyeron la fracción molar de H₂ durante la gasificación con vapor de 2M4MP y tolueno.

En síntesis, los resultados obtenidos de las diferentes gasificaciones con las moléculas modelo 2-metoxi-4-metilfenol o tolueno, de los catalizadores que solo contienen Ni y Ru y con copromotores, el catalizador con mejor desempeño para la producción de H₂ fue 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, lo cual es una ventaja experimental ya que no se tuvieron que realizar más síntesis para usar catalizadores con mayores cantidades de Ru.

De acuerdo a los compuestos detectados durante los experimentos con 2M4MP, se propone el siguiente esquema de reacciones:

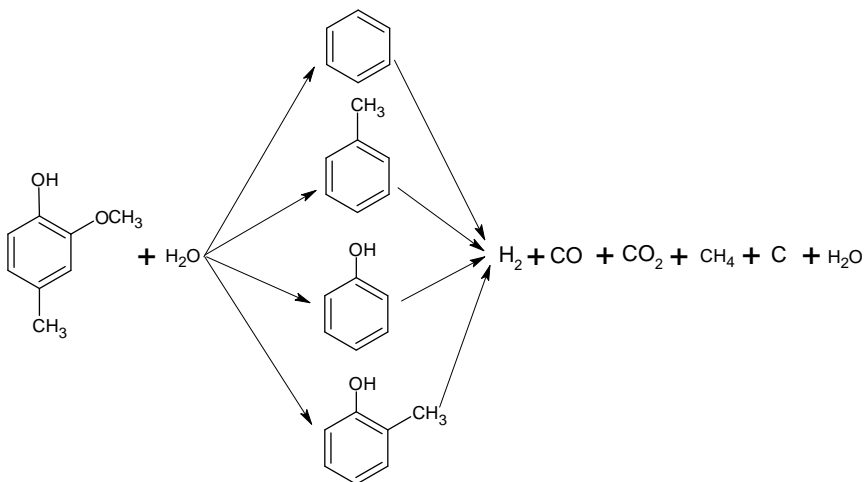


Figura 41. Esquema de reacción de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol.

Cabe aclarar que los compuestos que se identificaron y cuantificaron principalmente fueron H₂, CO, CO₂, CH₄, C y H₂O, mientras que los compuestos aromáticos se detectaron y cuantificaron con muy bajas concentraciones por lo que se cree que se formaron y degradaron rápidamente para dar lugar a los gases permanentes.

Capítulo 5

5 Modelo termodinámico

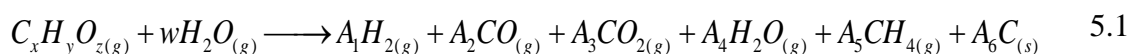
Con el objetivo de comparar las composiciones de los productos de los experimentos a diferentes temperaturas de reacción y relaciones vapor/biomasa, se realizó el cálculo de las composiciones de productos con un modelo termodinámico estequiométrico, el cual está basado en las constantes de equilibrio de las reacciones independientes que intervienen durante la gasificación.

Para una reacción química, se define al equilibrio como: el estado cuando una reacción reversible evoluciona hacia adelante en la misma proporción que su reacción inversa. La velocidad de reacción de las reacciones directa e inversa son iguales, no hay cambios netos en cualquiera de las concentraciones de los reactivos o productos.

El modelo termodinámico estequiométrico está basado en las siguientes simplificaciones:

- El producto de la mezcla gaseosa se comporta como un gas ideal.
- De acuerdo a los resultados experimentales, los compuestos presentes en la mezcla gaseosa que destacan son H_2 , CO , CO_2 , H_2O y CH_4 .
- Mezclado perfecto y distribución uniforme de la temperatura dentro del reactor; tanto en las fases gaseosa y sólida.
- Solo se toman en cuenta las reacciones linealmente independientes.

Por lo cual se parte de la reacción primaria donde se descompone térmicamente la biomasa:



Donde A_i representa el coeficiente estequiométrico de cada especie.

En este caso, se toman en cuenta los productos generados con mayor proporción, sin considerar los alquitranes, una vez transcurridas las reacciones primarias y secundarias. En la Tabla 21 se reportan las reacciones secundarias debido a la ruptura de los hidrocarburos pesados, obtenidos en la reacción primaria.

Tabla 21. Reacciones secundarias durante la gasificación.

Tipo de reacción	Reacción química
Desplazamiento de agua a gas	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$
Reformado por vapor de metano	$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$
Reformado en seco de metano	$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2H_2 + 2CO$
Gasificación de coque	$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$
Gasificación hidrogenada	$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$

De estas seis reacciones se analiza cuáles son linealmente independientes para incluirlas en el modelo termodinámico. Para ello se realiza un arreglo matricial y se hace la reducción para encontrar la matriz diagonal conteniendo al número uno. Ver Apéndice D, se obtienen tres reacciones linealmente independientes.

Tabla 22. Reacciones linealmente independientes.

Tipo de reacción	Reacción química	$\Delta H^\circ_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	
Desplazamiento de agua a gas (WGS)	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	-41.116	5.2
Reformado por vapor de metano (SRM)	$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$	205.813	5.3
Gasificación de coque (GC)	$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	131.293	5.4

A partir de estas tres reacciones se plantea la ecuación de las constantes de equilibrio, partiendo de la siguiente ecuación, basada en las fugacidades:

$$K_j = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \quad 5.5$$

donde: K_j es la constante de equilibrio de la reacción, \hat{f}_i es el coeficiente de fugacidad de la especie i en una solución gaseosa ideal y f_i^o es el coeficiente de fugacidad de la especie i pura 1 bar. Para presiones bajas y si todas las especies se consideran gases ideales, la ecuación 5.5, se modifica a:

$$K_j = \prod_i (y_i)^{v_i} P^{v_i} \quad 5.6$$

donde: y_i es la fracción molar de la especie i en el gas, v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i y P es la presión del reactor en bar. Tomando en cuenta la ecuación 5.6, 5.3 y 5.4, se plantean las constantes de equilibrio para las tres reacciones independientes.

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 \quad K_{WGS} = \frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} P^0 \quad 5.7$$



Se hace el cambio de variable de las fracciones molares de cada especie, tomando en cuenta su coeficiente estequiométrico en la reacción, a partir de la ecuación 5.10 :

$$y_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{n=5} A_i} \qquad 5.10$$

Para el caso del hidrógeno su fracción molar queda expresada de la siguiente forma:

$$y_{H_2} = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5} = \frac{A_1}{E}$$

$$E = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5$$

De forma análoga para el caso de las demás especies, su fracción molar es la siguiente:

$$y_{CO} = \frac{A_2}{E}, y_{CO_2} = \frac{A_3}{E}, y_{H_2O} = \frac{A_4}{E} \text{ y } y_{CH_4} = \frac{A_5}{E}$$

Las fracciones de cada compuesto se sustituyen en la ecuación de las constantes de equilibrio, 5.7-5.9, obteniendo las siguientes tres ecuaciones:

$$K_{WGS} = \frac{A_1 A_3}{A_2 A_4} \quad 5.11$$

$$K_{SRM} = \frac{A_1^3 A_2 P^2}{A_4 A_3 E^2} \quad 5.12$$

$$K_{GC} = \frac{A_1 A_2 P}{A_4 E} \quad 5.13$$

Por lo tanto se cuenta con tres ecuaciones no lineales (5.11-5.13) y cinco incógnitas (A_1 , A_2 , A_3 , A_4 y A_5). Para completar el sistema de ecuaciones se agregan los balances de materia, basándose en la ecuación 5.1:

$$\text{Carbono} \quad x = A_2 + A_3 + A_5 + A_6 \quad 5.14$$

$$\text{Hidrógeno} \quad 2w + y = 2A_1 + 2A_4 + 4A_5 \quad 5.15$$

$$\text{Oxígeno} \quad z + w = A_2 + 2A_3 + A_4 \quad 5.16$$

Donde x , w , y y z son valores conocidos que dependen del tipo de biomasa. De esta forma se tiene un sistema de seis ecuaciones algebraicas no lineales con seis incógnitas, debido a que ahora se considera A_6 .

5.1 Constantes de equilibrio

Para resolver el sistema de ecuaciones es necesario conocer las constantes de equilibrio de cada reacción a las temperaturas de reacción de 550°C, 600 °C y 650°C. Para ello se parte de la siguiente ecuación:

$$K_j \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G_j^o}{RT}\right) \quad 5.17$$

donde j hace referencia a la reacción, por lo tanto es necesario calcular el argumento de la exponencial donde el cambio de la energía libre de Gibbs de cada especie química depende de la temperatura (cero) [112].

$$G_i^o = H_i^o - TS_i^o \quad 5.18$$

Al multiplicar por el coeficiente estequiométrico de cada especie v_i y sumar sobre todas las especies presentes, se obtiene:

$$\sum_i v_i G_i^o = \sum_i v_i H_i^o - T \sum_i v_i S_i^o \quad 5.19$$

Como resultado de la definición de un cambio en la propiedad estándar de reacción, la expresión se reduce:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad 5.20$$

El calor estándar de reacción está relacionado con la temperatura:

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT \quad 5.21$$

Para el término de la entropía en el estado estándar de la especie i a la presión estándar P^o constante:

$$dS_i^o = C_{p_i}^o \frac{dT}{T} \quad 5.22$$

Si se multiplica por v_i , sumando todas las especies presentes y recurriendo a la definición de cambio de propiedad estándar de una reacción, se obtiene:

$$d\Delta S^{\circ} = \Delta C_p^{\circ} \frac{dT}{T} \quad 5.23$$

Al integrar:

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_{0'}^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad 5.24$$

Las ecuaciones se combinan para dar:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT - T \Delta S_{0'}^{\circ} - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad 5.25$$

$$\Delta S_{0'}^{\circ} = \frac{\Delta H_0^{\circ} - \Delta G_0^{\circ}}{T_0}$$

De donde se obtiene

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^{\circ} - \Delta G_0^{\circ}) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad 5.26$$

Finalmente, dividiendo entre RT :

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta G_0^{\circ} - \Delta H_0^{\circ}}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad 5.27$$

donde, R es la constante de los gases, T es la temperatura de reacción en grados Kelvin, T_0 es la temperatura estándar 298 K, ΔH_0° es el cambio de la entalpia de la reacción a condiciones estándar, ΔG_0° es el cambio de la energía libre de Gibbs a condiciones estándar y ΔC_p° es el cambio del calor específico de la reacción a presión estándar (1 atm) . La primera integral del lado derecho de la ecuación 5.27 se resuelve, obteniendo la ecuación 5.28:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT = (\Delta A) T_0 (\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad 5.28$$

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0} \quad 5.29$$

Donde por definición

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i = \sum_{\text{productos}} \nu_i A_i - \sum_{\text{reactivos}} \nu_i A_i \quad 5.30$$

y las expresiones para ΔB , ΔC y ΔD son análogas a la anterior. Resolviendo la segunda integral:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} \frac{dT}{T} = (\Delta A) \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right]_0^2 (\tau - 1) \quad 5.31$$

Las ecuaciones anteriores se reorganizan como un factor K compuesto de tres términos, cada uno representando una contribución básica a su valor:

$$K_j = K_0 K_1 K_2 \quad 5.32$$

$$K_0 \equiv \exp \left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0} \right) \quad 5.33$$

$$K_1 \equiv \exp \left[\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad 5.34$$

$$K_2 \equiv \exp \left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} \frac{dT}{T} \right) \quad 5.35$$

Combinando la solución de las integrales de las ecuaciones 5.28 y 5.31, la ecuación 5.35 queda de la siguiente forma:

$$K_2 \equiv \exp \left\{ \Delta A \left[\ln \tau - \left(\frac{\tau-1}{\tau} \right) \right] + \frac{1}{2} \Delta B T_0 \frac{(\tau-1)^2}{\tau} + \frac{1}{6} \Delta C T_0^2 \frac{(\tau-1)^2 (\tau+2)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta D}{T_0^2} \frac{(\tau-1)^2}{\tau^2} \right\} \quad 5.36$$

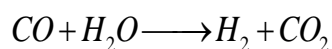
Por lo tanto para encontrar las constantes termodinámicas a las tres temperaturas de reacción es necesario calcular el cambio de los calores específicos, los valores de la entalpía estándar y la energía libre de Gibbs de cada reacción, para sustituirlos en las ecuaciones 5.32 a 5.36.

La Tabla 23, presenta los valores de las constantes de las expresiones del calor específico, la energía libre de Gibbs de formación y entalpía estándar a 298.15 K de cada especie presente en las tres reacciones independientes:

Tabla 23. Capacidades caloríficas, energías de Gibbs de formación y entalpías estándar a 298.15 K, R=8.314 J/(mol K).

Especie	$C_{p298} \text{ k/R}$ (J/mol)	$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$				ΔG_f^o (J/mol)	ΔH_f^o (J/mol)
		A	B (1/ K)	C(K ⁻²)	D (K ²)		
CH₄	4.217	1.702	9.08x10 ⁻³	-2.16x10 ⁻⁶		-50460	-74520
H₂	3.468	3.249	4.22x10 ⁻⁴		8.30x10 ³		
CO	3.507	3.376	5.57x10 ⁻⁴		-3.70 x10 ³	-137169	-110525
CO₂	4.467	5.457	1.05x10 ⁻³		-1.16x10 ⁵	-394359	-393509
H₂O	4.038	3.47	1.45x10 ⁻³		1.21 x10 ⁴	-228572	-241818
C	1.026	1.771	7.71x10 ⁻⁴		-8.67 x10 ⁴		

Como ilustración de un caso específico, para el caso de la reacción de desplazamiento de agua-gas WGS (5.2), por medio de la ecuación 5.30 se calculan los cambios de las constantes del calor específico para la reacción, tomando en cuenta los coeficientes estequiométricos, las energía de Gibbs y entalpía estándar.



$$\Delta A = \sum_i v_i A_i = A_{H_2} + A_{CO_2} - A_{CO} - A_{H_2O} = 3.249 + 5.457 - 3.376 - 3.47 = 1.86$$

De forma análoga se calcularon $\Delta B = -5.40 \times 10^{-4} 1/K$, $\Delta C = 0 K^{-2}$ y $\Delta D = -1.16 \times 10^5 K^2$.

Se calcula la energía libre de Gibbs y entalpía estándar de la reacción, tomando en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción 5.2 y valores reportados en la Tabla 21.

$$\Delta G_0^o = \sum_i v_i \Delta G_{fi}^o = \Delta G_{fH_2}^o + \Delta G_{fCO_2}^o - \Delta G_{fCO}^o - \Delta G_{fH_2O}^o$$

$$\Delta G_0^o = 0 + \left(-394359 \frac{J}{mol} \right) - \left(-137169 \frac{J}{mol} \right) - \left(-228572 \frac{J}{mol} \right) = -28618 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta H_0^o = \sum_i v_i \Delta H_{fi}^o = \Delta H_{fH_2}^o + \Delta H_{fCO_2}^o - \Delta H_{fCO}^o - \Delta H_{fH_2O}^o$$

$$\Delta H_0^o = 0 + \left(-393509 \frac{J}{mol} \right) - \left(-110525 \frac{J}{mol} \right) - \left(-241818 \frac{J}{mol} \right) = -41166 \frac{J}{mol}$$

Por medio de la ecuación 5.29 se calculó τ , para la temperatura de 600 °C.

$$\tau = \frac{T}{T_0} = \frac{(600 + 273)K}{298K} = 3.6$$

Con estos datos es posible calcular los valores de K_0 , K_1 y K_2 mediante las ecuaciones 5.33, 5.34 y 5.36 respectivamente.

$$K_0 = \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) = \exp\left(\frac{28618 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol K} (298K)}\right) = 103862.66$$

$$K_1 = \exp\left[\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] = \exp\left[\frac{-4116 \frac{J}{mol}}{\left(8.314 \frac{J}{mol K} (298K)\right)} \left(1 - \frac{298K}{873K}\right)\right] = 1.766 \times 10^{-5}$$

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

$$K_2 = \exp\left\{1.86 \left[\ln(3.6) - \left(\frac{3.6-1}{3.6}\right)\right] + \frac{1}{2} (5.4 \times 10^{-4}) (298K) \frac{(3.6-1)^2}{3.6} + \frac{1}{6} (0) (298K)^2 \frac{(3.6-1)^2 (3.6+2)}{3.6} + \frac{1}{2} \frac{(1.16 \times 10^5)}{(298K)^2} \frac{(3.6-1)^2}{(3.6)^2}\right\} = 1.689$$

Finalmente se calculó la constante de la reacción de desplazamiento de agua a gas a 600 °C con la ecuación 5.32:

$$K_j = K_0 K_1 K_2 = (103862.66)(1.766 \times 10^{-5})(1.689) = 3.1$$

Este mismo procedimiento se realizó para las temperaturas de 550°C y 650°C y para las otras dos reacciones linealmente independientes, Tabla 24.

