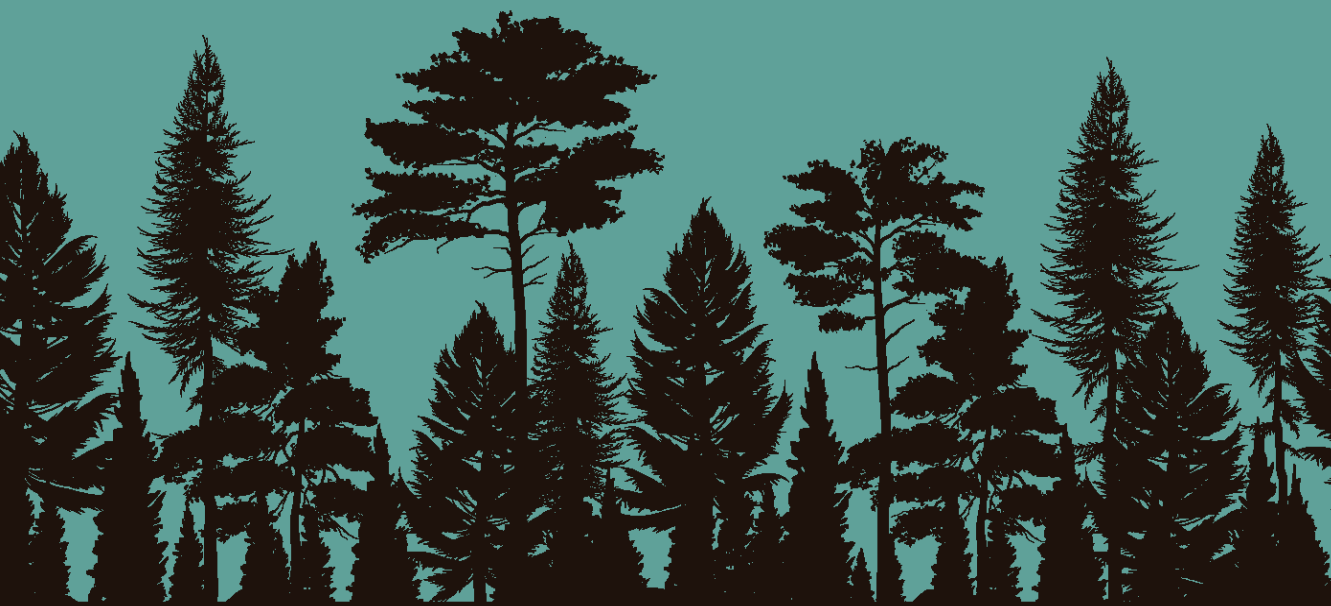


Estrategias para mejorar la estabilidad de un catalizador de NiAl_2O_4 en la producción de H_2 mediante reformado con vapor de bio-oil

Naiara García Gómez
Tesis Doctoral
2021



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

NAZIOARTEKO
BIKAINTASUN
CAMPUSA
CAMPUS DE
EXCELENCIA
INTERNACIONAL

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DE UN
CATALIZADOR DE NiAl_2O_4 EN LA PRODUCCIÓN DE H_2
MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DEL BIO-OIL**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor Ingeniería Química

Presenta

Doña Naiara García Gómez

Leioa, Septiembre 2021

A mis padres, Josema y Paquita.

A la memoria de mi tía M^a Sol, a las solidarias, como ella, y a las que cuidan.

Durante estos últimos años, son muchas las personas que me han ayudado y acompañado de una forma u otra a llevar a cabo esta Tesis: un proceso de aprendizaje a nivel profesional y personal.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras, Dra. Ana G. Gayubo y Dra. Beatriz Valle, vuestra dedicación y paciencia. Gracias por la ayuda prestada, por compartir vuestros conocimientos y vuestra experiencia sin las que esta Tesis no sería la misma.

También quisiera agradecer al Dr. Andrés T. Aguayo por sus consejos y su ayuda en el laboratorio, siempre disponible, y al Dr. Javier Bilbao por sus aportaciones fundamentales a este trabajo.

Gracias al Dr. José Valecillos por tu contribución a este trabajo, esencial en el último año, así como por tu disponibilidad y tus consejos (con café y tortilla). Tesi honetan zehar eginiko ekarpenengatik eta eskainitako laguntzarengatik Aingeru Remiro Doktoreari ere eskerrak eman nahi dizkiot. Al inicio de este camino, fueron imprescindibles las indicaciones y la ayuda del Dr. Aitor Arandía, quien me enseñó a trabajar con bio-oil. Gracias por tus consejos siempre acompañados de buen humor. Irribarre artean Leire Landa etorkizuneko doktorearekin pasatako momento on guztiak eta Tesiaren bukaeran ekainitako laguntza guztia ere eskertu nahiko nuke.

Quisiera agradecer la ayuda prestada por los y las compañeras que han pasado por el laboratorio a lo largo de estos años, siempre disponibles y dispuestos a echar un cable. Anderri elkarrekin bizitako momento on guztiengatik eta bidea errezagoa egiteagatik, egindako irri guztiagatik, aholkuengatik, eta eskainitako laguntzarengatik (beti izanen dugu Lesaka), a Fran, mi “compañero paralelo”, un placer compartir charlas y consejos a última hora de la tarde, gracias por tu ayuda en tantos momentos. Gracias a la Dra. Eva Epelde, Dra. Ainara Ateka, Dr. Aitor Ochoa y Dra. Elena Rodríguez por vuestros consejos, gracias a Héctor (mil gracias por las risas y tu disponibilidad para ayudar siempre), David, Sepi, Zuria, Enara, ... a los doctores Gorka Elordi, Tomás Cordero-Lanzac, Pablo Rodríguez-Vega, ... y a los recién llegados. Os deseo un gran futuro.

Otras personas fuera de los laboratorios también han sido esenciales a lo largo de este camino, especialmente, a mi prima, Dra. M^a José Gómez Benito, sin la que estas andanzas no hubiesen empezado, y a mi tío, Dr. Juan Ignacio Gómez Tutor. Muchas gracias a ambos y al resto de la familia por vuestras recomendaciones e importantes consejos. Gràcies al Carles Martí pel disseny i la resta de consells respecte aquest

tema, i a la familia Gutiérrez-Casajuana. També vull agrair els bons moments gaudits amb amigues i amics de Barcelona, Berlin, València eta nola ez Bilbon ezagutu dudan guztiari. Gràcies pel vostre constant recolzament.

A les imprescindibles, per ser exemple i estar sempre disposades a ajudar, per la vostra generositat. A mi hermana Ainhoa, por enseñarnos otras perspectivas de la vida y una valentía infinita. A mi hermano Aritz, por darnos a conocer otras realidades del mundo y hacerlas cercanas, por no perder la esperanza en las personas. A mi hermano Urko, por compañero de aventuras y aprendizajes, por seguir siempre hacia delante y hacer el camino sencillo. A mi madre y a mi padre por inculcarnos la curiosidad, por enseñarnos a seguir aprendiendo y a volvernos a levantar, a ser felices e intentar siempre recuperar la sonrisa. Mil gràcies. Seguim caminant.

Eta Koldori, zure eskuzabaltasunarengatik eta equipo bat izateagatik. Bidea errazteagatik eta beti irri bat ateratzeko egin duzun guztiagatik. Zortea izan da bidean zurekin aurkitu izana eta etorkizuna batera eraikitzen egotea. Eskerrak aunitz!

Bilbo, Septiembre 2021.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competividad (Proyectos CTQ2015-68883-R y RTI2018-100771) y a la beca pre-doctoral BES-2016-078132

Igualmente, gracias a los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU por su inestimable aportación a este trabajo y en especial a Aitor Larrañaga por su dedicación.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. HIDRÓGENO	10
1.1.1. Economía del hidrógeno	11
1.1.2. Tecnologías de producción de hidrógeno	13
1.1.2.1. <i>Convencionales</i>	14
1.1.2.2. <i>Sostenibles</i>	18
1.2. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO POR REFORMADO	25
1.2.1. Tecnologías de reformado	25
1.2.2. Estrategias para intensificar la producción de hidrógeno mediante reformado	30
1.2.3. Alimentaciones y condiciones de operación	32
1.2.4. Catalizadores	39
1.2.4.1. <i>Origen natural</i>	39
1.2.4.2. <i>Sintetizados</i>	41
1.2.5. Desactivación del catalizador en el reformado con vapor	43
1.2.6. Regeneración del catalizador	47
1.3. ESTRATEGIAS PARA ATENUAR LA DESACTIVACIÓN	49
1.3.1. Modificación del catalizador	49
1.3.1.1. <i>Modificación del soporte</i>	49
1.3.1.2. <i>Uso de promotores metálicos</i>	51
1.3.1.3. <i>Método de síntesis</i>	55
1.3.2. Acondicionamiento del bio-oil	58
1.3.3. Pre-reformado en línea	62
1.3.4. Selección de condiciones de operación	66
2. EXPERIMENTAL	71
2.1. BIO-OIL	71
2.1.1. Obtención	71
2.1.2. Acondicionamiento del bio-oil	72
2.1.2.1. <i>Envejecimiento acelerado</i>	73

2.1.2.2. <i>Extracción líquido-líquido</i>	74
2.1.3. Técnicas de caracterización	78
2.2. CATALIZADORES	80
2.2.1. Preparación de los catalizadores	80
2.2.2. Técnicas de caracterización	81
2.2.2.1. <i>Adsorción-desorción de N₂</i>	81
2.2.2.2. <i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	81
2.2.2.3. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	82
2.2.2.4. <i>Espectrometría de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MC)</i>	83
2.2.2.5. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	83
2.2.2.6. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	84
2.2.2.7. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	84
2.2.2.8. <i>Espectroscopía Raman</i>	84
2.2.2.9. <i>Oxidación a temperatura programada (TPO)</i>	85
2.3. EQUIPOS DE REACCIÓN, ANÁLISIS DE PRODUCTOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN	87
2.3.1. Equipo de reacción	87
2.3.2. Condiciones fluidodinámicas y de reacción	90
2.3.3. Análisis de productos	93
2.3.4. Índices de reacción	94
3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y ALIMENTACIONES	99
3.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	100
3.1.1. Dolomita	100
3.1.2. Espinela de Ni-Al (NiAl ₂ O ₄)	105
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL COMPLETO Y ACONDICIONADO	109
3.2.1. Caracterización del bio-oil	109
3.2.2. Envejecimiento acelerado	112
3.2.3. Extracción líquido-líquido	114
4. EFECTO DE LA EXTRACCIÓN DE FENOLES	121
4.1. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL CATALIZADOR	122

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DESACTIVADO Y REGENERADO	126
5. EFECTO DEL PRE-REFORMADO CON DOLOMITA	137
5.1. VALORIZACIÓN DE BIO-OIL CON DOLOMITA	138
5.1.1. Actividad de la dolomita a baja temperatura (400 y 500 °C)	139
5.1.1.1. <i>Comportamiento catalítico</i>	139
5.1.1.2. <i>Rutas de reacción</i>	147
5.1.2. Actividad de la dolomita a alta temperatura (700 °C)	151
5.1.2.1. <i>Comportamiento catalítico</i>	151
5.1.2.2. <i>Actividad para la reacción de reformado</i>	158
5.1.2.3. <i>Actividad para la desoxigenación del bio-oil</i>	160
5.1.3. Caracterización de la dolomita desactivada	163
5.2. VIABILIDAD DEL PRE-REFORMADO CON DOLOMITA EN LÍNEA PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD	173
5.2.1. Efecto de las condiciones de pre-reformado en el comportamiento del catalizador de NiAl ₂ O ₄	174
5.2.2. Caracterización del catalizador de NiAl ₂ O ₄ desactivado	181
5.2.2.1. <i>Análisis XRD</i>	181
5.2.2.2. <i>Análisis TPO</i>	184
5.2.2.3. <i>Imágenes TEM</i>	186
5.2.2.4. <i>Espectroscopía Raman</i>	188
5.2.3. Discusión de los resultados	190
6. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	199
6.1. REFORMADO DE BIO-OIL	200
6.1.1. Estabilidad del catalizador	200
6.1.1.1. <i>Temperatura</i>	200
6.1.1.2. <i>Tiempo espacial</i>	206
6.1.1.3. <i>Relación S/C</i>	211
6.1.2. Análisis del catalizador desactivado	216
6.1.2.1. <i>Análisis estructural</i>	216
6.1.2.2. <i>Análisis de la combustión de coque</i>	218
6.1.2.3. <i>Composición del coque</i>	221
6.1.2.4. <i>Localización del coque</i>	223
6.1.2.5. <i>Morfología del coque</i>	225
6.1.2.6. <i>Estructura del coque</i>	230

6.1.3. Discusión de resultados	233
6.2. ROL DE LA COMPOSICION DEL BIO-OIL EN LA SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA	234
6.2.1. Composición de las alimentaciones de bio-oil	235
6.2.2. Actividad y estabilidad del catalizador	238
6.2.3. Caracterización del catalizador desactivado	246
6.2.3.1. <i>Análisis estructural</i>	246
6.2.3.2. <i>Combustión del coque</i>	247
6.2.3.3. <i>Estructura del coque</i>	250
6.2.3.4. <i>Morfología del coque</i>	253
6.2.4. Discusión de los resultados	256
7. RESUMEN	261
ABSTRACT	265
LABURPENA	268
8. CONCLUSIONES	273
9. NOMENCLATURA	281
10. BIBLIOGRAFÍA	287
ANEXO I. EFECTO DE LA EXTRACCIÓN DE FENOLES EN LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	321
ANEXO II. DIFUSIÓN DE RESULTADOS	329

OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el grupo Procat-Vares (Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos), dentro de una amplia línea de investigación enmarcada en el concepto de bio-refinería, para producción de combustibles y productos de alto valor añadido desde biomasa, en pro del desarrollo de una economía sostenible.

En el marco de la economía sostenible, la producción de H₂ mediante el reformado catalítico de alimentaciones derivadas de biomasa continúa atrayendo un gran interés científico debido a la creciente demanda de H₂ como combustible y materia prima. Ésta ha sido precisamente una de las líneas de investigación prioritarias del grupo Procat-Vares desde hace ya más de una década, que ha dado lugar a 7 Tesis Doctorales previas, y una elevada producción de artículos de alto impacto derivados de las mismas. En esta línea de investigación se ha abordado el reformado de alimentaciones simples constituidas por un solo compuesto oxigenado, como DME (derivado de biomasa vía gas de síntesis) (Vicente, 2012; Oar-Arteta, 2014) o etanol (obtenido vía fermentación) (Vicente, 2012, Montero, 2015), así como de alimentación complejas como el bio-oil (fracción líquida obtenida por la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica).

El bio-oil está constituido por agua y una mezcla muy compleja de oxigenados de diferente naturaleza (ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, fenoles y sacáridos), con composición variable según su procedencia. El reformado con vapor del bio-oil se considera una tecnología prometedora y económicamente viable, y el interés del desarrollo de esta tecnología para la producción de H₂ está motivado por diferentes circunstancias: i) evita el costoso proceso de deshidratación del bio-oil que se requeriría para otras rutas de su valorización; ii) existen tecnologías maduras de pirólisis rápida para la producción de bio-oil desde biomasa lignocelulósica; iii) el bio-oil tiene mayor densidad energética por unidad de volumen que la biomasa y es más fácil de transportar y almacenar; iv) las buenas perspectivas de la estrategia de combinar la pirólisis deslocalizada de biomasa con el reformado de bio-oil centralizado en una planta con el equipamiento requerido para los procesos catalíticos. Dada la complejidad de la alimentación de bio-oil, los estudios iniciales que realizó el grupo se abordaron considerando el reformado de su fase acuosa (Remiro, 2012), si bien en los últimos años el esfuerzo se ha centrado en el reformado del bio-oil completo (Aramburu, 2016, Arandía, 2018, Ochoa, 2018).

El principal problema al que se enfrenta el desarrollo a gran escala del reformado de bio-oil es la rápida desactivación de los catalizadores utilizados, siendo la deposición de coque su principal causa. Este problema puede ser atenuado parcialmente mediante el uso de una original estrategia de operación desarrollada por el grupo de investigación, consistente en la utilización de un sistema de reacción con 2 etapas en serie: i) tratamiento térmico, para deposición controlada de la lignina pirolítica que se forma por re-polimeración de ciertos componentes del bio-oil cuando éste es vaporizado; ii) transformación catalítica (mediante reformado en este caso) de los volátiles que salen de la etapa de tratamiento térmico en un reactor de lecho fluidizado, que presenta ventajas frente al lecho fijo en procesos con elevada desactivación por deposición de coque. En anteriores Tesis se han establecido las condiciones adecuadas de la unidad de tratamiento térmico tanto para el reformado de la fracción acuosa del bio-oil (Remiro, 2012) como para el bio-oil completo (Aramburu, 2016). Además, se han logrado significativos avances en el conocimiento del efecto de las condiciones de operación sobre el comportamiento de catalizadores soportados de Ni y de Rh usados en el reactor de reformado de la fase acuosa del bio-oil o del bio-oil completo (Remiro, 2012, Aramburu, 2016, Arandia, 2018), en el desarrollo de un modelo cinético para el catalizador soportado Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ (Aramburu, 2016), y en el conocimiento de los mecanismos de deposición de coque sobre estos catalizadores soportados en el reformado con vapor (Ochoa, 2018) y reformado oxidativo con vapor (Arandia, 2018) del bio-oil. En este sentido, se ha determinado en estos estudios previos el importante rol sobre la desactivación del catalizador por deposición de coque atribuible a algunas familias de componentes del bio-oil, especialmente los compuestos de naturaleza fenólica, así como polioles superiores (Ochoa, 2018). Cabe esperar, por tanto, que la eliminación de este tipo de componentes del bio-oil puede tener un efecto positivo sobre la estabilidad del catalizador de reformado.

Frente a la operación con una etapa de tratamiento térmico previa al reformado, utilizada en nuestro grupo de investigación, en la Literatura también se ha propuesto la utilización de una etapa catalítica de pre-reformado, con catalizador de bajo coste, previamente a la etapa principal de reformado con catalizador de Ni. El objetivo es que el catalizador utilizado en la primera etapa actúe de catalizador de guarda, protegiendo así al catalizador principal de reformado utilizado en la siguiente etapa, además de inducir un cierto nivel de conversión del bio-oil, originando así un cambio de su composición.

Ahora bien, aunque la deposición de coque se pueda atenuar por la correcta elección de las condiciones de operación en la etapa de reformado, o de los tratamientos previos del bio-oil para adecuar su composición, la desactivación por esta causa es inevitable en el reformado de una alimentación tan compleja como el bio-oil, por lo que el escalado del proceso requerirá una estrategia de operación en ciclos de reacción-regeneración. Por ello, además de la actividad, selectividad de hidrógeno y estabilidad, la regenerabilidad del catalizador es un factor clave para la selección del catalizador adecuado para la producción de H_2 mediante reformado de bio-oil. Mediante operación en ciclos sucesivos de reacción-regeneración, en condiciones de elevada desactivación en la etapa de reacción para poner tener una visión realista de la capacidad de regeneración del catalizador, se ha comprobado la alta capacidad de regeneración del catalizador derivado de una estructura másica de tipo espinela de $NiAl_2O_4$ en el reformado de bio-oil, muy superior a la de catalizadores soportados de Ni sobre diferentes tipos de óxidos metálicos e igualmente superior a la de catalizadores de tipo másico con estructura de tipo perovskita (Arandia, 2018). Así, el catalizador derivado de espinela $NiAl_2O_4$ lograba la recuperación completa de la actividad tras regeneración por combustión del coque en condiciones adecuadas, con elevada temperatura para lograr la completa reestructuración de la fase espinela, lo que da lugar a la re-dispersión de las partículas de Ni^0 (tras reducción de la espinela reconstruida) con un tamaño similar a las del catalizador fresco.

Con estos antecedentes previos, el objetivo de la Tesis Doctoral es progresar hacia la viabilidad industrial de la obtención de H_2 por reformado de bio-oil completo mediante la propuesta de estrategias de operación para acondicionamiento de su composición que permitan una operación estable y reproducible en ciclos de reacción-regeneración, utilizando catalizador de Ni con precursor de espinela $NiAl_2O_4$, así como determinar las condiciones de operación más adecuadas en el reactor de lecho fluidizado. Los objetivos específicos planteados son:

1. Contrastar la eficacia de diferentes métodos de acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de componentes fenólicos, previamente al reformado, para la mejora de la estabilidad y reproducibilidad del comportamiento cinético del catalizador en ciclos de reacción-regeneración, considerando dos alternativas: extracción L-L o envejecimiento acelerado por calentamiento.
2. Contrastar igualmente la eficacia para la mejora de la estabilidad del catalizador del acondicionamiento de la composición del bio-oil mediante operación con 2

etapas catalíticas en serie: pre-reformado con catalizador de bajo coste (dolomita), seguido de reformado en línea de los volátiles con el catalizador metálico de reformado.

3. Para lograr el objetivo anterior, es necesario previamente determinar el efecto de las condiciones de la etapa de pre-reformado con dolomita sobre la composición del bio-oil valorizado, esto es, la corriente volátil que se alimentará en línea al reactor de reformado con lecho fluidizado.
4. Determinación de los factores que originan la desactivación (por coque y/o sinterización) del catalizador de Ni derivado de espinela NiAl_2O_4 , mediante un detallado estudio a nivel microscópico de la morfología del catalizador desactivado y del coque depositado. Específicamente, se pretende determinar el efecto de la naturaleza, contenido y localización del coque sobre su incidencia en la desactivación, así como el efecto de las condiciones de reacción sobre estos factores, para delimitar aquellas que conduzcan a una mayor estabilidad del catalizador.
5. Comparar la efectividad de las diferentes estrategias de acondicionamiento del bio-oil y su efecto sobre la selección de las condiciones adecuadas de reacción, para discriminar el mejor conjunto de condiciones que permitan alcanzar operación estable en ciclos de reacción-regeneración.

1



INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En el año 1972 se publicó el primer informe en que se mencionaba la degradación del medio ambiente y la escasez de recursos naturales (*The Limits to Growth*) dirigido por D. Meadows del M.I.T. por encargo del Club de Roma (Meadows y cols., 1972). En junio de ese mismo año se celebró en Estocolmo la Conferencia Científica de las Naciones Unidas, también conocida como la Primera Cumbre para la Tierra, en la que se adoptó la Declaración de Estocolmo. Esta declaración contenía recomendaciones para la acción medioambiental internacional y se enunciaban los principios para la conservación y mejora del medio humano; constituyó el primer instrumento ambiental de derecho internacional (Remiro Brotóns y Fernández Egea, 2009).

En las décadas siguientes el interés de los gobiernos y de la sociedad respecto al medioambiente y, concretamente, al calentamiento global y al agotamiento de los combustibles fósiles se ha incrementado de manera exponencial. La Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) en 1992 reconoce la existencia del problema del cambio climático y establece como último objetivo lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

El contexto actual de Emergencia Climática, la pandemia mundial a consecuencia del COVID-19 y la crisis económica evidencian la necesidad de tomar en consideración los consejos del IPCC (Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático) y lograr los objetivos establecidos en el Acuerdo de París durante la COP21 (Conferencia de las Partes) en el año 2015. El principal objetivo es contener el calentamiento global por debajo de 2 °C en comparación con los niveles preindustriales, preferiblemente por debajo de 1.5 °C, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero. En el Informe Especial del IPCC sobre el Calentamiento Global de 1.5 °C (Masson-Delmotte y cols., 2019) se advierte sobre las consecuencias de este fenómeno. La temperatura media aumentaría en las regiones terrestres y oceánicas, se incrementarían los episodios de calor extremo y de precipitaciones intensas en varias regiones, así como la probabilidad de sequía en otras zonas. El 9 de agosto de 2021, se ha publicado la primera entrega del Sexto Informe de Evaluación (IE6) del IPCC, que se completará en el 2022. En el informe se concluye que a menos que se reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero de manera inmediata, rápida y a gran escala, el objetivo de limitar el calentamiento global a 1.5 °C o incluso 2 °C durante las próximas décadas será inalcanzable. Si no se actúa de manera eficaz e inmediata, aumentará la temperatura global 4.4 °C a final de siglo.

Las emisiones de gases de efecto invernadero en la UE proceden, según datos de la CMNUCC (año 2017), principalmente del consumo de energía (80.7 %). El resto se originan en los procesos industriales y el uso del producto (7.8 %), en la agricultura (8.7 %) y en la gestión de residuos (2.7 %). Los valores a nivel mundial son similares, el sector energético sigue siendo el mayoritario con gran diferencia (73 %), según datos del *World Resources Institute*. Las cifras mostradas por la CMNUCC exponen que el gas de efecto invernadero mayoritario a nivel mundial es el CO₂ (81 %), seguido del CH₄ (11 %) y el N₂O (5 %). Por lo tanto, pondremos el foco en las emisiones de CO₂ dentro del sector energético, debido a que corresponden a las emisiones mayoritarias y tienen que ver con el objetivo de esta Tesis.

Las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía se mantuvieron con pocos cambios en 2019 (33.2 Gt), Figura 1.1. Se observa una estabilización de las emisiones, tras dos años de crecimiento, debido a su disminución de forma considerable en el sector eléctrico de las economías desarrolladas. Estas emisiones cayeron gracias a la expansión de las energías renovables, principalmente eólica y solar fotovoltaica, al cambio del combustible de carbón a gas natural y a una mayor producción de energía nuclear. Un clima más templado o el crecimiento económico durante 2019 en las principales economías emergentes, especialmente en India, causaron también una moderación del aumento del CO₂ emitido (International Energy Agency, 2019a).

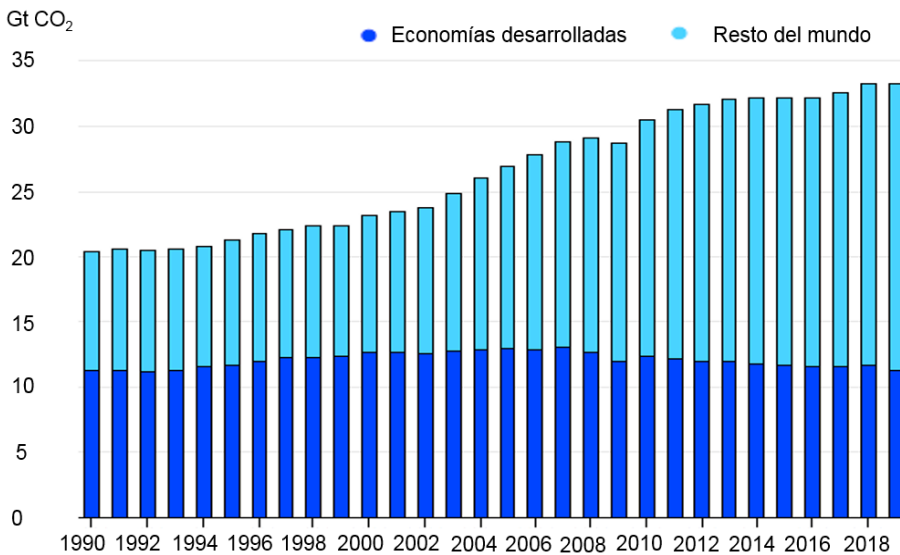


Figura 1.1. Emisiones globales de CO₂ relativas a la energía, 1990-2019. Fuente: Global Energy Review 2019 (International Energy Agency, 2019a).

A pesar de la estabilización de las emisiones, estudios actuales afirman que la UE debe aumentar sus esfuerzos en la construcción de energías renovables y en las medidas de eficiencia energética en un 20 %, respecto a lo realizado entre los años 2005 y 2018, si pretende alcanzar su objetivo de disminuir las emisiones de CO₂ en un 40 % para 2030, tal como se acordó en 2014 durante el Consejo Europeo (Weale, 2020). Cabe destacar que tanto las emisiones, como el consumo se producen dentro del sector energético en el transporte (23 %) y la industria (23 %), Figura 1.2.

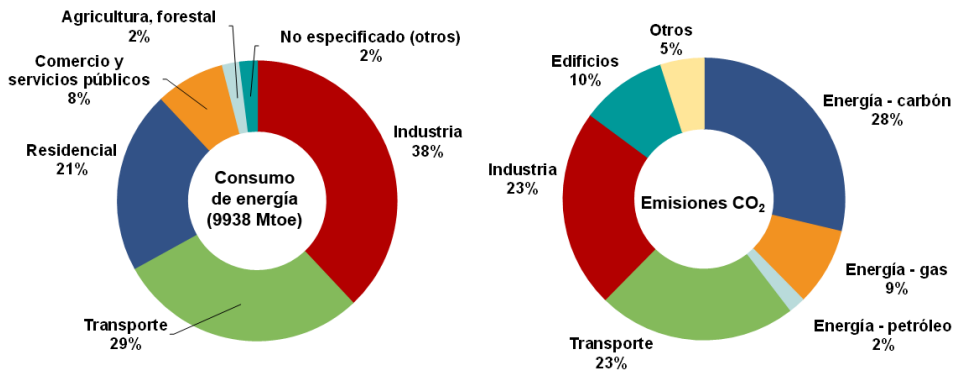


Figura 1.2. Consumo final total de energía mundial, izquierda (Fuente: *World Energy Balances 2020* (International Energy Agency, 2020b)), y emisiones mundiales de CO₂ relacionadas con la energía, derecha (Fuente: *The role of CCUS in low-carbon power systems* (International Energy Agency, 2020c)) por sectores durante el año 2018.

En el contexto descrito, resulta imprescindible la búsqueda de más alternativas sostenibles para el medioambiente y la inversión de recursos para su desarrollo con el fin de conseguir soluciones con mayor eficiencia, como ocurre con el hidrógeno.

1.1. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo y el primero de la Tabla Periódica. El hidrógeno y la energía comparten una larga historia en común. Las primeras demostraciones de electrólisis del agua y pilas de combustible captaron la atención de la ingeniería en el siglo XIX (International Energy Agency, 2019b). El hidrógeno posee una elevada capacidad de almacenaje energético, 120 MJ/kg, más del doble que la mayoría de combustibles convencionales: 47 MJ/kg el gas natural, 43 MJ/kg la gasolina y el diésel, 26 MJ/kg el etanol y 23 MJ/kg el carbón (Abe y cols., 2019).

La demanda de hidrógeno puro es de 70 Mt por año en 2019 y otros 45 Mt como gas de síntesis (International Energy Agency, 2019b; Nazir y cols., 2020a). Se utiliza mayoritariamente como reactante en la industria química; para el refinado de petróleo (~33 %); en la producción de amoníaco (~27 %), del cual el 90 % se utiliza para la producción de fertilizantes; para la producción de metanol (10 %) y un 6 % se emplea en otros procesos industriales, como la hidrogenación en la industria alimentaria (Abdin y cols., 2020; Nazir y cols., 2020a). La mayoría del H₂ se genera a partir de combustibles fósiles (96 %); un 76 % mediante gas natural y un 23 % mediante carbón. Estos valores corresponden al 6 % y el 2 % del gas natural y del carbón consumido a nivel mundial, respectivamente (International Energy Agency, 2019b). El 4 % del hidrógeno restante se produce a partir de la electrólisis del agua y otras fuentes (Abdin y cols., 2020). En consecuencia, la producción de H₂ es responsable de 830 Mt de CO₂ emitido por año (International Energy Agency, 2019b).

Desde el año 2017 se observa un interés creciente en las tecnologías y las infraestructuras para la producción y el uso del hidrógeno, tanto en las políticas públicas como en el sector privado. El año 2019 fue un año record para la puesta en marcha de la capacidad de electrólisis operativa; el mercado de vehículos eléctricos de pila de combustible se duplicó debido a la expansión en China, Japón y Corea del Sur (International Energy Agency, 2020a). Un ejemplo de este nuevo enfoque a nivel político es el informe de la Comisión Europea al Parlamento Europeo y al Comité Europeo económico y social entre otros organismos para el desarrollo de “Una estrategia del hidrógeno para una Europa climáticamente neutra” (Commission Europea, 2020).

1.1.1. Economía del hidrógeno

La “Economía del hidrógeno” es un sistema donde el H₂ se produce y se utiliza ampliamente como portador de energía primaria (Abe y cols., 2019). Aunque el uso de este vector energético se ha debatido ampliamente, no se ha logrado su implementación debido a la falta de tecnologías de conversión y generación de bajo coste (Abdin y cols., 2020).

El interés por esta tecnología no es nuevo, y a lo largo de las últimas décadas ha experimentado varias oleadas. En la década de 1970 con las repentinas subidas de precios del petróleo, su escasez y el interés por la contaminación, se valoró el hidrógeno como una alternativa a largo plazo, especialmente en el sector del transporte. Veinte años más tarde, en la década de 1990, el interés por el cambio climático impulsó más estudios sobre el hidrógeno enfocado a su producción con captura y almacenamiento de CO₂ (CCS), a las energías renovables y al transporte. En este periodo algunas empresas automovilísticas presentaron sus primeros modelos de automóviles de hidrógeno, gracias al rápido desarrollo de las tecnologías de pilas de combustible. A principios de la década del 2000, la preocupación por el cambio climático, la disociación térmica del agua (termólisis) y la esperanza de una nueva generación de plantas nucleares más baratas fueron fundamentales para las estimaciones de un menor coste en la producción de hidrógeno (International Energy Agency, 2019b). En el año 2003 se formó la Alianza Internacional para Hidrógeno y Pilas de Combustible en la Economía (IPHE) por 19 Países Miembros y la Comisión Europea, cuyo objetivo es facilitar y acelerar la transición a sistemas de movilidad y energía limpios y eficientes, utilizando H₂ y las tecnologías de pilas de combustible para las diferentes aplicaciones y sectores (Nazir y cols., 2020b). En la segunda década, 2010, este interés decayó debido al retroceso del pico del petróleo y el bajo desarrollo de las tecnologías y las infraestructuras para el uso del hidrógeno (International Energy Agency, 2019b).

La Agencia Internacional de la Energía presenta el actual impulso político y empresarial sin precedentes a nivel mundial, como el momento de ampliar las tecnologías y reducir los costes para utilizar el H₂ de forma amplia (International Energy Agency, 2019b; Nazir y cols., 2020a). Se propone extender su contribución a nuevos sectores como la generación de energía, el transporte y el consumo en edificios. Como se ha presentado previamente (Figura 1.2), estos sectores son tres de los principales consumidores de energía y que tienen una mayor responsabilidad respecto a las emisiones de CO₂.

El almacenamiento del H₂ es un factor esencial para el desarrollo próspero y sostenible en la energía del hidrógeno. Actualmente sigue siendo un obstáculo para la introducción de este vector energético en la economía mundial (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Abe y cols., 2019). Diversos trabajos se centran en desarrollar y establecer nuevos métodos para su almacenamiento y transporte.

Los métodos de almacenamiento se podrían dividir en dos grandes bloques: métodos físicos y métodos basados en compuestos químicos materiales. El H₂ comprimido, licuado y criogénico son los tres sistemas de almacenaje físicos. El H₂ licuado logra una mayor densidad energética que el comprimido, pero la licuefacción consume más energía. El almacenamiento y el transporte en recipiente criogénico se utiliza para aplicaciones médicas e industriales (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Abe y cols., 2019; Rivard y cols., 2019; Abdin y cols., 2020; Nazir y cols., 2020c). El almacenamiento de H₂ gaseoso en cavernas de sal ya se utiliza a escala industrial, aunque no es aplicable en todas las regiones debido a las diferentes condiciones geológicas (Andersson y Grönkvist, 2019). La NASA desde los años 1950 utiliza recipientes para almacenar H₂ líquido, actualmente opera con los más grandes (alrededor de 230-270 t) ubicados en Cabo Cañaveral (EEUU) (Andersson y Grönkvist, 2019).

Los métodos basados en compuestos químicos almacenan el H₂ mediante fisisorción y quimisorción. Los nanotubos de carbono, grafeno, zeolitas o diversos MOFs se contemplan como posibles materiales para el transporte del H₂ fisisorbido. Para la quimisorción del H₂ se estudian diversos compuestos, como hidruros de metales y no-metales, borohidruros de metales y complejos de hidruros metálicos (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Abe y cols., 2019; Rivard y cols., 2019; Abdin y cols., 2020; Nazir y cols., 2020c). También se investigan líquidos orgánicos para transportar H₂ (LOHC), compuestos orgánicos insaturados como ciclo-alquenos, el ácido fórmico o el etilenglicol. A pesar de las problemáticas a nivel de seguridad y eficiencia que todavía supone, en el escenario actual el H₂ comprimido y su transporte por carretera son las opciones más desarrolladas y factibles (Rivard y cols., 2019; Nazir y cols., 2020c). Aunque empiezan a desarrollarse y establecerse los primeros gaseoductos de H₂, el más largo se encuentra entre Francia y Bélgica (402.25 km) y están en desarrollo diversos proyectos para el transporte de H₂ por vía marítima (Nazir y cols., 2020a, c).

El hidrógeno como vector energético forma parte de las diversas soluciones en el amplio mercado vigente para frenar el cambio climático y reducir o eliminar la dependencia de los combustibles fósiles en la sociedad actual. Hoy en día es un

desafío la transición hacia una economía del hidrógeno verde; se deben llevar a cabo mayores inversiones económicas y desarrollos tecnológicos para el avance hacia una sociedad basada en la energía de cero emisiones de carbono (Nazir y cols., 2020a). Se deben destinar más esfuerzos respecto a las tecnologías relacionadas con el H₂ para reducir sus costes, reemplazar el hidrógeno producido mediante procesos que conllevan emisiones con alto contenido en carbono por aquellas con bajo contenido en las aplicaciones actuales y ampliar el uso del hidrógeno a nuevas aplicaciones (International Energy Agency, 2020a). En la Figura 1.3 se muestra la capacidad de los nuevos proyectos de producción de H₂ según su uso final.

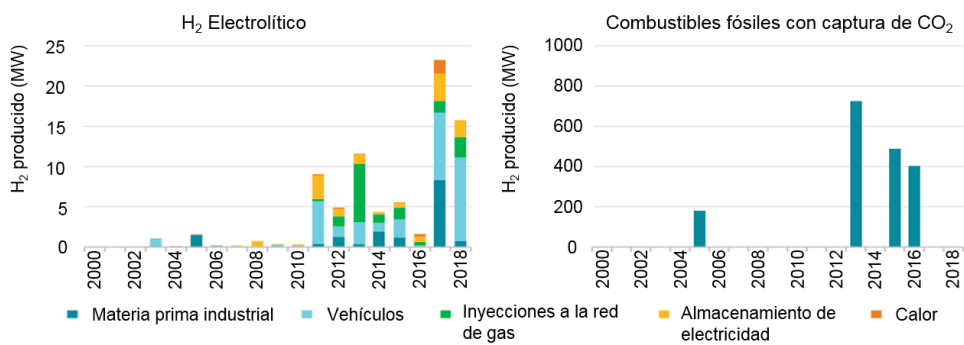


Figura 1.3. Capacidad de los nuevos proyectos de producción de hidrógeno con fines energéticos y climáticos, por tecnología y fecha de inicio (Fuente: *The Future of Hydrogen* (International Energy Agency, 2019b)).

1.1.2. Tecnologías de producción de hidrógeno

En los últimos años se ha utilizado un código de colores para hacer referencia a las diferentes fuentes de producción de hidrógeno. El “negro”, “gris” o “marrón” corresponden a la producción de hidrógeno a partir de carbón, gas natural y lignito, respectivamente. “Azul” se utiliza para el hidrógeno producido a partir de combustibles fósiles con captura de CO₂ (CCS) (International Energy Agency, 2019b). “Verde” es el término utilizado para la producción de H₂ a partir de una fuente 100 % renovable (Dawood y cols., 2020).

A continuación, se describen las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno, mostradas esquemáticamente en la Figura 1.4, agrupadas en dos grandes grupos según la alimentación utilizada: convencionales (combustibles fósiles) y sostenibles (fuentes renovables).

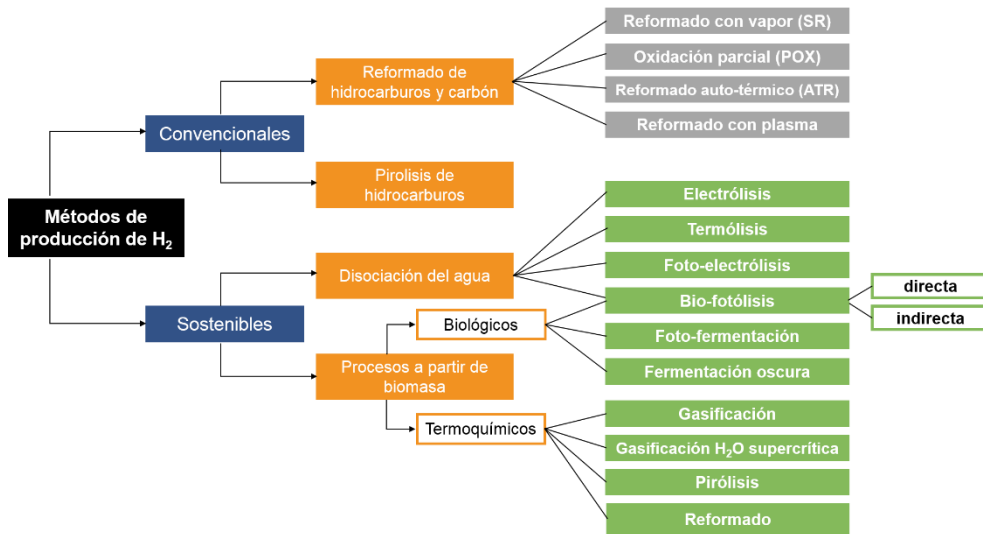


Figura 1.4. Esquema de los diferentes métodos para la producción de H₂.

1.1.2.1. Convencionales

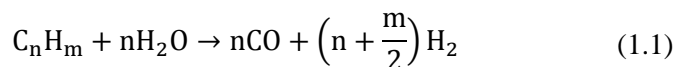
Las dos tecnologías utilizadas mayoritariamente para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, como son reformado y pirólisis de hidrocarburos, se describen a continuación. Por su interés para el proceso global de producción de hidrógeno, se describen también las técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ utilizadas en la actualidad o en desarrollo que logran disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero para las tecnologías descritas previamente.

✧ Reformado de hidrocarburos

El reformado de hidrocarburos es el proceso en el que se obtiene el hidrógeno mediante reacción de un hidrocarburo combustible gaseoso con otro reactante que puede ser vapor (reformado con vapor), oxígeno (oxidación parcial) o ambos (reformado oxidativo con vapor, que con adecuadas proporciones de agua/oxígeno alimentado puede lograr un régimen auto-térmico) (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Abdin y cols., 2020; Nazir y cols., 2020b).

- *Reformado con vapor (SR)*

El reformado con vapor de hidrocarburos es la tecnología más madura y el proceso más común para producir hidrógeno en todo el mundo (Fonseca y cols., 2019). Es una reacción endotérmica, en la que un hidrocarburo reacciona con el vapor en la presencia de un catalizador para la generación de gas de síntesis (H_2 y CO) rico en H_2 . La alimentación mayoritariamente utilizada es el gas natural, por lo que el proceso suele denominarse reformado con vapor de metano (SRM) y está constituido por los siguientes tres pasos: generación de gas de síntesis (1.1), la reacción water-gas-shift, WGS (1.2) que incrementa el contenido de H_2 y la metanación o purificación de gas (separación de CO_2) (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Abdin y cols., 2020; Nazir y cols., 2020b) :



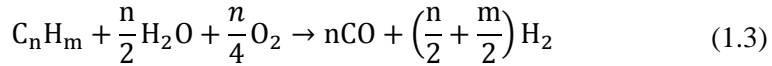
El SRM logra eficiencias alrededor del 70-85 % a nivel industrial y es ampliamente utilizado para la producción de H_2 a gran escala (Fonseca y cols., 2019; Abdin y cols., 2020). Habitualmente la reacción se lleva a cabo con un catalizador de níquel y en un rango de temperatura y presión entre 700 y 900 °C y 3-25 bar, respectivamente.

- *Oxidación Parcial (POX)*

En el proceso de oxidación parcial, el hidrocarburo alimentado reacciona con el oxígeno produciendo H_2 y CO (Nikolaidis y Poullikkas, 2017). El proceso catalítico ocurre a ~ 950 °C, alimentando metano o nafta; en cambio, sin catalizador la reacción se realiza a ~ 1300 °C, utilizando metano, carbón o derivados pesados del petróleo como alimentación (Nazir y cols., 2020b). En este proceso, después de eliminar el sulfuro para obtener O_2 puro de la corriente de productos, se recircula el O_2 para la oxidación parcial del hidrocarburo alimentado. En comparación con el proceso de reformado con vapor, se produce más CO con esta ruta. El CO reacciona con el vapor (reacción WGS, Ec. (1.2)) y completa el proceso produciendo H_2 y CO_2 . Este proceso es apropiado para alimentaciones pesadas, debido a que su menor contenido H:C comparado con el metano, llevan a que una fracción más significativa del H_2 producido provenga del vapor (Abdin y cols., 2020).

- *Reformado oxidativo con vapor (OSR) y reformado auto-térmico (ATR)*

En el proceso de reformado oxidativo con vapor se inyectan en el reactor de reformado vapor y O₂ o aire para que ocurra de manera simultánea las reacciones de reformado y oxidación (Nikolaidis y Poullikkas, 2017):



La reacción de la oxidación parcial (exotérmica) aporta calor a la reacción de reformado con vapor (endotérmica) y esto conduce a un incremento del H₂ producido. Utilizando una adecuada proporción de aire y vapor de agua es posible obtener un proceso termo-neutro (Reformado auto-térmico, ATR). Por lo tanto, el proceso de ATR no necesita ningún aporte de calor externo, es más sencillo y menos costoso que el SRM, porque, aunque el SR tiene mayor eficiencia y un bajo contenido de CO, al ser un proceso endotérmico requiere energía, que debe transferirse desde el exterior (Abdin y cols., 2020). Las plantas de ATR avanzadas con una captura de CO₂ del ~ 90 % tienen una eficiencia cercana al 73 % (Nazir y cols., 2020b).

- *Reformado con plasma*

En el reformado con plasma, las reacciones generales son las mismas que en el reformado convencional, aunque la energía y los radicales libres utilizados para la reacción son proporcionados por un plasma generado con electricidad o calor. Cuando se inyecta el vapor con el combustible se forman los radicales H⁺, OH⁻ y O²⁻, además de electrones, creando las condiciones para que se produzcan las reacciones reductoras y oxidativas. Este sistema se puede realizar fundamentalmente por dos metodologías: térmica o no-térmica. El uso del reformado con plasma supera muchas de las limitaciones técnicas del reformado convencional, como el elevado coste de los catalizadores. Además, supera las limitaciones del reformado a partir de hidrocarburos pesados, se realiza a temperaturas más bajas y tiene una alta tolerancia al azufre (Holladay y cols., 2009). Sin embargo, según la metodología utilizada tiene ciertas desventajas como un consumo energético elevado o la degradación de los electrodos. Además, lograr una operatividad a gran escala de manera eficaz sigue siendo un objetivo a largo plazo (Zheng y cols., 2020).

✧ **Pirólisis de hidrocarburos**

La pirólisis de hidrocarburos es la descomposición térmica del reactante en atmósfera inerte produciendo carbono e H_2 (Muradov, 1993). La descomposición termo-catalítica de los hidrocarburos ligeros (temperatura de ebullición: 50-200 °C) produce carbono elemental e H_2 , mientras que en las fracciones de hidrocarburos pesadas el H_2 se obtiene mediante dos pasos: la hidro-gasificación y el craqueo de CH_4 . Se trabaja a presión atmosférica y la temperatura necesaria es ~ 980 °C (Muradov, 1993; Nikolaidis y Poullikkas, 2017):



En el caso concreto del metano, su descomposición térmica requiera menos energía (37.6 kJ/mol) que el SRM (63.3 kJ/mol) y conlleva una reducción de las emisiones (Holladay y cols., 2009; Nazir y cols., 2020b).

✧ **Captura y almacenamiento de CO_2**

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 (CCS) se están desarrollando para diversos procesos en el sector energético, principalmente para las que utilizan carbono y gas natural como reactantes. En el SMR y el ATR pueden reducir las emisiones de carbono hasta el 90 % y en la actualidad hay plantas en funcionamiento que utilizan estas metodologías para reducir sus emisiones (International Energy Agency, 2019b).

Existen diversas tecnologías de captura (Leung y cols., 2014):

- i) postcombustión; elimina el CO_2 de la corriente de gas después de la combustión;
- ii) pre-combustión; el combustible (carbón o gas natural, normalmente) se somete a un pre-tratamiento antes de la combustión;
- iii) combustión con combustible oxigenado; se utiliza oxígeno, en lugar de aire, para la combustión, reduciendo la cantidad de nitrógeno en el gas de salida y facilitando la separación posterior.

Para la separación del CO_2 también se utilizan diversas metodologías; la más común y madura es la absorción, es decir, el uso de un líquido sorbente para la separación del CO_2 de la corriente de salida; este sorbente puede ser regenerado y el

más típico es el monoetanolamina (MEA) con una eficiencia superior al 90 % (Leung y cols., 2014; Navas-Anguita y cols., 2021). Otras tecnologías en desarrollo son la adsorción (utilizando un sólido adsorbente de CO₂), el reformado químico con recirculación, las membranas de separación, la separación a base de hidratos y la destilación criogénica (Leung y cols., 2014).

Actualmente, operan diversas instalaciones a gran escala en el sector energético e industrial utilizando tecnologías de CCS (Institute Global CCS, 2016). Los tres mayores proyectos en el sector termoelectrónico con tecnología CCS son *Petra Nova Carbon Capture*, *Boundary Dam Carbon Capture* y *Sinopec Shengli Power Plant CCS Project*; se sitúan en EEUU, Canadá y China, respectivamente. Las tres son modificaciones de centrales eléctricas de carbón existentes y funcionan utilizando la tecnología de postcombustión con un absorbente basado en aminas (Koytsoumpa y cols., 2017). El primero de ellos está en Texas y opera con éxito desde 2017; es el mayor sistema de captura de carbono postcombustión instalado en una central eléctrica de carbono (International Energy Agency, 2020c).

En diversos proyectos del sector industrial, como la producción de fertilizantes, y en el procesamiento de gas natural también se utilizan la CCS; en la mayoría implementan tecnologías de pre-combustión (Koytsoumpa y cols., 2017).

1.1.2.2. Sostenibles

La situación actual, mencionada previamente, respecto a las emisiones de gases de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles muestran la clara prioridad de desarrollar y utilizar tecnologías a partir de fuentes renovables y con bajas emisiones para la producción de hidrógeno. En primer lugar, se detallan las distintas técnicas a partir del agua y, posteriormente, los procesos que parten de la biomasa.

✧ **Disociación del agua**

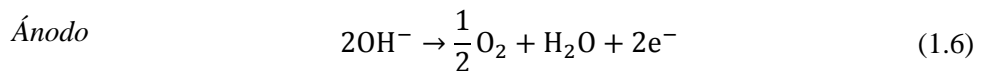
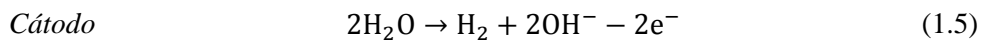
El hidrógeno puede producirse mediante la disociación de las moléculas de agua por diferentes procesos, siendo una de las rutas más prometedoras, limpias y benignas para el medio ambiente (Acar y Dincer, 2018; G. Liu y cols., 2019). Actualmente se conocen tres vías de disociación del agua: electrólisis, termólisis y foto-electrólisis. Es una de las tecnologías más evolucionadas en los últimos años. Entre 2000 y 2019

se registraron 199 patentes sobre el tema: el 70 % describen procesos de electrólisis, el 27 % de foto-electrólisis y el 3 % de termólisis (Martinez-Burgos y cols., 2021).

- *Electrólisis*

La electrólisis del agua es el proceso endotérmico por el cual el agua se disocia en H₂ y O₂ mediante la aplicación de energía eléctrica (Acar y Dincer, 2018).

Es un proceso electroquímico, una reacción oxidación-reducción que consiste en el paso continuado de corriente eléctrica a través de dos electrodos, en las siguientes reacciones (Ecs. (1.5) y (1.6)) (Martinez-Burgos y cols., 2021):



En la actualidad son tres las tecnologías desarrolladas para la electrólisis del agua: células de electrólisis alcalina (AEC), que es la predominante y utilizada en aplicaciones industriales a gran escala desde 1920; celdas de electrólisis con membrana de intercambio de protones (PEMEC); y celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC) (Schmidt y cols., 2017; David y cols., 2019).

El excedente de electricidad generada a partir de fuentes renovables como la solar o la eólica, puede utilizarse para la electrólisis, produciendo H₂ verde y minimizando las fluctuaciones en los sistemas de energía renovables mediante el almacenamiento de H₂ (Nazir y cols., 2020b). En la actualidad, la producción de H₂ vía electrólisis es el único proceso renovable a gran escala. De los tres procesos para la disociación del agua es el más eficiente hasta la fecha, logrando una eficiencia de hasta el 60 %; su mayor desventaja es la alta energía requerida (Martinez-Burgos y cols., 2021).

- *Termólisis*

La termólisis es el proceso de descomposición térmica directa en un solo paso de la molécula de agua. Es un proceso reversible que necesita una elevada temperatura (~ 2500 °C), debida a su energía libre de Gibbs (Baykara, 2004). Su rendimiento aumenta proporcionalmente a la temperatura utilizada, la mayor eficiencia descrita es de un 40 % y requiere de una extremadamente elevada energía (Martinez-Burgos y

cols., 2021). Se cree que la disociación del agua se da al tomar contacto el vapor de agua con una superficie sólida caliente (Baykara, 2004).

Para conseguir un proceso más sostenible, se propone la realización de varios ciclos termoquímicos de separación de agua utilizando catalizadores basados en Cu-Cl o SnO₂ que permiten bajar la temperatura de trabajo. El calor necesario puede aportarse mediante energía solar o nuclear (Nikolaidis y Poullikkas, 2017; Nazir y cols., 2020b; Thomas y cols., 2021).

- *Foto-electrólisis*

En el proceso de foto-electrólisis se disocia el agua mediante la carga generada en un electrodo semiconductor mediante la absorción de luz visible, utilizando un sistema de recolección de fotones fotoeléctricos. Los foto-electrodos, comúnmente fabricados de TiO₂, IrO₂ y RuO₂, cuando se exponen y se sumergen en el electrolito acuoso generan la energía necesaria para la reacción (1.23 V). Este proceso, como la termólisis, requiere catalizadores como ZnO, SnO y ZrO₂ (Martinez-Burgos y cols., 2021).

✧ **Procesos a partir de biomasa**

La biomasa es una fuente de energía renovable que implica un gran ahorro de emisiones nocivas a la atmósfera y permite aprovechar los recursos energéticos locales de forma sostenible (Alfonso y cols., 2009). La biomasa ha llamado la atención por su abundancia y su bajo coste (Lepage y cols., 2021). Los recursos de biomasa son todas las formas de materiales orgánicos, incluyendo materia vegetal tanto viva como en forma de desecho, material animal y sus productos de desechos. Contienen una mezcla compleja de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno (Balaman, 2019).

Balaman (2019) clasifica los recursos de biomasa en tres categorías: cultivos para obtener recursos energéticos (herbáceos, como bambú o pasto de trigo, y procedente de la madera, como álamo y eucalipto); residuos (animales, urbanos e industriales) y desechos (forestales y agrícolas).

El H₂ producido a partir de la biomasa se puede clasificar como neutro en carbono debido a su ciclo natural, porque el CO₂ liberado durante la producción se consume en mayor cantidad mediante la generación de biomasa en la fotosíntesis para su crecimiento (Navarro y cols., 2011). Los procesos de generación de H₂ mediante biomasa se pueden clasificar en dos categorías: biológicos y termoquímicos.

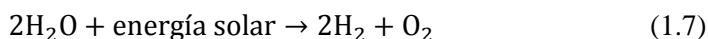
Biológicos

Los procesos biológicos brindan la oportunidad de producir H₂ a partir de recursos biológicos renovables y económicos como la biomasa y la energía solar por varios procesos como la bio-fotólisis directa e indirecta, la foto-fermentación y la fermentación oscura (Akhlaghi y Najafpour-Darzi, 2020).

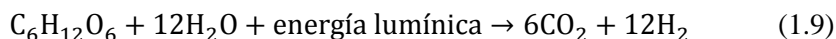
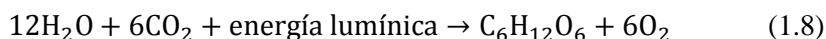
- *Bio-fotólisis directa e indirecta*

La bio-fotólisis utiliza el proceso de fotosíntesis para disociar el agua usando la habilidad de las plantas, principalmente, algas. El proceso consiste en la disociación del agua utilizando fotones (a partir de la luz solar) con catalizadores biológicos (R. Kumar y cols., 2020). Hay dos categorías: directa e indirecta.

En la bio-fotólisis directa se utilizan algas verdes con cianobacterias; utilizan energía solar mediante el proceso de fotosíntesis para disociar el agua en oxígeno e hidrógeno (Chozhavendhan y cols., 2020). En este proceso se transforma la energía solar en energía química para producir hidrógeno molecular, Ec. (1.7), (Anwar y cols., 2019):



En la bio-fotólisis indirecta el proceso se realiza en dos pasos; en el primer paso, Ec. (1.8), se genera glucosa con O₂ mediante la fotosíntesis, y durante el segundo paso, Ec. (1.9), partiendo de la glucosa y el agua se genera CO₂ e H₂, gracias a la actividad de dos enzimas: nitrogenasa e hidrogenasa (R. Kumar y cols., 2020; Akhlaghi y Najafpour-Darzi, 2020).



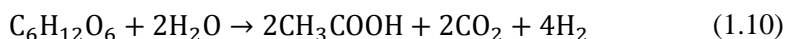
- *Foto-fermentación*

Este proceso bioquímico se realiza mediante ácido orgánico y energía solar con un déficit de nitrógeno en el medio. Las bacterias fotosintéticas pueden convertir ácidos orgánicos en CO₂ e H₂ con la presencia de la nitrogenasa (R. Kumar y cols., 2020). Es un proceso que depende en gran medida de la energía lumínica que recibe; además,

se pueden utilizar residuos industriales y agrícolas para la producción de H₂ (Akhlaghi y Najafpour-Darzi, 2020; Chozhavendhan y cols., 2020).

- *Fermentación oscura*

Es una de las técnicas más estudiadas para la producción de H₂ mediante procesos biológicos. En la fermentación oscura (*dark fermentation*), los microorganismos fermentativos convierten la materia orgánica compleja en una mezcla de alcohol y ácido orgánico junto con la producción de hidrógeno, en la ausencia de luz solar, oxígeno y agua, Ec. (1.10) (Anwar y cols., 2019). El rendimiento de H₂ es más bajo que el teórico debido al consumo de una parte de glucosa para el crecimiento y mantenimiento de los microorganismos y otros compuestos producidos (Akhlaghi y Najafpour-Darzi, 2020).



Una amplia gama de desechos (alimenticios o agrícolas) o aguas residuales ricos en carbono pueden procesarse mediante la fermentación oscura produciendo hidrógeno y otros subproductos interesantes como ácidos grasos, ácido acético y ácido butírico (Anwar y cols., 2019; Akhlaghi y Najafpour-Darzi, 2020).

Termoquímicos

Las rutas termoquímicas a partir de biomasa para la producción sostenible de H₂ tienen un gran potencial para su implementación a escala industrial en comparación con otras rutas de tratamiento de la biomasa (Arregi y cols., 2018a). Habitualmente, son rutas más rápidas que los procesos biológicos y ofrecen un mayor rendimiento estequiométrico de H₂ (Abdin y cols., 2020).

- *Gasificación de biomasa*

La gasificación de biomasa normalmente se realiza a temperaturas entre 700 y 1200 °C, utilizando aire, oxígeno, vapor o mezclas de estos compuestos, como agente gasificante, dando lugar a un producto gaseoso formado por H₂, CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos. El uso de vapor incrementa la formación de H₂, produciendo un gas de alto poder calorífico sin nitrógeno. Aunque la naturaleza endotérmica de la gasificación por vapor aumenta los costes de energía en comparación con la

gasificación por aire, evita el costoso proceso de separación del oxígeno (Arregi y cols., 2018a). El proceso de gasificación de biomasa consta de diversas fases de reacción: secado de la biomasa alimentada mediante un gasificador; zona de pirólisis, en la que se liberan el tar y los compuestos gaseosos; gasificación heterogénea del char; y reacciones homogéneas (reacción de reformado, de craqueo y WGS) de los volátiles obtenidos en la pirólisis (Arregi y cols., 2018a; Lepage y cols., 2021).

La gasificación por vapor parece ser el proceso más adecuado para producir hidrógeno, logrando entre un 30 y 50 % de H₂ en la fracción gaseosa, una relación más alta H₂/CO (1.6) y reduciendo las impurezas (Lepage y cols., 2021).

- *Gasificación con agua supercrítica*

La gasificación con agua supercrítica es una alternativa para la biomasa con una elevada humedad (per encima de un 35 %), como derivados de alimentos, algas o los lodos de depuradora. El agua requiere una temperatura por encima de 374 °C y una presión mayor de 221.2 bares para convertirse en un fluido supercrítico. Los compuestos orgánicos y los gases son miscibles en el agua supercrítica a alta temperatura, facilitando su conversión. La reacción es endotérmica y necesita una cantidad de energía muy elevada (Navarro y cols., 2011; Lepage y cols., 2021).

- *Pirólisis*

La pirólisis de biomasa es la descomposición térmica de las estructuras de celulosa poliméricas en ausencia de oxígeno o aire (Navarro y cols., 2011). Es uno de los procesos energéticamente más eficientes y con menos coste para obtener combustible de una fuente renovable (Balat y cols., 2009). En la pirólisis de biomasa se obtiene producto sólido (char), líquido (tar o bio-oil) y productos gaseosos.

La distribución de productos varía según las condiciones de operación, siendo la temperatura la variable que tiene más peso, que debe estar entre 400 y 800 °C (Balat y cols., 2009; Lepage y cols., 2021). La pirólisis convencional o lenta, se realiza a temperaturas por debajo de 450 °C y con baja velocidad de calentamiento, maximizando la producción de sólido (char) (Lepage y cols., 2021). En la pirólisis rápida (o *flash pirólisis*) se trabaja con alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia, obteniendo productos líquidos mayoritariamente, logrando rendimientos de bio-oil entre el 60 y 75 % en masa (Arregi y cols., 2018a). Sin embargo, si se pretende conseguir la fracción gaseosa como la más abundante, se

debe realizar la pirólisis a alta temperatura, baja velocidad de calentamiento y largo tiempo de residencia (Balat y cols., 2009).

- *Tecnologías de reformado*

En la actualidad un número elevado de estudios en la Literatura se centran en los procesos de reformado para la producción sostenible de H₂, debido a las posibilidades que muestran para su desarrollo en un futuro cercano. Se debe destacar que el reformado con vapor del bio-oil obtenido en la pirólisis y la gasificación son las rutas termoquímicas más investigadas para la producción de H₂ desde biomasa (Arregi y cols., 2018a).

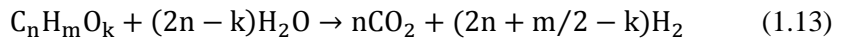
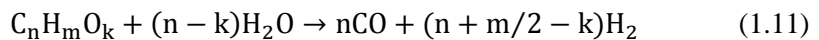
En el siguiente Apartado 1.2 se detallan las distintas tecnologías de reformado existentes, así como las diferentes alimentaciones utilizadas y las condiciones de operación necesarias.

1.2. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO POR REFORMADO

El reformado es uno de los procesos con más posibilidades de desarrollo para la producción de H₂ de forma sostenible. En este apartado, se describen, en primer lugar, las tecnologías de reformado, entre las que se incluye el reformado con vapor, una de los procesos más considerados y objeto de estudio de esta Tesis, así como otros procesos de reformado en desarrollo actualmente (como reformado oxidativo con vapor o auto-térmico, reformado seco, reformado acuoso y con agua supercrítica, reformado combinado, reformado con plasma). Se describen también estrategias para intensificación de la producción de H₂ (como la captura *in situ* de CO₂ o el reformado en reactores de membrana) y el reformado en línea con los volátiles de la pirólisis de biomasa. Además, se describen diferentes tipos de alimentaciones utilizadas y las condiciones de operación necesarias.

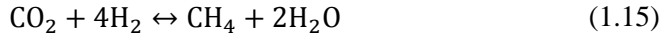
1.2.1. Tecnologías de reformado

La reacción global de *reformado con vapor* (**SR**, *Steam Reforming*) de un compuesto oxigenado (C_nH_mO_k) ocurre en dos etapas: reformado con vapor para generar CO e H₂ (Ec.(1.11), seguido de reacción de desplazamiento de agua o Water Gas Shift (WGS, Ec. (1.12)), debido a que el exceso de vapor provoca la oxidación de CO a CO₂, generando más H₂, de modo que la estequiometría global de la reacción viene dada por la Ec. (1.13) (Czernik y cols., 2002; Adeniyi y cols., 2019):



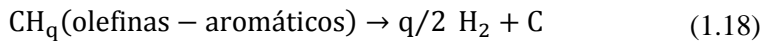
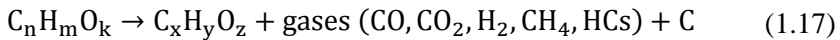
En este caso, el rendimiento de H₂ máximo estequiométrico es (2n+m/2-k) mol H₂/mol oxigenado. Sin embargo, el rendimiento es menor debido a las limitaciones termodinámicas de la reacción WGS, Ec. (1.12), y a que se producen en paralelo reacciones secundarias como las de metanación (J. Chen y cols., 2017):



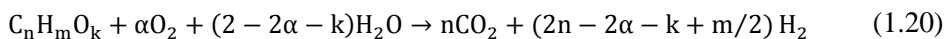


La reacción de reformado (Ec. (1.11)) es endotérmica, por lo que necesita una temperatura de operación elevada. Sin embargo, las reacciones de metanación y WGS son exotérmicas, por lo que a altas temperaturas se favorece el desplazamiento hacia la izquierda de estas reacciones, favoreciéndose por tanto la reacción WGS-reversa (reversa de la Ec. (1.12)) y las reacciones de reformado de metano (reversas de las Ecs. (1.14) y (1.15)) (Trane y cols., 2012).