Tabla 24. Constantes de equilibrio de las reacciones a diferentes temperaturas.

Reacción	Constantes de equilibrio		
	550°C	600°C	650°C
$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	4.11	3.11	2.42
$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$	7.19×10^{-2}	0.511	2.71
$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	6.93×10^{-2}	0.213	0.579

5.2 Estimaciones del modelo termodinámico del equilibrio.

Usando los valores de las constantes termodinámicas del equilibrio, es posible resolver el sistema de seis ecuaciones, 5.11 a la 5.16 y las seis incógnitas que son los coeficientes estequiométricos A_i . Se usó el software Polymath, dando como resultado las fracciones molares de cada compuesto en base seca. A continuación, se comparan los resultados obtenidos de modelo estequiométrico en el equilibrio y los resultados experimentales empleando los catalizadores A y B.

5.2.1 Efecto de la relación vapor/2M4MP

En la Figura 42, los resultados experimentales son comparados contra los valores teóricos de las fracciones molares del equilibrio durante la gasificación con vapor de biomasa (ecuación 5.10), a 600°C y diferentes relaciones S/2M4MP.

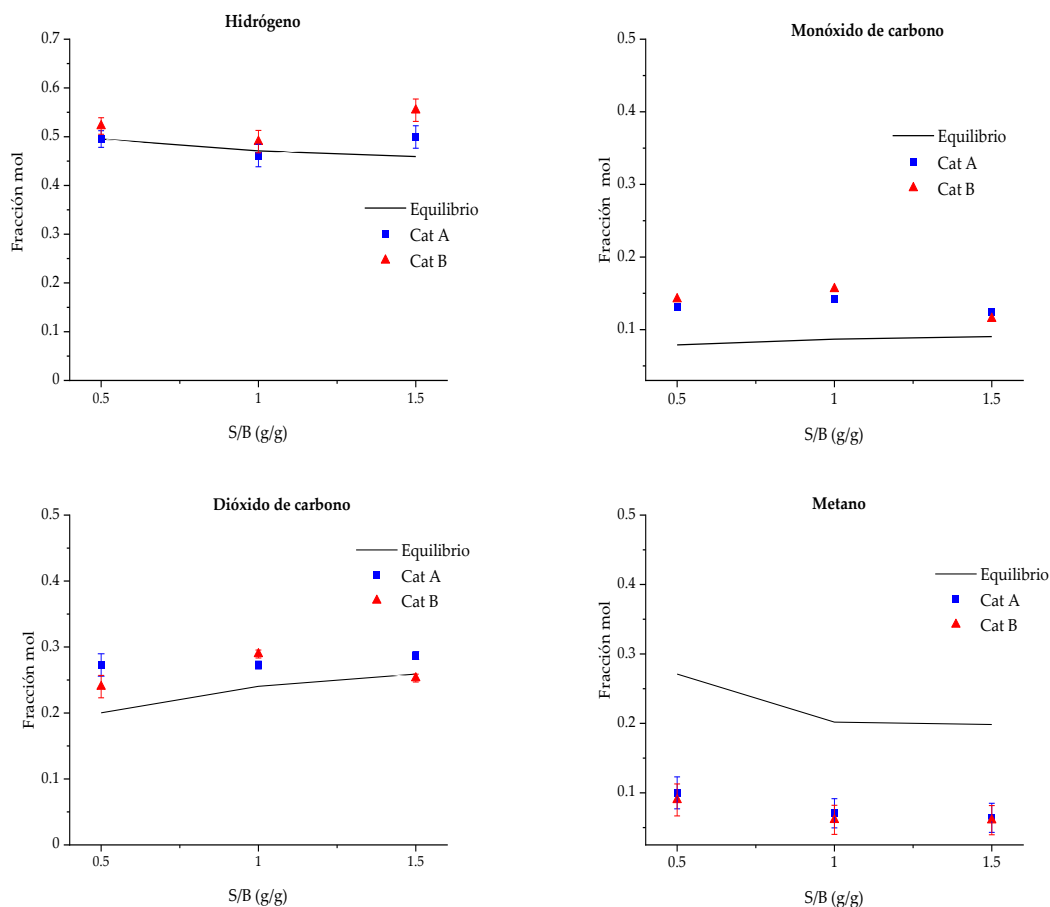
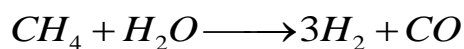


Figura 42. Fracciones molares de los productos en base seca usando diferentes relaciones S/2M4MP y Cat A: 5%Ni/ γ Al₂O₃, Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, empleando una línea sólida para representar los datos del equilibrio. [T= 600°C ; Cat/B=2.63 mg; 20 s tiempo de reacción].

En cuanto a la comparación de los valores de equilibrio con los obtenidos experimentalmente al variar la relación S/B, se observa una tendencia al aumento en la producción de H₂, debido a que los catalizadores favorecen a la reacción de reformado del metano:



El hidrógeno reporta valores experimentales alrededor del equilibrio y el monóxido de carbono reporta valores experimentales mayores que los del equilibrio y todo esto es congruente con lo que se debe esperar de productos y reactivos con la relación al equilibrio

termodinámico. Para todos los compuestos se observa muy poco efecto de la relación vapor/2M4MP en la fracción mol.

5.2.2 Efecto de la temperatura

En la Figura 43, los resultados experimentales se comparan con los valores de las fracciones molares en equilibrio durante la gasificación por vapor del compuesto 2-metoxi-4-metilfenol, a diferentes temperaturas.

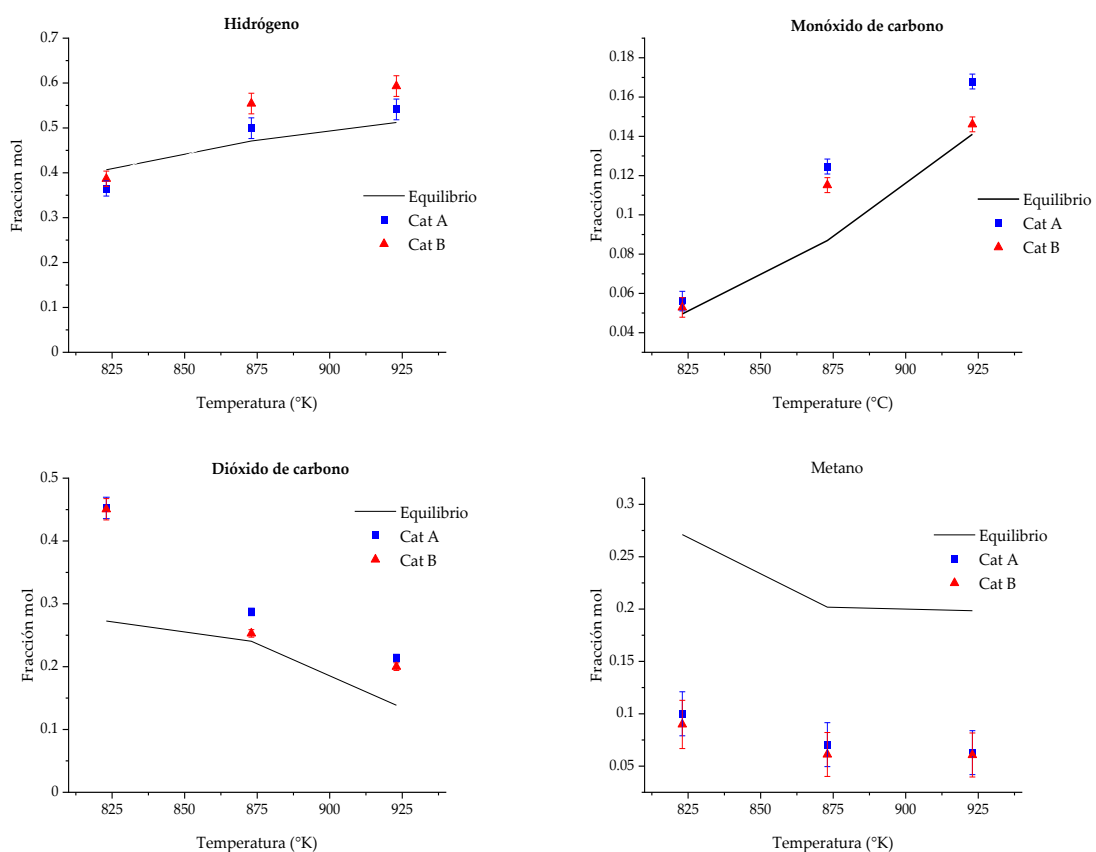


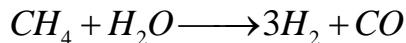
Figura 43. . Fracciones molares de los productos en base seca usando diferentes temperaturas y Cat A: 5%Ni/ γ Al₂O₃, Cat B: 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, empleando una línea sólida para representar los datos del equilibrio. [Cat/B=2.63 mg; 20 s tiempo de reacción].

La ecuación 6.37 es conocida como la ecuación de van't Hoff y permitirá interpretar los cambios de las fracciones molares con la temperatura:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}(T)}{RT^2} \quad 5.37$$

Sí la reacción es exotérmica, esto es, si la energía es liberada de la reacción y ΔH_{rxn} es negativa, en el equilibrio, la constante y la conversión de los reactantes a los productos disminuye con el incremento de la temperatura. Lo contrario sucede en las reacciones endotérmicas, donde la energía es absorbida por la reacción y ΔH_{rxn} es positiva y en el equilibrio tanto la constante y la conversión de la reacción incrementan con la temperatura [113].

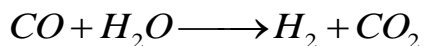
Se observa que las fracciones molares de hidrógeno y CO se incrementan con la temperatura y esto es coherente ya que la reacción donde se producen es reformado con vapor de metano



La entalpia de esta reacción es 205.813 kJ/mol y la reacción es endotérmica. De acuerdo a la ley de van't Hoff en las reacciones endotérmicas la producción se incrementa con la temperatura.

En el caso de la comparación entre los valores experimentales y los valores de equilibrio, Figura 43, a diferentes temperaturas, existe un comportamiento similar, donde ambos catalizadores favorecen la reacción de reformado del metano, teniendo una mayor fracción molar de H_2 .

Con relación a la fracción mol del CO_2 , disminuye cuando aumenta la temperatura y esto es concuerda ya que el CO_2 se produce en la reacción:



la cual es exotérmica y de acuerdo a la ley de van't Hoff en este tipo de reacciones la conversión disminuye con la temperatura y por lo tanto la fracción mol del producto CO_2 disminuye con la temperatura. Se observa también que el promotor Ru no afecta considerablemente las fracciones molares de CO_2 a ninguna temperatura.

La fracción mol del CH_4 disminuye con la temperatura debido a que el CH_4 participa como reactivo en una reacción endotérmica, en la cual la conversión se incrementa con la temperatura y por lo mismo disminuye la cantidad del reactivo metano. El promotor Ru no tiene mucha influencia en la fracción mol del CH_4 .

De acuerdo con los resultados experimentales y del modelo termodinámico, las fracciones de hidrógeno y dióxido de carbono son las más cercanas a los resultados teóricos, sin embargo, existe un grado de separación significativo en las fracciones de los compuestos CO y CH_4 .

El modelo termodinámico planteado ha permitido determinar las fracciones molares de los compuestos en la fase gaseosa, pero con cierta discrepancia con los datos experimentales. Esto se puede deber a que en el modelo termodinámico se toman en cuenta la entalpia y el cambio de la energía libre de Gibbs del carbono igual a cero, pero se ha reportado que el carbón generado en estos procesos es un carbón en forma de grafito [113], y esto puede ser una posible razón de las diferencias. Un trabajo a futuro de este grupo de investigación será modificar el modelo tomando en cuenta las energías libres de Gibbs y entalpías permitidas para la formación del grafito.

Capítulo 6

6 Modelo Cinético

En el presente estudio, se propone un mecanismo similar al de Salaices et al., 2010, considerando las reacciones independientes de desplazamientos de agua-gas, el reformado con vapor de metano y la gasificación de carbono. Las velocidades de reacción se expresaron con la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, considerando los parámetros de adsorción de las especies químicas y las constantes intrínsecas de reacción. La velocidad neta de reacción de formación y consumo de las especies químicas presentes en el gas se considera como una adición algebraica de las velocidades de reacción independientes. Los parámetros cinéticos (constantes cinéticas de reacción, energías de activación y factores pre-exponenciales) fueron estimados con los datos experimentales de la gasificación a diferentes temperaturas y de constantes de equilibrio de adsorción.

6.1 Mecanismo de gasificación con vapor de biomasa

Reacción general de la gasificación catalítica y reacciones linealmente independientes:

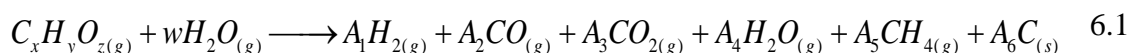


Tabla 25. Reacciones linealmente independientes.

Tipo de reacción	Reacción química	
Desplazamiento de agua a gas (WGS)	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	6.2
Reformado por vapor de metano (SRM)	$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$	6.3
Gasificación de coque (GC)	$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	6.4

Los datos experimentales muestran que las especies mayoritarias presentes en la mezcla gas producto son H_2 , CO , CH_4 y H_2O , mientras que la disposición de coque fue pequeña con la presencia de Ru en el catalizador. Por lo tanto la velocidad de reacción dominante se expresa como resultado de una adición algebraica de las velocidades de las dos reacción independientes predominantes en la gasificación y que contienen a las especies detectadas de manera significativa (6.2-6.3).

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es frecuentemente usado para expresar las velocidades de reacción catalítica de reacciones como la de desplazamiento de agua-gas, reformado con vapor de metano y gasificación de carbono [12,114,115]. La forma general de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood es:

$$r_i = \frac{k_i K_i^A p_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^n K_j^A p_j\right)^m} \quad 6.5$$

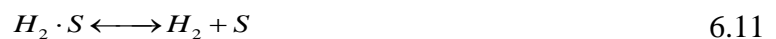
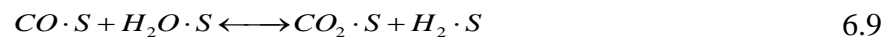
donde, r_i es la velocidad de reacción del componente “ i ” en mol/(g_{cat} s), k_i es la constante cinética del componte “ i ” en mol/(g_{cat} s), K_j^A es la constate de adsorción de la especie “ i ” en 1/bar, p es la presión parcial de la especie “ i ” en bar, n es el número de especies químicas, j denota cada especie en el denominador y “ m ” es el numero de sitios en el catalizador involucrados en la reacción.

6.1.1 Mecanismo de desplazamiento de agua-gas

De acuerdo al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para el caso de la reacción de desplazamiento de agua-gas, la reacción global es:



La cual se propone que se verifica a través de la secuencia de pasos adsorción-reacción superficial-desorción, representados por las ecuaciones de 6.7-6.11:



Primeramente, se definen las velocidades de reacción de cada etapa. Adsorción de CO sobre el catalizador 6.7:

$$r_1 = k_{CO}^A p_{CO} C_v - k_{CO}^D C_{CO,S} \quad 6.12$$

Donde k_{CO}^A es la constante de adsorción del CO, k_{CO}^D es la constante de desorción del CO, p_{CO} es la presión parcial del CO y C_v es la concentración de sitios vacíos en el catalizador. La constante de equilibrio de la adsorción del CO se define como:

$$K_{CO}^A = \frac{k_{CO}^A}{k_{CO}^D} \quad 6.13$$

Se multiplica y divide el segundo termino de la ecuación 6.12, por k_{CO}^A :

$$r_1 = k_{CO}^A p_{CO} C_v - \frac{k_{CO}^A}{k_{CO}^A} k_{CO}^D C_{CO,S} \quad 6.14$$

$$r_1 = k_{CO}^A \left(p_{CO} C_v - \frac{C_{CO,S}}{K_{CO}^A} \right)$$

De forma análoga se definieron las velocidades de los pasos de adsorción de H₂O, reacción superficial de las especies adsorbidas y las desorciones del CO₂ e H₂:

$$r_2 = k_{H_2O}^A \left(p_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O,S}}{K_{H_2O}^A} \right) \quad 6.15$$

$$r_3 = k_s \left(C_{CO,S} C_{H_2O,S} - \frac{C_{CO_2,S} C_{H_2,S}}{K_s} \right) \quad 6.16$$

$$r_4 = k_{CO_2}^D \left(C_{CO_2,S} - \frac{p_{CO_2} C_v}{K_{CO_2}^D} \right) \quad 6.17$$

$$r_5 = k_{H_2}^D \left(C_{H_2,S} - \frac{p_{H_2} C_v}{K_{H_2}^D} \right) \quad 6.18$$

Donde K_{CO}^A , $K_{H_2O}^A$, $K_{CO_2}^D$ y $K_{H_2}^D$ son constantes de equilibrio de adsorción y desorción de los compuestos, mientras que K_s es la constante termodinámica de equilibrio de la reacción. Proponiendo a la reacción superficial como la etapa controlante de la reacción, esto es, la reacción más lenta del mecanismo,

$$r_3 = k_s \left(C_{CO,S} C_{H_2O,S} - \frac{C_{CO_2,S} C_{H_2,S}}{K_s} \right)$$

por lo tanto, es necesario definir la concentración de cada una de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador en términos de las presiones parciales de cada especie. Los demás pasos son rápidos. Para la adsorción de CO, su constante de adsorción k_{CO}^A es muy grande.

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

$$\frac{r_1}{k_{CO}^A} = \left(P_{CO} C_v - \frac{C_{CO,S}}{K_{CO}^A} \right) = 0$$

Por lo tanto:

$$C_{CO,S} = P_{CO} C_v K_{CO}^A \quad 6.19$$

Se hace lo propio para las velocidades de los pasos restantes:

$$C_{H_2O,S} = P_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A \quad 6.20$$

$$C_{CO_2,S} = \frac{P_{CO_2} C_v}{K_{CO_2}^D} \quad 6.21$$

$$C_{H_2,S} = \frac{P_{H_2} C_v}{K_{H_2}^D} \quad 6.22$$

Las cuales se sustituyen en la velocidad de reacción superficial (6.16):

$$r_3 = k_s \left(C_{CO,S} C_{H_2O,S} - \frac{C_{CO_2,S} C_{H_2,S}}{K_s} \right) = k_s \left(P_{CO} C_v K_{CO}^A P_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A - \frac{P_{CO_2} C_v P_{H_2} C_v}{K_s K_{CO_2}^D K_{H_2}^D} \right)$$

$$r_3 = k_s \left(C_v^2 P_{CO} K_{CO}^A P_{H_2O} K_{H_2O}^A - \frac{C_v^2 P_{CO_2} P_{H_2}}{K_s K_{CO_2}^D K_{H_2}^D} \right)$$

Se factoriza el primer termino de la ecuación:

$$r_3 = k_s C_v^2 P_{CO} K_{CO}^A P_{H_2O} K_{H_2O}^A \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} K_{CO}^A P_{H_2O} K_{H_2O}^A K_s K_{CO_2}^D K_{H_2}^D} \right)$$

La multiplicación de las constantes de equilibrio de cada de etapa se define como la contante termodinámica de la reacción de desplazamiento de agua a gas, K_{WGS} :

$$K_{WGS} = K_{CO}^A K_{H_2O}^A K_s K_{CO_2}^D K_{H_2}^D \quad 6.23$$

Por lo tanto:

$$r_3 = k_s C_v^2 p_{CO} K_{CO}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}} \right) \quad 6.24$$

De la anterior ecuación solo es necesario definir la concentración de sitios vacíos en el catalizador, C_v , partiendo de la concentración de sitios totales como la suma de sitios vacíos más los sitios ocupados por las diferentes especies químicas en el catalizador:

$$C_T = C_v + C_{CO,S} + C_{H_2O,S} + C_{H_2,S} + C_{CO_2,S} \quad 6.25$$

$$C_T = C_v + p_{CO} C_v K_{CO}^A + p_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A + \frac{p_{CO_2} C_v}{K_{CO_2}^D} + \frac{p_{H_2} C_v}{K_{H_2}^D} + p_{CH_4} C_v K_{CH_4}^A$$

$$C_T = C_v + p_{CO} C_v K_{CO}^A + p_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A + p_{CO_2} C_v K_{CO_2}^A + p_{H_2} C_v K_{H_2}^A + p_{CH_4} C_v K_{CH_4}^A$$

De la cual se factoriza y se despeja C_v :

$$C_v = \frac{C_T}{\left(1 + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO_2} K_{CO_2}^A + p_{H_2} K_{H_2}^A + p_{CH_4} K_{CH_4}^A \right)} \quad 6.26$$

La ecuación 6.26 se sustituye en 6.24, resultando la expresión:

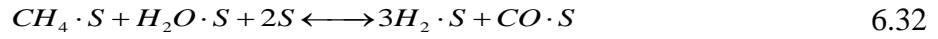
$$r_3 = \frac{k_s C_T^2 p_{CO} K_{CO}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A}{\left(1 + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO_2} K_{CO_2}^A + p_{H_2} K_{H_2}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}} \right) \quad 6.27$$

Finalmente se agrupan las constantes de la ecuación y se definen como

$$k'_{WGS} = k_s C_T^2 K_{CO}^A K_{H_2O}^A$$

$$r_{WGS} = \frac{k'_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO_2} K_{CO_2}^A + p_{H_2} K_{H_2}^A + p_{CH_4} K_{CH_4}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{WGS}} \right) \quad 6.28$$

6.1.2 Mecanismo de reformado con vapor de metano



Definiendo a la etapa de 6.32 como la etapa controlante y siguiendo un procedimiento similar al del mecanismo de desplazamiento de agua a gas, se obtiene la expresión de velocidad para el reformado con vapor de metano, ver el procedimiento en el Apéndice E.

$$r_{SRM} = \frac{k'_{SRM} P_{CH_4} P_{H_2O}}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2} + P_{H_2} K_{H_2}^A + P_{CO} K_{CO}^A + P_{H_2O} K_{H_2O}^A\right)^4} \left(1 - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{SRM} P_{CH_4} P_{H_2O}}\right) \quad 6.35$$

6.2 Construcción del modelo

La velocidad de reacción global se define como una adición algebraica, usando las ecuaciones de velocidad de las reacciones de desplazamiento agua-gas (WGS) y reformado con vapor de metano (SRM):

$$r_i = \sum v_{j,i} r_j = v_{WGS,i} r_{WGS} + v_{SRM,i} r_{SRM} \quad 6.36$$

donde $v_{j,i}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie “i” en la reacción “j” y r_j es la velocidad de reacción “j”.

El reactor CREC Riser Simulator es un reactor por lotes con buen mezclado y las reacciones que se efectúan en él tienen las siguientes expresiones de velocidad:

$$r_i = \frac{V}{W} \frac{d\left(\frac{p_i}{RT}\right)}{dt} \quad 6.37$$

donde V es el volumen del reactor en cm^3 , W es la masa del catalizador en gramos, p_i es la presión parcial de la especie “ i ”, R es la constante de los gases en $\text{cm}^3\text{atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, T es la temperatura del reactor en Kelvin y t es el tiempo en segundos.

Por lo tanto, combinando las ecuaciones 6.5 y 6.37, se puede expresar la derivada de la presión parcial de cada especie con respecto al tiempo de la forma:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\frac{V}{W} RTk_i^i p_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^n K_j^A p_j\right)^m} \quad 6.38$$

Estudios previos del grupo de investigación muestran que la adsorción del CH_4 es inapreciable [12,108]. Además en otros estudios las constantes de adsorción de las especies H_2 , CO y CH_4 se asumen como insignificantes por el rango de temperaturas de operación [116] y entonces el CO_2 es la única especie con adsorción significativa.

Por lo tanto, para cada especie se define su ecuación diferencial en términos de la velocidad de reacción de WGS y SRM.

$$\begin{aligned} \frac{dp_{H_2}}{dt} = & \frac{W}{V} \frac{RTk'_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \dots \\ & + 3 \frac{W}{V} \frac{RTk'_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.39$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{CO}}{dt} = & - \frac{W}{V} \frac{RTk'_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \\ & + \frac{W}{V} \frac{RTk'_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.40$$

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = \frac{W}{V} \frac{RTk'_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \quad 6.41$$

$$\frac{dp_{CH_4}}{dt} = - \frac{W}{V} \frac{RTk'_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \quad 6.42$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{H_2O}}{dt} = & - \frac{W}{V} \frac{RTk'_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \\ & - \frac{W}{V} \frac{RTk'_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}}{(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.43$$

donde k'_{WGS} y k'_{SRM} es la constante cinética de las reacciones de desplazamiento de agua-gas y reformado con vapor de metano respectivamente, K_{WGS} y K_{SRM} son las constantes termodinámicas de las reacciones de WGS y SRM respectivamente y $K_{CO_2}^A$ es la constante de adsorción del CO_2 .

De acuerdo de la ecuación de Arrhenius, de las constantes cinéticas k'_{WGS} y k'_{SRM} se obtiene los parámetros intrínsecos de factor pre-exponencial y energía de activación de la reacción,

para lo cual se utilizó la expresión de Arrhenius centrada en la temperatura promedio (600°C):

$$\begin{aligned} \frac{k_T}{k_{T_{avg}}^o} &= \frac{A_{T_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_i}\right)}{A_{T_{avg}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{avg}}\right)} = \frac{A_{T_i}}{A_{T_{avg}}} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_i} + \frac{E_i}{RT_{avg}}\right) \\ &= \frac{A_{T_i}}{A_{T_{avg}}} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{avg}}\right)\right) = k_i^o \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{avg}}\right)\right) \end{aligned}$$

$$k_i' = k_i^o \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}}\right)\right) \quad 6.44$$

donde k_i' es la constante de velocidad, k_i^o es una relación de los factores pre exponenciales A_i/A_0 , E_i es la energía de activación aparente, “i” es el tipo de reacción. Por lo tanto sustituyendo la ecuación 6.44 en las ecuaciones diferenciales de las presiones parciales 6.39-6.43, se obtiene el siguientes sistema de ecuaciones para los parámetros intrínsecos:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{H_2}}{dt} = & \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{WGS}^0 \exp \left(\frac{E_{WGS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \\ & + 3 \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{SRM}^0 \exp \left(\frac{E_{SRM}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CH_4} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.45$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{CO}}{dt} = & - \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{WGS}^0 \exp \left(\frac{E_{WGS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \\ & + \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{SRM}^0 \exp \left(\frac{E_{SRM}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CH_4} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.46$$

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{WGS}^0 \exp \left(\frac{E_{WGS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \quad 6.47$$

$$\frac{dp_{CH_4}}{dt} = - \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{SRM}^0 \exp \left(\frac{E_{SRM}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CH_4} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \quad 6.48$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{H_2O}}{dt} = & - \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{WGS}^0 \exp \left(\frac{E_{WGS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CO} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{WGS} p_{CO} p_{H_2O}} \right) \\ & - \frac{\frac{W}{V} RT \left(k_{SRM}^0 \exp \left(\frac{E_{SRM}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \right) \right) p_{CH_4} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CO_2} K_{CO_2}^A \right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad 6.49$$

Este modelo se ajustó a los datos experimentales para estimar los parámetros intrínsecos las relaciones de factores pre exponenciales y las energías de activación, de acuerdo a la sección 6.4 Estimación de parámetros cinéticos intrínsecos.

6.3 Constante de adsorción del CO₂

La constante de adsorción del CO₂ se determinó de forma experimental en el Reactor CREC Riser Simulator, en el cual se pueden hacer estudios de adsorción y esto es una de sus ventajas. Los experimentos de adsorción de CO₂ se realizaron usando el catalizador 5% Ni-0.25%Ru/γAl₂O₃ midiendo la cantidad de CO₂ adsorbido, cuando se inyectan diferentes volúmenes de CO₂ al reactor a las diferentes temperaturas de reacción (500°C, 550°C, 600°C y 650°C). La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir se ajusto volúmenes adsorbidos de CO₂.

$$\frac{V_{CO_2}^A}{V_m} = \frac{K_{CO_2}^A P_{CO_2}}{1 + K_{CO_2}^A P_{CO_2}} \quad 6.50$$

$$\frac{1}{V_{CO_2}^A} = \frac{1}{V_m K_{CO_2}^A} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} \right) + \frac{1}{V_m} \quad 6.51$$

Donde $V_{CO_2}^A$ es el volumen de CO₂ adsorbido sobre el catalizador, P_{CO_2} es la presión del CO₂, V_m es el volumen de la monocapa y $K_{CO_2}^A$ es la constante de adsorción del CO₂. Por lo tanto, graficando el inverso del volumen de CO₂ adsorbido, llamado grado de cobertura ($V_{CO_2}^A$), contra el inverso de la presión de CO₂, el volumen de la monocapa se obtiene de la ordenada en el origen ($1/V_m$) y la constante de adsorción del CO₂ ($K_{CO_2}^A$) se obtiene de la pendiente $\left(\frac{1}{V_m K_{CO_2}^A} \right)$.

Para realizar los experimentos, empleo la metodología de Rostom et al., 2018 [117], donde se colectan 0.5 g de catalizador en el reactor, se eleva la temperatura a 500°C y se inyectan

diferentes volúmenes de CO₂, con una presión inicial del Ar en el reactor cercana a una atmosfera.

En la Tabla 26, se muestran los valores de los moles inyectados y los cambios de presión en el reactor para construir la isoterma de adsorción. Después de inyectar el volumen de CO₂, se mide el cambio de presión en el reactor (columna 5) y se compara con el aumento teórico de la presión que se debería de alcanzar con el volumen inyectado de CO₂ (columna 4). La diferencia de presiones representa la cantidad de CO₂ adsorbido, columna 6. La columna 8, es el número de moles que se adsorbieron. La cantidad de catalizador empleada fue de 0.545 g de catalizador con los cuales se calcula el grado de cobertura V, columna 9. La presión parcial del CO₂, se calcula usando la ley de Dalton $p_{CO_2} = y_{CO_2} P_T$, donde p_{CO_2} es la presión parcial del CO₂, y_{CO_2} es la fracción del CO₂ y P_T la presión total dentro del reactor. La fracción mol es la relación entre los moles de CO₂ y los moles totales dentro del reactor, a su vez los moles totales son la suma de los de Ar y CO₂ a 500°C.

Tabla 26. Grado de cobertura y presión parcial del CO₂ a diferentes cantidades inyectadas de CO₂.

Volumen inyectado de CO ₂ (ml)	Moles de CO ₂ (μmol)	Presión inicial medida Ar (atm)	Presión teórica después de la inyección (atm)	Presión medida después de la inyección (atm)	Diferencia de presiones (Teo-Exp) (atm)	Moles de CO ₂ (μmol)	V (μmol/gcat)	1/V (gcat/mol)	P _{CO₂} (atm)	1/P _{CO₂} (1/atm)
3	124.30	0.95	1.11	1.087	0.0268	1.452	2.02	4.94x10 ⁵	0.156	6.40
5	207.16	0.94	1.2	1.16	0.037	2.00	2.79	1.22 x10 ⁵	0.26	3.84
7	290.03	0.97	1.34	1.29	0.0525	2.84	3.97	2.52 x10 ⁵	0.364	2.74
10	414.33	0.96	1.48	1.40	0.0757	4.10	5.72	1.55 x10 ⁵	0.52	1.92

La Figura 44, presenta la isoterma de adsorción para la cual se hizo una regresión lineal ajustando la ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir-Hinshelwood.

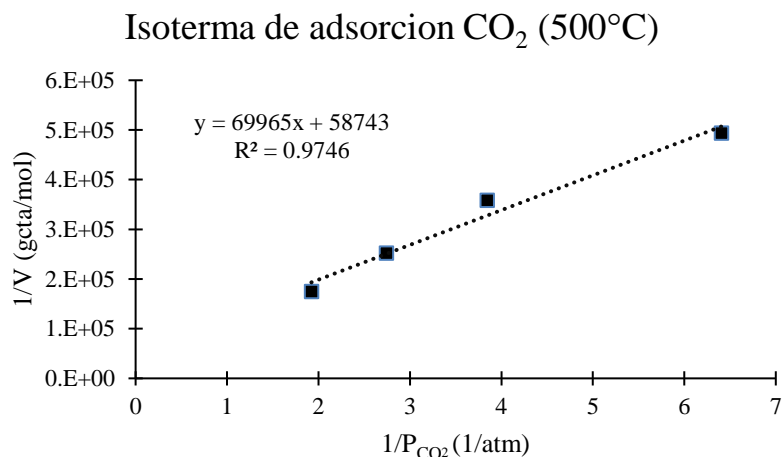


Figura 44. Isoterma de adsorción del CO₂ a 500°C, catalizador 5%Ni-0.25%Ru/γAl₂O₃.