También contribuyen a disminuir el rendimiento de H_2 respecto al estequiométrico las reacciones de formación de coque, que incluyen principalmente la reacción de Boudouard, Ec. (1.16), la descomposición de oxigenados acompañada de la deshidrogenación de los hidrocarburos producidos en la descomposición, Ecs. (1.17) y (1.18), respectivamente, y la polimerización de los oxigenados e hidrocarburos (J. Chen y cols., 2017). Todas ellas son reacciones no deseadas que afectan a la estabilidad y actividad del catalizador. Por lo tanto, un catalizador apropiado debe favorecer las reacciones de reformado y WGS, así como la gasificación del coque, Ec. (1.19) (Czernik y cols., 2002; J. Chen y cols., 2017).



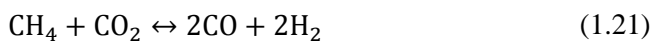
En el **reformado oxidativo con vapor (OSR, Oxidative Steam Reforming)** se adiciona oxígeno junto con el agua promoviendo la oxidación parcial de algunos de los componentes en el medio de reacción, de modo que la estequiometría global de la reacción viene dada por la Ec. (1.20). De esta manera, se logra reducir los requerimientos energéticos de la reacción endotérmica de reformado con vapor, a expensas de una menor producción de H_2 , debido a una mayor producción de las reacciones secundarias (de oxidación) además de la previamente referida reacción de Boudouard, reacciones de metanación y craqueo (W. Nabgan y cols., 2017; Arandia y cols., 2018):



Además, la co-alimentación de oxígeno provoca la combustión del coque depositado en el catalizador, atenuando la desactivación del catalizador y alargando la vida del catalizador (Arandía y cols., 2017). Sin embargo, la adición de oxígeno debe realizarse de manera controlada para evitar la re-oxidación de la fase activa del catalizador, que originaría la pérdida de su actividad. Esto es particularmente importante en catalizadores de reformado basado en metales de transición como Co y Ni (Moreira y cols., 2019).

La combinación de ambas técnicas, reformado con vapor y la oxidación parcial o reformado oxidativo con vapor, alimentando una relación oxígeno/vapor/carbono (O/S/C) adecuada, logra alcanzar un régimen energéticamente neutro (Chattanathan y cols., 2012; Arandía y cols., 2017). Este proceso corresponde al **reformado auto-térmico (ATR, Auto Thermal Reforming)**, que requiere menor temperatura que el OSR y tiene una limitada experiencia comercial (W. Nabgan y cols., 2017). En el caso del reformado auto-térmico de bio-oil, se observa un impacto significativo de la composición del bio-oil alimentado en el rendimiento de H₂, de modo que un mayor contenido de hidrógeno y menor de carbono consiguen un rendimiento más alto (Czernik y French, 2014).

En el **reformado seco (DR, Dry Reforming)** se convierten los principales gases de efecto invernadero, metano y dióxido de carbono, contenidos en el biogás u otros combustibles en gas de síntesis, Ec. (1.21), utilizando un método sostenible y de bajo coste (Shafiqah y cols., 2020).



La reacción de reformado seco es altamente endotérmica, por lo que requiere temperaturas entre 700 y 900 °C y el catalizador tiene un papel fundamental. Durante el reformado seco de bio-oil, el CO₂ también puede reaccionar con el carbono atenuando la deposición de coque y, junto al carbono de la biomasa, produciendo gas de síntesis y disminuyendo en gran medida las emisiones de netas de gases de efecto invernadero (Fu y cols., 2016). Es habitual el uso de catalizadores basados en Ni, debido a su bajo coste, aunque catalizadores de metales nobles (incluyendo a los basados en Pt, Ru y Rh) muestran una mayor conversión y sufren menor desactivación (Y. Gao y cols., 2018). En cualquier caso, el mayor desafío que presenta este proceso

es la desactivación del catalizador no solo debido a la deposición de carbono, sino también por la sinterización de los centros metálicos a la elevada temperatura de reacción (Calgaro y Perez-Lopez, 2019).

El **reformado en fase acuosa (APR, Aqueous Phase Reforming)** es una ruta prometedora para producir hidrógeno mediante el reformado de biomasa (X. Li y cols., 2018). Este proceso ofrece condiciones de operación menos severas que el SR convencional. Permite trabajar a una temperatura de reacción más baja y a una presión relativa más alta, evitando la etapa de evaporación del agua, por lo que se estima que puede tener mayor viabilidad económica (X. Li y cols., 2018; Arandia y cols., 2019; Oliveira y cols., 2021). Por lo tanto, es un método adecuado para alimentaciones con alto contenido de agua como el bio-oil (X. Li y cols., 2018). Además, este proceso facilita la purificación del gas producido, minimiza las reacciones de descomposición no deseadas de los reactantes y favorece la reacción de WGS que permite producir H_2 con un contenido insignificante de CO (Oliveira y cols., 2021).

El **reformado con agua supercrítica (SCWR, Super Critic Water Reforming)** es un proceso termoquímico emergente que convierte la biomasa húmeda y los residuos orgánicos en gas de síntesis e hidrógeno sin vaporizar el agua, logrando reducir las necesidades energéticas respecto a otros procesos de reformado (Gutiérrez Ortiz y Campanario, 2018). El uso de agua supercrítica, agua calentada y comprimida sobre su temperatura crítica (374 °C) y presión (22.1 MPa), ha recibido elevado interés para el reformado de corrientes con alto contenido de humedad, como el glicerol, y la producción de gas limpio a alta presión (Patcharavorachot y cols., 2019). El SCWR presenta alta eficiencia de reacción y selectividad al H_2 , debido a las propiedades del agua supercrítica, ofreciendo mayor rendimiento respecto al tiempo espacial, reducidas limitaciones de transferencia de masa y condiciones favorables para la reacción endotérmica de reformado. Además, se produce H_2 a alta presión, pudiendo almacenarse directamente sin una gran penalización energética por compresión (Pairojpiriyakul y cols., 2014).

El **reformado con plasma** puede ser un enfoque alternativo prometedor para la producción de combustible limpio, debido a una eficiencia alta de conversión del tar y universalidad para su uso con varios compuestos hidrocarburos, además de una presencia de partículas altamente excitadas y un diseño compacto. En este proceso se evita la fácil desactivación de los catalizadores, además se puede lograr reducir

significativamente el consumo energético por la elevada velocidad de reacción y alcanzar de manera rápida un estado estable (L. Liu y cols., 2019). Un sistema híbrido plasma-catalizador puede ser una alternativa atractiva para el reformado de bio-oil al superar las desventajas tanto del reformado catalítico como del reformado con plasma. Habitualmente, se utiliza un plasma no térmico (NTP), dado que el plasma térmico requiere de temperaturas muy elevadas (alcanzando temperaturas por encima de 1700 °C) e imposibilita combinarlo con el uso de catalizadores (L. Liu y cols., 2019). Los sistemas de catálisis impulsados por plasma tienen como objetivo crear efectos sinérgicos entre un catalizador y descargas eléctricas, aunque no se conocen los detalles exactos de esta sinergia y en la actualidad siguen siendo tema de investigación (Xiao y cols., 2021).

El **reformado combinado (CR, Combined Reforming)** es un proceso todavía poco maduro, aunque presenta resultados prometedores (Xie y cols., 2020). Consiste en combinar el reformado con vapor y el reformado seco para la producción de gas de síntesis, permitiendo ajustar la relación H_2/CO (Guilhaume y cols., 2020). En comparación con el proceso de reformado con vapor y reformado seco por separado, el reformado combinado que une las ventajas de ambos procesos, logra un mayor rendimiento de H_2 y CO y una cantidad de coque mucho menor a temperaturas más bajas (Xie y cols., 2020).

Investigaciones recientes, estudian el proceso de producción de H_2 en dos etapas consecutivas: pirólisis-reformado con vapor de los volátiles (Arregi y cols., 2018b; Santamaria y cols., 2020). En el **reformado con vapor en línea de los volátiles** de la pirólisis rápida de biomasa en dos etapas, los volátiles de la pirólisis de la primera etapa se reforman en la siguiente etapa (Akubo y cols., 2019). Presenta varias ventajas respecto al proceso de las dos etapas por separado. Se lleva a cabo en unas condiciones de operación óptimas, debido a la integración de los dos reactores en una unidad (Santamaria y cols., 2020). Se evita la formación de tar, por lo que se reducen dificultades operacionales como el bloqueo de tuberías y el procesamiento del tar (Yang y cols., 2021). Además, se logra una producción neta de H_2 más elevada (Santamaria y cols., 2020).

1.2.2. Estrategias para intensificar la producción de hidrógeno mediante reformado

El principal producto gaseoso secundario de las reacciones de reformado con vapor es el CO₂, y para su separación de la mezcla de gases se emplean principalmente tres métodos: con adsorbentes o disolventes, con membranas y mediante destilación criogénica (Acha y cols., 2020). Alternativamente, el *reformado con captura in situ de CO₂* (*SESR*, *Sorption Enhanced Steam reforming*) ha atraído la atención de diversos estudios, porque combina la producción de H₂ y la separación y captura del CO₂ en el propio lecho catalítico. En dicho proceso, el CO₂ se captura por un adsorbente *in situ*, desplazando la reacción WGS (Ec. (1.12)) y, por tanto, la reacción global de reformado (Ec. (1.13)) hacia el lado de los productos (Acha y cols., 2020). Según el principio de Le Chatelier, el equilibrio de ambas reacciones se desplazará hacia una mayor producción de H₂ al eliminar el CO₂ de la fase gaseosa y las reacciones secundarias se inhibirían hasta cierto punto (López Ortiz y cols., 2013; Xie y cols., 2016; Rahmzadeh y Taghizadeh, 2019). Según la temperatura de adsorción, los adsorbentes de CO₂ se dividen en tres grupos: baja temperatura (< 200 °C), temperatura intermedia (200-400 °C) y alta temperatura (> 400 °C). Los primeros son fisi-sorbentes (sensibles a la temperatura y con selectividad de CO₂ pequeña por la fuerza débil de la adsorción física), mientras que los dos últimos casos deben ser quimi-sorbentes (con mayor capacidad de adsorción que los fisi-sorbentes) (Rahmzadeh y Taghizadeh, 2019). Además, utilizando esta estrategia se logra disminuir la temperatura de reacción en comparación al reformado con vapor convencional y el exceso de vapor utilizado, así como la producción de CO y las reacciones secundarias (Acha y cols., 2020).

El *reformado con recirculación química* (*CLR*, *Chemical Looping Reforming*) es un método innovador para la producción de gas de síntesis rico en H₂, en el cual un portador de oxígeno se recircula entre el reactor de combustible (o reformado con vapor) y el reactor de aire (C. Liu y cols., 2020). En el reactor de combustible, el bio-oil u otro reactante se oxida parcialmente mediante el portador de oxígeno. Después, el portador de oxígeno en el reactor de aire se oxida completamente con aire y se recircula al reactor de combustible. El transportador de oxígeno sólido proporciona una fuente de O₂ y también actúa como catalizador y/o transfiere calor en la unidad de reformado, debido a la naturaleza exotérmica de su proceso de oxidación, logrando mejorar la eficiencia energética del proceso (Situmorang y cols.,

2020). Además, es una tecnología que facilita la captura de CO₂ y son diversos los materiales utilizados como transportadores de oxígeno, como biochar, perovskitas, materiales basados en óxidos metálicos (Ni, Fe, Co, Cu, Ce, metales nobles) entre otros (Situmorang y cols., 2020; Z. He y De Wilde, 2021; Adáñez-Rubio y cols., 2021).

En el *reformado con membrana* se realiza el reformado en un reactor con membrana (MR) que incorpora una membrana selectiva para la separación en el propio reactor del H₂ producido constituyendo un sistema integrado de reacción/separación (Amiri y cols., 2020). De esta manera, se superan algunas de las limitaciones termodinámicas, debido al “efecto desplazamiento” en el sistema de reacción, logrando mayor formación de productos de reacción, es decir, se mejora el rendimiento de H₂ respecto al reformado convencional (Iulianelli y cols., 2020). El uso de un reactor de membrana conlleva operar en condiciones más moderadas y la combinación de ambas etapas en una sola unidad, reduce los costes de operación y permite el uso de dispositivos compactos, móviles y descentralizados para la producción de H₂ (Jia y cols., 2019; Amiri y cols., 2020). Si se utiliza una membrana perfectamente selectiva para el H₂, se obtiene H₂ puro tal y como se requiere en las celdas de combustible (Jia y cols., 2019). Las membranas se pueden clasificar en metales densos, materiales cerámicos (densos o microporosos) y conductores de protones. Se han desarrollado notablemente los dos primeros tipos. Las membranas de metal densas generalmente usan Pd y sus aleaciones más selectivas a la permeabilidad al H₂ (Pd-Ag, Pd-Cu y Pd-Au) (Gallucci y cols., 2013). Di Marcoberardino y cols., (2017) han analizado el desarrollo actual de reactores de membrana en Europa, enfocando en la implementación de esta tecnología en la producción de H₂ a partir de gas natural, biogás y bioetanol.

1.2.3. Alimentaciones y condiciones de operación

Las principales alimentaciones utilizadas a partir de recursos renovables para la producción de H_2 mediante las diferentes tecnologías descritas previamente son el biogás, aguas residuales, el bio-glicerol y el bio-oil. La complejidad y heterogeneidad de sus composiciones, especialmente el bio-oil, producen problemas operacionales y una rápida desactivación del catalizador durante el reformado, incrementando las dificultades de los procesos. Por ello, la mayoría de los trabajos en la Literatura utilizan biogás sintético (Calgaro y Perez-Lopez, 2019; Iulianelli y cols., 2020; Guilhaume y cols., 2020), compuestos modelo del bio-oil (D. Li y cols., 2016; Z. Zhang y cols., 2020; X. Hu y cols., 2020a; C. Liu y cols., 2020; Xiao y cols., 2021), bio-oil simulado, mezclando diversos compuestos modelo, (Gutiérrez Ortiz y Campanario, 2018; Arandía y cols., 2019; Acha y cols., 2020; Y. Wang y cols., 2020; Italiano y cols., 2019) o la fracción acuosa del bio-oil (Remiro y cols., 2013a; Bimbela y cols., 2017) facilitando su estudio y desarrollo.

El biogás es un combustible renovable generado mediante degradación anaeróbica de la biomasa (Calgaro y Perez-Lopez, 2019). Se compone mayoritariamente por CH_4 (35-57 %) y CO_2 (25-55 %) y otros compuestos minoritarios como N_2 , O_2 , H_2 , H_2S , H_2O , CO , NH_3 , siloxanos, aromáticos y partículas de polvo (Y. Gao y cols., 2018). El biogás sintético se utiliza, principalmente, en el reformado seco (Calgaro y Perez-Lopez, 2019) y combinado (Guilhaume y cols., 2020), aunque también se usa en el reformado con vapor, como por ejemplo, con captura de CO_2 (Capa y cols., 2020) y con reactores de membrana (Iulianelli y cols., 2020).

En el reformado en fase acuosa se da la posibilidad de utilizar alimentaciones con cantidades elevadas de agua, como la fracción de bio-oil acuosa (Arandía y cols., 2019) o las aguas residuales de diferentes industrias, como las de cervecería (Oliveira y cols., 2021) o en la producción de zumos de frutas (Saenz de Miera y cols., 2020).

La producción de biodiesel a nivel mundial ha experimentado un gran incremento en los últimos años, estimándose que en el 2020 ha alcanzado 35 millones de toneladas (Adáñez-Rubio y cols., 2021). El bio-glicerol ($C_3H_8O_3$), es un producto secundario en la producción de biodiesel, que alcanza entre el 40 y el 85 % del material crudo (Pairojpiriyakul y cols., 2014; Adáñez-Rubio y cols., 2021). En la industria, el glicerol se puede utilizar como combustible, aunque su alta viscosidad y temperatura de ignición conllevan diversos problemas operacionales (Adáñez-Rubio y cols., 2021). Su alto contenido de H_2 , ha despertado el interés en estudiar su viabilidad y

posibilidades como fuente renovable para la producción de hidrógeno, mediante diversas tecnologías de reformado: reformado con vapor (Charisiou y cols., 2019), reformado oxidativo con vapor (Moreira y cols., 2019), reformado con *Chemical Looping* (Adánez-Rubio y cols., 2021) y con agua supercrítica (Pairojpiriyakul y cols., 2014; Bogdan y cols., 2020), entre otras.

El producto líquido obtenido a partir de la pirólisis de biomasa, denominado bio-oil es un líquido oscuro, polar e hidrófilo, constituido por una mezcla compleja de agua y compuestos oxigenados con diferentes grupos funcionales, de los cuales se han identificado más de 300 componentes (Aramburu, 2016; Z. Zhao y cols., 2020). Entre los oxigenados que contiene se incluyen ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, furanos, sacáridos, fenoles y aromáticos, que constituyen una amplia gama de pesos moleculares y funcionalidades (Stedile y cols., 2015). Las propiedades y la composición del bio-oil dependen tanto de las condiciones de pirólisis, la configuración del reactor y el origen y las características de la biomasa, como de las condiciones de almacenamiento. Por lo tanto, sus propiedades varían con frecuencia en un amplio rango (Stedile y cols., 2015; Pinheiro Pires y cols., 2019; Gholizadeh y cols., 2019).

El bio-oil tiene una densidad energética hasta diez veces mayor que la biomasa, con unos costes de transporte considerablemente menores (Trane y cols., 2012). En cambio, la composición y las propiedades del bio-oil suponen una dificultad para su valorización directa. El bio-oil es ácido y corrosivo, tiene alta viscosidad y bajo poder calorífico y es químicamente inestable (Valle y cols., 2019). A pesar de las desventajas respecto a sus propiedades, el bio-oil es una alternativa apropiada para la producción de H₂ a partir de una fuente renovable. Además, su alto contenido en agua (20-50 % en masa en función de la biomasa de partida) no supone un problema para su valorización mediante el reformado con vapor de bio-oil, evitando el costoso proceso para la separación de agua que requieren otras tecnologías (Adeniyi y cols., 2019).

El reformado catalítico de compuestos modelo oxigenados ha sido intensamente investigado debido a su importancia fundamental y práctica en el contexto de la catálisis, la ciencia de la superficie, la energía y las ciencias ambientales (D. Li y cols., 2016). En la Literatura, los compuestos oxigenados estudiados mayoritariamente son mono-alcoholes, como metanol (H. Li y cols., 2021) y etanol (Jia y cols., 2019; Shafiqah y cols., 2020; Bogdan y cols., 2020); ácidos carboxílicos, como ácido acético (X. Hu y cols., 2020a; Acha y cols., 2020; C. Liu y cols., 2020) y ácido fórmico (Setiabudi y cols., 2020); cetonas, como acetona (Acha y cols., 2020; Z. Zhao y cols.,

2020) y acetol (Gutiérrez Ortiz y Campanario, 2018; Arandia y cols., 2019); compuestos fenólicos: como fenol (Setiabudi y cols., 2020; C. Wang y cols., 2021), guayacol y catecol (Arandia y cols., 2019); y sacáridos, como glucosa y xileno (Adeniyi y cols., 2019).

En la Tabla 1.1 y Tabla 1.2 se recogen algunos de los numerosos trabajos de la bibliografía sobre diferentes tecnologías de reformado para producción de H₂ desde diferentes alimentaciones de origen renovable, incluyendo las condiciones de operación y tipos de catalizadores utilizados y los rendimientos de H₂ alcanzados en cada caso.

Tabla 1.1. Producción sostenible de H₂ mediante diferentes tecnologías de reformado a partir de fuentes renovables.

Tecnología reformado	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador/es	Rendimiento H ₂ , % en masa	Referencia
Reformado con vapor	Bio-oil simulado (EtOH:HAc:Ac:Ph = 1:1:1:1)	Reactor lecho fijo	800-500 °C S/C = 3 WHSV = 10.6 h ⁻¹	Co/Al ₂ O ₃ Co/Sepirolita (15 % Co)	65	(Wang y cols., 2021b)
	Fracción acuosa de bio-oil	Reactor lecho fijo	650 °C 84-83 % H ₂ O G _{cat} /HSV = 13000 h ⁻¹	Ni-Ce/Mg-Al (0.5 % Ce)	70.8 ^a	(Bimbela y cols., 2017)
Reformado oxidativo con vapor	Bio-oil	Reactor lecho fluidizado	550-700 °C S/C = 1.5-6 0.04-0.38 g _{cat} ·h/g _{bio-oil}	Ni/La ₂ O ₃ - αAl ₂ O ₃ (10 % Ni, 9 % La ₂ O ₃)	88	(Valle y cols., 2018)
	Glicerol	Reactor lecho fijo	550, 650, 750 °C S/C = 4 6 % en vol. O ₂ 3.5 g _{cat} ·min/g _{glicerol}	CoAl ₂ O ₄ (40 % Co)	63 ^b	(Moreira y cols., 2019)
Reformado auto-térmico	Bio-oil + Metanol (10 %)	Reactor lecho fijo fluidizado + Reactor WGS	700 °C S/C = 6, O/C = 0.34 0.115 g _{cat} ·h/g _{bio-oil}	NiAl ₂ O ₄ (33 % Ni)	80	(Arandía y cols., 2020)
	Ácido acético	Reactor lecho fijo (flujo continuo)	800-850 °C S/C = 0.8-1.1 O/C = 3-4 200 g catalizador 90-120 g/h alimen.	Pt/Al ₂ O ₃ (0.5 % Pt)	62 ^a	(Czernik y cols., 2014)
Reformado seco	Biogás sintético (70 % CH ₄ , 30 % CO ₂)	Reactor lecho fijo	500-750 °C HAc/H ₂ O/O ₂ /N ₂ = 1:4:0.28:3 GHSV = 50 l/g _{cat} ·h	NiY ₂ Zr _{0.88} x (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.85)	3	(Hu y cols., 2020)
	Bio-oil	Reactor lecho fijo	500-700 °C 90 ml/min (rel. vol. CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 2.3:1:10.5) 0.1 g catalizador	Ni-M-Al (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn) 55 % Ni, 33 % Al, 11 % M	H ₂ /CO = 5	(Calgario y cols., 2019)
Reformado seco	Etanol	Reactor lecho fijo	700 °C CO ₂ /Bio-oil = 0.75 WSHV = 0.9 h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃	74	(Qingli y cols., 2019)
	Etanol	Reactor lecho fijo	675-750 °C CO ₂ :EtOH:N ₂ = 1:1:3	Cu/Al ₂ O ₃ Ce-Cu/Al ₂ O ₃	52 H ₂ /CO = 1.91	(Shafiqah y cols., 2020)

Tabla 1.1. Continuación.

Tecnología reformado	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador/es	Rendimiento H ₂ , % en masa	Referencia
Reformado en fase acuosa	Etanol, ácido acético, acetol, catecol y la mezcla de todos los compuestos (comp. modelo bio-oil)	Reactor lecho fijo (flujo continuo)	230 °C, 3.2 MPa 10 % compuesto WHSV = 2 h ⁻¹	Ni/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ (Ni/CeAl, 13/1.3), Ni/La ₂ O ₃ - α -Al ₂ O ₃ (Ni/LaAl, 10/9), Ni/Al ₂ O ₄ (33 % Ni)	13	(Arandya y cols., 2019)
	Agua residual de cervecera (sintética)	Reactor lecho fijo (flujo continuo)	225 °C, 28 bar WSHV = 0.03 h ⁻¹	Pt y PtRe soportados en carbón activo (3 % metales)	27.9 ^c	(Oliveira y cols., 2021)
Reformado con agua supercrítica	Glicerol (producto biodiesel)	Reactor tubular	450-575 °C, 25 MPa 2.5, 5, 7.5, 10 % glice. WSHV = 3.15, 6.45, 10.8 h ⁻¹	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , Ni/La ₂ O ₃ , Ni/YSZ, Ni/ α -Al ₂ O ₃ , Ni/ZrO ₂ , (2.5, 5, 10, 15 % Ni)	3.69 ^d	(Pairojpiriyakul y cols., 2014)
	Ácido acético, acetol, 1-butanol, glucosa (comp. modelo bio-oil)	Reactor lecho fijo	500-800 °C, 240 bar 5-22.5 % compuesto WSHV = 2.5- 22.5 g-comp/h-g _{cat}	Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (66 % Ni)	11.02 ^e	(Gutiérrez Ortiz y cols., 2018)
Reformado con plasma	Etanol, glicerol sorbitol (comp. materia prima vegetal)	Reactor flujo con lecho fijo	500-700 °C, 30 MPa alimen. (2-3 % comp) 5 cm ³ catalizador	Pt/C (siburita) (3 % Pt)	45	(Bogdan y cols., 2020)
	Tolueno (compuesto modelo tar)	Reactor lecho fijo con descarga de barrera dieléctrica (DBD) / catalizador	T ambiente Q _{tolueno} = 100 ml/min Q _{Ar/CO2} = 500 ml/min (0 - 18 % CO ₂) 2 g catalizador SED* = 100-370 J/L 487, 577 y 670 °C CO ₂ : H ₂ O: CH ₄ = 0.66:0.34:1, 0.66:0.68:1, 0.66:1:1, 0.66:1:2 WSHV: 188 L/h-	Compuesto basado en manganeso (Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃) (7, 10 y 13 % Mn)	79.9 (Rco, 28.8 %)	(Xiao y cols., 2021)
Reformado combinado	Biogás modelo (66 % CH ₄ + 34 % CO ₂)	Reactor lecho fijo		Ni-Rh/MgAl ₂ O ₄ (10 % Ni, 0.05 % Rh)	1.4 ^f	(Guilhaume y cols., 2020)

Tabla 1.1. Continuación.

Tecnología reformado	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador/es	Rendimiento H ₂ , % en masa	Referencia
	Madera de pino	Dos reactores: spouted bed cónico + lecho fluidizado	Pirólisis: 500 °C 30 g arena de sílice S/B = 4 SR: 600 °C 20 g _{catal} ·min/g _{volátiles} , S/C = 7.7	Ni/Al ₂ O ₃ Co/Al ₂ O ₃ (10 % en masa metal)	62 (Ni) - (Co)	(Santamaría y cols., 2020)
Reformado en línea con volátiles	Biomasa: cáscara de coco, de almendra y de arroz, tallo de algodón, azúcar de caña, paja de trigo. Componentes: celulosa, xilano, lignina	Reactor lecho fijo con dos etapas: pirolítica + reformado con vapor	Pirólisis: 550 °C 2 g alimento SR: 750 °C 1 g catalizador Q _{H₂O} = 5.7 g/h	NiAl ₂ O ₃ (10 % en masa Ni)	Biomasa: 25.4 % (70 % gas) Componentes: 25.3 % (55.44 % gas)	(Akubo y cols., 2019)
	Serrín de madera	Reactor lecho fijo con dos etapas: pirolítica + reformado con vapor	Pirólisis: 500 °C 0.5 g biomasa SR: 800 °C, 0.25 g _{biom} ·min/g _{catalizador} Q _{H₂O} = 0.05 g/h	Fe-Zn/Al ₂ O ₃ (Zn/Al) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4	9.7 % (50 % gas) H ₂ /CO ~ 2	(Chen y cols., 2015)

*SED: densidad de energía específica.

^a % en volumen ^b mg_{H₂}/g_{glicerol} ^c μmol/min ^d sin unidades ^e mol/mol ^f mmol/min ^g mmol/g_{muestra}

Tabla 1.2 Estrategias para intensificar la producción sostenible de H₂ mediante reformado.

Estrategia reformado	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador/es	Rendimiento H ₂ , % en masa	Referencia
Reformado con captura de CO ₂	Bio-oil	Reactor lecho fijo	650-850 °C S/C = 9-15 L ₈ HSV = 0.08-0.23h ⁻¹ CaO/C = 3	Ce-Ni/Co/Al ₂ O ₃ Adsorbente: CaO	90	(Xie y cols., 2016b)
	Biogás	Reactor lecho fluidizado	600, 650 °C S/C = 3 GHSV = 3937 m ³ biogás/g _{cat} ·h ads/cat = 20 g/g	Pd/Ni-Co HT (1 % Pd, 20 % Ni, 20 % Co) Adsorbente: Dolomita	91	(Capa y cols., 2020)
Reformado con recirculación química	Ácido acético (comp. modelo)	Reactor lecho fijo	575 °C Ácido acético (24.9%) WHSV = 0.8 h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃ , HTC, Olivino (40 % Ni) NiCo/Al ₂ O ₃ , Olivino (30 % Ni, 10 % Co) NiCoPd/Al ₂ O ₃ , Olivino (30 % Ni, 10 % Co, 1% Pd)	70-80	(Acha y cols., 2020)
	Mezcla (bio-oil simulado): ácido acético, acetona, fenol, furfural, 1-butanol					
Reformado con membrana	Ácido acético (comp. modelo bio-oil)	Dos reactores: reactor combustible (lecho fijo) + reactor aire	600 °C S/C = 2 0.1 g (O ₂ carrier)	O ₂ carrier: perovskites LaNi _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ , La _{0.8} Mn _{0.2} Ni _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ (M = Ca, Ce, Zn)	63.6-57.8	(Liu y cols. 2020c)
	Bio-glicerol	Dos reactores lecho fluidizado: reactor combustible + reactor aire	750-850 °C H ₂ O/glicerol = 0.25-2 O/glicerol = 0.7-6.5 0.6 kg (O ₂ carrier)	O ₂ carrier: NiO-αAl ₂ O ₃ (18 % NiO)	48-50 ^a (R _{CO} , 30-35 ^a) H ₂ /CO = 2	(Adrián-Rubio y cols., 2021)
Reformado con membrana	Etanol	Reactor lecho fijo (flujo continuo) con membrana	400-600 °C, 1300 kPa EtOH/H ₂ O = 1/6 GHSV = 600 h ⁻¹	Ir/CeO ₂ (2 % en masa de Ir) Membrana Pd	94.5	(Jia y cols., 2019)
	Biogás sintético (35 % CO ₂ , 59.9 % CH ₄ , 5 % N ₂ , 200 ppm H ₂ S)	Reactor con membrana	250-550 °C 150-250 kPa H ₂ O/CH ₄ = 2/1, 3/1 WHSV = 0.2-1.3 h ⁻¹	Rh/ Mg/Al ₂ O ₄ / Al ₂ O ₃ (1 % Rh)	80	(Iulianelli y cols., 2020)

^a % en volumen

1.2.4. Catalizadores

El desarrollo de catalizadores es un aspecto ampliamente estudiado de los procesos de reformado con vapor de oxigenados puros y de bio-oil. Los catalizadores son habitualmente metales nobles y/o de transición soportados sobre óxidos o minerales metálicos, sintetizados mediante co-precipitación, impregnación u otros métodos (Adeniyi y cols., 2019). De la misma manera que en otros procesos de catálisis heterogénea, el papel de los catalizadores ha sido analizado extensamente con el objetivo de mejorar la reacción catalítica (Setiabudi y cols., 2020). Es decir, se busca que muestren una actividad y estabilidad elevada, consiguiendo inhibir o disminuir los mecanismos de desactivación, así como tener bajo coste y facilidad de adquisición (de los materiales del catalizador). Las propiedades de un catalizador heterogéneo son de naturaleza inherentemente dinámica y estas características a menudo se modifican con los cambios en las condiciones de reacción (Setiabudi y cols., 2020). En este Apartado, se han clasificado los catalizadores según su origen: natural o sintetizados.

1.2.4.1. Origen natural

En las últimas décadas, la utilización de materiales naturales minerales como catalizadores o soporte de catalizadores ha sido foco de diversos estudios, porque son baratos, están ampliamente disponibles en la naturaleza y son térmicamente estables a altas temperaturas de operación, por encima de 800 °C (D. Li y cols., 2016). Dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, calcita, CaCO_3 , y olivina, $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, calcinadas son los catalizadores más utilizados para la eliminación del tar durante la gasificación de la biomasa (D. Li y cols., 2016; Islam, 2020). La zeolita natural clinoptilolita también se usa en la pirólisis de biomasa, para la obtención de un bio-oil valorizado (mayor poder calorífico y selectividad hacia los productos BTX-benceno, tolueno y xileno-) (Khan y cols., 2021). Otros materiales utilizados como catalizadores durante la pirólisis de biomasa proceden de la reutilización de desechos de origen natural. Dos ejemplos a destacar son: lodo rojo y biochar. El primero se genera durante el proceso Bayer para el refinado del mineral bauxita (el primer paso en la producción de aluminio) y se emplea para mejorar el bio-oil (Karimi y cols., 2010; Kastner y cols., 2015). El segundo se obtiene a partir de la pirólisis de biomasa y se utiliza para la eliminación del tar (H. Sun y cols., 2021). El biochar ha atraído una atención significativa recientemente, debido a su bajo coste y alta porosidad, como catalizador o soporte de

catalizador metálico para diversas reacciones, como (trans)esterificación, hidrólisis o reformado (Afolabi y cols., 2021).

En la Literatura, aunque en menor medida, también se encuentran ejemplos de este tipo de materiales usados como catalizadores en los procesos de reformado. Constantinou y cols. (2010) comparan la actividad de la dolomita, la calcita y la olivina calcinadas en el reformado con vapor de fenol para la producción de H₂. A temperaturas por debajo de 700 °C, la olivina presenta mayor actividad comparada con la calcita y la dolomita, aunque al aumentar la temperatura (> 700 °C) se observa lo contrario, muestran mayor actividad y selectividad hacia el H₂ la calcita y, especialmente, la dolomita. De modo similar, Aramburu y cols. (2014) utilizan dolomita calcinada para la obtención de H₂ por reformado con vapor a partir de una mezcla de bio-oil y etanol; mientras que Valle y cols. (2014a) estudiaron el mismo proceso partiendo de bio-oil. Ma y cols. (2017) usan biochar, lavado con ácido clorhídrico diluído (10 % en masa), en el reformado de compuestos modelo del bio-oil (ácido acético, m-cresol, furfural y acetona), para la producción de H₂. Un reciente estudio muestra el uso de catalizadores como olivina o catalizador de FCC usado (es decir, reutilizando y revalorizando un material de desecho de refinería) en el reformado en línea de volátiles de la pirólisis rápida de biomasa (Fernandez y cols., 2021).

En otros estudios este tipo de materiales se utilizan como soporte de catalizadores, incrementando la actividad catalítica del catalizador con la incorporación de uno o más metales (habitualmente Ni). Asimismo, se han utilizado catalizadores de Ni soportados en biochar en el reformado con vapor de ácido acético (J. Chen y cols., 2018) y tolueno (X.B. Wang y cols., 2021). Quan y cols. (2017) reforman bio-oil de la pirólisis de cáscara de coco sobre un catalizador de Fe soportado en olivina. Tan y cols. (2019) llevan a cabo el reformado con vapor de una mezcla de compuestos modelos de tar (fenol, tolueno, naftaleno y pireno) para la producción de H₂ en un lecho fijo, sobre catalizadores de Ni (10 % en masa) preparado mediante co-precipitación con dolomita como soporte, junto con varios óxidos (Al₂O₃, La₂O₃, CeO₂ y ZrO₂) como promotores.

También se han estudiado este tipo de catalizadores para el reformado con vapor con captura de CO₂ o con *chemical looping*, debido a su capacidad de adsorción. Los compuestos más estudiados y utilizados son los adsorbente basados en CaO (Dou y cols., 2015; Y. Wang y cols., 2021), por su elevada capacidad de captura de CO₂. La dolomita es uno de los más estudiados en la Literatura para este tipo de procesos. La

dolomita es un mineral natural, abundante y económico, compuesto por carbonato de calcio y de magnesio con fórmula química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Su color varía en función de las impurezas que contiene, pudiendo ser incolora, gris, negra, marrón o tener tonalidades rosáceas, amarillentas o verdes. Además, el porcentaje de CaO y MgO varía según las fuentes de obtención e influye en su efectividad (Islam, 2020). Acha y cols. (2020) emplean en el mismo lecho un catalizador soportado en olivina junto con dolomita como adsorbente, comparando la actividad de dos tipos de dolomita. Remiro y cols. (2013a) reforman la fracción acuosa del bio-oil con captura de CO_2 mediante dolomita y un catalizador de níquel soportado ($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$).

1.2.4.2. Sintetizados

Los estudios de reformado con catalizadores sintetizados son significativamente más numerosos que con los catalizadores de origen natural. Diversas revisiones recogen la gran cantidad de artículos focalizados en este tema (J. Chen y cols., 2017; Setiabudi y cols., 2020). En la mayoría de revisiones se estudia la actividad del catalizador, diferenciando el rol de sus diferentes componentes, principalmente, el metal y el soporte (Setiabudi y cols., 2020):

- El metal (o metales), se encarga de la activación y la transformación de los oxigenados para formar las especies de carbono adsorbidas e hidrógeno.
- El soporte, interviene en la adsorción y la disociación del agua para formar grupos -OH.
- La interfase metal-soporte, tiene un efecto sinérgico entre el metal y el soporte.

Los metales utilizados se diferencian entre metales no-nobles o de transición y metales nobles. Los metales de transición utilizados en el reformado con vapor de bio-oil o sus derivados son Ni, Co, Cu, Fe y Zn (Z. Zhao y cols., 2020), que muestran una alta actividad catalítica y tienen un precio más asequible que los catalizadores con metales nobles, aunque se desactivan más rápidamente que éstos.

El Ni es el metal utilizado en la mayor parte de trabajos de reformado con vapor de bio-oil. Muestra una alta actividad para romper los enlaces C-C y C-H, por lo que favorece la reacción WGS, es estable química y térmicamente en condiciones de reacción y tiene coste bajo en comparación con los metales noble (J. Chen y cols., 2017; Moogi y cols., 2020). Sin embargo, es propenso a sufrir una severa

desactivación, debido, principalmente, a la acumulación de carbono en los centros metálicos de Ni, más que a los efectos de la sinterización del metal (J. Chen y cols., 2017; Setiabudi y cols., 2020). Esta acumulación rápida del coque puede originarse por la adsorción, solubilidad y difusión favorables del carbono en las partículas de Ni (J. Chen y cols., 2017). La obtención de catalizadores de Ni con partículas pequeñas metálicas es un factor importante para contrarlar la actividad, la selectividad y la deposición de coque, por lo que se han investigado varios métodos de síntesis (Ogo y Sekine 2020) que se detallaran en el siguiente Apartado, 1.3.1.3.

Los metales Co y Cu, a pesar de poseer menor actividad para romper los C-C y la metanación, son muy activos para la reacción WGS, así que algunos trabajos introducen alguno de estos metales en los catalizadores de Ni, buscando un efecto sinérgico de ambos metales que promueva la actividad de las reacciones de reformado.

Los metales nobles normalmente muestran mayor actividad y estabilidad en los procesos de reformado con vapor de bio-oil, pero debe tenerse en consideración su elevado precio. Los metales nobles más usados en estos procesos son Rh, Pt, Ru e Ir, de los cuáles el Rh muestra un mejor comportamiento catalítico (G. Chen y cols., 2017). Los catalizadores con Rh y Pt se conocen por su capacidad para minimizar la deposición de coque, así como para mejorar el rendimiento y la eficacia, favoreciendo la reacción WGS (Setiabudi y cols., 2020). Por ello, hay estudios que incorporan metales nobles a catalizadores de Ni, con el objetivo de mejorar su actividad catalítica.

El soporte juega un papel importante para el desempeño de los catalizadores. En general, se evalúan mediante su área superficial específica y su interacción con las especies metálicas activas que ocurre durante el pre-tratamiento (Z. Zhao y cols., 2020). Hay tres aspectos de los que depende la repercusión del soporte en la actividad catalítica: una estructura bien organizada que proporciona una mejor distribución del metal activo, la interacción metal-soporte, que puede afectar al nivel de reducción del metal, repercutiendo así en su actividad catalítica, y finalmente la propia participación del soporte en el progreso de la reacción, pudiendo ser este efecto positivo o negativo (G. Chen y cols., 2017). El soporte no sólo proporciona área superficial específica, sino que también puede proveer al catalizador de una resistencia a la deposición de carbón y prevenir la sinterización de las especies metálicas activas (Z. Zhao y cols., 2020). Los materiales estudiados como soporte son diversos. Los óxidos metálicos han sido extensamente investigados como materiales buenos para soporte de catalizadores en el reformado con vapor de bio-oil y oxigenados. La alúmina (Al_2O_3) es el más estudiado debido a su área específica y resistencia mecánica elevadas,

aunque la acidez de su superficie promueve la polimerización no deseada (J. Chen y cols., 2017). Por ello, se han analizado otros óxidos metálicos con propiedades básicas (ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3) como componentes del soporte (Setiabudi y cols., 2020). Igualmente, soportes de carbono (nanotubos de carbono-CNT- y carbones activos), zeolitas, otros óxidos metálicos (MgO , TiO_2 y SiO_2) y soporte de espuma cerámica también se han considerado buenos materiales como soportes de catalizadores con centros metálicos (J. Chen y cols., 2017; G. Chen y cols., 2017; Ogo y Sekine, 2020; Setiabudi y cols., 2020; Z. Zhao y cols., 2020).

Además de los catalizadores metálicos soportados, otros materiales, como perovskitas, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), y derivados de espinela NiAl_2O_4 han mostrado buen comportamiento en el reformado con vapor de bio-oil (J. Chen y cols., 2017). En un estudio comparativo de diferentes catalizadores de Ni (soportados en $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, así como perovskitas Ni-La y espinela Ni-Al) se comprobó que todos ellos son altamente activos para la producción de H_2 mediante reformado oxidativo con vapor de bio-oil (Arandia y cols., 2018). El mejor balance entre actividad-selectividad de H_2 -estabilidad correspondía al catalizador de Ni soportado en $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, manteniendo una actividad casi completa durante más de 2 h, debido a su menor tamaño de partícula de Ni^0 . Sin embargo, el catalizador derivado de la espinela másica NiAl_2O_4 (a partir de 100 min de reacción cae su actividad de manera severa) era el único capaz de recuperar totalmente la actividad tras un tratamiento de regeneración adecuado, aspecto que se comentará con mayor detalle en un apartado posterior, por lo que resulta adecuado para su utilización a mayor escala en ciclos de reacción-regeneración.

Dado el problema asociado a la desactivación de los catalizadores en los procesos de reformado de bio-oil y compuestos oxigenados derivados, aspecto que se comenta a continuación (Apartado 1.2.5), en la Literatura se han estudiado numerosos métodos de modificación de los catalizadores de reformado, que se analizan en mayor detalle en un apartado posterior (Apartado 1.3.1).

1.2.5. Desactivación del catalizador en el reformado con vapor

El mayor desafío que presenta en la actualidad el reformado catalítico con vapor de bio-oil es la desactivación del catalizador, que todavía plantea limitaciones al proceso para su aplicación de manera práctica (Z. Zhao y cols., 2020). En la Literatura hay varias revisiones que recogen los avances en el conocimiento de la desactivación

de los catalizadores, bien de procesos catalíticos en general (Forzatti y Lietti, 1999), de desactivación y regeneración en catálisis heterogénea (Argyle y Bartholomew, 2015), o bien focalizados en los procesos de reformado (Barbier 1986; Spivey 2011; Ochoa y cols., 2020; X. Gao y cols., 2020; Ogo y Sekine, 2020).

Diversos fenómenos físico-químicos originan una rápida y severa desactivación del catalizador en el proceso de SR de bio-oil y sus derivados. Las causas y los mecanismos de la desactivación dependen de la composición del catalizador utilizado (metal, soporte e interacción metal-soporte) y del medio de reacción: composición de la alimentación, condiciones de operación, tipo de reactor (Ochoa y cols., 2020).

✧ **Deposición de coque**

La deposición de coque es la principal causa de desactivación en el reformado con vapor de bio-oil y es inevitable para cualquier reacción cuyo medio lo constituyan hidrocarburos y/o oxigenados (Spivey 2011). La deposición física de especies carbonosas de la fase fluida sobre la superficie del catalizador, conlleva una pérdida de la actividad debido al bloqueo de los centros activos y/o poros (Argyle y Bartholomew, 2015).

Habitualmente, las propiedades y el efecto del coque se describen en base a cuatro principales características (Ochoa y cols., 2020):

- i) contenido de coque depositado;
- ii) localización en la superficie del catalizador: puede situarse encima del metal, del soporte o en la interacción metal-soporte, así como en la superficie externa o interna del catalizador;
- iii) morfología o estructura: según diversos estudios el coque puede ser encapsulante (cubre la superficie de los centros activos impidiendo el acceso a los reactantes), filamentoso (generalmente, en forma de nanotubos o nanofibras de carbono, cuya longitud y espesor varían en función del medio de reacción y el catalizador) o pirolítico (originado en estados de reacción con una desactivación avanzada, a causa de las reacciones de craqueo térmico).
- iv) naturaleza química del coque: que se refiere a su composición química más o menos hidrogenada (relación H/C), y más o menos oxigenada (relación O/C), así como al grado de aromaticidad o condensación de su estructura.

Todas estas características se ven afectadas por la composición de la alimentación, las condiciones de operación y el tipo composición del catalizador. En el SR de bio-oil a 500 y 700 °C con catalizador Ni/La₂O₃-aAl₂O₃, Ochoa y cols. (2017a) han destacado el rol relevante de los compuestos de naturaleza fenólica como precursores de la deposición de coque de naturaleza encapsulante, y con alto poder desactivante. En el reformado con vapor con catalizador de Co/SBA-15 a 600 °C, los sacáridos eran precursores de la deposición de un coque que es térmicamente estable y resistente a la oxidación, mientras que el ácido acético originaba coque con morfología de nanotubos de carbono más fácilmente oxidable (X. Li y cols., 2020). Sin embargo, con catalizador de Ni/Al₂O₃, y a 700 °C, a partir de ácido acético se observó la formación de un coque amorfo, mientras en el reformado de ácidos carboxílicos mayores (propanoico o butírico) se originaba coque de morfología fibrilar (J. Li y cols., 2018).

✧ Sinterización

La sinterización da lugar a la pérdida de área superficial del catalizador por el crecimiento del tamaño de los cristales de la fase metálica, mediante, principalmente, tres mecanismos (Sehested y cols., 2014): i) migración de partículas sobre el soporte seguida de coalescencia con otros nanoclusters metálicos; ii) migración atómica (también denominado Ostwald ripening, OR), donde los átomos de metal de un cristalito migran sobre el soporte o en la fase de vapor y son capturados por otro cristalito, caracterizándose este mecanismo por el transporte de masa entre las partículas metálicas en lugar del transporte traslacional de partículas enteras y; iii) transporte por vapor (a muy altas temperaturas) (Argyle y Bartholomew, 2015). La sinterización se produce especialmente a altas temperaturas, altas cargas de metal o altas presiones parciales de vapor. Normalmente, ocurre por encima de la temperatura Tamman de los metales, porque los átomos por encima de este punto se vuelven móviles (para el Ni puro es 590 °C) (Trane y cols., 2012).

Exponiendo catalizadores soportados de Ni/MgAl₂O₄ y Ni/Al₂O₃ a mezclas de H₂O:H₂ a altas temperaturas (484-825 °C) y diferentes presiones (entre 1 y 40 bares), se concluyó, tanto por evidencia experimental como por cálculos DFT (*density functional theory*), que por encima de unos 600 °C a 40 bar de presión total o bien 700 °C a 1 bar, la velocidad y energía de activación de la sinterización del Ni se incrementa notablemente (Sehested y cols., 2004). La razón puede ser que la

velocidad de sinterización esté dominada por el mecanismo de Ostwald ripening en estas condiciones.

La velocidad de sinterización del Ni en atmósfera de H₂ es rápida en presencia de vapor a alta presión y también es muy dependiente de la presión parcial de CO a bajas temperaturas (230 °C), pero es menos importante a temperatura típicas de reformado (Agnelli y cols., 1994; Sehested y cols., 2014). La presencia de S y K afectan a la sinterización del Ni, acentuándola en un medio de reacción a alta presión, especialmente el K (Sehested y cols., 2006).

Las condiciones de preparación del catalizador soportado Ni/La₂O₃-Al₂O₃ afectan al nivel de sinterización del Ni, siendo 550 y 700 °C las temperaturas más adecuadas de calcinación y reducción, respectivamente, para minimizar este fenómeno en el SR de una mezcla bio-oil/etanol a 700 °C (Valle y cols., 2014b). Posteriormente, en un estudio del OSR de bio-oil también a 700 °C, se comprobó la mayor resistencia a la sinterización del catalizador Rh/CeO₂-ZrO₂ respecto del Ni/La₂O₃-Al₂O₃, que permitía obtener para el primero un estado pseudo-estable a lo largo de 24 h de reacción con relación O/C=0.34, adecuada para minimizar la desactivación por coque con este catalizador (Remiro y cols., 2017).

✧ Otras

Durante el reformado con vapor de bio-oil los catalizadores pueden sufrir otros fenómenos que conllevan a la desactivación del catalizador:

- oxidación de las partículas metálicas (siendo el Ni uno de los metales más susceptibles de sufrirla), aunque un aumento de la temperatura de calcinación del catalizador puede lograr una mayor resistencia a la oxidación hasta 700 °C (Valle y cols., 2014b);
- envejecimiento o degradación térmica del soporte, al colapsar su estructura porosa impidiendo el acceso a los reactantes, tal como se ha comprobado para un catalizador comercial de Rh soportado en CeO₂-ZrO₂ (Remiro y cols., 2019);
- envenenamiento por azufre, que puede ser quimisorbido en los centros metálicos (X. Gao y cols., 2020);
- atrición; la erosión o fractura de las partículas del catalizador de manera mecánica, produciendo la pérdida del área superficial interna, que puede ocurrir en reactores con lecho fluidizado u otros que conlleven la movilidad continua de las partículas

del catalizador en el lecho, si éstas no tienen la suficiente resistencia mecánica (Argyle y Bartholomew, 2015).

1.2.6. Regeneración del catalizador

La regeneración del catalizador es fundamental para los procesos catalíticos a nivel industrial, en los que la deposición de coque puede causar la desactivación del catalizador bloqueando sus centros activos y/o poros (J. Zhou y cols., 2020). Además, ayuda a reducir los costes de reemplazo del catalizador, y así hacer que el proceso sea más económico (Sharifzadeh y cols., 2019).

En el SR de bio-oil, por lo tanto, la regeneración catalítica es una etapa imprescindible para lograr la implementación a nivel industrial. Si bien hay diversos métodos para la eliminación del coque, la sinterización metálica suele ser un fenómeno irreversible, por lo que el desarrollo de un sistema eficiente, fiable y económico para la completa regeneración del catalizador sigue siendo un desafío.

El tipo de catalizador, las características del coque y su localización en la superficie del catalizador son parámetros importantes que afectan a su regeneración. Argyle y Bartholomew (2015) y J. Zhou y cols. (2020) recogen diferentes métodos utilizados para la regeneración del catalizador. La combustión con aire u oxígeno es el método utilizado con mayor frecuencia. La oxidación mediante ozono u oxinitruros, debido a sus fuertes propiedades oxidantes, pueden eliminar el coque a menor temperaturas, pero son gases nocivos y sus emisiones están estrictamente controladas. El coque también se puede eliminar mediante la gasificación con CO_2 y vapor; en el caso del CO_2 , su uso como materia prima tiene un especial interés por su impacto positivo en el balance de carbono a nivel mundial. Por último, el coque también se puede eliminar mediante tratamientos no oxidativos, como la pirólisis utilizando un gas inerte o el hidro-craqueo con hidrógeno.

La regeneración del catalizador usado en procesos de reformado con vapor de diferentes alimentaciones ha sido abordada por diversos autores. Remiro y cols. (2018a) han analizado la regeneración de dos catalizadores de Ni preparados por reducción de fase espinela Ni-Al, obtenida por calcinación a $850\text{ }^\circ\text{C}$ de un catalizador soportado sintetizado por impregnación ($\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) o bien tras calcinación también a $850\text{ }^\circ\text{C}$ de un catalizador másico sintetizado por co-precipitación (espinela NiAl_2O_4), tras ser usados en el OSR de bio-oil a $700\text{ }^\circ\text{C}$. La desactivación de ambos catalizadores se debe no solo a la deposición de coque, sino también a una ligera

sinterización del Ni (más acusable en el catalizador soportado preparado por impregnación), por lo que para la completa regeneración no sólo se debe quemar el coque, sino también re-dispersar la fase metálica. La regeneración se llevó a cabo por combustión del coque con aire tanto *in situ* (en el propio reactor de lecho fluidizado) a 650 o 850 °C, como *ex-situ* (en horno mufla) a 850 °C. Se comprobó que el catalizador másico derivado de espinela NiAl_2O_4 lograba recuperar completamente la actividad catalítica después de la regeneración *ex-situ* a 850 °C, dado que estas condiciones permitían la completa reconstrucción de la estructura inicial de espinela, y logrando retener las especies de Ni. Sin embargo, el catalizador soportado pierde parte del Ni en la superficie, por lo que no consigue recuperar su actividad catalítica inicial.

La adecuación de utilizar fases de espinela para lograr la recuperación de la actividad cataliza en procesos de SR también ha sido comprobada por otros autores. C. Wang y cols. (2021) estudian la regenerabilidad de dos catalizadores de Co (15 %) soportados en Al_2O_3 y sepiolita durante 5 ciclos reacción-regeneración en el SR de un bio-oil simulado (etanol, ácido acético, acetona, fenol con relación molar 1:1:1:1) entre 500-800 °C y con $S/C = 3$. Ambos catalizadores se calcinan a 900 °C durante 4 h formando la fase espinela Co-Al. El catalizador soportado en sepiolita logra recuperar la actividad, porque después de la regeneración se reconstruye de nuevo la fase de espinela. Sin embargo, el catalizador soportado en Al_2O_3 sufre una desactivación irreversible por sinterización del Co.

Kumar y Sinha (2020) logran la regeneración de un catalizador Ni soportado, usado en el SR de ácido acético (como compuesto modelo del bio-oil) a 600 °C y $S/C = 3$, mediante combustión con O_2 a 500 °C durante 3 h *in situ* (en un lecho fijo). En estas condiciones de regeneración se quema todo el coque depositado, con insignificante sinterización de las partículas de Ni, recuperando el área superficial, el volumen de poros y casi la misma actividad que en el catalizador fresco.

1.3. ESTRATEGIAS PARA ATENUAR LA DESACTIVACIÓN

El mayor desafío que presenta en la actualidad el reformado catalítico con vapor de bio-oil es la desactivación del catalizador, que todavía plantea limitaciones al proceso para su aplicación de manera práctica (Z. Zhao y cols., 2020). Para mitigar el problema de la desactivación se plantean en la bibliografía diversas estrategias:

- ✓ Modificar el catalizador (lograr alta actividad, estabilidad y regenerabilidad)
- ✓ Acondicionar el bio-oil (tratar la alimentación eliminando algunos compuestos con mayor poder desactivante)
- ✓ Añadir una etapa de pre-reformado con un catalizador menos activo y barato, que actúe de “catalizador de guarda” del catalizador principal de reformado
- ✓ Optimizar las condiciones de operación

La aplicación de una o varias estrategias podrían hacer el proceso de reformado con vapor más viable y eficiente para su uso a gran escala. En los siguientes Apartados se detallan algunos aspectos de estas diferentes estrategias.

1.3.1. Modificación del catalizador

La modificación del catalizador en el SR de bio-oil es, posiblemente, la estrategia más investigada en la Literatura para atenuar la desactivación del catalizador, disminuyendo tanto la deposición de coque como la sinterización del metal. El comportamiento de los catalizadores y su resistencia al coque determina la eficiencia y la estabilidad en el reformado con vapor (Z. Zhao y cols., 2020). Son diversas las revisiones que recogen las diferentes modificaciones estudiadas (J. Chen y cols., 2017; Z. Zhao y cols., 2020; Setiabudi y cols., 2020; N. Gao y cols., 2021a), pudiendo clasificarse los métodos de modificación del catalizador según su objetivo en:

- modificación del soporte
- uso de promotores metálicos
- método de síntesis

1.3.1.1. Modificación del soporte

En la mayoría de los estudios el soporte se modifica añadiendo un óxido metálico o cambiando sus propiedades y, consecuentemente, las del catalizador.

Lan y cols. (2012) modifican un catalizador de Ni (18 % en masa) soportado en alúmina, mediante adición de MgO y/o La₂O₃ (10 % en masa), dos óxidos metálicos con propiedades básicas, para producción de H₂ por reformado de diversos compuestos modelo del bio-oil (ácido acético, furfural, ciclopentanona y m-cresol) en un reactor de lecho fijo. De los cuatro catalizadores sintetizados (Ni/Al₂O₃, Ni/MgO-Al₂O₃, Ni/La₂O₃-Al₂O₃, Ni/MgO-La₂O₃-Al₂O₃), el que presenta mayor actividad en el reformado con vapor de compuestos modelo es Ni/MgO-La₂O₃-Al₂O₃, que posteriormente utilizan en el reformado con vapor de bio-oil. Alimentando bio-oil se logra un rendimiento de H₂ máximo de 71.42 % a 800 °C, S/C = 8 y LHSV = 0.8 h⁻¹, y muestra tan sólo una pérdida del 10 % del rendimiento de H₂ después de 10 h de reacción. También Valle y cols. (2013) estudian la modificación del catalizador Ni/ α -Al₂O₃ mediante incorporación de un óxido básico, La₂O₃, para su utilización en el SR de la fracción acuosa del bio-oil en un reactor de lecho fluidizado. Comprueban que adición de La₂O₃ es efectiva para atenuar la desactivación del catalizador, mejorando su capacidad de adsorción de agua, lo cual es clave para el reformado con vapor de los oxigenados adsorbidos en las partículas de Ni. Además, no se observa sinterización del metal a 700 °C en el catalizador modificado, mostrando una desactivación leve (respecto al rendimiento de H₂ del 96 % al 88 %) durante 20 h de reacción a 700 °C, S/C = 12 y tiempo espacial de 0.45 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

La mejora en la actividad y la estabilidad del catalizador mediante incorporación de óxidos básicos en el soporte también se ha observado en el reformado de compuestos modelo, tolueno y m-cresol. Es especialmente eficaz la adición de CeO₂, porque logra disminuir el coque depositado y mejora la estabilidad catalítica de Ni/SBA-15 en el SR de tolueno (Tao y cols., 2013) y de Ni/ γ -Al₂O₃ en el SR de m-cresol (García-García y cols., 2015). En este último trabajo, también se compara el catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ y sus modificaciones con CeO₂ y La₂O₃, con catalizadores de Ni sobre otros soportes (olivina, ZrO₂ y α -Al₂O₃). El mayor rendimiento de H₂ se obtiene con el catalizador soportado sobre alúmina y modificado con CeO₂, debido a su alta dispersión. El CeO₂ mejora la actividad y estabilidad catalítica, previniendo la desactivación del catalizador por coque. La modificación del catalizador Ni/Al₂O₃ con CeO₂ también ha sido estudiada para el reformado con vapor de una mezcla sintética de bio-oil/bio-glicerol (n-butanol, m-xileno, furfural, m-cresol, siringol y glicerol) y de un bio-oil real; obteniendo un aumento de la actividad catalítica, porque el CeO₂ proporciona una movilidad más alta del oxígeno, que conlleva una mayor resistencia a la desactivación (Bizkarra y cols., 2018). Estos autores estudiaron, además, el efecto

de añadir un promotor metálico de metal noble (Pt, Pd y Rh) al catalizador modificado (Ni/CeO₂-Al₂O₃); de los tres catalizadores bimetálicos sintetizados, el de Rh es el que obtiene mejores resultados, logrando una mayor actividad y estabilidad (durante 3h y un rendimiento de H₂ de ~ 85 % a 700 y 800 °C).

Alternativamente a la incorporación de óxidos básicos, Bizkarra y cols. (2019) incorporan elementos básicos (Na⁺ o Cs⁺) mediante intercambio catiónico a un soporte de zeolita con CeO₂. Sin embargo, la incorporación de los cationes no mejoró la actividad del catalizador ni redujo la formación de coque. La modificación con Cs provocó una caída importante del rendimiento de H₂ e incorporar Na causó la sinterización de la estructura de la zeolita, que conllevó a una actividad muy baja del catalizador.

Una modificación del catalizador diferente consiste en la encapsulación en una estructura tipo core-shell, como realizan X. Zhao y cols. (2017) en el reformado con vapor de tolueno, encapsulando un catalizador Ni/CeO₂-ZrO₂ en SiO₂. Logran mejorar la actividad del Ni con la aparición de la capa de SiO₂, debido a la oxidación parcial de los átomos de Ni en la interfase Ni-SiO₂, aumentando la selectividad del CO en detrimento del CO₂.

En la Tabla 1.3 se recogen algunos de los numerosos artículos de la Literatura sobre diferentes modificaciones del soporte realizadas en catalizadores utilizados en el SR de bio-oil o distintos compuestos modelo para la producción sostenible de H₂. Se incluyen las condiciones de operación y los rendimientos de H₂ alcanzados.

1.3.1.2. Uso de promotores metálicos

El uso de promotores metálicos es la manera más común de modificar un catalizador. Es un proceso sencillo en la mayoría de los catalizadores y, según el metal utilizado, puede ser barato. Hay un número considerable de artículos en la Literatura (algunos se recogen en la Tabla 1.4), en los que se modifica el catalizador con adición de promotores metálicos para mejorar su actividad catalítica en el SR de bio-oil u oxigenados derivados, usando diversos metales para esta finalidad: alcalinos y alcalinotérreos (Ca, K, Mg...), de transición (Fe, Co, Cr, Mn, Zn...) y nobles (Ru, Rh,...).

Tabla 1.3. Investigaciones con modificaciones del soporte en el catalizador para el reformado con vapor de bio-oil (o compuestos modelo) para la producción de H₂.

Modificación del soporte	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizadores	Rendimiento H ₂	Referencia
Incorporación óxidos básicos	Compuestos modelo (ácido acético, furfural, ciclopentanona y m-cresol) y bio-oil (pirólisis de biomasa)	Lecho fijo	700-900 °C S/C = 5 y 10 LHSV = 0.8 y 2.5 h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃ , Ni/MgO-Al ₂ O ₃ , Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , Ni/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (18 % Ni, 10 % MgO, La ₂ O ₃)	71.42 %	(Lan et al., 2012)
Incorporación óxido básico	Fración acuosa de bio-oil (pirólisis serrín de pino)	Lecho fluidizado	600-800 °C S/C = 12 W/F ₀ = 0.10-0.45 (g.catalizador/h)/gbio-oil-EtOH)	Ni/α-Al ₂ O ₃ Ni/La ₂ O ₃ -αAl ₂ O ₃ (10 % Ni, 10 % La ₂ O ₃)	96 %	(Valle y cols., 2013)
Incorporación óxido básico	Tolueno (compuesto modelo tar)	Lecho fijo	700-850 °C S/C = 2-5 W _{cat} /F _{álime} = 16kg _{cat} /m ³	Ni/SBA-15, Ni-CeO ₂ /SBA-15 (3 Ni, 0-3 % CeO ₂)	70 %	(Tao y cols., 2013)
Incorporación óxido básico - Comparación varios soportes	m-Cresol (compuesto modelo bio-oil)	Lecho fijo	600-800 °C S/C = 5 GHSV = 211.6 h ⁻¹	Ni/γ-Al ₂ O ₃ , Ni/α-Al ₂ O ₃ , Ni/olivino, Ni/zincón, Ni/CeO ₂ -γ Al ₂ O ₃ Ni/La ₂ O ₃ -γ Al ₂ O ₃ (13 % Ni, 10 % CeO ₂ , 6 % La ₂ O ₃)	~ 90 %	(García-García y cols., 2015)
Encapsulamiento catalizador SiO ₂	Tolueno	Lecho fijo	600-700 °C S/Tolueno = 3 1g catalizador 0.78 g _{bio} eno/h	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ @SiO ₂ (10 % Ni, 10 % CeO ₂ , p-SiO ₂ /cat = 0.1, 0.2-1, 0.5:1, 1:1)	-	(Zhao y cols., 2017)
Incorporación óxido básico	Mezcla bio-oil/bio-glicerol sintético (n-butanol, m-xileno, furfural, m-cresol, siringol y glicerol) Bio-oil (serrín de pino)	Lecho fijo	700-800 °C S/C = 5 WHSV = 21.2 h ⁻¹	Ni/ Al ₂ O ₃ , Ni/CeO ₂ - Al ₂ O ₃ , Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , Pd-, Pt-, Rh- Ni/CeO ₂ - Al ₂ O ₃ (13 % Ni, 8 % CeO ₂ , 6 % La ₂ O ₃ , 1 % Pd/Pt/Rh)	~ 85 %	(Bizkarra y cols., 2018)
Incorporación cationes básicos	Mezcla bio-oil/bio-glicerol sintético (n-butanol, m-xileno, furfural, m-cresol, siringol y glicerol)	Lecho fijo	700-800 °C S/C = 5 WHSV = 21.2 h ⁻¹	Ni/Zeolita L/CeO ₂ (13 % Ni, 10 % CeO ₂) Zeolita modificada por intercambio catiónico (Na o Cs)	~ 80 %	(Bizkarra y cols., 2019)

Tabla 1.4. Trabajos en los que se modifican los catalizadores mediante el uso de promotores metálicos utilizados en diferentes procesos de reformado con vapor.