Usando la pendiente y la ordenada al origen se obtiene que $K_{CO_2}^A = 0.84 \text{ atm}^{-1}$ a la temperatura de 500°C. El mismo procedimiento se realizó para las temperaturas de 550°C, 600°C y 650°. Tabla 27 reporta los resultados de las constantes de adsorción a las tres temperaturas de reacción.

Tabla 27. Constantes de CO₂ a diferentes temperaturas.

T (°C)	$K_{CO_2}^A$ (atm ⁻¹)
500	0.84
550	0.57
600	0.4
650	0.35

Usando la ecuación de Arrhenius para la adsorción de CO₂, es posible calcular los parámetros intrínsecos de la adsorción de CO₂ en el catalizador, $K_{CO_2}^\circ$ y $\Delta H_{CO_2}^{ads}$ el factor pre-exponencial y el calor de adsorción del CO₂ respectivamente.

$$K_{CO_2}^A = K_{CO_2}^\circ \exp\left(-\frac{\Delta H_{CO_2}^{ads}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}}\right)\right) \quad 6.52$$

Con la forma linealizada de la ecuación anterior y los datos de la Tabla 27, se construye un gráfico para poder obtener de la pendiente y ordenada al origen cada parámetro intrínseco.

$$\ln K_{CO_2}^A = \ln K_{CO_2}^\circ - \frac{\Delta H_{CO_2}^{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{avg}} \right) \quad 6.53$$

La Figura 45, muestra la grafica de versión linealizada de la ecuación de adsorción de CO₂ de los valores de $\ln K_{CO_2}^A$ vs $(1/T-1/T_{avg})$.

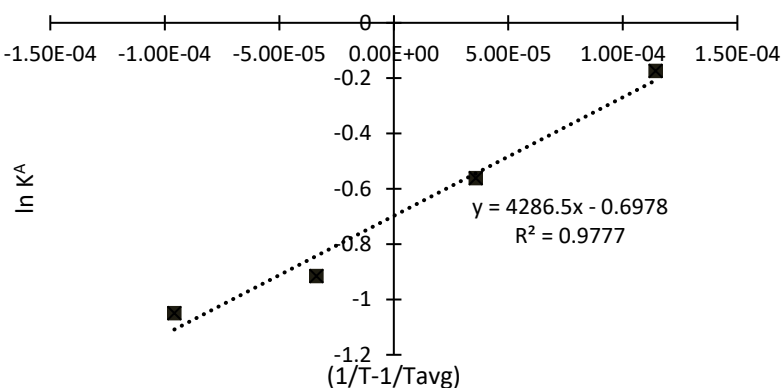


Figura 45. Función de la constante de adsorción a diferentes temperaturas.

A partir de la pendiente y la ordenada al origen se obtienen los valores de los parámetros intrínsecos de la adsorción del CO₂, Tabla 28.

Tabla 28. Parámetros de adsorción de CO₂ con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃

Parámetro	Valor
$K_{CO_2}^\circ$ (1/atm)	0.49
$\Delta H_{CO_2}^{ads}$ (kJ/mol)	-35.63

Los resultados obtenidos son cercanos a los reportados por Mazumder quien obtuvo valores de constante de adsorción $K_{CO_2}^\circ$ y calor de adsorción $\Delta H_{CO_2}^{ads}$ de 0.5643 atm^{-1} y -20.97 kJ/mol con un catalizador de 20%Ni-5% La₂O₃/ γ Al₂O₃[108] y lo anterior indica que la adsorción de CO₂ es un proceso exotérmico debido al valor negativo de la entalpia.

6.4 Estimación de parámetros cinéticos intrínsecos

Los parámetros cinéticos intrínsecos k_i° y E_i involucrados en las ecuaciones diferenciales que representan a las reacciones de desplazamiento de agua-gas (WGS) y reformado con vapor de metano (SRM), se estimaron mediante la función integrada en Matlab LSQCURVEFIT (least square curve fitting function), la cual hace un ajuste de las presiones parciales del modelo con las presiones parciales experimentales a diferentes tiempos por medio de un criterio de mínimos cuadrados y llama a la subrutina ODE45, que resuelve a las ecuaciones diferenciales del modelo (ecuaciones 6.39-6.43 y 6.45-6.49), usando el método Runge Kutta de cuarto orden, Apéndice D .

Con el objetivo disponer de datos para estimar los parámetros cinéticos intrínsecos del modelo cinético, se realizaron experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol empleando solo el catalizador 5% Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, variando el tiempo de reacción (5, 10, 15, 20 y 30 s), la temperatura de reacción (550, 600 y 650°C) y manteniendo constantes las relaciones S/2M4MP de 1 g/g y la Cat/2M4MP de 2.63 g/g. Cada experimento se realizó por triplicado como mínimo para asegurar su reproducibilidad y los resultados experimentales de las presiones parciales de cada compuesto a 5 s, se usaron como valores iniciales para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Primeramente se realizó el ajuste de las ecuaciones 6.39-6.43 a los datos estimando las constantes cinéticas, k'_{WGS} y k'_{SRM} , a 600°C, para encontrar valores iniciales de los factores pre exponenciales intrínsecos k_i° . La Tabla 29, presenta los valores estimados de las constantes cinéticas estimadas con el modelo a 600°C.

Tabla 29. Constantes cinéticas estimadas a 600 °C.

Constante cinética	Valor
$k'_{WGS}(\text{mol gcat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-2})$	4.5×10^{-4}
$k'_{SRM}(\text{mol gcat}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-2})$	1.16×10^{-3}

Los valores de la tabla anterior se tomaron como datos iniciales de las relaciones de los factores pre exponenciales para sustituir en el sistema de ecuaciones 6.45-6.49 y estimar los parámetros cinéticos intrínsecos: energías de activación y relación de factores pre exponenciales. Para las energías de activación se utilizaron valores iniciales de 30 y 70 kJ/mol, para la reacción de desplazamiento de agua a-gas (WGS) y reformado con vapor de metano (SRM) respectivamente, los cuales son valores reportados en la literatura para este tipo de reacciones [116,118].

La Figura 46, reporta el ajuste de las ecuaciones con las presiones parciales de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O .

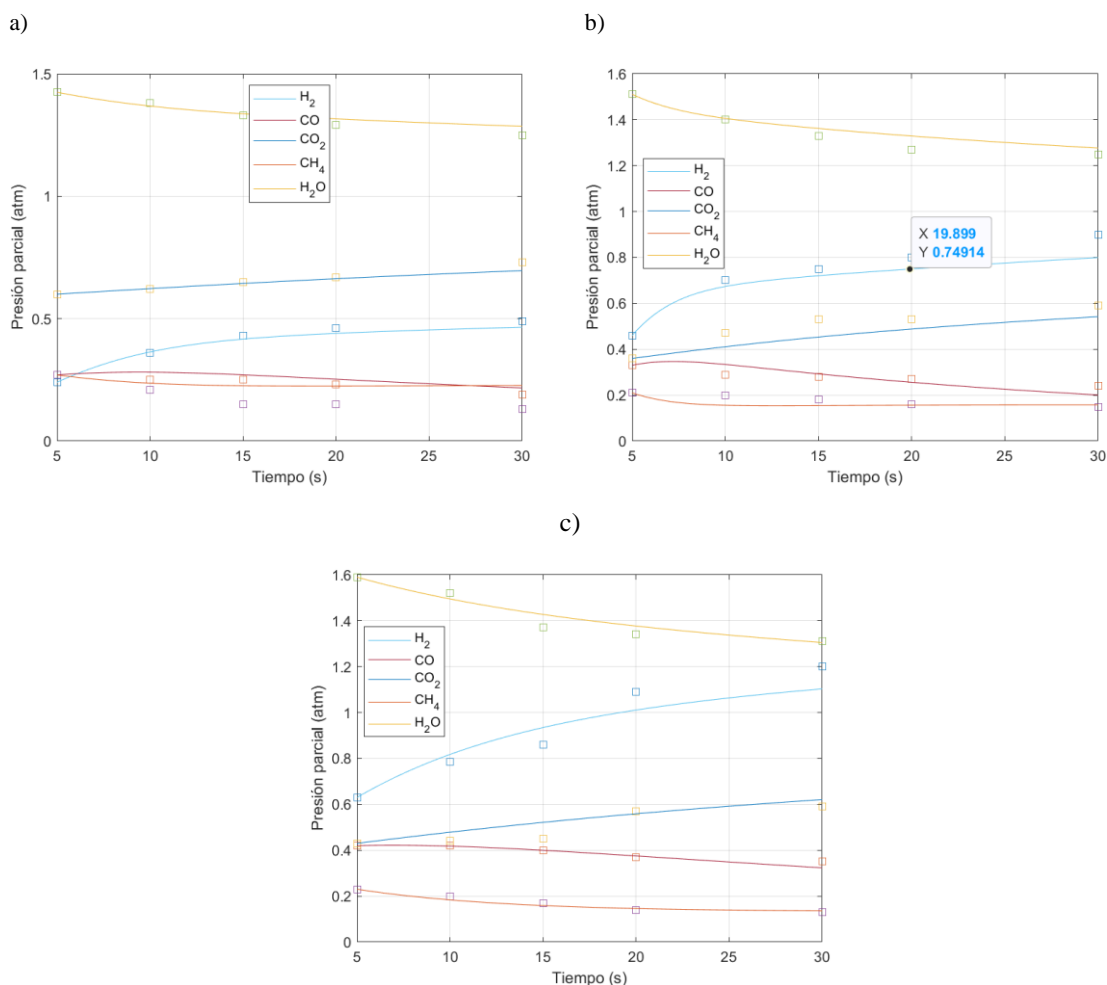


Figura 46. Ajuste del modelo con los datos experimentales de presiones parciales de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O durante la gasificación con vapor de 2metoxi-4metil-fenol con el catalizador 5%Ni-0.25%Ru/g Al_2O_3 (Cat B) con S/2M4MP=1 g/g y Cat/2M4MP=2.63, $R^2=0.9931$. a) 500°C, b) 600°C y c) 650°C.

Los cuatro parámetros intrínsecos (k_{WGS}° , k_{SRM}° , E_{WGS} y E_{SRM}) estimados se presentan en la Tabla 30, donde se comparan con valores obtenidos en estudios previos, utilizando la glucosa y 2-metoxi-4-metilfenol.

Tabla 30. Parámetros cinéticos estimados en la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol con el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ -Al₂O₃.

Parámetros	Catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ -Al ₂ O ₃		Mazumder et al. [108]* 20% Ni/5% La ₂ O ₃ - γ -Al ₂ O ₃	Salaices et al. [119] 2.5% Ni- α -Al ₂ O ₃
	Valor	Intervalos de confianza 95%	Valor	Valor
k_{WGS}° (mol gcat ⁻¹ s ⁻¹ bar ⁻²)	4.13 x10 ⁻⁴	±2.35 x10 ⁻⁵	6.1x10 ⁻⁵	1.05x10 ⁻⁶
E_{WGS} (kJ/mol)	20.21	± 5.36	33.36	23.43
k_{SRM}° (mol gcat ⁻¹ s ⁻¹ bar ⁻²)	2.53 x10 ⁻³	±6.85x10 ⁻⁴	1.16x10 ⁻⁴	2.43x10 ⁻⁹
E_{SRM} (kJ/mol)	63.97	± 7.13	68.11	32.55

*Gasificación con vapor de glucosa

De la Tabla 30, se observa que con el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ -Al₂O₃ los valores estimados de los parámetros k_{WGS}° y k_{SRM}° son mayores comparados con los obtenidos por Mazmunder et al 2014 y Salaices et al 2011. Con respecto a la magnitud de la energía de activación para la reacción de desplazamiento de agua-gas se estimo un valor de 20.21 kJ/mol, el cual está dentro del rango de las energías de activación reportadas en la literatura (17.5-26.6 kJ/mol) utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood [118,120,121]. Para la energía de activación de la reacción de reformado de metano se obtuvo un valor de 63.97 kJ/mol el cual está cercano al rango reportado en la literatura para esta reacción (70-141 kJ/mol)[116,118,122–125].

En síntesis los valores obtenidos de las energías de activación obtenidas con el modelo propuesto son coherentes con los valores reportados en al literatura, y en el caso de los factores pre-exponenciales se obtienen valores mayores y todo esto debido a la alta actividad catalítica del material 5% Ni-0.25% Ru/ γ -Al₂O₃ el cual posee una mayor área

superficial reportada en esta tesis $190 \text{ m}^2/\text{g}$ comparando con los valores obtenidos de 167 y $22.4 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenidos por Mazmunder et al 2014 y Salaices et al 2011 respectivamente, menor tamaño de cristal (9 nm vs 21 nm), disminuye la deposición de coque, una menor relación catalizador-biomasa (2.6 g/g vs 12.5 g/g) o sea se uso una menor cantidad de catalizador y se obtuvieron mejores valores de los parámetros.

Conclusiones

- i. En un experimento térmico de gasificación de biomasa, únicamente se efectúa la reacción primaria en donde se degrada la molécula de biomasa y se producen H_2 , CH_4 y de C_6-C_8 . Sin embargo, en los experimentos catalíticos se producen mayores cantidades de H_2 y CO_2 , menores cantidades de CO , CH_4 debido al rompimiento de los compuestos aromáticos C_6-C_8 . Lo anterior es consistente, ya que la función de un catalizador es conseguir la ruptura de los hidrocarburos de mayor peso molecular y aromáticos para producir H_2 a través de las reacciones secundarias.
- ii. El Ru tiene los siguientes efectos sobre el catalizador con únicamente Ni: 1) disminuye el tamaño del cristal de Ni, actuando como promotor estructural ya que modifica la forma y tamaño de cristal, 2) incrementa la dispersión de Ni, 3) reduce la acidez del soporte al disminuir la cantidad de sitios ácidos en el soporte del catalizador, ya que dona sus electrones disponibles a la superficie, actuando como base de Lewis y promotor electrónico 4) aumenta la cantidad de Ni reducido debido al efecto spillover.
- iii. Los diferentes catalizadores con Ni y Ni-Ru tienen una buena reproducibilidad durante los cinco experimentos consecutivos, sin la etapa de regeneración. Lo cual es indicativo de una buena estabilidad relativa, al no disminuir las fracciones molares de cada compuesto durante los experimentos consecutivos de gasificación de biomasa. Lo anterior manifiesta que el método de síntesis es adecuado, que dentro del reactor existen las condiciones para auto regenerabilidad y que posiblemente los óxidos metálicos producidos son pocos durante la serie de experimentos.
- iv. Al incrementar la cantidad de catalizador, la deposición de coque se incrementa gradualmente, debido a la mayor disponibilidad de área para el depósito de coque. Sin embargo, el efecto en las fracciones mol de los productos es casi nulo, debido a que a partir de 50 mg de catalizador la reacción química ya no está controlada por la cantidad de catalizador, la conversión no se modifica y por lo mismo las

fracciones mol de los productos permanecen casi constantes. Lo anterior ocurre para catalizadores con y sin Ru.