Promotores metálicos	Alimentación reactor	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador	Rendimiento H ₂	Referencia
Ca, Ce, Mg, Mn o Zn	Fracción acuosa de bio-oil (pirólisis tallo de maíz)	Lecho fijo	800 °C S/C = 3.54 0.5 g catalizador 3 g _{bio-oil} /min	Ni-M-Al (relación molar 1:1:1, 33 % Ni) M = Ca, Ce, Mg, Mn, Zn	~ 56 %	(Yao y cols., 2014)
K	Bio-oil simulado (EtOH, acetona, fenol, ácido acético = 1:1:1:1) Fenol	Lecho fijo	525 °C S/C = 3.3 WHSV = 0.7 g _{alimen} /h/g _{cat}	Ni-Cu-Mg-Ce-O/Al ₂ O ₃ K-Ni-Cu-Mg-Ce-O/Al ₂ O ₃ (8 % K)	~ 80 %	(Yu y cols., 2019)
Cu, Co, Cr	Mezcla compuestos modelo fracción acuosa de bio-oil (31 % ácido acético (AA), 18 % hidroxiacetona (HA), 6 % furfural (Fur), 4 % fenol (Ph)) Compuestos por separado	Lecho fijo	600 °C S/compuesto = 8 (AA, HA); 66 (Fur, Ph) 300 mg catalizador 0.075 ml _{alimen} /min	Ni-M/SBA-15 (14 % Ni, 4 % M) M = Co, Cu, Cr	~ 60 % mol	(Calles y cols., 2019)
Fe	Ácido acético (compuesto modelo bio-oil)	Lecho fijo	600 °C S/C = 3 0.2 g catalizador 35 μl _{alimen} /min	LaNi _x Fe _{1-x} O ₃ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)	~ 90 %	(Liu y cols., 2019c)
Rh, Ru	Bio-oil simulado (glicerol, siringol, n-butanol, m-xileno, m-cresol y furfural)	Lecho fijo	700-800 °C S/C = 5 WHSV = 2.1.15 h ⁻¹	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ Me- Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (25 % CeO ₂ , 14 % Ni, 1 % Me) Me = Rh, Ru	~ 80 %	(Italiano y cols., 2019)

Yao y cols. (2014) estudian el SR de la fracción acuosa de bio-oil con cinco catalizadores Ni-Al modificados con Ca, Ce, Mg, Mn o Zn, utilizando un reactor con dos zonas; en la zona alta se vaporiza la alimentación a 400 °C, y en la zona baja se sitúa el catalizador en un lecho fijo. De los catalizadores sintetizados, el catalizador modificado con Mg presenta la reactividad y estabilidad más altas (un rendimiento de H₂ entre el 56 y 53 % durante 4 h de reacción) a 800 °C y S/C = 3.54, debido probablemente a la presencia de coque filamentosos, en este caso, que tiene menos poder desactivante. Posteriormente, estos mismos autores estudian el efecto del dopaje del catalizador Ni-Cu-Mg-Ce-O/Al₂O₃ con K (8 %), en el reformado con vapor de bio-oil simulado (etanol, acetona, fenol y ácido acético) y fenol (Yu y cols., 2019). El K modifica las propiedades del centro activo de Ni para formar la fase activa mezclada Ni⁰/Ni²⁺ que mejora la actividad en el SR y elimina también la actividad de la metanación. Los resultados no muestran en ningún caso desactivación durante 90 min de reacción. Además, el dopaje con K cambia las propiedades ácido-básicas de la superficie en el soporte, favoreciendo la activación del agua en las reacciones de WGS y gasificación.

Entre los metales de transición usados como promotores metálicos se puede mencionar Co, Cu y Cr (Calles y cols., 2019) y Fe (C. Liu y cols., 2019). Calles y cols. (2019) comparan la actividad del catalizador Ni/SBA-15 (14 % Ni) con los catalizadores modificados con Co, Cu y Cr (4 %) en el reformado una mezcla de compuestos modelo de la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético, hidroxiacetona, furfural y fenol), así como de cada compuesto por separado. La adición de estos metales ayuda a formar cristales de Ni más pequeños, especialmente, en el caso del Cr. La actividad catalítica más alta y la mayor estabilidad se da con los catalizadores modificados con Co (Co-Ni/SBA-15) y Cr (Cr-Ni/SBA-15), mostrando una conversión del 97 % durante 5 h de reacción y un rendimiento de H₂ cercano al 60 % (al alimentar la mezcla de compuestos modelo a 600 °C). El Co proporciona otro metal activo adicional, y el catalizador modificado con Cr forma menos coque, posiblemente, por el pequeño tamaño de los cristales de Ni y una fuerte interacción con el soporte. C. Liu y cols. (2019) dopan con diferentes cantidades de Fe una perovskita (LaNi_xFe_{1-x}O₃) utilizada en el SR con *chemical looping*. Aunque la perovskita sin dopar (LaNiO₃) muestra mayor actividad para la producción de gas; las perovskitas bimetálicas Ni-Fe son más estables durante las reacciones de reformado con vapor y mejoran la resistencia al coque.

Italiano y cols. (2019) modifican el catalizador Ni/CeO₂-Al₂O₃ con un metal noble, Rh y Ru, para el reformado con vapor de bio-oil simulado (glicerol, siringol, n-butanol, m-xileno, m-cresol y furfural). Ambas modificaciones (Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ y Ru-Ni/CeO₂-Al₂O₃) presentan una mejora en el comportamiento catalítico; y se observa un incremento en la resistencia de la deposición de coque, favoreciendo la gasificación de las especies de carbón adsorbidas. Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ presenta un mayor rendimiento del H₂ y una resistencia al coque más alta.

1.3.1.3. Método de síntesis

En la Literatura, diversos estudios analizan cómo afecta el método de preparación del catalizador a su estructura y qué cambios conlleva en su comportamiento cinético, así como en el proceso de desactivación. En la mayoría de los estudios se analizan, principalmente, dos métodos: co-precipitación e impregnación húmeda. Remón y cols. (2013) comparan estos dos métodos de síntesis del catalizador Ni/AlMg modificado con otro metal, Cu o Co, para el SR de bio-oil en dos reactores diferentes: fijo y fluidizado. Los mejores resultados se observan con el catalizador sintetizado mediante co-precipitación modificado con cobalto y utilizando el reactor con lecho fijo, mostrando una disminución de la conversión del 100 al 50 % durante 2 h de reacción, a pesar de que la deposición de coque es menor en el lecho fluidizado.

Remiro y cols. (2018) muestran mejores resultados en la regeneración del catalizador sintetizado mediante co-precipitación (NiAl₂O₄) respecto al catalizador soportado sintetizado mediante impregnación húmeda (Ni/La₂O₃-αAl₂O₃), aunque la actividad y la estabilidad de ambos catalizadores durante el OSR de bio-oil en lecho fluidizado son similares y elevadas. Los resultados muestran rendimientos de H₂ cercanos al 80 % durante más de 1 h a 700 °C, S/C = 6, O/C = 0.34 y tiempo espacial 0.75 y 0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} para el catalizador impregnado y co-precipitado, respectivamente. Bimbela y cols. (2017) estudian la actividad del catalizador Ni-Ce/MgAl (3 % Ce) sintetizado mediante cuatro métodos diferentes, en el SR de la fracción acuosa de bio-oil en lecho fijo. De los cuatro procedimientos (co-precipitación incrementando el pH, co-precipitación a pH constante, impregnación a humedad incipiente y descomposición térmica de los precursores de las sales), el método de impregnación presenta mejores resultados de actividad del catalizador. A 650 °C y G_{C1}HSV de 13000 h⁻¹ el catalizador se desactiva durante 2 h, disminuyendo la conversión de carbono del 100 al 40 %.

Jayaprakash y cols. (2021) comparan la actividad catalítica en el SR de tolueno de cuatro catalizadores de hidrotalcita derivada en Ni-MgO-Al₂O₃ con un 10 % de Ni, sintetizados mediante métodos diferentes: i) hidrólisis de urea; ii) co-precipitación; iii) hidrólisis de urea impregnado con Ni; iv) co-precipitación impregnado con Ni. Los catalizadores sintetizados mediante hidrólisis de urea presentan mejores resultados respecto a los sintetizados mediante co-precipitación.

Para la síntesis de un catalizador de Fe soportado en char para el SR de bio-oil, Y. Wang y cols. (2017) calientan el char cargado con Fe a diferentes temperaturas (700, 800 o 900 °C) suministrando un agente de gasificación (CO₂ puro, 30 % en volumen de vapor o 0.15 % en volumen de O₂). La estructura del catalizador cambia según la temperatura de calentamiento y el agente de gasificación utilizado. Los catalizadores preparados a partir de la gasificación en vapor mostraron una mayor actividad, debido posiblemente a la mejor dispersión de las especies de Fe.

En la Tabla 1.5 se muestran las condiciones de operación y rendimientos de H₂ obtenidos en algunos de estos trabajos de la Literatura que utilizan diferentes métodos de síntesis de catalizadores para la producción sostenible de H₂ mediante SR.

Tabla 1.5. Investigaciones en las que se estudia la modificación del catalizador de reformado mediante diferentes métodos de síntesis.

Métodos de síntesis	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador	Rendimiento H ₂	Referencia
Co-precipitación Impregnación húmeda	Fracción acuosa bio-oil (serrín de pino)	Lecho fijo y lecho fluidizado	650 °C S/C = 7.6 G _{C1} HSV = 13000 h ⁻¹	Co-precipitación: Ni/AlMg, NiCu/AlMg, NiCo/AlMg (Cu/Ni, Co/Ni = 0.33) Impregnación: NiCu/AlMg, NiCo/AlMg (Cu/Ni, 0.024; Co/Ni, 0.04) 28 % Ni, Mg/Al = 0.26	0.138 gH ₂ /gorgánicos	(Remón y cols., 2013)
Diferentes agentes de gasificación CO ₂ , vapor, O ₂	Bio-oil (pirólisis paja de arroz)	Lecho fijo	800 °C 0.1 g _{bio-oil} /min 0.15 g _{H₂O} /min 1 g catalizador	Catalizador de hierro soportado en char (CSiC) (1 y 3 % Fe)	-	(Wang y cols., 2017)
Co-precipitación Impregnación húmeda Descomposición térmica	Fracción acuosa bio-oil (pino y álamo)	Lecho fijo	650 °C S/C = 7.6 G _{C1} HSV = 13000 h ⁻¹	Ni-Ce/MgAl (28 % Ni, 0.3% Ce, Ni/Al = 0.49, Mg/Al = 0.26)	~ 70 % vol.	(Bimbela y cols., 2017)
Co-precipitación Impregnación húmeda	Bio-oil (pirólisis serrín de pino)	Lecho fluidizado	700 °C O/S/C = 0.34/6/1 W/F ₀ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil}) = 0.075 (impregnación); 0.15 (co-precipitado)	Impregnación: Ni/La ₂ O ₃ -αAl ₂ O ₃ (10 % Ni, 9 % La ₂ O ₃) Co-precipitación: NiAl ₂ O ₄ (33 % Ni)	~ 80 %	(Remiro y cols., 2018)
Hidrólisis de urea Co-precipitación Impregnación húmeda	Tolueno (compuesto modelo tar)	Lecho fijo	700 °C S/C = 1.7 100 mg catalizador 227 μmol _{tolueno} /min	Hidrotalcita (LDH) Ni-MgO-Al ₂ O ₃ (10 % Ni)	11.87 % molar	(Jayaprakash y cols., 2021)

1.3.2. Acondicionamiento del bio-oil

Numerosos estudios en la Literatura han abordado el acondicionamiento o fraccionamiento del bio-oil mediante diferentes métodos, y con diferentes objetivos, habitualmente para recuperación de algún producto o productos contenidos en el bio-oil, aunque pocos han analizado el efecto que tiene en la desactivación del catalizador utilizar una alimentación de bio-oil acondicionado o fraccionado en el SR para producción de H₂.

El bio-oil es una micro-emulsión con una fase acuosa compuesta de oxigenados derivados de la descomposición de holocelulosa y ciertos productos ligeros de la descomposición de la lignina. Esta fase acuosa continua estabiliza una fase discontinua, compuesta principalmente de macromoléculas derivadas de la lignina que tienen una alta tendencia a re-polimerizarse para formar lignina pirolítica (Valle y cols., 2019). El contenido de agua del bio-oil depende de la naturaleza de la biomasa; añadiendo un exceso de agua (> 35 %, depende de la composición del bio-oil) el bio-oil se separa en dos fracciones: acuosa y orgánica. La fase acuosa es rica en compuestos derivados de la celulosa y la hemicelulosa, en cambio, la fase orgánica se constituye de compuestos derivados de la lignina. A menudo, esta extracción mediante la adición de agua se considera el primer paso para la recuperación o separación de productos químicos del bio-oil.

Pinheiro Pires y cols. (2019) recopilan las diversas estrategias de fraccionamiento del bio-oil, así como de purificación y separación de compuestos contenidos. El camino más sencillo para la separación de ambas fracciones (ligera y pesada) es el sistema de condensación fraccionada; otras estrategias utilizadas son destilación convencional o molecular, destilación reactiva y condensación, membrana de separación y distintos tipos de extracción (de temperatura-swing, sólido-líquido, con fluido supercrítico o con disolventes orgánicos). Sólo hay cuatro compuestos en concentraciones suficientemente altas en la composición del bio-oil como para explorar su separación: ácido acético, hidroxiacetaldehído, acetol y levoglucosano. Además, algunos grupos de compuestos podrían separarse en fracciones, como los compuestos fenólicos (Pinheiro Pires y cols., 2019).

Los compuestos fenólicos, como alquil-fenoles, catecoles, guayacoles y siringoles contenidos en el bio-oil son considerados los principales responsables de la desactivación del catalizador de reformado mediante la deposición de coque (Ochoa y cols., 2017a, 2018). Estos compuestos tienden a polimerizar en estructuras

carbonosas complejas, incluso obstruyendo el reactor, tuberías y filtros, que eventualmente disminuyen la eficiencia del sistema y aumentan los costes de operación (C. Li y Suzuki, 2009). Por ello, cabe pensar que su separación del bio-oil puede conllevar el beneficio de una mayor estabilidad del catalizador y menores problemas operacionales.

Las metodologías usadas en la Literatura para la extracción de fenoles a partir del bio-oil incluyen destilación (Amen-Chen y cols., 1997), extracción líquido-líquido (L-L) (Achladas, 1991; J. Li y cols., 2010; Fele Žilnik y Jazbinšek, 2012), adsorción, pervaporación, reacción o procesos híbridos consistentes en dos o más de estos métodos (Murwanashyaka y cols., 2001; Busca y cols., 2008). Comparada con otros procesos de transferencia de masa, la extracción típica líquido-líquido (extracción con disolvente orgánico) es la más barata por su simplicidad y facilidad de uso, además de una de las más estudiadas en la Literatura. Otro método para disminuir el contenido fenólico es el envejecimiento acelerado del bio-oil, consistente en la promoción de la polimerización de compuestos fenólicos altamente reactivos mediante el calentamiento del bio-oil. El tratamiento térmico en el rango entre 350-550 °C rebaja la concentración de los fenoles y otros compuestos de alto peso molecular (Bertero y cols., 2011). Este envejecimiento térmico inducido es consecuencia de un sistema complejo de reacciones, lo que dificulta establecer protocolos que hagan reproducibles los resultados (Alsbou y Helleur, 2014).

En la Tabla 1.6 se recogen resultados de algunos artículos que estudian el efecto de la composición de la alimentación (una o ambas fracciones del bio-oil) en la actividad catalítica y la desactivación del catalizador durante el SR para la producción de H₂. En todos los trabajos, se han utilizado catalizadores de Ni.

Wu y cols. (2008a) estudian el reformado con vapor de los compuestos modelo de ambas fracciones por separado en un reactor de lecho fijo. La fracción pesada (furfural, fenol, catecol y m-cresol, un 25 % de cada uno) sufre una desactivación del catalizador por deposición de coque más severa que la fracción ligera (metanol, etanol, ácido acético y acetona, 25 % de cada uno).

Remón y cols. (2015) reforman cuatro fracciones acuosas de bio-oil diferentes (dos a partir de pirólisis de pino y dos a partir de pirólisis de álamo), obtenidas mediante la adición de agua al bio-oil. Comparan los resultados con los experimentos realizados con algunos compuestos modelo por separado (ácido acético, fenol, furfural, levoglucosano y guayacol). Los resultados se han analizado mediante modelos

estadísticos utilizando el Criterio de Información Bayesiano (BIC). En las condiciones de operación que estudian, consideran que los principales responsables de las diferencias en los rendimientos de H_2 y CO_2 , así como en la deposición de coque durante el reformado con vapor de las fracciones acuosas son ácido acético y furfural. El ácido acético tiene baja reactividad y produce bajo contenido de coque. Sin embargo, el furfural tiene alta reactividad y una elevada tendencia a producir coque durante el reformado.

D. Wang y cols. (1998) utilizan un sistema con un reactor de vórtice que separa la fase acuosa y pesada añadiendo el doble de agua que de bio-oil, obtenido a partir de la pirólisis de madera de álamo. Comparan el reformado del bio-oil, sus fracciones y algunos compuestos modelo. Tanto el bio-oil, como su fracción acuosa pueden ser reformados de manera eficaz utilizando un catalizador comercial de Ni. Además, el catalizador puede ser regenerado mediante vapor o la gasificación de CO_2 de los depósitos carbonosos a alta temperatura (800 °C).

Un sistema de fraccionamiento con condensador fue utilizado por Ortiz-Toral y cols. (2011) para recolectar hasta cinco fracciones de bio-oil con diferentes características químicas. La primera no es apropiada para el reformado con vapor y la última fracción se recolecta en un precipitador electrostático. Posteriormente, se extrae la parte acuosa de cada una de las fracciones. Los autores concluyen que los compuestos con bajo peso molecular contenidos en la fracción acuosa del bio-oil (ácido acético y acetol) son convertidos con más efectividad en gas rico en H_2 , mientras que la presencia de oxigenados pesados (levoglucosano y compuestos fenólicos) reduce la producción de H_2 debido a la deposición del coque.

Por consiguiente, un tratamiento de acondicionamiento dirigido a eliminar o disminuir el contenido fenólico del bio-oil podría tener efectos positivos en la estabilidad de los catalizadores, incrementando así la eficiencia en la producción de H_2 .

Tabla 1.6. Artículos sobre el efecto de una o ambas fracciones del bio-oil en la actividad catalítica y la desactivación del catalizador durante el reformado con vapor para la producción de H₂.

Acondicionamiento	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador	Rendimiento H ₂	Referencia
Sistema de reactor de vórtice que separa en dos fracciones: acuosa y orgánica, agregando agua (H ₂ O:Bio-oil = 2:1 en peso)	Fracción acuosa (derivada de carbohidratos) Fracción orgánica (derivada de lignina)	Lecho fijo	700-750 °C S/C = 15-30 G _{C1} HSV = 800-1000 h ⁻¹	Basados en Ni, comercial	85 %	(Wang y cols., 1998)
Dos fracciones de compuestos modelo del bio-oil: ligera y pesada	F. ligera: metanol (25 %), etanol (25 %), ácido acético (25 %), acetona (25 %). F. pesada: furfural (25 %), fenol (25 %), catecol (25 %), m-cresol (25 %).	Lecho fijo	450-850 °C S/C = 1-10 WHSV = 0.8 h ⁻¹	NiO/MgO comercial (7.2 % NiO)	85 %	(Wu y cols., 2008a)
Sistema de condensador de fraccionamiento para la pirólisis rápida, obteniendo diferentes fracciones (4) de bio-oil. Posteriormente, se extrae la f. acuosa de cada una de las fracciones de bio-oil.	F. acuosa de las 4 fracciones de bio-oil (pirólisis de maíz) + Bio-oil rico en levoglucosano	Lecho fijo	500-600 °C S/C = 0.24-1.98 WHSV = 0.87 h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃ (11 % Ni)	~ 90 %	(Ortiz-Toral y cols., 2011)
Obtener fracción acuosa mediante adición de agua (relación S/C = 5), filtrando posteriormente.	4 fracciones acuosas bio-oil (2 pirólisis de pino y 2 pirólisis de álamo)	Lecho fijo	650 °C S/C = 7.6 W/F ₀ = 4 g _{-cat} min ⁻¹ /g _{orgánicos}	Ni-Co/Al-Mg (28 % Ni)	0.182 gH ₂ /g _{orgánicos}	(Remón y cols., 2015)

1.3.3. Pre-reformado en línea

A pesar de su elevada actividad, y aún en condiciones de operación adecuadas, la desactivación de los catalizadores de Ni mediante la deposición de coque en la superficie del catalizador es inevitable en el SR de bio-oil. Por ello, diversos autores han propuesto la utilización de un proceso con dos etapas catalíticas en serie, para la producción de H₂ a partir de bio-oil: en la primera etapa (etapa de pre-reformado) se utiliza un catalizador de bajo coste, mientras que en la segunda etapa (reformado principal) se utiliza el catalizador principal de reformado, habitualmente de Ni. El material utilizado en la unidad de pre-reformado tiene una doble función. Por un lado, actúa como “catalizador de guarda” en el que se concentra la desactivación por coque o por azufre, protegiendo así al catalizador de la unidad de reformado principal. Por otro lado, los resultados de la mayoría de estudios que utilizan esta estrategia evidencian que estos materiales de bajo coste tienen actividad catalítica, que induce una pre-conversión que modifica la composición de la alimentación del bio-oil que accede al reactor principal de reformado. La naturaleza de estas reacciones (craqueo, decarbonilación, decarboxilación, hidrogenación, cetonización, WGS, reformado, etc.) depende de la temperatura de operación y de las propiedades del material. Como resultado, aumenta la concentración de los compuestos más susceptibles de ser reformados y/o disminuye la concentración de los precursores de coque.

El pre-reformado es una etapa adicional usada habitualmente en procesos industriales de producción de H₂ mediante SR de hidrocarburos (Oechsler y cols., 2020), aunque no son demasiados los estudios que han adoptado esta estrategia para el reformado de bio-oil, sus fracciones derivadas o compuestos oxigenados modelo. Moreira y cols. (2019) han propuesto el uso de una etapa de pre-reformado sobre materiales baratos para relleno de lechos (SiO₂, SiC, y, γ -Al₂O₃) en el OSR de glicerol sobre un catalizador basado en Co. Paasikallio y cols. (2015) usaron monolitos de zirconia como catalizador de pre-conversión antes del OSR de bio-oil con objeto de atenuar la desactivación de un catalizador comercial de Ni. También se han usado como catalizadores de guarda la dolomita, ceniza de carbón y bio-char, para prevenir la desactivación severa de catalizadores basados en Ni en el SR de bio-oil.

En la Tabla 1.7 se recogen los resultados de algunos de estos trabajos previos en los que se utilizan dos etapas catalíticas en serie para el SR de bio-oil. Wu y cols. (2008b) utilizan dos etapas catalíticas de SR de bio-oil procedente de la pirólisis de serrín. En primera etapa usan como catalizador dolomita, material de bajo coste, que

sirve de protección para el catalizador de Ni/MgO usado en la segunda etapa de reformado. Los rendimientos de H₂ más altos se logran a temperaturas y S/C altos en ambas etapas: 900 °C y S/C = 12 y 800 °C y S/CH₄ > 2 en la primera y segunda etapa, respectivamente. Lónyi y cols. (2013) utilizan igualmente dolomita en la primera etapa, siendo el catalizador de la segunda etapa Ni soportado sobre γ -Al₂O₃ con varios promotores metálicos alcalinos (K) y alcalinotérreos (Ca, Mg), y también sintetizan otros catalizadores soportados con cordierita comercial. En este caso, parten de un bio-oil producido mediante pirólisis de desechos de carne y huesos. El proceso con dos etapas logra una conversión elevada (> 90 %) y estable del bio-oil. Además, el soporte modificado con K o Ca, mejora las propiedades catalíticas del catalizador soportado de Ni, especialmente, al modificarlo con K, mostrando una alta actividad (> 99 % conversión) y una estabilidad catalítica durante > 24 h. La distribución de los productos es similar para todos los catalizadores estudiados, la mezcla de productos gaseosos contiene 56-60 % H₂, 5-6 % CO, 17-20 % CO₂, 3-5 % CH₄ y 13-25 % N₂.

Kan y cols. (2010) y Ren y cols. (2014) utilizan en la primera etapa arena de cuarzo y un catalizador basado en Ni en la segunda etapa. Kan y col. (2010) alimentan bio-oil obtenido mediante pirólisis de tallo de maíz a un sistema con dos lechos fijos: un tubo de cuarzo con un lecho que contiene arena de cuarzo en la parte alta del tubo y otro lecho en la parte baja del tubo con el catalizador de NiCuZnAl. En comparación con el reformado directo de bio-oil, el sistema con dos etapas es más apropiado para lograr una producción eficiente de H₂ a partir de bio-oil. El sistema de dos etapas aumenta el rendimiento de H₂ y atenúa la desactivación del catalizador, disminuyendo la deposición de coque.

En cambio, el sistema de Ren y cols. (2014) consta de dos reactores, un lecho fluidizado seguido de un lecho fijo con un catalizador de dolomita modificado con Ni, en el que se alimenta bio-oil simulado, es decir, una mezcla de compuestos modelos presentes en el bio-oil. El rendimiento de H₂ y la selectividad de carbono en el producto gaseoso aumentan con el sistema de dos etapas en comparación al uso de una sola etapa, de 80.1 % H₂ y 90.1 % selectividad de carbono al 85.3 % y 93.6 %, respectivamente. Además, la deposición de coque es menor en el catalizador de Ni al utilizar dos etapas (0.44 %) que con una sola etapa (1 %) durante 3 h de reacción.

Un reciente estudio realizado con esta estrategia utiliza un reactor con dos placas de cuarzo, en las que se sitúan los dos catalizadores: en la parte alta se sitúa el catalizador Fe/bio-char (etapa de pre-reformado) y en la parte baja el catalizador de Ni-Ca/ γ -Al₂O₃ (etapa de reformado), alimentando por la parte superior del sistema

bio-oil (precedente de cáscara de arroz) y agua (Q. Liu y cols., 2019). Los resultados muestran que al añadir una etapa de pre-reformado con Fe/bio-char se promueve el reformado con vapor y aumentan los rendimientos de H₂ y CO, especialmente a temperaturas de pre-reformado bajas (350-450 °C). La formación de coque sobre el catalizador de Ni se atenúa en el reformado con dos etapas a altas temperaturas de pre-reformado (550-600 °C). Este comportamiento se debe, por un lado, al rol de la etapa de pre-reformado, que convierten los intermedios volátiles (bencenos, naftoles y aromáticos policíclicos) en compuestos simples, como furanos, fenoles y no aromáticos. Estos compuestos con un grado más bajo de insaturación son más fáciles de reformar en H₂ y CO por el catalizador de Ni. Una menor cantidad de aromáticos después de la etapa de pre-reformado mitiga la polimerización de los volátiles y la formación de coque sobre el catalizador de reformado.

Tabla 1.7. Investigaciones realizadas con dos etapas catalíticas para el reformado con vapor de bio-oil.

Estrategia reformado	Alimentación	Tipos de reactores	Condiciones operación		Catalizadores	Rendimiento H ₂	Referencia
			1ª Etapa	2ª Etapa			
Dos etapas catalíticas: Pre-SR+ SR	Bio-oil (pirólisis de serrín)	Dos reactores lecho fijo	700-900 °C S/C = 1-16 W _B HSV = 0.5-5 h ⁻¹	600-800 °C S/CH ₄ = 1-4 GHSV = 1800-14400 h ⁻¹	E1: Dolomita E2: Ni/MgO	81.1 ^a %	(Wu y cols., 2008b)
Dos etapas catalíticas: gasificación +SR	Bio-oil (pirólisis tallo de maíz)	Dos reactores lecho fijo	800 °C S/C = 10.6 GHSV = 7810 h ⁻¹	400-700 °C w = 15 g catalizador	E1: Arena de cuarzo E2: NiCuZnAl (2:1:1:4)	64.6 %	(Kan y cols., 2010)
Dos etapas catalíticas: Pre-SR+ SR	Bio-oil (pirólisis de huesos)	Dos reactores lecho fijo en cascada	600 °C S/C = 5 WHSV = 0.4-0.8 h ⁻¹	700-800 °C WHSV = 4.5-18 h ⁻¹	E1: Dolomita E2: Ni/γ-Al ₂ O ₃ , Ni/X/γ-Al ₂ O ₃ , (20 % Ni, 1 % X = Ca, Mg o K), M-1 ^b (1.8 % Ni), M-2 ^b (3.3 % Ni)	60 % mol	(Lónyi y cols., 2013)
Dos etapas catalíticas: Pre-SR+ SR	Bio-oil modelo (ácido, glicol, propionaldehído, acetona, acetato de etilo, m-cresol, furfural y sacarosa)	Dos reactores: lecho fijo + lecho fluidizado	800 °C S/C = 14 WHSV = 1 h ⁻¹	600-800 °C S/C = 6-12 WHSV = 1-6 h ⁻¹	E1: Arena de cuarzo E2: Dolomita con Ni	85.3 %	(Ren y cols., 2014)
Dos etapas catalíticas: Pre-SR+ SR	Bio-oil (cáscara de arroz)	Reactor con dos placas de cuarzo	350-600 °C 15 % en vol. H ₂ O 0.5 g bio-oil /min 0.3 g catalizador	700 °C 1.5 g catalizador	E1: Fe/bio-char (1 % Fe) E2: Ni-Ca/γ-Al ₂ O ₃ (10 % Ni, Ni/Ca = 1.5)	0.55 (Hz/g _{bio-oil})	(Q. Liu y cols., 2019)

^a Rendimiento potencial de H₂ (%) = $\frac{\text{moles de H}_2 \text{ y CO obtenidos}}{\text{moles de H}_2 \text{ estequiométricos}}$ ¹⁰⁰ ^b Catalizadores soportados con cordierita, compuestos con K y γ-Al₂O₃

1.3.4. Selección de condiciones de operación

Diversos trabajos en la Literatura (en la Tabla 1.8 se recopilan los resultados de algunos de los trabajos) han abordado el estudio de las condiciones óptimas de operación para atenuar la desactivación del catalizador durante el reformado con vapor de bio-oil o alimentaciones relacionadas (compuestos modelo del bio-oil o sus mezclas). De esta manera, se busca seleccionar las condiciones de operación para lograr no sólo una alta actividad catalítica y selectividad hacia el H₂, sino también una elevada estabilidad. Además, se analiza cuál de las variables de operación tiene un mayor efecto en la actividad y estabilidad del catalizador durante el proceso.

Se ha analizado el efecto de diferentes variables de operación (principalmente, la temperatura, la relación vapor-alimentación y el tiempo espacial u otra variable relacionada) en el reformado con vapor de diferentes alimentaciones, como una mezcla de compuestos modelo del bio-oil -ácido acético, m-cresol, furfural y acetona- (Ma y cols., 2017), ácido acético (Kumar y Sinha, 2020) y mezcla de fenol y politereftalato de etileno (PET) (B. Nabgan y cols., 2017). En estos estudios se concluye que la temperatura es la variable clave con una mayor incidencia en el comportamiento del catalizador.

Ma y cols. (2017) obtienen un rendimiento máximo de H₂ (89.13 %) a 900 °C, S/B = 3 y WHSV = 1 en un lecho fijo con bio-char como catalizador. Kumar y Sinha (2020) obtienen una actividad excelente con un catalizador de Ni (15 %) soportado en γ -Al₂O₃-La₂O₃-CeO₂ en el SR de ácido acético en lecho fijo a 600 °C, S/C = 6.5 y un caudal de alimentación de 2.5 ml/h (con 0.5 g de catalizador), alcanzando un rendimiento de H₂ por encima del 90 %. B. Nabgan y cols. (2017) logran la mayor conversión (94.16 %) y selectividad de H₂ (70.96 %) a 800 °C y caudal de alimentación 0.10 ml/min con 2 g de catalizador, utilizando un reactor de lecho fijo y un catalizador de Ni (10 %) soportado en La₂O₃-Al₂O₃.

Quan y cols. (2017) analizan el efecto de diversas variables en el reformado con vapor de bio-oil (a partir de cáscara de coco) en un reactor de lecho fijo con catalizador de Fe soportado en olivina. A parte de los parámetros de operación (temperatura de reacción, relación S/C en la alimentación y velocidad espacial), también estudian el efecto del contenido de Fe y la temperatura de calcinación del catalizador. El mayor rendimiento de H₂ se alcanza a una temperatura de reacción de 800 °C, S/C = 2 y W_bH₂SV de 0.5 con el catalizador de Fe (10%)/olivina.