- v. La disminución del coque sobre la superficie del catalizador se debe a dos razones: a) el Ru impide la deposición de coque, debido a que reduce la cantidad de sitios ácidos en el catalizador, b) el coque reacciona para formar CO a través de la reacción de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), la cual es endotérmica y la conversión se incrementa con la temperatura.
- vi. Usando catalizadores con y sin Ru, 5%Ni/ γ Al₂O₃ y 5%Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, para la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol, la tendencia de las fracciones molares H₂ y CO es aumentar con la temperatura, mientras que la de las fracciones molares de CH₄ y CO₂ es disminuir con la temperatura. Lo anterior, debido a que las reacciones que permiten producir hidrógeno son endotérmicas y son favorecidas por la temperatura, de acuerdo a la ecuación de van't Hoff, que en este caso son, Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$), el reformado de metano con vapor ($CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$) y reformado en seco de metano ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$).
- vii. El catalizador 5%Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ reportó la mayor producción de H₂ y la menor deposición de carbono que se atribuyen a su gran área superficial, a su gran cantidad de Ni reducido debido al efecto spillover, a su mayor disminución de sitios ácidos, a la fase cristalina de γ Al₂O₃ y a su tamaño pequeño de cristal de Ni y a su gran dispersión. Al agregar mayores porcentajes de Ru ya no consiguen mejores resultados.
- viii. El comportamiento durante la gasificación con vapor de tolueno es análogo al de 2-metoxi-4-metilfenol, ya que en ambos casos, con respecto al experimento térmico, se observan dos incrementos en la producción de H₂ al usar 5% Ni y luego 0.25 % de Ru. Aumentos adicionales de Ru ya no favorecen la reacción y el catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ fue el más efectivo y no es necesario usar catalizadores con mayores cargas de Ru lo que en primera instancia permite disminuir los costos de la síntesis del catalizador.

- ix. El modelo termodinámico planteado ha permitido determinar valores adecuados de las fracciones molares de los compuestos en la fase gaseosa, pero con pequeñas discrepancias con los datos experimentales, probablemente debido a que no se considero la formación del carbono no elemental y ni que el metano se reforma completamente.
- x. El ajuste del modelo cinético a los datos experimentales permitió estimar valores más pequeños de las energías de activación y valores más grandes de los factores pre-exponenciales con respecto a los reportados en la literatura. Todo esto debido a la alta actividad catalítica del material 5% Ni-0.25%Ru/ γ Al₂O₃, el cual posee un área superficial de 190 m²/g, tamaño de cristal 9 nm y disminuye la deposición de coque. Adicionalmente se usó una menor relación catalizador-biomasa 2.6 g/g o sea, una menor cantidad de catalizador y se obtuvieron mejores valores de los parámetros.
- xi. La hipótesis se cumplió debido a que al modificar el catalizador de 5 % p/p Ni/ γ Al₂O₃ con Rutenio (Ru) en el rango de 0.25 % - 1.0 % p/p como promotor, se incrementó la fracción mol de hidrógeno a valores de 0.55 y se redujo la cantidad de coque depositado sobre la superficie de γ Al₂O₃ hasta un 60 % con respecto al obtenido con solo Ni, durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol y fue posible proponer un modelo termodinámico y cinético para interpretar los resultados.

Trabajo a futuro

- ❖ Continuar con la propuesta del papel desempeña el Ru en la gasificación del 2M4MP, empleando porcentajes en peso menores de Ru para encontrar un valor optimo o confirmar como optimo el valor de 0.25% p/p usado en esta tesis.
- ❖ Usar CO₂ como agente gasificante para estudiar un cambio en la distribución de los productos, ya que otros autores lo han usado con resultados prometedores [94].
- ❖ Incorporar metales de transición tales como Mn que tengan el mismo efecto del Ru en la deposición de coque, ya que los metales de transición han demostrado tener capacidad para gasificar biomasa y además otros autores los han usado con resultados prometedores [60].
- ❖ Mejorar la propuesta del modelo termodinámico estequiométrico incluyendo energías libres de Gibbs permitidas para la formación del carbono no elemental y considerar que el metano se reforma completamente.
- ❖ Proponer un modelo termodinámico no estequiométrico para calcular la composición en el equilibrio del gas producto.
- ❖ Continuar el estudio de la gasificación de tolueno, el cual es un intermediario durante la gasificación del 2M4MP y además es una molécula modelo de los alquitranes, usando diferentes condiciones de reacción para determinar un esquema cinético de la reacción y compararlo con aquel del 2M4MP.

Referencias

1. Sorrell, S.; Speirs, J.; Bentley, R.; Brandt, A.; Miller, R. Global oil depletion: A review of the evidence. *Energy Policy* **2010**, *38*, 5290–5295, doi:10.1016/j.enpol.2010.04.046.
2. Mohtasham, J. Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia* **2015**, *74*, 1289–1297, doi:10.1016/j.egypro.2015.07.774.
3. IEA – International Energy Agency Available online: <https://www.iea.org> (accessed on Apr 30, 2020).
4. Hamelinck, C.N.; Faaij, A.P.C. Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* **2006**, *34*, 3268–3283, doi:10.1016/j.enpol.2005.06.012.
5. Belgiorno, V.; De Feo, G.; Della Rocca, C.; Napoli, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management* **2003**, *23*, 1–15, doi:10.1016/S0956-053X(02)00149-6.
6. Salaires, E.; Serrano, B.; de Lasa, H. Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6834–6844, doi:10.1021/ie901710n.
7. Bridgwater, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91*, 87–102, doi:10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
8. Parthasarathy, P.; Narayanan, K.S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy* **2014**, *66*, 570–579, doi:10.1016/j.renene.2013.12.025.
9. Chen, J.; Sun, J.; Wang, Y. Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 4627–4637, doi:10.1021/acs.iecr.7b00600.
10. Ochoa, A.; Bilbao, J.; Gayubo, A.G.; Castaño, P. Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *119*, 109600, doi:10.1016/j.rser.2019.109600.
11. Khan, A.A.; de Jong, W.; Jansens, P.J.; Spliethoff, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 21–50, doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.012.
12. de Lasa, H.; Salaires, E.; Mazumder, J.; Lucky, R. Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5404–5433, doi:10.1021/cr200024w.

13. Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098, doi:10.1021/cr068360d.
14. Nipattummakul, N.; Ahmed, I.I.; Gupta, A.K.; Kerdsuwan, S. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3835–3843, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.102.
15. Yu, H.; Zhang, Z.; Li, Z.; Chen, D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. *Fuel* **2014**, *118*, 250–256, doi:10.1016/j.fuel.2013.10.080.
16. Lv, P.M.; Xiong, Z.H.; Chang, J.; Wu, C.Z.; Chen, Y.; Zhu, J.X. An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource Technology* **2004**, *95*, 95–101, doi:10.1016/j.biortech.2004.02.003.
17. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of particle size on gasification performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1260–1264, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.088.
18. Li, J.; Qiao, Y.; Chen, X.; Zong, P.; Qin, S.; Wu, Y.; Wang, S.; Zhang, H.; Tian, Y. Steam gasification of land, coastal zone and marine biomass by thermal gravimetric analyzer and a free-fall tubular gasifier: Biochars reactivity and hydrogen-rich syngas production. *Bioresource Technology* **2019**, *289*, 121495, doi:10.1016/j.biortech.2019.121495.
19. Wei, L.; Xu, S.; Liu, J.; Liu, C.; Liu, S. Hydrogen Production in Steam Gasification of Biomass with CaO as a CO₂ Absorbent. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1997–2004, doi:10.1021/ef700744a.
20. Demirbas, M.F. Hydrogen from Various Biomass Species via Pyrolysis and Steam Gasification Processes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2006**, *28*, 245–252, doi:10.1080/009083190890003.
21. Luo, S.; Xiao, B.; Guo, X.; Hu, Z.; Liu, S.; He, M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of particle size on gasification performance. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1260–1264, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.088.
22. Nipattummakul, N.; Ahmed, I.; Kerdsuwan, S.; Gupta, A.K. High temperature steam gasification of wastewater sludge. *Applied Energy* **2010**, *87*, 3729–3734, doi:10.1016/j.apenergy.2010.07.001.
23. Nipattummakul, N.; Ahmed, I.I.; Gupta, A.K.; Kerdsuwan, S. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3835–3843, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.102.

24. Sansaniwal, S.K.; Pal, K.; Rosen, M.A.; Tyagi, S.K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 363–384, doi:10.1016/j.rser.2017.01.038.
25. Karatas, H.; Olgun, H.; Akgun, F. Coal and coal and calcined dolomite gasification experiments in a bubbling fluidized bed gasifier under air atmosphere. *Fuel Processing Technology* **2013**, *106*, 666–672, doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.063.
26. Donatelli, A.; Iovane, P.; Molino, A. High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. *Fuel* **2010**, *89*, 2721–2728, doi:10.1016/j.fuel.2010.03.040.
27. Karimipour, S.; Gerspacher, R.; Gupta, R.; Spiteri, R.J. Study of factors affecting syngas quality and their interactions in fluidized bed gasification of lignite coal. *Fuel* **2013**, *103*, 308–320, doi:10.1016/j.fuel.2012.06.052.
28. Limited, J.C.S. Pyrolysis and gasification of waste: a worldwide technology and business review. Vol.1: Markets and trends; Vol. 2: Technologies and processes. **2000**.
29. Li, X.T.; Grace, J.R.; Lim, C.J.; Watkinson, A.P.; Chen, H.P.; Kim, J.R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 171–193, doi:10.1016/S0961-9534(03)00084-9.
30. He, M.; Xiao, B.; Liu, S.; Guo, X.; Luo, S.; Xu, Z.; Feng, Y.; Hu, Z. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2174–2183, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.115.
31. Kalinci, Y.; Hepbasli, A.; Dincer, I. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8799–8817, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
32. Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1985**, *7*, 323–335, doi:10.1016/0165-2370(85)80104-2.
33. Pfeifer, C.; Hofbauer, H. Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier. *Powder Technology* **2008**, *180*, 9–16, doi:10.1016/j.powtec.2007.03.008.
34. Shahbaz, M.; Yusup, S.; Inayat, A.; Patrick, D.O.; Pratama, A.; Ammar, M. Optimization of hydrogen and syngas production from PKS gasification by using coal bottom ash. *Bioresource Technology* **2017**, *241*, 284–295, doi:10.1016/j.biortech.2017.05.119.

35. Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J.R.H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology* **2001**, *73*, 155–173, doi:10.1016/S0378-3820(01)00208-9.
36. Hu, G.; Xu, S.; Li, S.; Xiao, C.; Liu, S. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts. *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 375–382, doi:10.1016/j.fuproc.2005.07.008.
37. Aznar, M.P.; Caballero, M.A.; Gil, J.; Martín, J.A.; Corella, J. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2668–2680, doi:10.1021/ie9706727.
38. Florin, N.H.; Harris, A.T. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 287–316, doi:10.1016/j.ces.2007.09.011.
39. Ammar, M.; Mutalib, M.I.A.; Yusup, S.; Inayat, A.; Shahbaz, M.; Ali, B. Influence of Effective Parameters on Product Gas Ratios in Sorption Enhanced Gasification. *Procedia Engineering* **2016**, *148*, 735–741, doi:10.1016/j.proeng.2016.06.605.
40. Karatas, H.; Olgun, H.; Akgun, F. Experimental results of gasification of waste tire with air&CO₂, air&steam and steam in a bubbling fluidized bed gasifier. *Fuel Processing Technology* **2012**, *102*, 166–174, doi:10.1016/j.fuproc.2012.04.013.
41. Ashok, J.; Kathiraser, Y.; Ang, M.L.; Kawi, S. Bi-functional hydrotalcite-derived NiO–CaO–Al₂O₃ catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *172–173*, 116–128, doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.017.
42. Xiao, X.; Liu, J.; Gao, A.; Zhouyu, M.; Liu, B.; Gao, M.; Zhang, X.; Lu, Q.; Dong, C. 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* **2017**, doi:10.1016/j.joei.2017.10.002.
43. Li, Q.; Wang, Q.; Kayamori, A.; Zhang, J. Experimental study and modeling of heavy tar steam reforming. *Fuel Processing Technology* **2018**, *178*, 180–188, doi:10.1016/j.fuproc.2018.05.020.
44. Sadhwani, N.; Adhikari, S.; Eden, M.R.; Wang, Z.; Baker, R. Southern pines char gasification with CO₂—Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals. *Fuel Processing Technology* **2016**, *150*, 64–70, doi:10.1016/j.fuproc.2016.04.037.
45. Phromprasit, J.; Powell, J.; Wongsakulphasatch, S.; Kiatkittipong, W.; Bumroongsakulsawat, P.; Assabumrungrat, S. Activity and stability performance of multifunctional catalyst (Ni/CaO and Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃-CaO) for bio-hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 7318–7331, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.125.

46. Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6911–6919, doi:10.1021/ie0498403.
47. Hauserman, W.B. High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass. *International Journal of Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 413–419, doi:10.1016/0360-3199(94)90017-5.
48. Lee, S.W.; Nam, S.S.; Kim, S.B.; Lee, K.W.; Choi, C.S. The effect of Na₂CO₃ on the catalytic gasification of rice straw over nickel catalysts supported on kieselguhr. *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 174–178, doi:10.1007/BF02707139.
49. Xiao, G.; Ni, M.-J.; Chi, Y.; Cen, K.-F. Low-temperature gasification of waste tire in a fluidized bed. *Energy Conversion and Management* **2008**, *49*, 2078–2082, doi:10.1016/j.enconman.2008.02.016.
50. Kraussler, M.; Binder, M.; Fail, S.; Bosch, K.; Hackel, M.; Hofbauer, H. Performance of a water gas shift pilot plant processing product gas from an industrial scale biomass steam gasification plant. *Biomass and Bioenergy* **2016**, *89*, 50–57, doi:10.1016/j.biombioe.2015.12.001.
51. Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17–60, doi:10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
52. Nor Shahirah, M.N.; Abdullah, S.; Gimbin, J.; Ng, Y.H.; Cheng, C.K. A study on the kinetics of syngas production from glycerol over alumina-supported samarium–nickel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 10568–10577, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.193.
53. González, C.D.G.; Sanchez, E.A.; Cruz, R.I.; Calzada, H.A.R.; Serrano, R.B. Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a γ -Alumina Fluidizable Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2019**, *17*, doi:10.1515/ijcre-2019-0104.
54. Hossain, M.Z.; Chowdhury, M.B.I.; Alsharari, Q.; Jhavar, A.K.; Charpentier, P.A. Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose. *Fuel Processing Technology* **2017**, *159*, 55–66, doi:10.1016/j.fuproc.2017.01.013.
55. Guggilla, V.S.; Mangalampalli, V.P.S.; Akyurtlu, J.F.; Akyurtlu, A. H₂ production by Autothermal reforming of n-dodecane over highly active Ru-Ni-Ce-Al₂O₃ catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 338–345, doi:10.1021/ie300726k.
56. Ayastuy, J.L.; Gutiérrez-Ortiz, M.A.; González-Marcos, J.A.; Aranzabal, A.; González-Velasco, J.R. Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 41–50, doi:10.1021/ie049886w.

57. Gadalla, A.M.; Bower, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chemical Engineering Science* **1988**, *43*, 3049–3062, doi:10.1016/0009-2509(88)80058-7.
58. Charisiou, N.D.; Siakavelas, G.; Papageridis, K.N.; Baklavaridis, A.; Tzounis, L.; Polychronopoulou, K.; Goula, M.A. Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13039–13060, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.048.
59. Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today* **2006**, *111*, 103–110, doi:10.1016/j.cattod.2005.10.002.
60. Oh, G.; Park, S.Y.; Seo, M.W.; Kim, Y.K.; Ra, H.W.; Lee, J.-G.; Yoon, S.J. Ni/Ru–Mn/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene as model biomass tar. *Renewable Energy* **2016**, *86*, 841–847, doi:10.1016/j.renene.2015.09.013.
61. Garbarino, G.; Finocchio, E.; Lagazzo, A.; Valsamakis, I.; Riani, P.; Escribano, V.S.; Busca, G. Steam reforming of ethanol–phenol mixture on Ni/Al₂O₃: Effect of magnesium and boron on catalytic activity in the presence and absence of sulphur. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 813–826, doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.030.
62. Asadullah, M.; Ito, S.; Kunimori, K.; Yamada, M.; Tomishige, K. Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor. *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 255–259, doi:10.1006/jcat.2002.3575.
63. Nishikawa, J.; Nakamura, K.; Asadullah, M.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Catalytic performance of Ni/CeO₂/Al₂O₃ modified with noble metals in steam gasification of biomass. *Catalysis Today* **2008**, *131*, 146–155, doi:10.1016/j.cattod.2007.10.066.
64. Guan, G.; Chen, G.; Kasai, Y.; Lim, E.W.C.; Hao, X.; Kaewpanha, M.; Abuliti, A.; Fushimi, C.; Tsutsumi, A. Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *115–116*, 159–168, doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.009.
65. Tao, J.; Zhao, L.; Dong, C.; Lu, Q.; Du, X.; Dahlquist, E. Catalytic Steam Reforming of Toluene as a Model Compound of Biomass Gasification Tar Using Ni–CeO₂/SBA-15 Catalysts. *Energies* **2013**, *6*, 3284–3296, doi:10.3390/en6073284.
66. Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 2858–2863, doi:10.1016/j.jiec.2013.11.018.

67. Trane, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M.S.; Jensen, A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6447–6472, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.023.
68. 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.
69. Rostrup-Nielsen, J.R.; Pedersen, K.; Sehested, J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *330*, 134–138, doi:10.1016/j.apcata.2007.07.015.
70. Trane, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M.S.; Jensen, A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6447–6472, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.023.
71. Argyle, M.D.; Bartholomew, C.H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5*, 145–269, doi:10.3390/catal5010145.
72. Pasel, J.; Wohlrab, S.; Kreft, S.; Rotov, M.; Löhken, K.; Peters, R.; Stolten, D. Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts. *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 51–63, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.005.
73. Gai, C.; Zhu, N.; Hoekman, S.K.; Liu, Z.; Jiao, W.; Peng, N. Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass. *Energy Conversion and Management* **2019**, *183*, 474–484, doi:10.1016/j.enconman.2018.12.121.
74. Dong, L.; Wu, C.; Ling, H.; Shi, J.; Williams, P.T.; Huang, J. Promoting hydrogen production and minimizing catalyst deactivation from the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass on nanosized NiZnAlO_x catalysts. *Fuel* **2017**, *188*, 610–620, doi:10.1016/j.fuel.2016.10.072.
75. Valle, B.; Aramburu, B.; Remiro, A.; Bilbao, J.; Gayubo, A.G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃– α -Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 402–410, doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.022.
76. Saad, J.M.; Nahil, M.A.; Wu, C.; Williams, P.T. Influence of nickel-based catalysts on syngas production from carbon dioxide reforming of waste high density polyethylene. *Fuel Processing Technology* **2015**, *138*, 156–163, doi:10.1016/j.fuproc.2015.05.020.
77. Li, S.; Gong, J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7245–7256, doi:10.1039/C4CS00223G.

78. Li, D.; Ishikawa, C.; Koike, M.; Wang, L.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Production of renewable hydrogen by steam reforming of tar from biomass pyrolysis over supported Co catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3572–3581, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.057.
79. García-García, I.; Acha, E.; Bizkarra, K.; Martínez de Ilarduya, J.; Requies, J.; Cambra, J.F. Hydrogen production by steam reforming of m-cresol, a bio-oil model compound, using catalysts supported on conventional and unconventional supports. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 14445–14455, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.155.
80. Zhang, R.; Liu, H.; Li, Q.; Wang, B.; Ling, L.; Li, D. Insight into the role of the promoters Pt, Ru and B in inhibiting the deactivation of Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Surface Science* **2018**, *453*, 309–319, doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.047.
81. Mazumder, J.; de Lasa, H.I. Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La₂O₃ loading. *Catalysis Today* **2014**, *237*, 100–110, doi:10.1016/j.cattod.2014.02.015.
82. Kuchonthara, P.; Puttasawat, B.; Piumsomboon, P.; Mekasut, L.; Vitidsant, T. Catalytic steam reforming of biomass-derived tar for hydrogen production with K₂CO₃/NiO/γ-Al₂O₃ catalyst. *Korean J. Chem. Eng.* **2012**, *29*, 1525–1530, doi:10.1007/s11814-012-0027-y.
83. Crisafulli, C.; Scirè, S.; Maggiore, R.; Minicò, S.; Galvagno, S. CO₂ reforming of methane over Ni–Ru and Ni–Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Letters* **1999**, *59*, 21–26, doi:10.1023/A:1019031412713.
84. Zhou, H.; Zhang, T.; Sui, Z.; Zhu, Y.-A.; Han, C.; Zhu, K.; Zhou, X. A single source method to generate Ru-Ni-MgO catalysts for methane dry reforming and the kinetic effect of Ru on carbon deposition and gasification. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *233*, 143–159, doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.103.
85. Tomishige, K.; Asadullah, M.; Kunimori, K. Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor. *Catalysis Today* **2004**, *89*, 389–403, doi:10.1016/j.cattod.2004.01.002.
86. Kaynar, A.D.D.; Dogu, D.; Yasyerli, N. Hydrogen production and coke minimization through reforming of kerosene over bi-metallic ceria–alumina supported Ru–Ni catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *140*, 96–103, doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.004.
87. Suzuki, T.; Iwanami, H.; Yoshinari, T. Steam reforming of kerosene on Ru/Al₂O₃ catalyst to yield hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 119–126, doi:10.1016/S0360-3199(99)00014-2.

88. An, W.; Zeng, X.C.; Turner, C.H. First-principles study of methane dehydrogenation on a bimetallic Cu/Ni(111) surface. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174702, doi:10.1063/1.3254383.
89. Pakhare, D.; Spivey, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7813–7837, doi:10.1039/C3CS60395D.
90. 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.
91. Kaynar, A.D.D.; Dogu, D.; Yasyerli, N. Hydrogen production and coke minimization through reforming of kerosene over bi-metallic ceria–alumina supported Ru–Ni catalysts. *Fuel Processing Technology* **2015**, *140*, 96–103, doi:10.1016/j.fuproc.2015.09.004.
92. Salaices, E.; Serrano, B.; de Lasa, H. Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6834–6844, doi:10.1021/ie901710n.
93. Mazumder, J.; de Lasa, H.I. Catalytic steam gasification of biomass surrogates: Thermodynamics and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *293*, 232–242, doi:10.1016/j.cej.2016.02.034.
94. Bastos, A.K.; Torres, C.; Mazumder, A.; Lasa, H. de CO₂ biomass fluidized gasification: Thermodynamics and reactivity studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96*, 2176–2184, doi:10.1002/cjce.23316.
95. Ams - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry Available online: <https://rruff.info/ams/amcsd.php> (accessed on May 6, 2020).
96. Mazumder, A.S.M.J. Steam Gasification of Biomass Surrogates: Catalyst Development and Kinetic Modelling. *Electronic Thesis and Dissertation Repository* **2014**.
97. Salaices, E.; Serrano, B.; de Lasa, H. Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6834–6844, doi:10.1021/ie901710n.
98. PubChem 2-Methoxy-4-methylphenol Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7144> (accessed on May 15, 2020).
99. Haul, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86*, 957–957, doi:10.1002/bbpc.19820861019.

100. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1739–1758, doi:10.1351/pac199466081739.
101. Yang, W.-C. Modification and re-interpretation of Geldart's classification of powders. *Powder Technology* **2007**, *171*, 69–74, doi:10.1016/j.powtec.2006.08.024.
102. Geldart classification for wet particles. *Powder Technology* **2020**, *362*, 288–300, doi:10.1016/j.powtec.2019.11.073.
103. Sharma, S.; Hines, L. Oxidation of Ruthenium. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* **1983**, *6*, 89–92, doi:10.1109/TCHMT.1983.1136145.
104. Katheria, S.; Deo, G.; Kunzru, D. Rh-Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *570*, 308–318, doi:10.1016/j.apcata.2018.11.021.
105. Kosukegawa, T.; Takao, T. Synthesis of a heterometallic spiked tetrahedral cluster of ruthenium and nickel containing multiple hydrido ligands and its degradation to a tetrahedral NiRu₃ cluster. *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, *882*, 70–79, doi:10.1016/j.jorganchem.2018.12.016.
106. Sermon, P.A.; Bond, G.C. Hydrogen Spillover. *Catalysis Reviews* **1974**, *8*, 211–239, doi:10.1080/01614947408071861.
107. Mazumder, J.; de Lasa, H.I. Fluidizable La₂O₃ promoted Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *168–169*, 250–265, doi:10.1016/j.apcatb.2014.12.009.
108. Mazumder, J.; de Lasa, H.I. Steam gasification of a cellulosic biomass surrogate using a Ni/La₂O₃-γAl₂O₃ catalyst in a CREC fluidized riser simulator. Kinetics and model validation. *Fuel* **2018**, *216*, 101–109, doi:10.1016/j.fuel.2017.11.074.
109. 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.
110. Adnan, M.A.; Hidayat, A.; Ajumobi, O.O.; Adamu, S.; Muraza, O.; Hossain, M.M. Fluidizable Fe–Co/Ce–ZrO₂ Catalysts for Steam Reforming of Toluene as a Tar Surrogate in Biomass Gasification. *Energy Fuels* **2018**, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b02989.
111. Adnan, M.A.; Muraza, O.; Razzak, S.A.; Hossain, M.M.; de Lasa, H.I. Iron Oxide over Silica-Doped Alumina Catalyst for Catalytic Steam Reforming of Toluene as a

- Surrogate Tar Biomass Species. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 7471–7481, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01301.
112. Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*; Ingeniería química; McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2017; ISBN 978-970-10-6147-3.
113. Sandler, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*; Edición: 3 Sub.; John Wiley & Sons Inc: New York, 1998; ISBN 978-0-471-18210-8.
114. Atias, J.A.; de Lasa, H. Adsorption and catalytic reaction in FCC catalysts using a novel fluidized CREC riser simulator. *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 5663–5669, doi:10.1016/j.ces.2004.07.100.
115. Escobedo, S.; Serrano, B.; Calzada, A.; Moreira, J.; de Lasa, H. Hydrogen production using a platinum modified TiO₂ photocatalyst and an organic scavenger. Kinetic modeling. *Fuel* **2016**, *181*, 438–449, doi:10.1016/j.fuel.2016.04.081.
116. Maestri, M.; Vlachos, D.G.; Beretta, A.; Groppi, G.; Tronconi, E. Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models. *Journal of Catalysis* **2008**, *259*, 211–222, doi:10.1016/j.jcat.2008.08.008.
117. Rostom, S. Propane Oxidative Dehydrogenation Under Oxygen-free Conditions Using Novel Fluidizable Catalysts: Reactivity, Kinetic Modeling and Simulation Study. *Electronic Thesis and Dissertation Repository* **2018**.
118. Xu, J.; Froment, G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal* **1989**, *35*, 88–96, doi:10.1002/aic.690350109.
119. Salaiques, E.; Lasa, H. de; Serrano, B. Steam gasification of a cellulose surrogate over a fluidizable Ni/ α -alumina catalyst: A kinetic model. *AIChE Journal* **2012**, *58*, 1588–1599, doi:10.1002/aic.12696.
120. Mark, M.F.; Maier, W.F.; Mark, F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. *Chemical Engineering & Technology* **1997**, *20*, 361–370, doi:10.1002/ceat.270200602.
121. Spencer, M.S. On the activation energies of the forward and reverse water-gas shift reaction. *Catal Lett* **1995**, *32*, 9–13, doi:10.1007/BF00806097.
122. Nikolla, E.; Schwank, J.; Linic, S. Comparative study of the kinetics of methane steam reforming on supported Ni and Sn/Ni alloy catalysts: The impact of the formation of Ni alloy on chemistry. *Journal of Catalysis* **2009**, *263*, 220–227, doi:10.1016/j.jcat.2009.02.006.
123. Ahmed, K.; Foger, K. Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells. *Catalysis Today* **2000**, *63*, 479–487, doi:10.1016/S0920-5861(00)00494-6.

124. Jarosch, K.; El Solh, T.; de Lasa, H.I. Modelling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments. *Chemical Engineering Science* **2002**, *57*, 3439–3451, doi:10.1016/S0009-2509(02)00214-2.
125. Shido, T.; Iwasawa, Y. Reactant-Promoted Reaction Mechanism for Water-Gas Shift Reaction on Rh-Doped CeO₂. *Journal of Catalysis* **1993**, *141*, 71–81, doi:10.1006/jcat.1993.1119.

Apéndice A

Para la preparación del catalizador se tomo en cuenta la siguiente ecuación, para medir la masa de reactivo necesaria para impregnar una cantidad de masa de soporte:

$$m_R = \frac{m_M}{X_M} = \frac{(\%M)(m_s)}{X_M(100 - \%M)}(RP)(SF)$$

$\%M$ = Porcentaje del metal deseado

X_M = Fracción mol del metal

$$X_M = \frac{M_{WM}}{M_{WR}} = \frac{\text{Peso molecular del metal}}{\text{Peso molecular del reactivo}}$$

m_s = masa del soporte

RP= Pureza del reactivo

(SF) = 1.05 Factor de seguridad

Apéndice B

Curvas de calibración

Análisis de respuesta de los diferentes gases en el cromatógrafo de gases, se obtuvieron las siguientes curvas de calibración, en la Figura 47 se presenta para el caso del hidrógeno, así como la ecuación de la línea de tendencia.

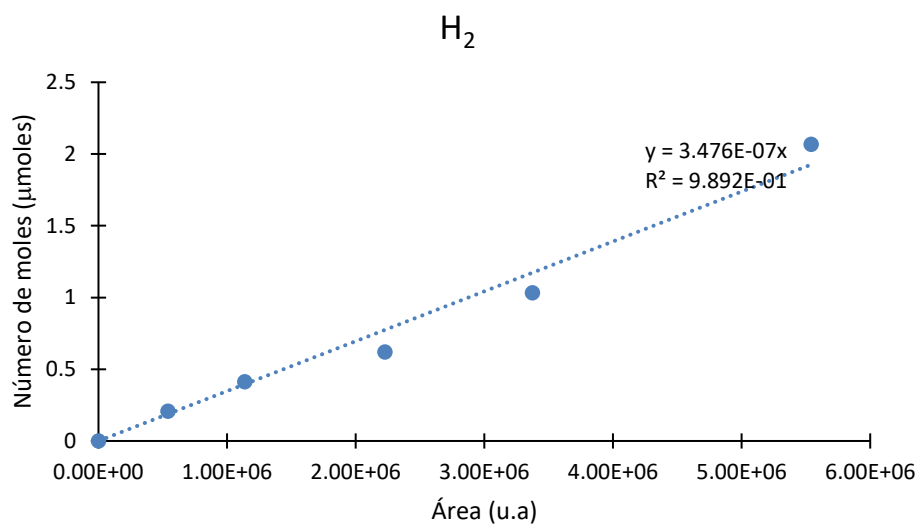


Figura 47. Curva de calibración de Hidrógeno con su ecuación de línea de la tendencia.

De igual forma en las Figura 48, Figura 49 y Figura 50 se muestran las curvas de calibración de los gases monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano respectivamente.

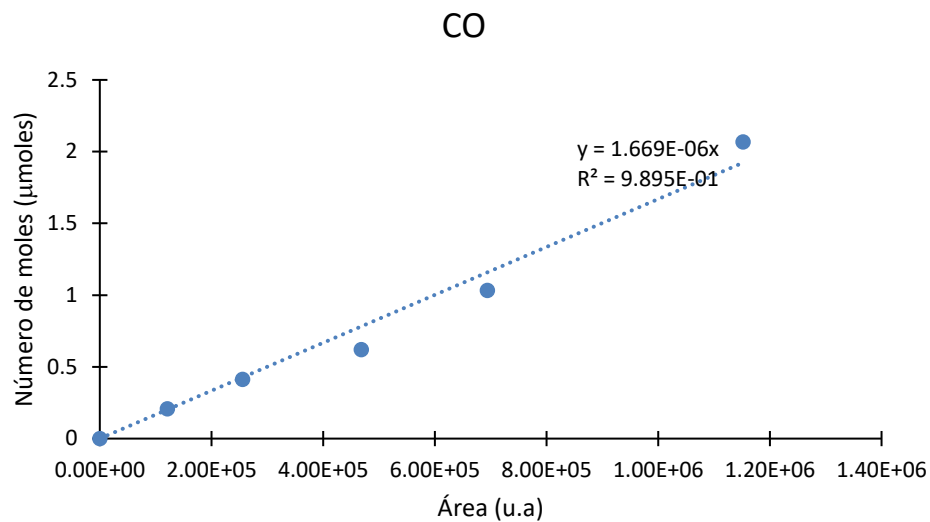


Figura 48. Curva de calibración de monóxido de carbono con su ecuación de la línea de tendencia.