Tabla 1.8. Artículos en los que se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación en la desactivación y la actividad de los catalizadores de reformado con vapor.

Parámetros estudiados	Alimentación	Tipo de reactor	Condiciones operación	Catalizador	Rendimiento H ₂	Referencia
T, Q _{alimen} , Q _{N2} , Composición alimentación: % vol. Fenol (Ph), % vol. PET	Disolución fenol-PET (politereftalato de etileno)	Lecho fijo	600-800 °C 2 g catalizador 0.1-0.4 ml/min alimentación 10-40 ml/min N ₂ 10-30 % vol. Ph 3-7 % vol. PET	Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (10 % Ni, Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ = 1:1)	70.96 % (Selectividad)	(Nabgan y cols., 2017b)
T, S/B, WHSV	Compuestos modelo del bio-oil (ácido acético, m-cresol, furfural, acetona)	Lecho fijo	700-900 °C S/B = 1-7 WHSV = 1-4	Bio-char	89.13 %	(Ma y cols., 2017)
T, τ, S/C, O/C	Bio-oil (pirólisis serrín de pino)	Lecho fluidizado	600-700 °C S/C = 3-9 O/C = 0-0.67 W/F ₀ = 0.15-0.6 g _{cat} /g _{bio-oil}	Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ (2 % Rh)	92 %	(Arandia y cols., 2017)
T _{calc} (cat.), Cont. Fe (cat.), T, S/C, W _b HSV	Bio-oil (pirólisis cáscara de coco)	Lecho fijo	750-850 °C S/C = 1.5-2.5 W _b HSV = 0.5-0.9	Fe/olivina (5-20 % Fe, T _{calc} = 900-1100°C)	79.3 %	(Quan y cols., 2017)
T, S/C, W/F ₀	Bio-oil (pirólisis serrín de pino)	Lecho fluidizado	700 °C S/C = 1.5-6 W/F ₀ = 0.04-0.38 g _{cat} /g _{bio-oil}	Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (10 % Ni, 9 % La ₂ O ₃)	88 %	(Valle y cols., 2018b)
T, S/C, Q _{alimen}	Ácido acético (compuesto modelo bio-oil)	Lecho fijo	400-650 °C S/C = 0-6.5 0.5 g catalizador 1.5-5.5 ml/h alimentación	Ni/γ-Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -CeO ₂ (15 % Ni)	90 %	(Kumar y cols., 2020a)

Arandia y cols. (2017), y Remiro y cols. (2017, 2018b, 2019) llevan a cabo el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil (de pirólisis de serrín de pino) en un reactor de lecho fluidizado con un catalizador de Rh (Rh/CeO₂-ZrO₂). Para esta estrategia de reformado (con alimentación de O₂ junto con vapor de agua), de las variables estudiadas (temperatura, tiempo espacial, relación vapor-carbono y relación oxígeno-carbono en la alimentación), cabe destacar que la relación O/C es el parámetro con mayor efecto en el rendimiento de H₂ y estabilidad del catalizador (Arandia y cols., 2017; Remiro y cols., 2018b). Una relación O/C=0.34 es adecuada para obtener un buen compromiso entre rendimiento de H₂ y estabilidad. El aumento de la temperatura conlleva una disminución de la deposición de coque, pero a 750 °C la sinterización es apreciable y tiene un efecto negativo en la estabilidad. Por ello, para relación O/C=0.34, el mejor compromiso entre rendimiento de H₂ y estabilidad del catalizador se obtiene a 700 °C, con elevado tiempo espacial (> 0.6 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}) y relación S/C=6 para evitar excesivo requerimiento energético de vaporización del agua.

Valle y cols. estudian el efecto de la temperatura (Valle y cols., 2018a), así como de la relación S/C y el tiempo espacial (Valle y cols., 2018b) en el reformado con vapor de bio-oil (también de pirólisis de serrín de pino) sobre un catalizador de Ni soportado (Ni/La₂O₃-Al₂O₃). El estudio del efecto de la temperatura de reacción puso de manifiesto la alta influencia de esta variable en el tipo de coque depositado sobre el catalizador (Valle y cols., 2018a), y también el tiempo espacial afecta a la naturaleza del coque, mientras que la relación S/C solo afecta al contenido, pero no a la naturaleza del coque. Se observó la presencia de dos fracciones de coque (encapsulante, que quema a baja temperatura y coque de naturaleza filamentosa que quema a mayor temperatura). A bajo tiempo espacial ambas fracciones de coque son elevadas a cualquier temperatura, lo que conduce a rápida desactivación. Sin embargo, a alto tiempo espacial, con baja temperatura se deposita preferentemente coque encapsulante, con gran poder desactivante, y, a medida que aumente la temperatura disminuye esta fracción de coque y se favorece la formación de coque filamentoso, un coque con menos capacidad desactivante, por lo que el catalizador es más estable a 700 °C.

2

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describe el proceso de obtención del bio-oil con el que se ha trabajado en la Tesis y los métodos utilizados para su acondicionamiento. También se detallan las técnicas de caracterización utilizadas para las diferentes alimentaciones. A continuación, se explica la preparación y la síntesis de los catalizadores estudiados, así como, las técnicas de caracterización. Por último, se detalla el equipo de reacción, la metodología de análisis de datos y las condiciones de operación.

2.1. BIO-OIL

2.1.1. Obtención

El bio-oil ha sido suministrado por la empresa BTG Bioliquids BV (Enschede, Países Bajos). Se obtiene a partir de serrín de pino por pirólisis rápida en un reactor de cono giratorio (RCR) creado en la Universidad de Twente y desarrollado por BTG (Bridgwater, 2012). Este tipo de reactor permite alcanzar un calentamiento rápido y un tiempo corto de residencia (< 10 s) de los sólidos. No es necesario un gas portador, lo cual reduce costes y los productos de pirólisis se formarán en altas concentraciones (Wagenaar y cols., 1993). El reactor de cono giratorio es un reactor compacto de alta intensidad, en el que la biomasa a temperatura ambiente se mezcla con arena caliente a 550 °C. En cuanto se produce la mezcla, la biomasa se descompone. Esta tecnología tiene un coste de producción relativamente bajo, por sus condiciones de operación intermedias (Wagenaar y cols., 2008).

La planta tiene una capacidad de 5 t/h de biomasa lignocelulosa, convierte el 70% en masa de la alimentación en bio-oil y, la parte restante, en char y gases. La tecnología de esta planta permite un diseño más compacto y una reducción de la complejidad del sistema (Bridgwater, 2012). El char se quema en un quemador de lecho fluidizado, proporcionando el calor requerido en el proceso de pirólisis, y la arena caliente se recircula hacia el pirolizador. Los gases no condensables producidos también se queman y pueden ser usados para la generación adicional de vapor. El exceso de calor se utiliza para el secado de la biomasa.

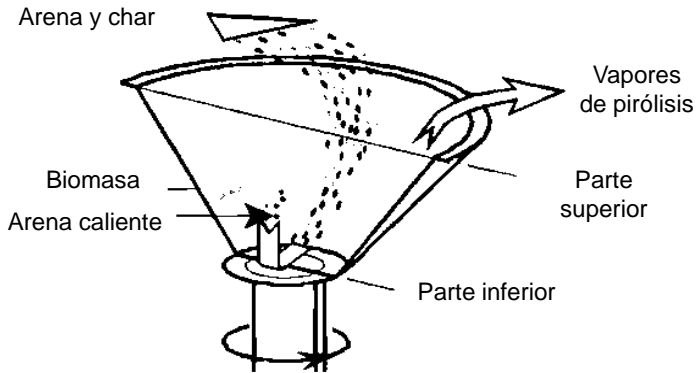


Figura 2.1. Reactor de cono giratorio (Wagenaar y cols., 2008).

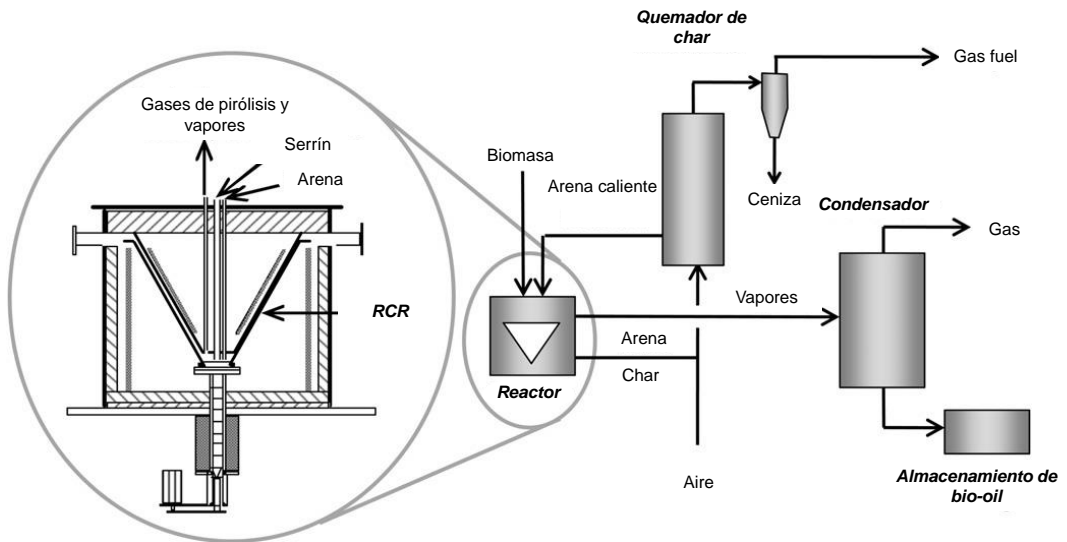


Figura 2.2. Esquema de la planta industrial de pirólisis de biomasa (Bridgwater, 2012).

2.1.2. Acondicionamiento del bio-oil

Los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil tienden a polimerizar en estructuras carbonosas, taponando las tuberías y las diferentes partes del equipo de reacción, y produciendo una elevada deposición de coque durante el reformado con vapor de bio-oil. Para minimizar el contenido fenólico del bio-oil, se han estudiado diferentes métodos que permiten modificar su composición y sus propiedades. Por un lado, se ha tratado térmicamente el bio-oil, reproduciendo un envejecimiento acelerado (Oasmaa y Kuoppala, 2003); por otro lado, se ha alterado su composición

mediante extracción líquido-líquido (Mantilla y cols., 2015; S. Wang y cols., 2014; Amen-Chen y cols., 1997; H. Li y cols., 2016).

2.1.2.1. *Envejecimiento acelerado*

El bio-oil sufre cambios en sus propiedades físicas y su composición química durante su almacenamiento, debido a su elevado contenido de compuestos oxigenado, normalmente, alrededor de un 45-50 % en masa (Oasmaa y Czernik, 1999). El producto líquido de la pirólisis experimenta durante su almacenamiento reacciones de polimerización y condensación de los hidrocarburos, aldehídos y cetonas, así como la eterificación y esterificación (Czernik y cols., 1994; Diebold, 2000) entre compuestos con grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, en las que el agua es un producto secundario (Oasmaa y Czernik, 1999). Todas estas reacciones producen un aumento de los compuestos insolubles en agua con alto peso molecular, es decir, de la fase orgánica pesada que originalmente son compuestos derivados de la lignina (Oasmaa y Kuoppala, 2003; Mantilla y cols., 2015). Los cambios en la composición química llevan también a la variación de ciertas propiedades físicas como la viscosidad, que aumenta durante el envejecimiento. Estos cambios se ven favorecidos por el tiempo y la temperatura (Czernik y cols., 1994). El líquido de pirólisis es una solución compleja de diversos compuestos químicos con diferentes polaridades, por lo que un cambio en la composición química durante el envejecimiento conlleva también la modificación de su solubilidad. La fase orgánica pesada se encuentra suspendida en forma de micelas en una matriz de compuestos derivados de holocelulosa y agua que durante el envejecimiento se deposita en el fondo del depósito de almacenamiento (Oasmaa y cols., 2016). El proceso de envejecimiento y, por consiguiente, el incremento de la viscosidad y del contenido de agua con su correspondiente pérdida de la volatilidad (Oasmaa y Czernik, 1999), se produce más rápidamente durante los primeros seis meses y, especialmente, en el primer mes. Más concretamente, los cambios más significativos se dan en la fracción insoluble durante los tres primeros meses (Oasmaa y Kuoppala, 2003).

En esta Tesis, se ha sometido el bio-oil a un tratamiento térmico con el fin de cambiar su composición para reducir su fracción fenólica, simulando un envejecimiento acelerado. Para ello, se ha calentado en un recipiente de cristal sellado a 80 y 90 °C durante 24 h. Los cambios químicos producidos con estos tratamientos térmicos equivaldrían a un año de almacenamiento a temperatura ambiente (Oasmaa y Kuoppala, 2003).

2.1.2.2. *Extracción líquido-líquido*

Para la extracción de la parte fenólica del bio-oil, se han estudiado los siguientes cuatro métodos de extracción líquido-líquido.

- **Extracción en frío**

Este tratamiento se ha establecido como primera etapa en un método en el que se pretende aislar la fracción fenólica para su posterior uso como aditivos de la gasolina, antioxidantes de la comida y para la síntesis de otros productos químicos (Mantilla y cols., 2015). Además, se ha inspirado en trabajos previos como el de Scholze y Meier (2001), en el que se pretende obtener lignina pirolítica a partir de líquido de pirólisis para tener un mayor conocimiento del proceso de envejecimiento del bio-oil.

El tratamiento realizado consiste en la adición de diclorometano (DCM) al bio-oil con una relación volumétrica de 1/5, establecido como el más adecuado (Mantilla y cols., 2015). La mezcla se deja en agitación constante en un baño frío (4-5 °C) durante 2 h. La extracción se repite dos veces para garantizar la completa eliminación de los fenoles. Posteriormente, se separan la fase acuosa –libre de fenoles – y la fase orgánica –DCM y fenoles extraídos – por decantación.

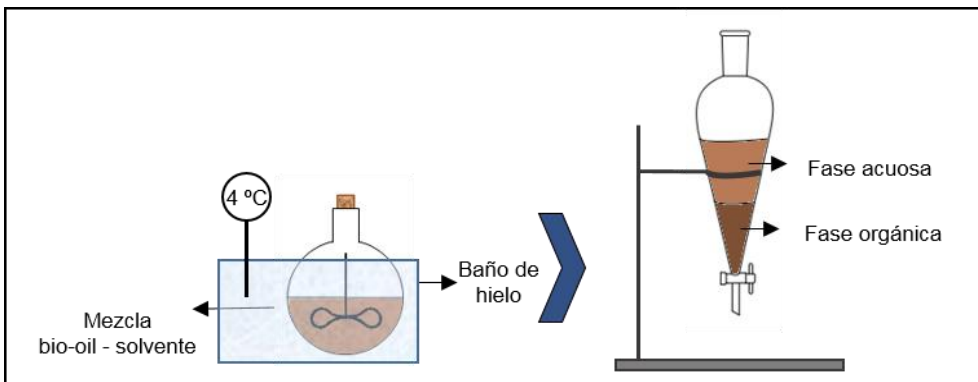


Figura 2.3. Esquema gráfico del procedimiento experimental para el método de extracción en frío por adición de diclorometano en el bio-oil.

- **Extracción reactiva en multietapa**

Este método se ha basado en un procedimiento de separación de varios pasos para el fraccionamiento con disolvente del bio-oil (S. Wang y cols., 2014). Se pretende lograr una utilidad de alto valor para la fase insoluble del bio-oil, empleando soluciones ácidas y alcalinas combinadas con disolventes orgánicos para separar los

monofenoles de las ligninas pirolíticas de esta fase. Fele Žilnik y Jazbinšek (2012) encuentran que la solución acuosa alcalina de baja molaridad combinada con un disolvente orgánico es el método más eficiente para la extracción de compuestos fenólicos del bio-oil.

En esta Tesis, se ha obviado la primera separación de fases y se ha añadido la solución de hidróxido de sodio, NaOH (2.5 M), directamente al bio-oil hasta alcanzar un pH~14. Se obtiene una fase acuosa, donde se encuentran los fenoles en forma de fenolatos. A su vez, se extrae con DCM la fase orgánica libre de fenoles.

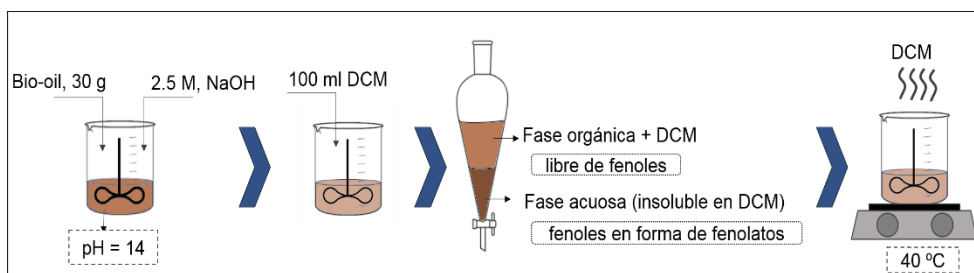


Figura 2.4. Esquema gráfico del procedimiento experimental para la extracción reactiva en multi-etapa del bio-oil.

- **Extracción alcalina en multi-etapas**

El procedimiento ha sido establecido por Amen-Chen y cols (1997) para aislar fenoles con el objetivo de recuperar los fenoles puros de alto valor tales como fenol, cresoles, guayacoles, 4-metilguayacol, catecoles y siringoles. En primer lugar, el método incluye una conversión primaria del tar procedente de madera en un aceite más ligero, proceso llevado a cabo dentro de un convertidor. En el método empleado en esta Tesis se ha obviado este primer paso. El bio-oil resultante se somete a un proceso de extracción líquido-líquido en cuatro etapas, de las cuales, en este trabajo sólo necesitaremos las dos iniciales.

Por lo tanto, el procedimiento utilizado en este caso consiste en dos etapas. El bio-oil de partida se disuelve en acetato de etilo con una ratio en masa 1:1. A la disolución resultante se le añade una disolución alcalina de NaOH, de nuevo con una ratio en masa 1:1, para extraer los fenoles y convertirlos en fenolatos. La extracción se ha repetido cinco veces con solución alcalina fresca en un embudo de decantación. Este se agitaba en cada extracción y se puede ver la separación de fases. Una fracción acuosa superior donde se encuentran los fenoles en forma de fenolatos, y una fase

orgánica inferior de bio-oil libre de fenoles con acetato de etilo. La fracción orgánica resultante libre de fenoles es la que se busca obtener en esta Tesis.

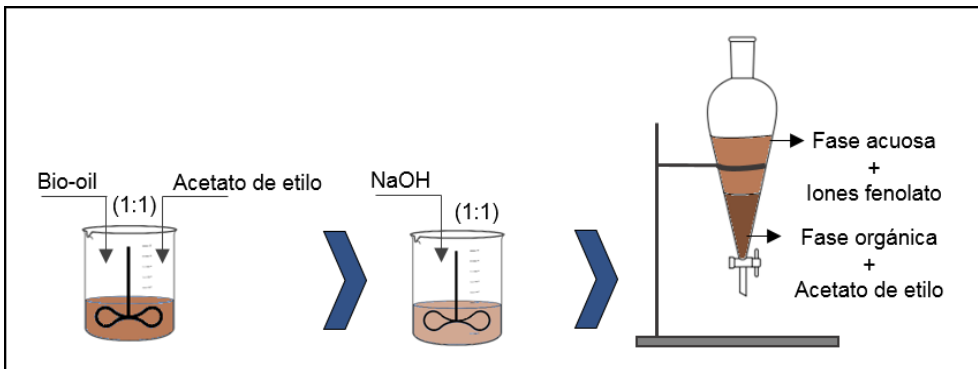


Figura 2.5. Esquema gráfico del procedimiento experimental para la extracción alcalina en multi-etapas del bio-oil mediante acetato de etilo e hidróxido de sodio.

- **Extracción solvente – anti-solvente**

H. Li y cols. (2016) establecen un método para obtener un aceite de pirólisis modificado para mezclar a posteriori con diésel comercial y 1-butanol con el fin de utilizar la disolución resultante como fuel de combustión con alta eficiencia. Para la obtención del aceite de pirólisis modificado utilizan un método de extracción solvente – anti-solvente que separa la fase orgánica del bio-oil. Empleando el diclorometano (DCM) como disolvente polar-hidrofóbico para solubilizar el bio-oil y homogeneizarlo en una sola fase, y el agua como anti-solvente, para favorecer la separación de fases. El objetivo es incrementar la concentración de fenoles y reducir la presencia de agua y sacáridos del bio-oil de partida. Para ello, una ruta efectiva es la adición simultánea de un disolvente hidrofóbico-polar y agua para inducir la separación (Fele Žilnik y Jazbinšek, 2012; H. Li y cols., 2016). Añadir únicamente el disolvente hidrofóbico y polar no produce la separación de fases, pero si se añade al mismo tiempo agua, se logra la separación de ambas fases, orgánica y acuosa (Vitasari y cols., 2011). En el caso particular de esta Tesis, se busca obtener un bio-oil acondicionado con un menor contenido de fenoles, así que se trabajará con la fracción acuosa.

En primer lugar, se disuelve el DCM en el bio-oil y se deja agitando durante 30 minutos. Después, se añade poco a poco agua a la mezcla manteniendo la agitación y se deja la disolución en agitación durante dos horas más. Posteriormente, se decanta

la mezcla durante 24 h en un embudo de decantación. Tras este tiempo se observa la separación de ambas fases con claridad. En la parte inferior se encuentra la fase orgánica de DCM, donde se concentran los fenoles, y en la zona superior se sitúa la fase acuosa. Esta fase se extrae del embudo de decantación con una pipeta. Mediante análisis GC/MS se observa la presencia de DCM (~11 % en masa) en el bio-oil obtenido, por lo que debe calentarse a 40 °C durante 30 minutos aproximadamente para eliminar por completo cualquier rastro de diclorometano.

Según H. Li y cols (2016) las proporciones óptimas para lograr una separación eficiente son DCM/bio-oil/agua = 10/10/3 (ratio en volumen). Sin embargo, con el bio-oil utilizado en esta Tesis y esas proporciones no se consigue separar las fases, así que se añadió más agua hasta observar la separación de fases (proporción 1/1/2). En estas condiciones se obtiene una fase acuosa con un 11 % de DCM y un 3 % de fenoles. A parte de esta proporción, también se han estudiados otras dos relaciones volumétricas más de DCM/bio-oil/agua, de modo que las tres relaciones volumétricas estudiadas son: DCM/bio-oil/agua, 1/1/2, 1/1/4 y 0.5/1/2.

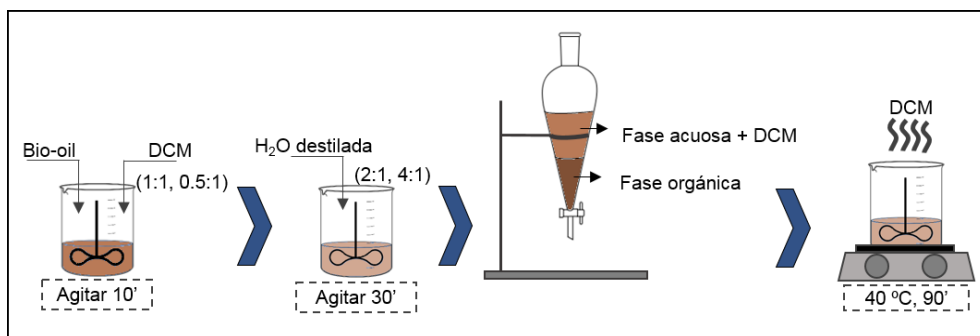


Figura 2.6. Esquema gráfico del procedimiento experimental para la extracción solvente – anti-solvente mediante agua y diclorometano.

2.1.3. Técnicas de caracterización

El bio-oil completo y acondicionado se ha caracterizado mediante diferentes técnicas de análisis para determinar su compleja composición y sus propiedades.

El **contenido de agua** se ha determinado mediante valoración volumétrica Karl-Fischer. Para ello, se ha utilizado un equipo *Metrohm KF Titrino Plus 870*; que opera a temperatura y presión ambiental siguiendo la norma ASTM E-203.

La **viscosidad** se ha medido con un viscosímetro *Brookfield DV2T Ametek* con una velocidad de giro de 5 rpm a dos temperaturas diferentes, 20 y 40 °C.

El **análisis elemental** (N, C, H, O) se ha realizado por combustión en un analizador elemental *EA Flash 2000 (Termo Fisher Scientific)* con un detector TCD y *Microbalanza Mettler Toledo XP6*. Las sustancias orgánicas e inorgánicas por combustión se convierten en gases elementales que, tras una posterior reducción, se separan en una columna cromatográfica y se transfieren a un detector de conductividad térmica. La temperatura del horno es de 900 °C y el flujo de gas portador (He) es 140 ml/min. Como gas de referencia también se utiliza He (100 ml/min) y el flujo de oxígeno es de 250 ml/min. Los patrones utilizados han sido sulfanilamida, cisteína y metionina, en una cápsula de estaño y se han medido entre 1000 y 2000 mg de muestra. El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se han medido directamente y el contenido de oxígeno se ha calculado por diferencia.

A partir de la composición elemental en base seca y libre de cenizas se ha estimado el poder calorífico superior (HHV) de las diferentes alimentaciones utilizadas. Para ello, se ha utilizado la Ec. (2.1) (Channiwala y Parikh, 2002), adecuada para el cálculo en biocombustibles (Fassinou y cols., 2010) y en bio-oil (Remón y cols., 2021).

$$\text{HHV (MJ kg}^{-1}\text{)} = 0.3491\text{C} + 1.1783\text{H} + 0.1005\text{S} - 0.1034\text{O} - 0.0151\text{N} - 0.0211 \text{Cenizas} \quad (2.1)$$

La identificación y estimación detallada de la composición se ha determinado por **cromatografía de gases y espectrometría de masas** (GC/MS), técnica que compagina la separación de los componentes volátiles individuales del bio-oil mediante cromatografía de gases con su identificación por espectrometría de masas. El equipo utilizado, *QP2010S Shimadzu*, está provisto con una columna BPX-5 de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro y 0.25 µm de espesor y un detector selectivo de masas. El equipo de análisis es capaz de operar hasta 370 °C y de detectar trazas de

compuestos polares y no polares. Los compuestos del bio-oil y del líquido producido durante el reformado con vapor son agrupados en las siguientes familias: ácidos, cetonas (lineales y cíclicas), ésteres, furanos y furanonas, alcoholes, aldehídos, éteres, sacáridos (levoglucosano), fenoles (alquil-fenoles, guayacoles, catecoles, sirringoles y otros) e hidrocarburos (lineales, cíclicos y aromáticos). La identificación de los compuestos se ha llevado a cabo por comparación de los espectros de masas con los almacenados en las librerías *NIST 147* y *NIST 27* incluidas en el software *GC/MS Postrum Analysis*. Debido a la complejidad de los compuestos analizados, no se ha podido realizar una cuantificación directa de cada uno ellos, a través del habitual calibrado de las áreas de sus picos. La determinación de la proporción relativa de cada compuesto se ha realizado mediante un método semi-cuantitativo basado en el porcentaje de área cromatográfica. Esta técnica analítica tiene una capacidad limitada en la detención de compuestos oligoméricos pesados con peso molecular por encima de 320 g/mol (Garcia-Perez y cols., 2007).

2.2. CATALIZADORES

2.2.1. Preparación de los catalizadores

En esta Tesis se han estudiado dos catalizadores: un catalizador de Ni derivado de espinela de níquel-aluminio (NiAl_2O_4), como catalizador principal de reformado, y la dolomita, como catalizador de bajo coste para ser utilizado en la etapa de pre-reformado en un sistema de dos etapas catalíticas en serie.

La dolomita utilizada en este trabajo, ha sido proporcionada por Calcinor S.A. (Cantabria, España), y su composición se muestra en la Tabla 2.1. Después de su secado durante 12 h a 100 °C en estufa (*J. P. Selecta*), se ha calcinado durante 5 h a 850 °C (*Heraus MI10, Thermo Scientific*), para producir su descomposición térmica y generar así las especies activas CaO y MgO.

Tabla 2.1. Composición de la dolomita facilitada por el suministrador (Calcinor S.A.).

Composición	% masa
CaCO_3	53-63
MgCO_3	38-44
Fe_2O_3	< 1
Insl. en HCl	< 1

El catalizador másico con estructura de espinela se ha sintetizado por el método de co-precipitación con un contenido de níquel estequiométrico, de un 33 %. Para la síntesis se ha partido de las cantidades estequiométricas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Scharlau*, 98%) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Panreac*, 98%). Ambos nitratos se han disuelto en la mínima cantidad de agua desionizada y se ha añadido gota a gota el agente precipitante, una disolución de NH_4OH 0.6 M (*Fluka*, 5 M) (Ross y cols., 1978; Al-Ubaid y Wolf, 1988; Garcia y cols., 2001). El proceso de co-precipitación se realiza a temperatura ambiente hasta alcanzar un pH de 8. Una vez se deja de añadir el NH_4OH , se deja envejecer la solución 30 minutos con agitación constante y se filtra el sólido obtenido con un papel filtrante (0.8 μm). Posteriormente, se lava el sólido con agua destilada para eliminar todo el NH_4OH sobrante y se seca en una estufa a 110 °C durante 24 h. Se calcina a 850 °C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min (Jiménez-González y cols., 2015), obteniendo de esta forma la fase espinela. Finalmente, se muele y se tamiza entre 150 y 250 μm .

2.2.2. Técnicas de caracterización

La caracterización de los catalizadores frescos, desactivados y regenerados se ha realizado por diversas técnicas para determinar las propiedades físicas, químicas y metálicas, así como el contenido y la naturaleza del coque.

2.2.2.1. Adsorción-desorción de N_2

El área superficial específica BET, el volumen y el tamaño de los poros en los catalizadores han sido determinados por adsorción y desorción de N_2 a temperatura del N_2 líquido ($-195\text{ }^\circ\text{C}$), en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. En primer lugar, se realiza un pretratamiento a la muestra para eliminar las posibles impurezas, se desgasifica a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h en vacío (10^{-3} mm Hg). Posteriormente, se lleva a cabo una adsorción-desorción de N_2 , variando su presión relativa a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio en diferentes puntos. A partir de la curva de adsorción se calcula el área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cuál utiliza el volumen de monocapa adsorbido (Brunauer y cols., 1938). El volumen y diámetro de poro se determinan por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) propuesto en 1951 (Barrett y cols., 1951), incrementando la presión hasta la saturación de la muestra a temperatura criogénica.

2.2.2.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

La temperatura de reducción, la diferenciación de las distintas fases metálicas y su capacidad de reducción presentes en los catalizadores se han estudiado por análisis TPR en un sistema *Micromeritics Autochem II 2920*. El procedimiento experimental consiste en un tratamiento inicial de la muestra (contenida en un reactor en U) a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con una corriente de He ($40\text{ ml}/\text{min}$) para desorber impurezas. A continuación, se enfría la muestra hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ y se estabiliza a temperatura ambiente con un caudal reductor ($30\text{ ml}/\text{min}$) de H_2 -Ar, 10 % H_2 en volumen. Finalmente, se procede al calentamiento hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$ de la muestra con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El consumo de hidrógeno se determina por diferencia de conductividad térmica (TCD) entre la corriente de H_2 que pasa por el reactor y otra de características similares que no pasa por la muestra. Los datos de temperatura y señal del detector TCD se registran cada segundo y el agua

formada durante la reducción se retiene en una trampa fría, localizada entre la muestra y el detector para evitar interferencias en la señal.

2.2.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas del sólido y el tamaño de cristal del metal se han estudiado mediante XRD. En esta técnica, se incide un haz monocromático sobre la muestra cristalina y se mide la intensidad de la dispersión elástica (difracción) del rayo como una función del ángulo de difracción (2θ). Para determinar el tamaño de cristal medio del metal presente en la fase activa del catalizador se utiliza la ecuación propuesta por Debye-Scherrer en 1918, Ec. (2.2):

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\tau} \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

donde τ es el tamaño medio de los cristalitas; K es el factor de forma de Scherrer (0.9); λ es la longitud de onda de la radiación utilizada; β es el ensanchamiento de los picos por efecto del tamaño de los cristalitas (en radianes), el cual debe corregirse considerando la contribución del equipo de medida (0.08°); θ es la posición del pico de difracción correspondiente al componente analizado.

Los perfiles de difracción para las diferentes muestras se han obtenido en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, utilizando un difractómetro automático *Philips X'pert PRO* operando a 40 kV y 40 mA, en configuración theta-theta, con un monocromador secundario con radiación Cu-K α 1 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un detector de estado sólido PIXcel (longitud activa en $2\theta = 3.347^\circ$). La toma de datos se ha realizado de 10 a $80^\circ 2\theta$ cada 0.026° y por un tiempo de 1400 s y 90 s para medidas de alta y baja calidad, respectivamente, a temperatura ambiente. Las rendijas *soller* y *divergente* se han fijado a 1° y se han utilizado proporcionando un volumen constante de muestra irradiada.