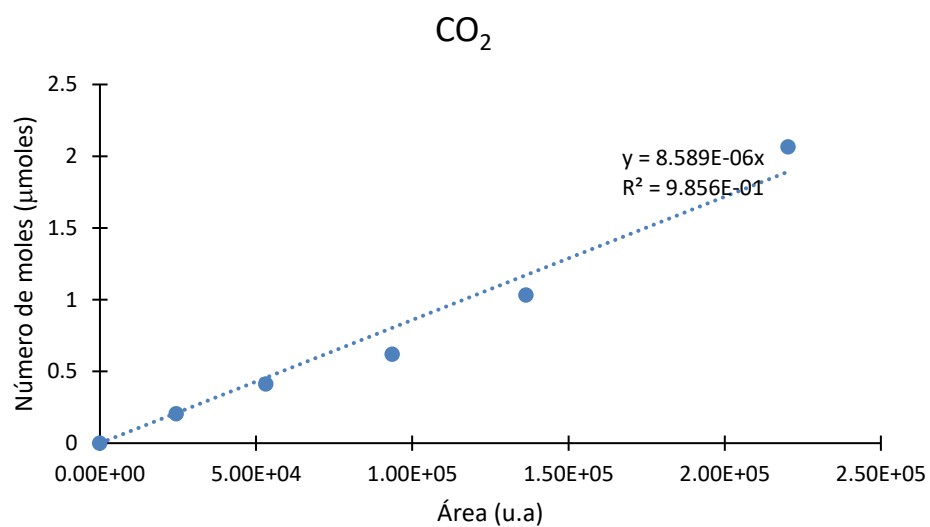


Figura 49. Curva de calibración de dióxido de carbono con su ecuación de la línea de tendencia.

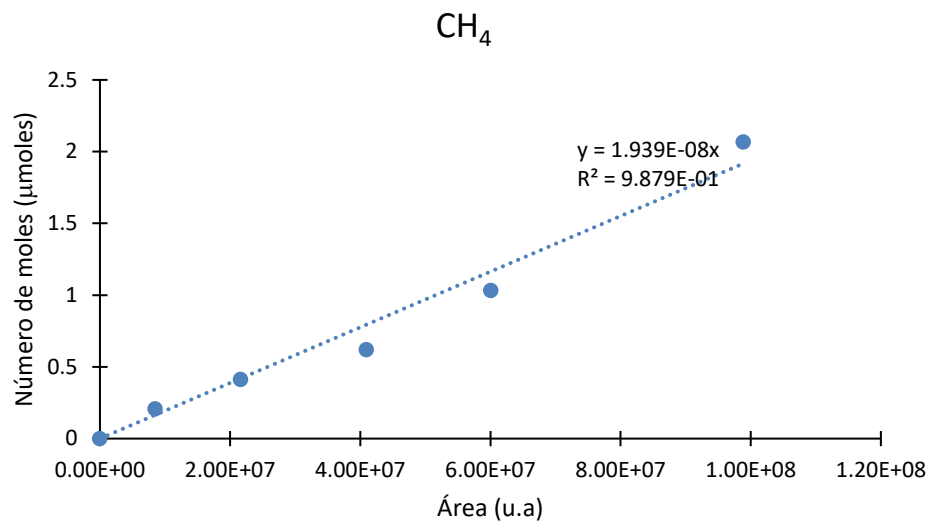


Figura 50. Curva de calibración de metano con su ecuación de la línea de tendencia.

Apéndice C

Apéndice de la estabilidad de los catalizadores:

La Figura 51 presenta la fracción molar en base seca de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP, usando el Cat B: 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ durante 5 experimentos sin etapa de regeneración.

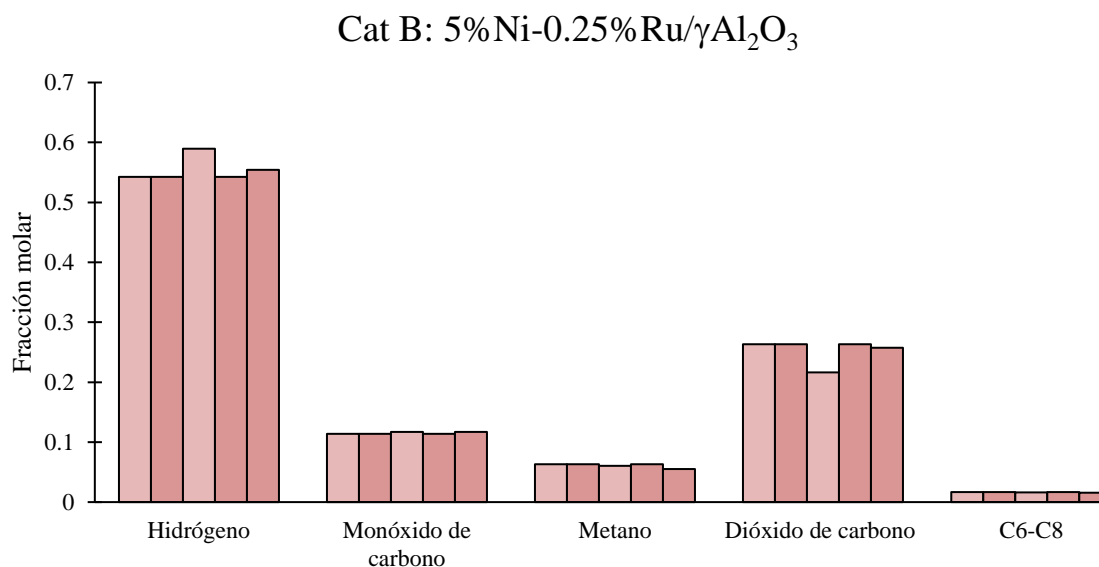


Figura 51. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4- metilfenol, usando el Cat B: 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃, S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

Se observa de la Figura 51, la distribución de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP con la presencia del catalizador 5% Ni-0.25% Ru/ γ Al₂O₃ es similar con respecto a los experimentos con el catalizador con solo Ni. El hidrógeno es el producto principal con un valor promedio de fracción molar de 0.55. Los compuestos C₆-C₈ son los productos con la menor fracción molar aproximadamente 0.016. Entre los experimentos existe reproducibilidad indicando una estabilidad relativa del catalizador durante los cinco experimentos consecutivos.

La Figura 52 presenta la fracción molar en base seca de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP, usando el Cat C: 5% Ni-0.5% Ru/ γ Al₂O₃ durante 5 experimentos sin etapa de regeneración.

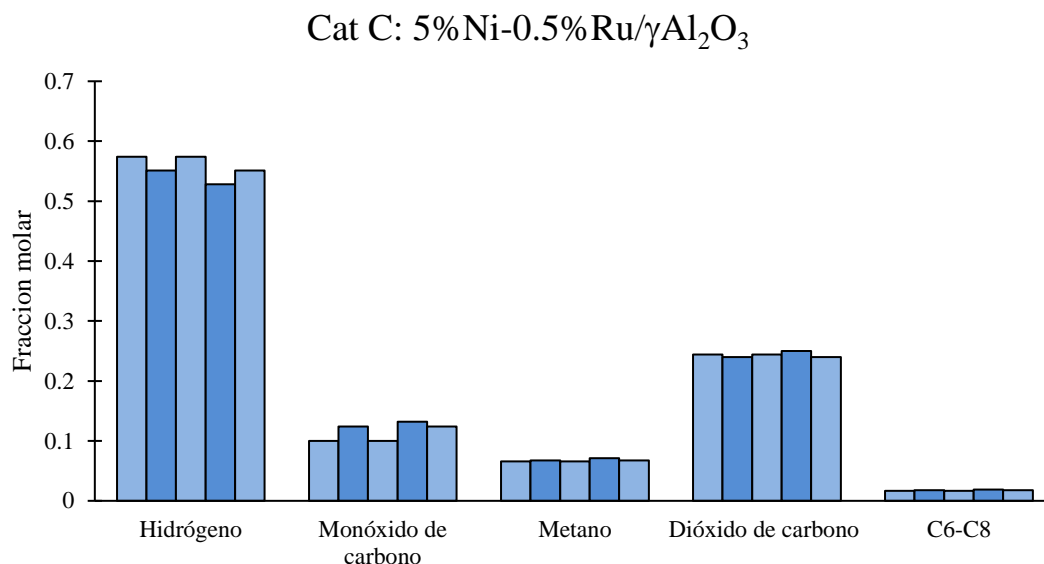


Figura 52. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat C: 5% Ni-0.5% Ru/ γ Al₂O₃, S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

La Figura 52, reporta una distribución homogénea de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP con la presencia del catalizador 5% Ni-0.5% Ru/ γ Al₂O₃ durante cinco experimentos. El hidrógeno es el producto principal con un valor promedio de fracción molar de 0.55. Al igual que con el Cat B, los compuestos C₆-C₈ son los productos con la menor fracción molar aproximadamente 0.016.

La Figura 53 presenta la fracción molar en base seca de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP, usando el Cat D: 5% Ni-1.0% Ru/ γ Al₂O₃ durante 5 experimentos sin etapa de regeneración.

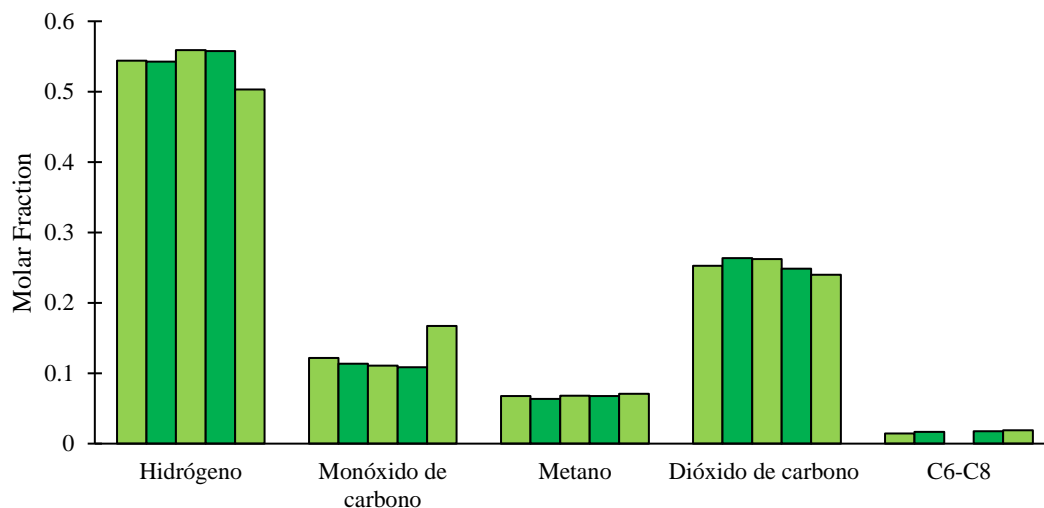
Cat D: 5%Ni-1.0%Ru/gAl₂O₃

Figura 53. Fracción mol en base seca de los productos obtenidos de la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol, usando el Cat D: 5% Ni-1.0% Ru/ γ Al₂O₃, S/2M4MP=1.5 g/g; Cat/2M4MP=2.63g/g; tiempo de reacción= 20 s, 600°C.

La Figura 53, reporta una distribución homogénea de los productos obtenidos en la gasificación con vapor de 2M4MP con la presencia del catalizador 5% Ni-1.0% Ru/ γ Al₂O₃ durante cinco experimentos. El hidrógeno es el producto principal con un valor promedio de fracción molar de 0.53. La fracción molar de los compuestos C₆-C₈ se mantiene con un valor aproximado de 0.016.

Apéndice D

Tabla 31. Reacciones secundarias durante la gasificación y su entalpia estándar.

Tipo de reacción	Reacción química	ΔH_{298K} (kJ / mol)
Desplazamiento de agua a gas	$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$	-41.16
Reformado por vapor de metano	$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$	205.81
Reformado en seco de metano	$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2H_2 + 2CO$	246.98
Gasificación de coque	$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	131.29
Reacción de Boudouard	$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$	172.46
Gasificación hidrogenada	$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$	-74.52

Con los coeficientes estequiométricos de cada reacción se forma una matriz de 6 x 6.

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

El primer renglón se multiplico por -1.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Se toma el primer renglón como pivote, se multiplica por -1, suma el segundo renglón y el cuarto renglón. Después el primer renglón se multiplica por -2, se sumo el tercer renglón y al quinto renglón.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

El segundo renglón se multiplica por -1/2.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

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

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -2 & 4 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Se intercambian los renglones 3 y 4 de lugar.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{Intercambio de fila 3 y 4}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

El renglón 3 se multiplica por $-1/2$.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

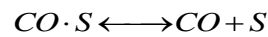
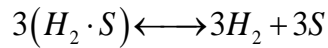
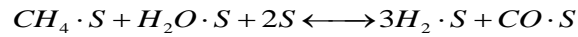
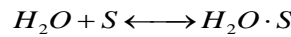
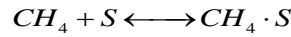
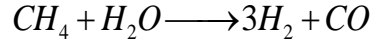
El renglón tres se toma como pivote se multiplica por 2, y se suma con los renglones 5 y 6.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Resultando en tres renglones con ceros, por lo tanto, tres reacciones linealmente independientes, que corresponden a las reacciones de desplazamiento de agua a gas, reformado con vapor de metano y gasificación de coque.

Apéndice E

Modelo de la reacción de reformado con vapor de metano.



Primeramente, se definen las velocidades de reacción de cada etapa. Adsorción de CH_4 sobre el catalizador:

$$r_1 = k_{CH_4}^A p_{CH_4} C_v - k_{CH_4}^D C_{CH_4 \cdot S}$$

Donde $k_{CH_4}^A$ es la constante de adsorción del CH_4 , $k_{CH_4}^D$ es la constante de desorción del CH_4 , p_{CH_4} es la presión parcial del CH_4 y C_v es la concentración de sitios vacíos en el catalizador. La constante de equilibrio de la adsorción del CO se define como:

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

Se multiplica y divide el segundo termino de la ecuación, por $k_{CH_4}^A$:

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

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

De forma análoga se definieron las velocidades de los pasos de adsorción de H_2O , reacción superficial de las especies adsorbidas y las desorciones del CO e H_2 :

$$r_2 = k_{H_2O}^A \left(p_{H_2O} C_v - \frac{C_{H_2O \cdot S}}{K_{H_2O}^A} \right)$$

$$r_3 = k_s \left(C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} C_v^2 - \frac{C_{H_2 \cdot S}^3 C_{CO \cdot S}}{K_s} \right)$$

$$r_4 = k_{H_2}^D \left(C_{H_2 \cdot S}^3 - \frac{p_{H_2}^3 C_v^3}{K_{H_2}^D} \right)$$

$$r_5 = k_{CO}^D \left(C_{CO \cdot S} - \frac{p_{CO} C_v}{K_{CO}^D} \right)$$

Donde $K_{CH_4}^A$, $K_{H_2O}^A$, K_{CO}^D y $K_{H_2}^D$ son constantes de equilibrio de adsorción y desorción de los compuestos, mientras que K_s es la constante termodinámica de equilibrio de la reacción. Proponiendo a la reacción superficial como la etapa controlante de la reacción, esto es, la reacción más lenta del mecanismo,

$$r_3 = k_s \left(C_{CH_4 \cdot S} C_{H_2O \cdot S} C_v^2 - \frac{C_{H_2 \cdot S}^3 C_{CO \cdot S}}{K_s} \right)$$

por lo tanto, es necesario definir la concentración de cada una de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador en términos de las presiones parciales de cada especie. Los demás pasos son rápidos. Para la adsorción de CH_4 , su constante de adsorción $k_{CH_4}^A$ es muy grande.

$$r_1 = k_{CH_4}^A \left(p_{CH_4} C_v - \frac{C_{CH_4 \cdot S}}{K_{CH_4}^A} \right) = 0$$

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

Por lo tanto:

$$C_{CH_4 \cdot S} = p_{CH_4} C_v K_{CH_4}^A$$

Se hace lo propio para las velocidades de los pasos restantes:

$$C_{H_2O.S} = p_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A$$

$$C_{H_2.S}^3 = \left(\frac{p_{H_2}^3 C_v^3}{K_{H_2}^D} \right)$$

$$C_{CO.S} = \frac{p_{CO} C_v}{K_{CO}^D}$$

Las cuales se sustituyen en la velocidad de reacción superficial:

$$r_3 = k_s \left(C_{CH_4.S} C_{H_2O.S} C_v^2 - \frac{C_{H_2.S}^3 C_{CO.S}}{K_s} \right) = k_s \left(K_{H_2O}^A p_{H_2O} C_v K_{CH_4}^A p_{CH_4} C_v C_v^2 - \frac{p_{H_2}^3 C_v^3 p_{CO} C_v}{K_{H_2}^D K_{CO}^D K_s} \right)$$

$$r_3 = k_s \left(K_{H_2O}^A p_{H_2O} K_{CH_4}^A p_{CH_4} C_v^4 - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO} C_v^4}{K_{H_2}^D K_{CO}^D K_s} \right)$$

Se factoriza el primer termino de la ecuación:

$$r_3 = k_s C_v^4 p_{CH_4} K_{CH_4}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} K_{CH_4}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A K_s K_{CO}^D K_{H_2}^D} \right)$$

La multiplicación de las constantes de equilibrio de cada de etapa se define como la contante termodinámica de la reacción de desplazamiento de agua a gas, K_{WGS} :

$$K_{SRM} = K_{CH_4}^A K_{H_2O}^A K_s K_{CO}^D K_{H_2}^D$$

Por lo tanto:

$$r_3 = k_s C_v^4 p_{CH_4} K_{CH_4}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O} K_{SRM}} \right)$$

De la anterior ecuación solo es necesario definir la concentración de sitios vacíos en el catalizador, C_v , partiendo de la concentración de sitios totales como la suma de sitios vacíos más los sitios ocupados por las diferentes especies químicas en el catalizador:

$$C_T = C_v + C_{CH_4.S} + C_{H_2O.S} + C_{H_2.S} + C_{CO.S} + C_{CO_2.S}$$

$$C_T = C_v + p_{CH_4} C_v K_{CH_4}^A + p_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A + \frac{p_{CO} C_v}{K_{CO}^D} + \frac{p_{H_2} C_v}{(K_{H_2}^D)^{\frac{1}{3}}} + p_{CO_2} C_v K_{CO_2}^A$$

$$C_T = C_v + p_{CH_4} C_v K_{CH_4}^A + p_{H_2O} C_v K_{H_2O}^A + p_{CO} C_v K_{CO}^A + p_{H_2} C_v (K_{H_2}^A)^{\frac{1}{3}} + p_{CO_2} C_v K_{CO_2}^A$$

De la cual se factoriza y se despeja C_v :

$$C_v = \frac{C_T}{\left(1 + p_{CH_4} K_{CH_4}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2} (K_{H_2}^A)^{\frac{1}{3}} + p_{CO_2} K_{CO_2}^A\right)}$$

$$r_3 = \frac{k_s C_T^4 p_{CO} K_{CO}^A p_{H_2O} K_{H_2O}^A}{\left(1 + p_{CH_4} K_{CH_4}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2} (K_{H_2}^A)^{\frac{1}{3}} + p_{CO_2} K_{CO_2}^A\right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O} K_{SRM}}\right)$$

Finalmente se agrupan las constantes de la ecuación y se definen como

$$k'_{SRM} = k_s C_T^4 K_{CH_4}^A K_{H_2O}^A$$

$$r_{WGS} = \frac{k'_{SRM} p_{CH_4} p_{H_2O}}{\left(1 + p_{CH_4} K_{CH_4}^A + p_{H_2O} K_{H_2O}^A + p_{CO} K_{CO}^A + p_{H_2} (K_{H_2}^A)^{\frac{1}{3}} + p_{CO_2} K_{CO_2}^A\right)^4} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O} K_{SRM}}\right)$$

Apéndice D

Código de Matlab para la estimación de parámetros cinéticos.

```
function P = kinetics(theta,t)
p0 = [0.24;0.27;0.6;0.27;1.4248];
[t,Pv] = ode45(@DifEq,t,p0);
%
function dP = DifEq(t,p)
    W = 0.05;           %Peso del catalizador
    T = 823;           %823,873,923
    V = 50.7;         % Volumen en cm3
    R = 82.058;       %Constante de los gases en
    A = (W/V)*R*T;
    K1 = 4.11;        %Constante termodinámica WGS
    K2 = 7.19e-2;     %Constante termodinámica SRM
    kco2 = 0.437*exp((30859/8.314)*((1/T)-(1/923))); %Función centrada
en la temperatura promedio

    dpdt = zeros(5,1);
    dpdt(1) = (A*theta(1)*exp(-((theta(3))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(2)*p(5)/((1+kco2*p(3))^2))*(1-(p(1)*p(3)/K1*p(2)*p(3)))+...
(3*A*theta(2)*exp(-((theta(4))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(4)*p(5)/((1+kco2*p(3))^4))*(1-p(2)*(p(1)^3)/(K2*p(4)*p(5)));

    dpdt(2) = (-A*theta(1)*exp(-((theta(3))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(2)*p(5)/((1+kco2*p(3))^2))*(1-(p(1)*p(3)/K1*p(2)*p(3)))+...
(A*theta(2)*exp(-((theta(4))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(4)*p(5)/((1+kco2*p(3))^4))*(1-p(2)*(p(1)^3)/(K2*p(4)*p(5)));

    dpdt(3) = (A*theta(1)*exp(-((theta(3))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(2)*p(5)/((1+kco2*p(3))^2))*(1-(p(1)*p(3)/K1*p(2)*p(3)));

    dpdt(4) = (-A*theta(2)*exp(-((theta(4))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(4)*p(5)/((1+kco2*p(3))^4))*(1-p(2)*(p(1)^3)/(K2*p(4)*p(5)));

    dpdt(5) = (-A*theta(1)*exp(-((theta(3))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(2)*p(5)/((1+kco2*p(3))^2))*(1-(p(1)*p(3)/K1*p(2)*p(3)))-...
(A*theta(2)*exp(-((theta(4))/8.314)*((1/T)-
(1/923)))*p(4)*p(5)/((1+kco2*p(3))^4))*(1-p(2)*(p(1)^3)/(K2*p(4)*p(5)));
    dP = dpdt;
end
P = Pv;
end
```

```

theta0 = [1e-4;1e-3;25;65];

options = optimset('Algorithm','levenberg-marquardt','MaxFunEvals',1000
    ...
    , 'MaxIter',5000,'TolFun',1e-4,'Display', 'iter');
lb = [1e-4, 1e-3, 20e3, 60e3];
ub = [5e-4, 5e-3, 40e3, 90e3];

% Stored initial values for the ODEs
Y0 = p(1,:);

% Nonlinear least-squares regression is used for the optimization.
[theta, resnorm, resid, exitflag, output, lambda, J]=lsqcurvefit(@kinetics, thet
a0, t...
,p, lb, ub, options); % lb, ub, options
ymodel = p + resid;

% Calculation of the least squared error
SSE = sum(resid.^2);

tic
for j=1:5000
    pb = p + bootrspz(resid);
    theta = lsqcurvefit(@kinetics, theta0, t, pb, lb, ub, options);
    par(:,j) = theta;
end
toc
MediaTheta1 = mean(par(1,:))
MediaTheta2 = mean(par(2,:))
MediaTheta3 = mean(par(3,:))
MediaTheta4 = mean(par(4,:))

VarTheta1 = var(par(1,:))
VarTheta2 = var(par(2,:))
VarTheta3 = var(par(3,:))
VarTheta4 = var(par(4,:))

Sigma = [VarTheta1 VarTheta2 VarTheta3 VarTheta4];

cik = nlparci(theta, resid, 'covar', Sigma);

r=corrcoef(p(:), ymodel(:));
r2=r(1,2).^2;
disp('3. Correlation Coefficient R^2')
disp(r2)

fprintf(1, '\tRate Constants:\n')
for k1 = 1:length(theta)
    fprintf(1, '\t\tTheta(%d) = %8.9f\n', k1, theta(k1))
    Disp_Results(theta(k1), cik(k1, k1), cik(k1, 4+k1));

    format longEng
end

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

```

Curriculum Vitae

Nombre:

Alán Rubén Calzada Hernández

Formación académica

Licenciatura en Ingeniería Química

Universidad Autónoma de Zacatecas en colaboración con CIDETEQ

2008-2013

Mecanismo de titulación: Tesis “Estudio comparativo del desempeño fotovoltaico de celdas solares sensibilizadas con complejo tris (4,4’-dicarboxil-2,2’-bipiridina)-Ru(II) con fotoánodos nanoparticulados y nanotubulares de TiO₂”; Asesores: Dr. Juan Manríquez Rocha y Dr. Tomás Montiel Santillán.

Maestría en ciencias de la Ingeniería: Orientación a energías renovables y ciencias ambientales.

Universidad Autónoma de Zacatecas en colaboración con CREC-UWO

2013-2015

Mecanismo de titulación: Tesis “Producción de Hidrógeno a través de la disociación del agua por Fotocatálisis Heterogénea, empleando el reactor Photo CREC Water II Modificado: síntesis y prueba de catalizadores de TiO₂ dopados e impregnados con Pt y propuesta de fotoreducción de CO₂ y generación de H₂O₂.” y Asesor: Dr. Benito Serrano Rosales y Dr. Hugo de Lasa.

Doctorado en ciencias de la Ingeniería.

Universidad Autónoma de Zacatecas en colaboración con CREC-UWO

2017-2020

Mecanismo de titulación: Tesis “Fundamentación del Ru como promotor en catalizadores de 5 % Ni/γAl₂O₃ durante la gasificación con vapor de 2-metoxi-4-metilfenol para obtener gas de síntesis y propuesta de modelos termodinámico y cinético.” y Asesor: Dr. Benito Serrano Rosales y Dr. Hugo de Lasa.

Estancias de Investigación

- | | |
|------|--|
| 2019 | Estancia de investigación en la Universidad de Western Ontario Canadá, en Chemical Reactor Engineering Centre, como parte de las actividades del doctorado en Ciencias de la Ingeniería. |
| 2015 | Estancia de seis meses de Investigación en la Universidad de Western Ontario, mediante la convocatoria Emerging Leaders in the Americas Program, del gobierno de Canadá. |
| 2012 | Participación en CIDETEQ en el Program of Initiation Stays for High Performance Students. |
| 2011 | Participación en el 13 verano de la Ciencia de la región centro, en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Querétaro, Qro. |

Experiencia Docente:

Universidad Politécnica de Zacatecas
 Programa de Ingeniería en Energía e Industrial.
 2016-2020

Publicaciones:

1. Calzada Hernandez, A.R.; Gibran González Castañeda, D.; Sánchez Enriquez, A.; de Lasa, H.; Serrano Rosales, B. Ru-Promoted Ni/ γ Al₂O₃ Fluidized Catalyst for Biomass Gasification. *Catalysts* 2020, 10, 316, doi:10.3390/catal10030316.
2. González, C.D.G.; Sánchez, E.A.; Cruz, R.I.; Calzada, H.A.R.; Serrano, R.B. Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a γ -Alumina Fluidizable Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2019, 17, doi:10.1515/ijcre-2019-0104.
3. Guayaquil-Sosa, J.F.; Calzada, A.; Serrano, B.; Escobedo, S.; de Lasa, H. Hydrogen Production via Water Dissociation Using Pt-TiO₂ Photocatalysts: An Oxidation-Reduction Network. *Catalysts* 2017, 7, 324, doi:10.3390/catal7110324.
4. Escobedo, S.; Serrano, B.; Calzada, A.; Moreira, J.; de Lasa, H. Hydrogen production using a platinum modified TiO₂ photocatalyst and an organic scavenger. *Kinetic modeling. Fuel* 2016, 181, 438-449, doi:10.1016/j.fuel.2016.04.081.

Participación en congresos

- | | |
|------|---|
| 2019 | Participación en el 3er Congreso Internacional de Energía con la presentación del trabajo: Hydrogen production in the gasification of 2-methoxy-4-methyl-phenol and toluene using novel catalysts 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ with couples of Ru-Ca-Ru-Mg and Ru-Mn. |
| 2019 | Participación en el congreso XL Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, AMIDIQ, con la presentación del trabajo: Producción de Hidrógeno en la gasificación de 2-meto-4-metil-fenol y tolueno usando catalizadores novedosos 5%Ni/ γ Al ₂ O ₃ y con promotor de Ru. |
| 2020 | Congreso anual de American Institute of Chemical Engineers, A |



Article

Ru-Promoted Ni/ γ -Al₂O₃ Fluidized Catalyst for Biomass Gasification

Alan Rubén Calzada Hernández ¹, Daniel Gibran González Castañeda ¹,
Adriana Sánchez Enriquez ¹, Hugo de Lasa ² and Benito Serrano Rosales ^{1,*}

¹ Unit of Electrical Engineering, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas 98160, México; alanosch@gmail.com (A.R.C.H.); dgibrangocas@hotmail.com (D.G.G.C.); adsaen@yahoo.com (A.S.E.)

² Faculty of Engineering, Chemical Reactor Engineering Centre (CREC), Western University, London, ON N6A 5B9, Canada; hdelasa@uwo.ca

* Correspondence: beniser@prodigy.net.mx; Tel: 52-492-124-4456

Received: 18 February 2020; Accepted: 5 March 2020; Published: 10 March 2020

Abstract: Fluidizable catalysts based on Ni/ γ -Al₂O₃ with added Ru were used for the gasification of a lignin surrogate (2-methoxy-4-methylphenol) in a fluidized CREC Riser Simulator reactor. This was done in order to quantify lignin surrogate conversion and lignin surrogate products (H₂, CO, CO₂ and CH₄) as well as the coke deposited on the catalyst. The catalysts that were evaluated contained 5% wt. Ni with various Ru loadings (0.25%, 0.5% and 1% wt). These catalysts were synthesized using an incipient Ni and Ru co-impregnation. Catalysts were characterized using XRD, N₂ adsorption-desorption (BET Surface Area, BJH), Temperature Programmed Reduction (TPR), Temperature Programmed Desorption (TPD) and H₂ chemisorption. Catalytic steam gasification took place at 550, 600 and 650 °C using 0.5, 1.0 and 1.5, steam/biomass ratios. The results obtained showed that Ru addition helped to decrease both nickel crystallite site sizes and catalyst acid site density. Moreover, it was observed that coke on the catalyst was reduced by 60%. This was the case when compared to the runs with the Ni/ γ -Al₂O₃ free of Ru.

Keywords: coke; nickel; ruthenium; gasification; tar; biomass



AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Alan Rubén Calzada Hernández, Daniel Palacios Velázquez, Iván Cruz Reyes, Adriana Sánchez Enríquez, Daniel Gibran Gonzales Castañeda, Hugo I. de Lasa, Benito Serrano Rosales, José Ricardo Rosas Cedillo

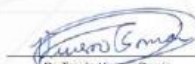
Por la presentación del trabajo:

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN LA GASIFICACIÓN DE 2-METOXI-4MEYL-FENOL Y TOLUENO USANDO CATALIZADORES NOVEDOSOS 5% NI/GAL2O3 Y CON PROMOTOR DE RU.

ID: 173



Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera
PRESIDENTE DEL AMIDIQ Y DEL COMITÉ ORGANIZADOR



Dr. Tomás Álvarez García
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



Huatulco, Oaxaca, México 7 al 10 de Mayo de 2019



Dear Benito Serrano Rosales,

Congratulations! Your abstract, *Gasification of a Lignin Surrogate Using Ru Promoted Ni/gAl₂O₃ Fluidized Catalysts in CREC – Riser Simulator Reactor.*, has been accepted for presentation at the 2020 AIChE Annual Meeting.

We are excited to have you in our program this fall. However, we understand that there is uncertainty regarding travel this fall due to the coronavirus pandemic. Please know that these concerns and the health and safety of all meeting participants, attendees, speakers, and staff is of the utmost concern and importance to us.

Keeping this in mind, we are in the process of finalizing **virtual participation options** so that all may participate regardless of their ability to attend in-person. However, the Meeting format may need to change as more information on the travel situation is known.

Over the next several weeks, **parts of the program may move to a virtual setting**. We will communicate with all speakers once arrangements have been finalized. You will receive a final communication with details of your talk, including type, location, and time, over the next few weeks.

What you need to do now:

1. Please **notify all co-authors** of this acceptance.
2. **If your plans have changed** and you will not be able to participate in the Meeting (even if it is virtual), please contact your session chairs and programming@aiiche.org as soon as possible so that alternative arrangements can be made.

If you are concerned about travel but would still be able to participate in a virtual meeting, we ask you to please refrain from cancelling your participation until final arrangements have been announced.

3. **If presenting authors require a preliminary invitation letter**, please contact AIChE Program Development at programming@aiiche.org. A more detailed invitation letter will be available for automatic download once the program is finalized in the coming weeks.

Again, congratulations! We thank you for your submission, and look forward to seeing your presentation.

Best regards,

Jennifer S. Curtis
2020 Annual Meeting Program Chair