Para conocer con detalle la composición de la dolomita calcinada, se ha realizado un diagrama de alta resolución de la muestra. Para ello se ha utilizado un difractómetro *Bruker D8 Advance* equipado con un tubo de Cu, un monocromador de haz incidente de Ge (1 1 1) (rendija fija de 1 mm y $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un detector 1-D LynxEye (longitud activa en $2\theta 3^\circ$). Después de la identificación preliminar de las fases iniciales (Powder Diffraction File -PDF database), se han refinado las señales

de difracción usando el método Rietveld del programa FULLPROF. El refinamiento del perfil completo se ha realizado a partir de las coordenadas atómicas de *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) para conocer la proporción exacta de cada compuesto de la muestra.

2.2.2.4. Espectrometría de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS)

La cantidad de hierro de la dolomita utilizada se ha medido mediante espectrometría de masas. Para ello, se ha utilizado un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) *Thermo*, modelo *XSeries-II*, en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. El espectrómetro está equipado con una Interfase Xt para altas concentraciones de sólidos disueltos, antorcha apantallada, micronebulizador de perfluoroalcoxido (PFA) y celda de colisión para la reducción de interferencias.

Previamente, las muestras se han disuelto con HNO₃ en recipientes cerrados de PFA (*Savillex*) sobre una placa calentadora durante 24 h a 100 °C, logrando una disolución completa de la muestra. Las disoluciones obtenidas se han diluido hasta un factor de 1:750 para poder determinar el Fe en el espectrómetro.

2.2.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición atómica de las especies de la superficie presentes en las muestras de catalizador desactivadas se ha determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica está basada en la interpretación cuántica del efecto fotoeléctrico: la energía cinética de los electrones emitidos en el proceso de fotoemisión (E_k) se calculan mediante la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía de enlace de los electrones en la muestra (E_B):

$$E_k = h\nu - E_B \quad (2.3)$$

La energía de enlace de un electrón es característica de un determinado átomo y del orbital en el que estaba antes del electrón emitido; debido al desarrollo del análisis, sólo se pueden analizar las especies que se encuentran en la superficie de la muestra.

Las medidas de los espectros XPS se han realizado en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU con un sistema *SPECS* (Berlin, Alemania) equipado con un

analizador Phoibos 150 1D-DLD, radiación monocromática Al K α (1486.6 eV), una fuente de excitación de rayos X y un analizador de electrones hemisférico. El pico de la energía de enlace del carbono, C 1s, se ha establecido en 284.6 eV para corregir el efecto de la carga del material. El análisis se realizó con un ángulo de 90 ° para los electrones excitados.

2.2.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido, en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, en un microscopio modelo *JEOL JSM-7000F* con un filamento de tungsteno (resolución 3.5 nm) que opera a 20 kV. Además, está equipado con un analizador EDS Oxford Pentafet (espectroscopía de rayos X de energía dispersiva). Los análisis se han realizado en condiciones de vacío a $9.65 \cdot 10^{-5}$ bar y una intensidad de $1.85 \cdot 10^{-10}$ A.

El analizador EDS se utiliza como complemento de las imágenes SEM para lograr identificar la composición de una región escaneada por SEM. Además, se han realizado imágenes SEM de alta resolución en un microscopio electrónico de barrido con pistola de emisión de campo *Hitachi S-4800N (FEG-SEM)* utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV.

2.2.2.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de los catalizadores frescos, reducidos y desactivados, así como del coque depositado (encapsulante o fibrilar) se ha estudiado mediante imágenes TEM, obtenidas en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU. Se han obtenido en un microscopio *Philips Super Twin CM 200* equipado con un filamento LaB₆ y sistema de microanálisis *EDAX EDX* a 200 kV. Las muestras se han dispersado en etanol, manteniendo la suspensión en un baño de ultrasonido durante 5 minutos. Posteriormente, una gota de la suspensión se ha depositado sobre un tamiz de cobre TEM (300 Mesh) cubierto por un film de carbón.

2.2.2.8. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información sobre la estructura de los materiales. Es una técnica utilizada para el estudio de los modos de vibración y

rotación entre otros, en la zona de más baja frecuencia del material, específicos de los enlaces químicos en las moléculas. La técnica está basada en la dispersión inelástica o Raman de la luz monocromática, que proviene por lo general de un láser en la región del visible.

Los espectros Raman se llevaron a cabo en un microscopio confocal *Renishaw In Via*, en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, utilizando una longitud de onda de excitación de 514 nm y para asegurar la reproducibilidad del análisis se ha tomado un espectro de varias áreas de la muestra.

2.2.2.9. Oxidación a temperatura programada (TPO)

El contenido y la naturaleza del coque depositado en los catalizadores desactivados se ha determinado mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Esta técnica consiste en la combustión del coque con una corriente de aire en una termobalanza *TGA Q5000 IR-TA Instruments*, acoplada en línea a un espectrómetro de masas *Thermostar de Balzers Instruments* para el seguimiento en línea de la señal de CO₂.

Para la determinación del coque depositado en los catalizadores de níquel, se debe considerar la ganancia de peso producida por la oxidación del metal, que enmascara la pérdida de masa por combustión de coque durante la primera parte del análisis (hasta 450 °C, aproximadamente). Por ello, el seguimiento de la combustión del coque se ha realizado a partir de la señal de CO₂ registrada en el espectrómetro de masas. Inicialmente, las muestras se deben estabilizar a 50 °C con la corriente de aire (60 ml/min), para homogeneizar las condiciones de todos los experimentos y, a su vez, para sincronizar la grabación de señales de ambos ficheros (termobalanza y espectrómetro de masas). Posteriormente, se inicia la combustión del coque calentando la muestra hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Al llegar a 800 °C, se mantiene una isoterma durante 10 min y empieza el enfriamiento de la muestra hasta 50 °C con una rampa de 50 °C/min.

Para la determinación del contenido de coque en las muestras de dolomita desactivada se han seguido dos procedimientos alternativos, que incluyen una etapa adicional de desorción de CO₂, previa o posterior a la combustión del coque con aire. En el primer procedimiento (desorción de CO₂ + combustión), en primer lugar, se estabiliza la muestra en atmósfera inerte a 50 °C y se realiza una etapa de decarbonatación (desorción del CO₂), mediante calentamiento de la muestra en

atmosfera inerte (10 ml/min N₂) desde 50 a 750 °C con una velocidad de 5 °C/min y manteniendo la temperatura durante 10 min a 750 °C. De esta manera, se logra descomponer el CaCO₃ en CaO y liberar el CO₂ adsorbido. Posteriormente, se enfría la muestra a 50 °C a velocidad de 50 °C/min y se realiza la etapa de combustión del coque, calentando hasta 800 °C bajo atmosfera oxidante (60 ml/min aire) a la misma velocidad de 5 °C/min. Al alcanzar 800 °C se mantiene constante la temperatura durante 10 min y se enfría hasta 50 °C. Alternativamente, se ha realizado también un procedimiento de (combustión + desorción de CO₂), para analizar la posible influencia del orden de estas dos etapas sobre los resultados correspondiente de contenido del coque (y su naturaleza, en base a la posición de los picos de combustión), y cantidad de CO₂ retenido por la dolomita. En este segundo procedimiento, tras estabilizar la muestra a 50 °C, se realiza en primer lugar la combustión en corriente de 60 ml/min de aire hasta alcanzar una temperatura máxima de 550 °C, que se mantiene constante durante 10 min. Seguidamente, se procede a la desorción del CO₂ adsorbido por la dolomita a lo largo la reacción, mediante calentamiento en corriente de 10 ml/min de N₂, alcanzando una temperatura máxima de 800 °C, prologando la isoterma durante 10 min. En este caso, tanto el contenido y naturaleza del coque como la cantidad de CO₂ capturada por la dolomita se han determinado directamente a partir de las señales termogravimétricas (TG, DTG).

2.3. EQUIPOS DE REACCIÓN, ANÁLISIS DE PRODUCTOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

En este apartado se describen los componentes del equipo de reacción (2.3.1), las diferentes condiciones de operación estudiadas, las condiciones fluidodinámicas necesarias en el lecho fluidizado (2.3.2) y el procedimiento de análisis de cada uno de los productos (2.3.3). Por último, se definen los índices de reacción utilizados para cuantificar el comportamiento cinético de los catalizadores (2.3.4).

2.3.1. Equipo de reacción

Se ha utilizado un equipo automatizado *Microactivity Reference (PID Eng&Tech)* con dos etapas en línea, como se muestra en la Figura 2.7. La primera etapa consiste en un reactor en forma de U para tratamiento térmico del bio-oil y/o como etapa de pre-reformado. La segunda etapa, de reformado, es un reactor de lecho fluidizado. El equipo permite operar hasta temperaturas cercanas a 900 °C y con alimentaciones gaseosas y/o líquidas. Tiene un elevado grado de automatización que posibilita programar diferentes secuencias cambiando las variables de operación y en sucesivos ciclos de reacción-regeneración. Tiene también un alto nivel de seguridad; con sistema anti-fallo de la corriente eléctrica, sistema de alarmas para la temperatura, la presión, el flujo y el nivel, y sesión de interrupción del experimento al activarse una de las alarmas.

A continuación, se describen los diferentes componentes del equipo de reacción.

✧ Alimentación

Los gases alimentados proceden de una red de distribución de gases con cuatro líneas: gas inerte (N_2), gas reductor (H_2), gas oxidante (aire) para regenerar los catalizadores y gas auxiliar (He) para diluir el caudal de productos antes de ser analizados en el cromatógrafo de gases; controlados por medidores de flujo másico *Bronkhorst High-Tech*. Los caudales de gas (inerte y/o reductor) tras salir de los controladores, se juntan en una única corriente y se precalientan en la caja caliente (*hot box*) calentada a 300 °C. Posteriormente, se mezclan con los líquidos y se dirigen al reactor en U. La incorporación del aire para la regeneración del catalizador, se realiza después del reactor en U. Otra corriente de He se introduce en la caja caliente

para arrastrar una pequeña muestra de la corriente de productos (recogida mediante un loop) hacia el cromatógrafo de gases.

El bio-oil se alimenta mediante una jeringa de inyección, *Harvard Apparatus*, de 100 ml y 34.9 mm de diámetro interno y una bomba de pistón *Harvard Apparatus 22*. El agua, para ajustar la relación de S/C necesaria, se alimenta por separado mediante una bomba *Gilson 307 HPLC*.

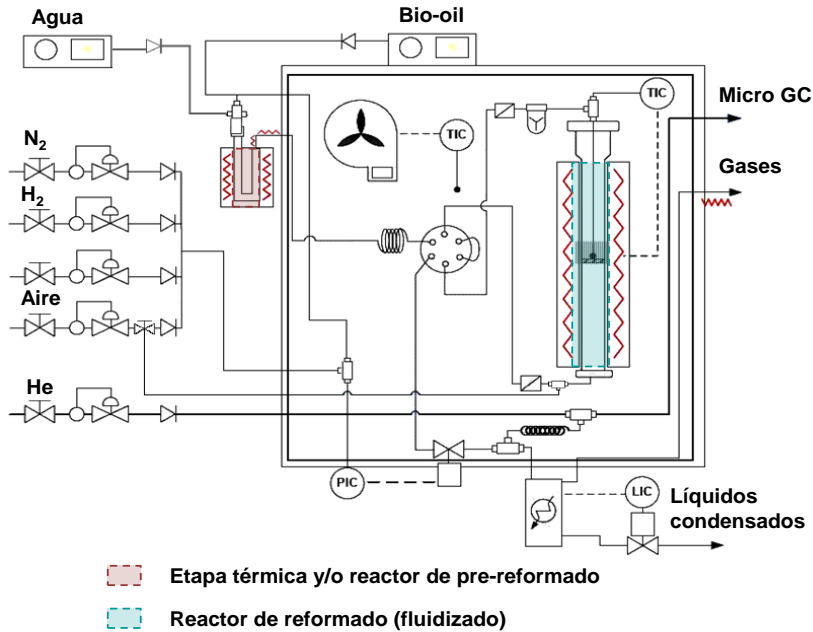


Figura 2.7. Esquema del equipo de reacción.

✧ Reactor en U: tratamiento térmico y/o pre-reformado

Los gases precalentados arrastran las gotas de alimentación líquida en la entrada de la unidad de tratamiento térmico, que es un tubo de acero inoxidable S-316 en forma de U y diámetro interno de 15.9 mm. En la rama de entrada, se produce la volatilización del bio-oil y la deposición controlada de la lignina pirolítica (LP), debida a la repolimerización de ciertos compuestos presentes en el bio-oil, principalmente de naturaleza fenólica. De esta manera, se logra minimizar los problemas operacionales causados por la deposición de la LP: el atasco de tuberías del sistema y la rápida desactivación del catalizador por la deposición de coque (Gayubo y cols., 2010; Remiro, y cols., 2013c). La temperatura se mide con un termopar tipo K situado en la rama de salida y se controla mediante un controlador

digital *Toho TTM-005 Series*. La temperatura óptima de esta etapa térmica ha sido establecida en 500 °C en trabajos previos (Valle y cols., 2017). El reactor se sitúa en el interior de un horno con carcasa de acero, recubierto de material refractario y con una resistencia eléctrica en el interior.

En el Capítulo 5, al reactor en forma de U se le ha dado una doble función, de etapa térmica y de reactor de pre-reformado. En la rama de entrada se produce la deposición de LP y en la rama de salida se localiza el lecho de dolomita calcinada protegida entre lana de cuarzo, Figura 2.8. En este caso, se ha trabajado a diferentes temperaturas, comprendidas entre 400 y 700 °C.

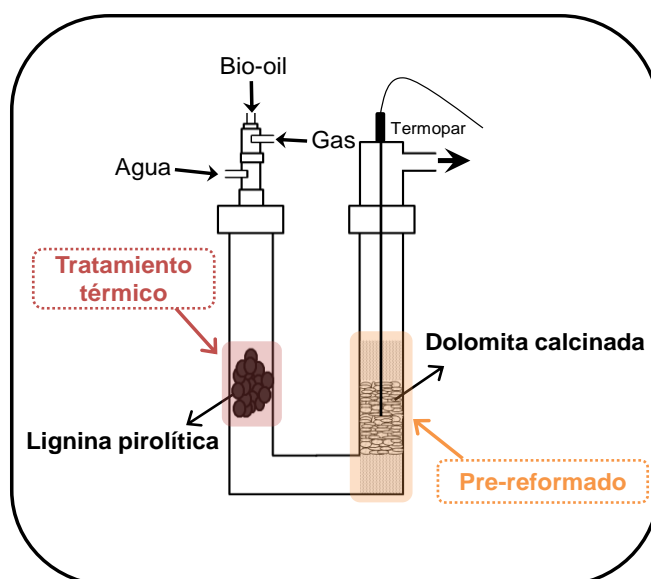


Figura 2.8. Reactor en forma de U configurado para la doble función de etapa térmica y reactor de pre-reformado con un lecho de dolomita calcinada.

◇ Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado consiste en un tubo cilíndrico de acero inoxidable S316 con una muesca interior, en la que se sujeta la lana de cuarzo y se utiliza para soportar el catalizador. El catalizador se carga y descarga por la parte superior del reactor y los reactantes acceden por la parte inferior. El reactor tiene un diámetro interno de 22 mm y una longitud de 460 mm, de los cuales 116 mm corresponden a la zona de reacción. La temperatura del lecho se mide con un termopar tipo K y se controla, como en el caso anterior, mediante un controlador digital *Toho TTM-005*

Series. En este caso, también el reactor se coloca en un horno con las mismas características que el descrito en el apartado anterior.

✧ Recogida de productos

Los productos de reacción se analizan en un cromatógrafo de gases en línea: después de atravesar dos filtros, para evitar el paso de partículas debido a la atrición, los gases se diluyen en una corriente de helio y se dirigen al cromatógrafo a través de una línea calorífuga a 130 °C, evitando la condensación de los productos.

La corriente principal de productos, no desviada hacia el cromatógrafo, se dirige a un separador gas-líquido (3 °C) para la condensación de los compuestos condensables. El depósito dispone de un controlador de nivel PID digital *TOHO TTM-005 Series*; los líquidos condensados se recogen en un recipiente, en el que se pesan y analizan. Los gases no condensados se unen a la corriente de salida del Micro GC, atraviesan un medidor de caudal y se envían a venteo.

✧ Software de control y adquisición de datos

El control de los distintos elementos que constituyen el equipo de reacción, la adquisición (cada 5 s) y el archivo de datos en tiempo real, se realiza mediante el software de control de procesos *Process@ versión 2.0*. El control de las variables de proceso se lleva a cabo a través de los correspondientes dispositivos (controladores, variadores de frecuencia...), cuyos parámetros pueden modificarse manual y automáticamente. El software permite diseñar una tabla de sesiones logrando la automatización de los experimentos: *Inicio, Reducción, Barrido, Reacción, Alimentación de agua, Alimentación de bio-oil, Parada de alimentaciones, Enfriamiento, Apagado*. Por otro lado, el sistema de seguridad del equipo consta de un microprocesador integrado independiente del ordenador.

2.3.2. Condiciones fluidodinámicas y de reacción

El uso de un reactor de lecho fluidizado consigue minimizar los gradientes de temperatura en el lecho catalítico, logrando la isothermicidad de éste. Además, se atenúa la formación de coque en el catalizador, consiguiendo una desactivación más lenta. Para mantener una correcta fluidización (aproximándose al flujo ideal de pistón en el gas y de mezcla perfecta en el sólido) se deben evitar zona muertas y la formación

de burbujas (*slugs*). Para todo ello, es necesario un caudal de gases, un tamaño de partícula y una masa de sólido adecuados.

Las condiciones fluidodinámicas se han estudiado en trabajos previos (Remiro 2012; Vicente 2012); se estableció utilizar un tamaño de partícula de catalizador entre 150 y 250 μm para evitar la limitación de la difusión interna. También se requiere un sólido inerte con buenas propiedades fluidodinámicas en el que diluir el catalizador, para lograr una fluidización correcta. Se ha empleado el SiC (*VWR Chemicals*) con un tamaño de partícula (37 μm) inferior al tamaño del catalizador para facilitar una correcta separación de ambos mediante tamizado. Además, se ha establecido una relación inerte/catalizador > 8 para asegurar una altura de lecho suficiente para la fluidización. Las condiciones fluidodinámicas determinadas se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones fluidodinámicas utilizadas en los experimentos.

Caudal mínimo de fluidización	1.9 cm^3/s
Velocidad lineal de gases/velocidad mínima de fluidización	~ 10
Relación altura/diámetro del lecho	2
Masa de catalizador	0.25-2 g

Para lograr la relación altura/diámetro del lecho establecida, se ha variado la masa de sólido inerte, manteniendo una masa total (catalizador + inerte) de 25 g. En el caso de la relación entre velocidades (lineal de gases y mínima de fluidización) se ha variado el caudal de gas inerte (N_2) entre 20 y 190 ml/min.

Previamente a cada uno de los ensayos cinéticos, el catalizador de espinela Ni-Al se ha reducido *in situ* a 850 $^\circ\text{C}$ para su activación. El proceso de reducción, con duración total de 4 h, ha consistido en un calentamiento en una corriente con un 7% de H_2 diluido en N_2 , con una rampa de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar 850 $^\circ\text{C}$, temperatura que se mantiene constante hasta completar las 4 h de duración de este periodo. Tras la reducción, se obtiene una fase activa de Ni^0 depositada sobre un soporte de Al_2O_3 .

Las condiciones de operación en los experimentos realizados se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de operación estudiadas.

Estudio del efecto de la extracción de fenoles		
	<i>Bio-oil</i>	<i>Bio-oil acondicionado</i>
Q _{bio-oil} (ml/min)	0.08	0.3
T _{reacción} (°C)	700	700
τ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0.15	0.15
Relación S/C	6	6
t _{reacción} (h)	3-5	3-5
Estudios de dolomita como catalizador		
Q _{bio-oil} (ml/min)	0.08	
T _{reacción} (°C)	400 – 700	
τ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0.9-2.4	
Relación S/C	3	
t _{reacción} (h)	4	
Estudios de dos etapas catalíticas en serie		
	<i>Pre-reformado (dolomita)</i>	<i>Reformado (NiAl₂O₄)</i>
Q _{bio-oil} (ml/min)		0.08
T _{reacción} (°C)	400 – 700	700
τ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0.9-2.8	0.14
Relación S/C		3
t _{reacción} (h)		4
Estudio del efecto de las condiciones de operación		
Q _{bio-oil} (ml/min)	0.06 – 0.08	
T _{reacción} (°C)	600, 650, 700	
τ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0.075- 0.25	
Relación S/C	1.5- 6	
t _{reacción} (h)	5	
Estudio del efecto de las diferentes estrategias		
Q _{bio-oil} (ml/min)	0.08	
T _{reacción} (°C)	600, 700	
τ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0.14	
Relación S/C	3 - 6	

2.3.3. Análisis de productos

En los experimentos realizados se obtienen productos en tres fases (gas, líquido y sólido) que se producen separadamente gracias a la configuración del equipo.

El análisis en línea de la corriente gaseosa se analiza, como se ha comentado anteriormente, en un cromatógrafo de gases *MicroGC Varian CP490*. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Condiciones de análisis usadas en el *microGC Varian CP-490*.

t_{ciclo} (min)	5
t_{muestreo} (s)	10
$t_{\text{estabilización}}$ (s)	2
$t_{\text{análisis}}$ (s)	240
$T_{\text{línea de muestreo}}$ (°C)	110

El microGC consta de cuatro módulos analíticos con inyector, columna y detector TCD:

- Tamiz molecular, *MS5*, para el análisis de los gases permanentes: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄.
- Porapak Q, *PPQ*, para analizar CO₂, H₂O, hidrocarburos C₂-C₄ y oxigenados ligeros.
- 5CB, *CPSIL*, configurado para analizar hidrocarburos ligeros hasta C₆.
- *Stabilwax*, para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y compuestos oxigenados.

Los módulos *MS5* y *PPQ* disponen de un microinyector con reflujos (*blackflush*) con volumen de inyección variable, el cual permite la programación de flujos y la inversión de flujos en cada columna para evitar la entrada de compuestos no deseados. Las condiciones de análisis de cada uno de los canales analíticos se muestran en la Tabla 2.5. En los estudios realizados en esta Tesis sólo se han tenido en cuenta las columnas *MS5*, *PPQ* y *Stabilwax* (no se han detectado hidrocarburos superiores a C₄).

La identificación de cada pico se realiza en base a un calibrado previo con muestras patrón, tanto de mezclas gaseosas como líquidas. De esta manera, se calcula un factor para cada compuesto con el fin de relacionar su área con la concentración molar. Para este cálculo, se ha tomado como referencia el N₂ o el CO₂. La adquisición y el

tratamiento de los datos se lleva a cabo con el software de análisis cromatográfico *StarToolbar*.

Tabla 2.5. Condiciones de análisis en los módulos analíticos del Micro-GC VarianCP-490.

Módulo	MS5	PPQ	Stabilwax
T _{columna} (°C)	80	95	105
T _{inyector} (°C)	90	109	110
P (psi)	20	20	15
t _{inyección} (ms)	20	20	50
t _{blackflush} (s)	10	25	-

Los productos líquidos de reacción se separan por condensación y se pesan a la salida del reactor. La identificación de sus componentes y su contenido se han analizado por GC/MS (Apartado 2.1.3).

El rendimiento de lignina pirolítica depositada en la unidad de tratamiento térmico se ha cuantificado con la Ec. (2.4) (masa de LP depositada por unidad de masa de bio-oil alimentado, en base libre de agua, expresado en porcentaje):

$$\text{Rend. LP (\% en masa)} = \frac{\text{LP depositada (g)}}{\text{Bio - oil alimentado (g)}} 100 \quad (2.4)$$

donde la masa de LP depositada se ha determinado por diferencia de pesada de la unidad de tratamiento térmico antes y después de cada reacción.

Su composición elemental se ha analizado en un analizador elemental *EA Flash 2000* (Apartado 2.1.3).

2.3.4. Índices de reacción

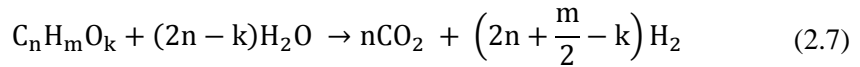
La conversión de bio-oil se define a partir de los caudales molares de oxigenados de entrada ($F_{\text{bio-oil, in}}$) y de salida ($F_{\text{bio-oil, out}}$) al reactor de lecho fluidizado, referidos a los moles de C contenidos:

$$X_{\text{Bio-oil}} = \frac{F_{\text{bio-oil, in}} - F_{\text{bio-oil, out}}}{F_{\text{bio-oil, in}}} 100 \quad (2.5)$$

El rendimiento de hidrógeno se cuantifica con la siguiente ecuación:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2}^0} 100 \quad (2.6)$$

dónde F_{H_2} el caudal molar de hidrógeno en la corriente de producto y $F_{H_2}^0$ es el caudal molar estequiométrico, calculado como $(2n+m/2-k)/n \cdot F_{\text{bio-oil,in}}$, en concordancia a la estequiometría global de la reacción de reformado con vapor de bio-oil, Ec. (2.7).



El rendimiento de los productos que contienen carbono (CO , CO_2 , CH_4 e HCs ligeros C_2 - C_4) se calcula a partir de la Ec. (2.8), en que F_i es al caudal molar de cada compuesto en moles de C contenidos:

$$R_i = \frac{F_i}{F_{\text{bio-oil,in}}} 100 \quad (2.8)$$

La fórmula global ($C_n H_m O_k$) y el caudal molar de carbono del bio-oil en la entrada de la etapa o etapas catalíticas se ha determinado mediante los balances de C, H y O, teniendo en cuenta la cantidad de lignina pirolítica depositada y su composición elemental.

3

CARACTERIZACIÓN DE **C**CATALIZADORES Y **A**LEMENTACIONES

3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y ALIMENTACIONES

En este Capítulo se estudian, en primer lugar, las propiedades de los catalizadores utilizados: espinela de Ni-Al (NiAl_2O_4) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La caracterización de los catalizadores (composición y propiedades) es fundamental para lograr un mayor conocimiento del proceso de desactivación que sufren durante el reformado con vapor de bio-oil.

En segundo lugar, se ha analizado la composición del bio-oil tras ser sometido a diferentes métodos de acondicionamiento del mismo, que persiguen modificar su composición, para facilitar y mejorar los resultados de su posterior valorización mediante reformado para la producción de hidrógeno. Se busca un método que elimine o reduzca de forma sencilla y eficiente la concentración de compuestos fenólicos en el bio-oil de partida. Estos compuestos han sido identificados en la bibliografía (Wu y cols., 2008a; C. Li y Suzuki, 2009; Ortiz-Toral y cols., 2011) como los principales responsables de los problemas operacionales en los procesos catalíticos de valorización del bio-oil, como el bloqueo del flujo en el equipo de reacción, y de la rápida desactivación del catalizador durante el craqueo o reformado de bio-oil. Para ello, se han caracterizado las diferentes alimentaciones (bio-oil completo y acondicionado), analizando sus propiedades físico-químicas y su composición, para establecer el método óptimo con alta eficacia de eliminación de compuestos fenólicos.

3.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Dolomita

En la Figura 3.1 se muestran los perfiles de la termogravimetría TG (% de pérdida de masa) y su derivada DTG (derivada de la pérdida másica) en la descomposición térmica de la dolomita fresca. La descomposición de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en los óxidos correspondientes de Ca y Mg (CaO , MgO), se produce entre $570\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados muestran un único pico en el perfil DTG, con máximo de pérdida de masa a $770\text{ }^\circ\text{C}$, que puede en principio adscribirse a una descomposición directa del carbonato doble en los correspondientes óxidos de Ca y Mg, Ec. (3.1). Ahora bien, el pico no es simétrico, sino que se observa un ligero hombro a $700\text{ }^\circ\text{C}$, que puede indicar un mecanismo de descomposición en dos etapas, Ec. (3.2), formándose en una primera etapa de decarbonatación el MgO y posteriormente el CaO (Jindapon y Ngamcharussrivichai, 2018). A partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ no se observa ninguna pérdida de masa, por lo tanto, la calcinación a $850\text{ }^\circ\text{C}$ es suficiente para descomponer la dolomita utilizada en esta Tesis y, de esta manera, lograr su activación completa. La activación de la dolomita, por tanto, ha consistido en calcinación a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h.

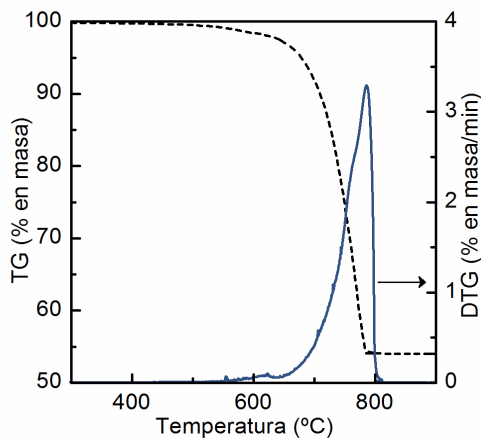
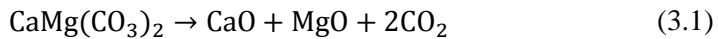


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la dolomita fresca.

La estructura cristalina y las diferentes fases de la dolomita fresca y calcinada se han analizado por difracción de rayos X. Ambos difractogramas se comparan en la Figura 3.2. Muestran una estructura cristalina diferente, con distintas fases para cada uno de los estados de la dolomita. En el difractograma XRD de la dolomita fresca (sin tratar) se observa una fase mayoritaria de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (PDF 01-083-1766). Además, se identifican tres fases, de hidróxido de calcio y aluminio hidratado, $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.84}$ (PDF 01-088-1410), carbonato cálcico, CaCO_3 (PDF 01-085-1108) y peróxido de calcio, CaO_2 (PDF 01-085-0514), cuyas cantidades son inferiores al 5%, por lo que se pueden considerar impurezas de la muestra. Las fases mayoritarias en la dolomita activada son óxido de calcio, CaO (PDF 00-043-1001) y óxido de magnesio, MgO (PDF 00-045-0946). También se observa de manera minoritaria la existencia de la fase de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PDF 01-076-0570).

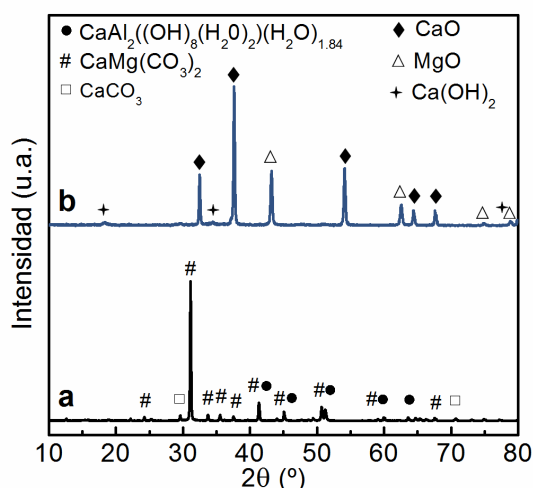


Figura 3.2. Difractogramas XRD de la dolomita natural (a) y calcinada (b) a 850 °C durante 5h.

El difractograma XRD de la dolomita calcinada se ha ajustado con el método de afinamiento de perfil completo de Rietveld usando software FullPROF, con objeto de calcular la composición de cada uno de los compuestos mayoritarios de la dolomita calcinada, Tabla 3.1. Por otro lado, se han calculado los tamaños de cristal de CaO y MgO a partir de los picos de difracción en $2\theta = 37.6^\circ$ y 43.2° , respectivamente, mediante la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal medido muestra la naturaleza nanocristalina de ambas fases. Las altas temperaturas de calcinación inducen la

segregación de la superficie de magnesio, obteniendo nanocristales de óxido de magnesio, MgO, sobre partículas de óxido de calcio, CaO (Lee y cols., 2015).

Tabla 3.1. Proporción de los compuestos en la dolomita calcinada y el tamaño de cristal de cada uno de ellos.

	CaO	MgO
Composición (%)	67.4	32.6
Tamaño de cristal (nm)	85	47

La reducibilidad de las especies metálicas en la dolomita activada se han caracterizado de forma cualitativa por su perfil TPR mostrado en la Figura 3.3. El catalizador de bajo coste presenta un único pico entre 500 y 650 °C. Este pico puede asignarse a la transición $MgFe_2O_4 \rightarrow Fe_3O_4-Fe_{3-x}Mg_xO_4$ (Di Felice y cols., 2010). Es decir, el Fe^{3+} contenido en la dolomita calcinada se reduce a $Fe^{2.5+}$ (Fe_3O_4) en atmosfera reductora. El resultado del análisis ICP de la dolomita calcinada revela un contenido total de hierro de 1074 $\mu g/g$.

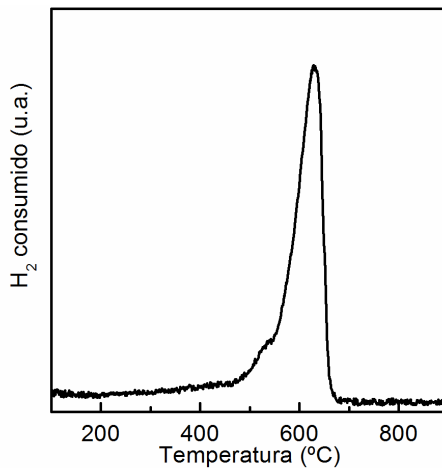


Figura 3.3. Perfil TPR de la dolomita calcinada.

Las propiedades físicas de la dolomita natural y calcinada se han determinado a partir de análisis de adsorción-desorción de N_2 . La Figura 3.4 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , la Figura 3.5 muestra la distribución de volumen de poros, y en la Tabla 3.2 se muestran las propiedades texturales, determinadas a partir de estos análisis.

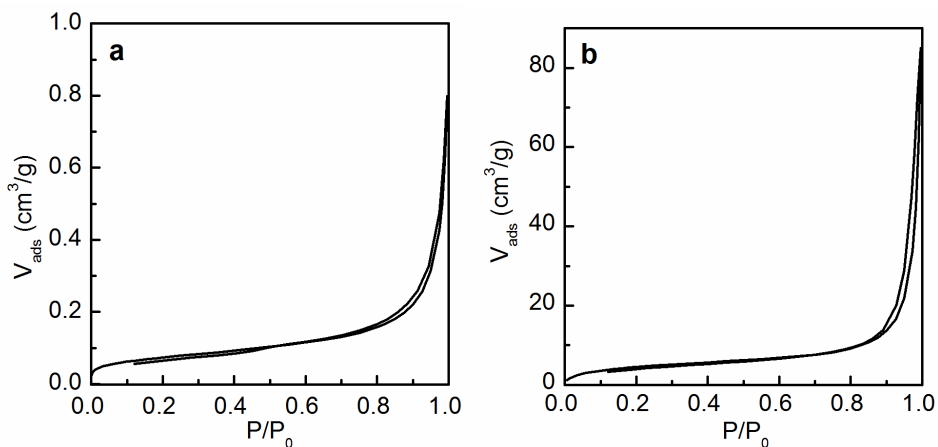


Figura 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la dolomita natural (a) y calcinada (b).

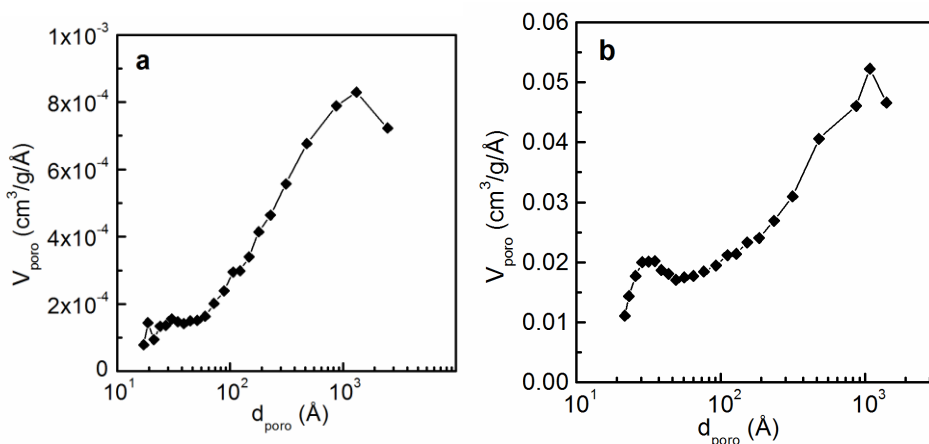


Figura 3.5. Comparación de la distribución de tamaño de poro por medio del método BJH en la dolomita natural (a) y calcinada (b).

Tabla 3.2. Propiedades físicas de la dolomita natural y calcinada.

	S_{BET} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	d_{poro} (nm)
Natural	0.26	0.001	22.4
Calcinada	17.5	0.058	13.2

En las isothermas de adsorción-desorción de las muestras de dolomita natural y calcinada (Figura 3.4), se observan isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales mesoporosos. El rasgo más característico de este tipo de isothermas es la curva de histéresis, la cual se asocia con la condensación en los poros

(Lowell y cols., 2004). La clasificación de las curvas de histéresis se relaciona con la textura de los adsorbentes mesoporosos. En este caso, corresponderían a curvas de histéresis tipo H3. Este tipo de histéresis corresponden típicamente a sistemas mesoporosos desordenados (Lowell y cols., 2004). En la Tabla 3.2 se observa que al calcinar la dolomita la superficie específica BET aumenta considerablemente de 0.26 a 17.5 m²/g, mientras que el diámetro de poro disminuye de 22.4 a 13.2 nm. Estos tamaños de poro indican que la dolomita es un sólido mesoporoso.

La comparación de las curvas de distribución de poros de la dolomita natural y calcinada (Figura 3.5) muestra una notable diferencia en el volumen total de poros de ambas, como también se ha reflejado en la Tabla 3.2. Ambas muestran una distribución bimodal, es decir, dos regiones distintas de diámetro de poro: una parte correspondiente al volumen de mesoporos y otra parte al de macroporos. La dolomita natural presenta una región entre 20-50 Å y entre 100-3000 Å. Así mismo, la dolomita calcinada muestra las dos regiones a valores similares a la fresca; una primera región entre 20-60 Å y una segunda entre 100-2000 Å. El volumen de microporos es insignificante en ambos casos; por lo tanto, la dolomita es un sólido mesoporoso con cierto volumen de macroporos.

En la Figura 3.6 se presentan las imágenes SEM con ampliación de 25000X de la dolomita natural y calcinada. Se observa un cambio significativo en la morfología de la dolomita natural, CaMg(CO₃)₂ (Figura 3.6a), a la dolomita calcinada, CaO y MgO (Figura 3.6b). La dolomita natural presenta una superficie completamente lisa, sin ningún tipo de porosidad. Tras la calcinación aumenta la porosidad del sólido adsorbente, en concordancia con los resultados de adsorción-desorción de N₂.

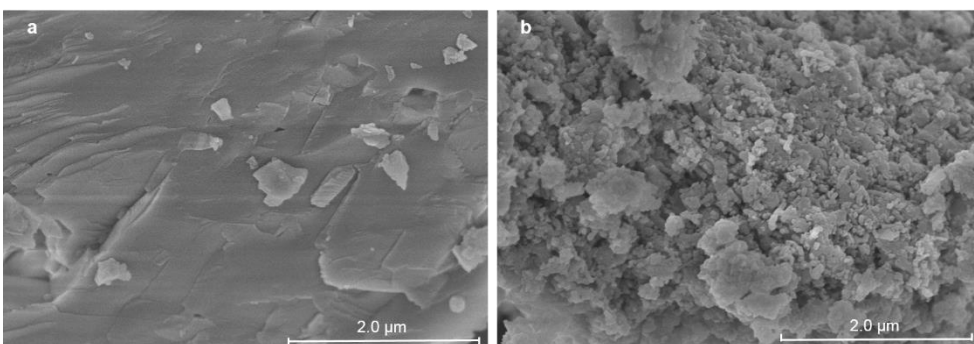


Figura 3.6. Imágenes SEM (25000X) de la dolomita natural (a) y calcinada (b) a 850 °C durante 5 h.

3.1.2. Espinela de Ni-Al (NiAl_2O_4)

Las propiedades físicas del catalizador derivado de espinela de níquel-alúmina sintetizado en el laboratorio, como se ha descrito en el Apartado 2.2.1, fresco y reducido a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h se muestran en la Figura 3.7 y la Tabla 3.3.

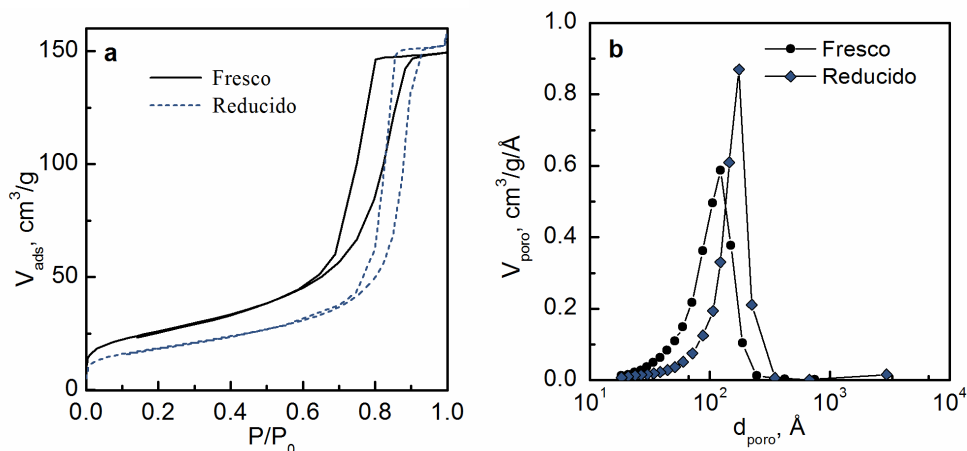


Figura 3.7. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poro (b) de la espinela NiAl_2O_4 , fresca y reducida.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la espinela fresca y reducida (Figura 3.7a) son también de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de materiales mesoporosos y presentan un ciclo de histéresis de tipo H2. Los materiales con ciclos de histéresis tipo H2 son a menudo desordenados y la distribución del tamaño de poro y forma no están bien definidas. La distribución de tamaño de poro mediante el método BJH (Figura 3.7b) muestran en ambos estados de la espinela una distribución unimodal, entre 11 y 300 \AA .

Respecto a las propiedades texturales, Tabla 3.3, se observa un descenso del área superficial BET al reducir el catalizador y, por el contrario, un aumento del tamaño de poro. Por otro lado, el volumen de microporos es insignificante comparado con el volumen total de poros en ambos estados del catalizador. Tanto el volumen de poro, como el diámetro de poro indican que es un sólido mesoporoso.

Tabla 3.3. Propiedades físicas del catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄.

	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	d _{poro} (nm)
Fresco	91.24	0.216	0.003	8.65
Reducido	65.15	0.234	0.002	13.05

Las propiedades metálicas del catalizador de níquel sintetizado se han evaluado a partir del perfil de reducción a temperatura programada (TPR) y de los difractogramas XRD del catalizador fresco y después de su reducción.

En la Figura 3.8 se muestra el perfil de reducción a temperatura programada (TPR), el cual presenta un pico de reducción con máximo cercano a 800 °C. Este corresponde a la reducción a Ni⁰ de los iones Ni²⁺ incorporados en la estructura de espinela y la subsiguiente formación de Al₂O₃, lo que requieren altas temperaturas para romper sus fuertes enlaces (Sahli y cols., 2006; Benrabaa y cols., 2017; Arandia y cols., 2018, 2020).

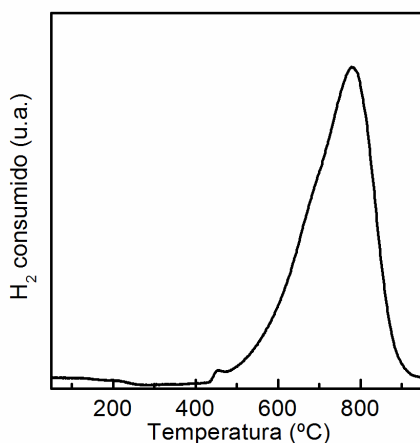


Figura 3.8. Perfil TPR de la espinela NiAl₂O₄ sintetizada en laboratorio.

Los difractogramas XRD de la espinela NiAl₂O₄ fresca y después de reducirse, a 850 °C durante 4 h, se presentan en la Figura 3.9. Se identifica la presencia de diferentes fases. En el catalizador fresco (oxidado) se observa una única fase NiAl₂O₄ (picos intensos a 2θ = 37.2, 45.2 and 65.7°, PDF 00-010-0339), mientras que la muestra reducida presenta dos fases, Ni⁰ (2θ = 44.7 y 52.0 °, PDF 00-001-1260) y Al₂O₃ (2θ = 37.5, 46.0 and 67.1°, PDF 00-047-177).

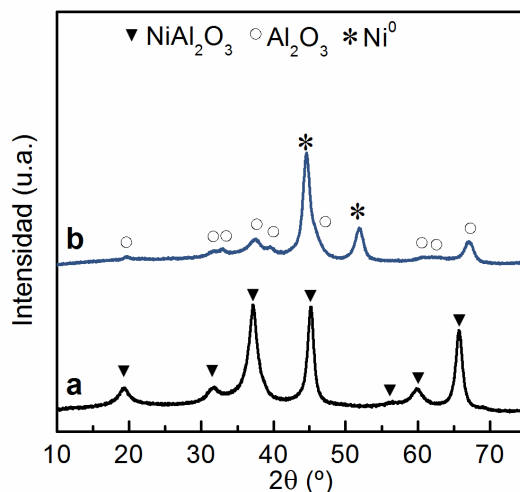


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de la espinela NiAl_2O_4 fresca (a) y reducida (b).

En la Figura 3.10 se muestran las imágenes SEM del catalizador de espinela NiAl_2O_4 reducido a diferentes valores de ampliación (35000X y 80000X), que permiten observar una textura uniforme granulada.

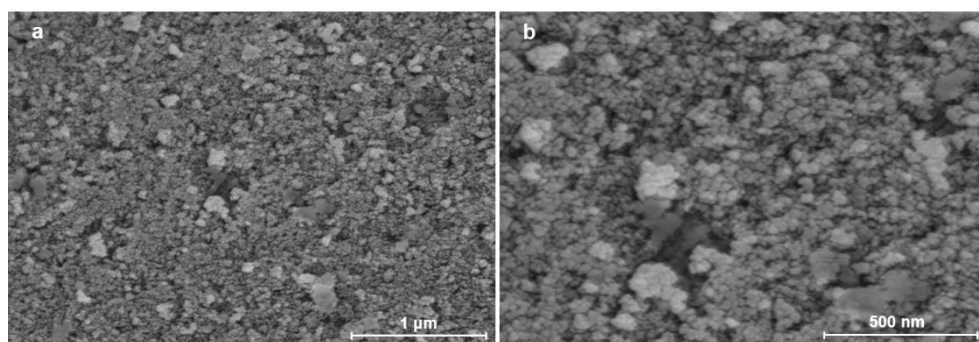


Figura 3.10. Imágenes SEM del catalizador de espinela NiAl_2O_4 fresco-reducido a diferente ampliación: 35000X (a) y 80000X (b).

La Tabla 3.4 presenta la composición atómica (en %) determinada mediante análisis XPS. La información que proporciona este análisis se complementa con la Figura 3.11, la cual muestra una imagen SEM del catalizador reducido a menor ampliación (5000X) y su correspondiente mapa de los diferentes elementos medidos con EDS.

Ambos análisis muestran la presencia de átomos de oxígeno, aluminio y níquel en la superficie del catalizador reducido. El contenido de átomos de Ni es de 5.2 %, que corresponde al 13.4 % en masa. Considerando que el catalizador tiene un contenido total del 33 % en masa de Ni, se puede deducir que la mayor parte del Ni se sitúa en el interior de las partículas tras la reducción. Los mapas de los elementos (Figura 3.11) muestran una distribución similar con mayor presencia de aluminio y oxígeno en la superficie que de níquel.

Tabla 3.4. Composición atómica (en %) determinada mediante análisis XPS del catalizador de espinela NiAl_2O_4 fresco-reducido.

Componentes	Oxígeno	Aluminio	Níquel
	60.0	34.8	5.2

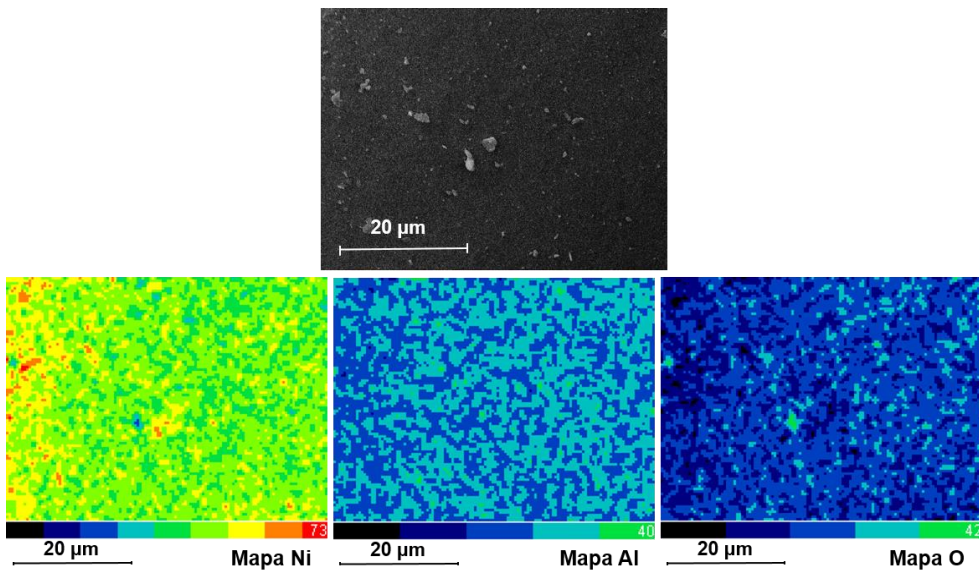


Figura 3.11. Imágen SEM (5000X) y mapa de los elementos detectados mediante EDS del catalizador de espinela NiAl_2O_4 fresco-reducido.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL COMPLETO Y ACONDICIONADO

En este apartado se muestran en primer lugar, las propiedades y la composición de las diferentes tandas de bio-oil utilizado. Posteriormente, se presenta la caracterización del bio-oil acondicionado por diferentes métodos de envejecimiento acelerado y de extracción líquido-líquido. El objetivo es establecer un tratamiento adecuado para eliminar o minimizar la presencia de los compuestos fenólicos del bio-oil. En la Figura 3.12 se muestran las diferentes familias de componentes fenólicos identificados en el bio-oil.

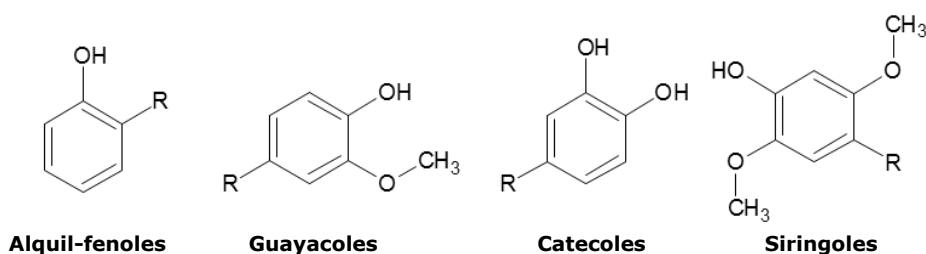


Figura 3.12. Compuestos principales de la fracción fenólica del bio-oil.

3.2.1. Caracterización del bio-oil

En la Tabla 3.5 se recogen las propiedades físico-químicas de las dos tandas de bio-oil utilizadas a lo largo del desarrollo de esta Tesis. Se observan resultados similares en ambos casos, con un contenido de agua ligeramente más alto y una densidad levemente más baja para el bio-oil 1. Los valores de las propiedades físico-químicas analizadas se encuentran en un rango semejante a los valores del bio-oil obtenido por pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica (Czernik y Bridgwater, 2004; C. Wang y cols., 2020) y, más concretamente, procedente de pino (Oasmaa y Peacocke, 2010) y de serrín de pino (Stedile y cols., 2015; Bertero y cols., 2012), aunque respecto a este último tienen un menor contenido de agua. Tanto la densidad, como la viscosidad son función del contenido de agua (Oasmaa y cols., 1997; Oasmaa y Peacocke, 2010).

Tabla 3.5. Propiedades físico-químicas de los dos bio-oil empleados.

Propiedad	Bio-oil 1	Bio-oil 2
Contenido de agua (% en masa)	26	23
Densidad (g/ml)	1.105	1.201
pH	2.5-3.5*	
Viscosidad a 20 °C (cP)	950	
Viscosidad a 40 °C (cP)	250	

*Valor proporcionado por la empresa BTG Bioliquids BV.

En la Tabla 3.6 se muestra la composición elemental, la fórmula empírica y el valor del poder calorífico calculado a partir del análisis elemental y mediante la Ec. (2.1) (Channiwala y Parikh, 2002) de cada lote de bio-oil empleado. El bio-oil 1 es más carbonoso y el bio-oil 2 es más oxigenado. Ambos están en el intervalo de las composiciones analizadas por Czernik y Bridgwater (2004) del bio-oils producto de biomasa lignocelulósica (57 % C, 6 % H, 37 % O), por Oasmaa y cols. (2010) en el caso de biomasa procedente del pino (57.2 % C, 6.4 % H, 36.4 % O) y por Stedile y cols. (2015) y Bertero y cols. (2012) para el bio-oil obtenido de serrín de pino (45.3 % C, 8.7 % H, 45.3 % O). En comparación con otras biomásas analizadas se observa que el serrín de pino es más oxigenado (Stedile y cols., 2015). El HHV es menor en el bio-oil 2, en concordancia con su menor contenido de C y O (según se deduce de la Ec. (2.1)).

Tabla 3.6. Análisis elemental, fórmula empírica y poder calorífico superior de los dos bio-oil empleados.

	Bio-oil 1	Bio-oil 2
Análisis Elemental (% en masa)		
C	55.4	47.3
H	6.2	6.9
O	38.4	45.9
Fórmula empírica	$C_{4.6}H_{6.2}O_{2.4}$	$C_{3.9}H_{6.9}O_{2.9}$
HHV (MJ/kg)	22.7	19.9

En la Tabla 3.7, se recoge la composición detallada de cada bio-oil con el que se ha trabajado en esta Tesis, habiéndose utilizado una clasificación similar a la propuesta por Amen-Chen y cols. (2001).

Tabla 3.7. Composición (% en masa) de los dos bio-oils utilizados.

Compuesto	Bio-oil 1	Bio-oil 2
Ácidos	10.0	19.5
<i>Acético</i>	8.0	16.6
Cetonas	20.4	21.4
<i>Lineales</i>	15.0	17.1
<i>Acetona</i>	5.6	5.2
<i>Acetol</i>	5.6	9.4
<i>Cíclicas</i>	5.4	4.3
Ésteres	3.7	11.3
Furanos/Furanonas	6.9	5.0
Alcoholes	4.1	3.2
Aldehídos	5.0	6.8
Éteres	1.9	0.8
Sacáridos	21.4	13.7
<i>Levoglucosano</i>	14.4	11.1
Fenoles	26.7	18.4
<i>Alquil-fenoles</i>	2.8	1.4
<i>Guayacoles</i>	12.4	11.1
<i>Catecoles</i>	6.4	0.9
<i>Siringoles</i>	0.1	0.5
<i>Otros</i>	4.8	4.5

Los compuestos mayoritarios en ambos casos son ácidos (10-19 %), cetonas (~20 %), especialmente cetonas lineales, sacáridos (21-13 %), más concretamente levoglucosano, y fenoles (26-18 %), en especial guayacoles. Las diferencias más destacables entre ambas tandas son los ácidos, con mayor contenido en el bio-oil 2, así como sacáridos y fenoles (en concreto, catecoles), ambos presentes en mayor medida en el bio-oil 1. También cabe resaltar un contenido del 11 % de ésteres en el bio-oil 2 frente al 3 % en el bio-oil 1. La composición de estos bio-oil es semejante al bio-oil analizado por C. Wang y cols. (2020) procedente de biomasa lignocelulósica, aunque presenta una mayor similitud a la composición del bio-oil obtenido a partir de serrín de pino analizada por Bertero y cols. (2012).

3.2.2. Envejecimiento acelerado

En esta Tesis, los procesos de envejecimiento acelerado descritos en el Apartado 2.1.2 pretenden separar las dos fases existentes: orgánica y acuosa, para lograr disminuir el contenido de compuestos fenólicos del bio-oil de partida.

En la Tabla 3.8 se muestra el contenido de agua, la composición elemental y la fórmula empírica del bio-oil después del tratamiento de envejecimiento acelerado por calentamiento durante 24 h a dos temperaturas diferentes, 80 y 90 °C, equivale a un año de almacenamiento a temperatura ambiente (Oasmaa y Kuoppala, 2003). En ambos casos se observa un aumento del contenido de agua, desde el 26 % que contiene el bio-oil inicialmente hasta el 27.4 % y el 29.8 % después del tratamiento a 80 °C y 90 °C, respectivamente. El aumento es mayor al aumentar la temperatura de envejecimiento, aunque en ninguno de los dos casos se observa una separación clara de ambas fases. Por lo tanto, el tratamiento no es suficiente para modificar el equilibrio entre las fases orgánica y acuosa. Este resultado coincide con los de otros autores (Oasmaa y Kuoppala, 2003; S. Wang y cols. 2014), que observan que se requiere incrementar el contenido de agua por encima del 30 % para observar la separación de fases.

Tabla 3.8. Composición elemental y contenido de agua del bio-oil después del tratamiento de envejecimiento acelerado por calentamiento 24 h a 80 °C y 90 °C.

	Bio-oil 1	80 °C	90 °C
Contenido en agua (% en masa)	26	27.4	29.8
Análisis Elemental (% en masa)			
C	55.4	54.0	53.0
H	6.2	6.4	6.4
O	38.4	39.6	40.6
Fórmula empírica	C _{4.6} H _{6.2} O _{2.4}	C _{4.5} H _{6.4} O _{2.5}	C _{4.4} H _{6.4} O _{2.5}
HHV (MJ/kg)	22.7	22.3	21.8

La composición elemental y la fórmula empírica es similar para el bio-oil resultante de ambos tratamientos a diferente temperatura y, a su vez, más hidrogenado que el bio-oil de partida. Respecto al poder calorífico de cada bio-oil, se observan valores similares para los tres casos mostrados, sin que tenga efecto sobre ello el cambio de la composición.

En la Tabla 3.9 se compara la composición detallada analizada mediante GC/MS del bio-oil de partida y después de ambos tratamientos de envejecimiento.

Tabla 3.9. Composición por grupos de compuestos del bio-oil después del tratamiento de envejecimiento acelerado durante 24 h a 80 °C y 90 °C analizado en un GC/MS.

Componentes	Bio-oil 1	80 °C	90 °C
Ácidos	10.0	14.3	21.0
<i>Acético</i>	8.0	12.0	16.8
Cetonas	20.4	18.4	14.1
<i>Lineales</i>	15.0	14.9	12.0
<i>Acetona</i>	5.6	7.9	3.7
<i>Acetol</i>	5.6	6.0	7.8
<i>Cíclicas</i>	5.4	3.6	2.1
Ésteres	3.7	6.1	14.0
Furanos/Furanonas	6.9	8.1	7.1
Alcoholes	4.1	3.1	1.9
Aldehídos	5.0	8.3	3.8
Éteres	1.9	1.2	0.9
Sacáridos	21.4	18.5	20.2
<i>Levoglucosano</i>	14.4	13.5	16.2
Fenoles	26.7	22.0	17.2
<i>Alquil-fenoles</i>	2.8	1.9	1.8
<i>Guayacoles</i>	12.4	10.7	6.7
<i>Catecoles</i>	6.4	4.1	3.2
<i>Siringoles</i>	0.1	0.1	0.3
<i>Otros</i>	4.8	5.3	5.3

Se debe destacar, que después del tratamiento se observa un aumento significativo de la concentración de ácidos (del 10 al 14 -21 %) y ésteres (de un 3.7 al 6-14%), siendo más notable el incremento al aumentar la temperatura de envejecimiento. En cambio, el contenido en cetonas, alcoholes y de fenoles, más concretamente guayacoles, disminuyen después del envejecimiento, aunque en una proporción menor, y esta disminución es más notable al incrementar la temperatura. Una evolución similar se observa en el trabajo de Oasmaa y cols. (2003). Se observa

también un incremento del contenido de agua y una disminución de la concentración de alcoholes, cetonas y, en menor medida, de fenoles (y guayacoles).

Por lo tanto, al presentar valores similares respecto a la concentración de fenoles, no parece un método adecuado para eliminar los compuestos fenólicos del bio-oil con el que se ha trabajado en esta Tesis.

3.2.3. Extracción líquido-líquido

En este apartado se muestran los resultados de los diferentes métodos de extracción líquido-líquido realizados, detalladas en el Apartado 2.1.2.

- **Extracción en frío**

Siguiendo este método, no se logra una clara separación entre la fase orgánica y acuosa. Esto se puede explicar por las diferentes propiedades, composición de oxigenados y contenido de agua, del bio-oil usado en este trabajo respecto del utilizado previamente en la Literatura (Mantilla y cols., 2015). El contenido de agua en el bio-oil de partida no llega al 30 %, en cambio, en la Literatura este valor es más del doble (60-70 %). Sin embargo, la fracción fenólica del bio-oil es menor en el trabajo de Mantilla y cols. (2015), está entre el 5.4 y el 10 % en masa, variando según la biomasa de partida y las condiciones de pirólisis; en cambio, el bio-oil utilizado en esta Tesis contiene un 26 %.

- **Extracción reactiva en multietapa**

La extracción se repitió 3 veces, siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 2.1.2.1, y se recogieron una fracción acuosa (con alto contenido en fenoles) y orgánica (bio-oil tratado, libre de fenoles). La principal desventaja de este método es que la fracción líquida deseada, la orgánica, contiene un elevado contenido de DCM, que debe eliminarse. Si bien el disolvente puede evaporarse mediante calentamiento del líquido a 40 °C durante al menos 30 min, esta fracción líquida también contiene bajas cantidades de NaOH, que pueden causar daño del equipo de análisis en línea con el equipo de reacción. Por otro lado, la presencia de esta base podría causar también problemas operacionales durante la alimentación del bio-oil acondicionado al equipo de reacción. Por ello, este método se ha descartado.

- **Extracción alcalina en multietapa**

En el procedimiento establecido por Amen-Chen y cols. (1997) se obtienen dos fracciones separadas. La fracción acuosa superior donde teóricamente se encuentran los fenoles en forma de fenolatos y la fase orgánica inferior de bio-oil libre de fenoles que contiene acetato de etilo en gran cantidad y una pequeña cantidad de NaOH. La completa eliminación del acetato de etilo requiere calentar la solución resultante a 77 °C, lo cual causará la pérdida de compuestos oxigenados ligeros del bio-oil. Además, deben considerarse los problemas operacionales y el daño en los equipos de análisis que pueden causar las pequeñas cantidades de NaOH, como ya se ha comentado para el método anterior. En consecuencia, este procedimiento de extracción de fenoles también es descartado.

- **Extracción solvente – anti-solvente**

Este método (detallado en el Apartado 2.1.2.1) determinado a partir del trabajo de H. Li y cols. (2016), ha sido considerado el más apropiado de los cuatro estudiados, debido tanto a los buenos resultados que presenta, respecto a la reducción del contenido de fenoles, como a su sencillez a la hora de su realización a nivel experimental. Además, no presenta problemas operacionales ni conlleva daño posterior a los equipos de reacción y de análisis.

En la Tabla 3.10 se muestra el efecto de las diferentes relaciones volumétricas (DCM/bio-oil/agua) estudiadas sobre las propiedades físico-químicas del bio-oil acondicionado (fracción acuosa). Se observa en los tres casos un notable aumento del contenido de agua (del 26 % a valores superiores al 80 %) y, por lo tanto, se reduce el poder calorífico, calculado a partir del análisis elemental. Para todas las relaciones DCM/bio-oil/agua se obtiene un bio-oil más oxigenado y menos hidrogenado.

La efectividad en la extracción de los fenoles para las relaciones utilizadas se puede analizar a partir de los resultados de la Tabla 3.11, que muestran una menor efectividad de la extracción de fenoles al utilizar una relación (DCM/bio-oil/agua) de 1/1/2, condiciones en las que se ha logrado eliminar por completo los siringoles. Al emplear en la extracción el doble de agua (relación DCM/bio-oil/agua de 1/1/4), el bio-oil acondicionado resultante tiene un elevado contenido de agua (88.9 % en masa) y se logra la extracción completa de guayacoles y siringoles del bio-oil de partida. Finalmente, utilizando la mitad de diclorometano y agua (DCM/bio-oil/agua de 0.5/1/2), se consigue una extracción más eficiente con la eliminación completa de

alquil-fenoles, guayacoles y siringoles. Además, el contenido en agua del bio-oil acondicionado (82.5 % en masa) corresponde a una relación vapor/carbono alrededor de 6, lo que constituye una relación apropiada para llevar a cabo la reacción de reformado con vapor de bio-oil, sin la necesidad de alimentar agua de forma adicional.

La extracción líquido-líquido no sólo afecta al contenido de fenoles, también se debe destacar el aumento de la concentración de sacáridos y de ácidos carboxílicos, la misma tendencia observada por H. Li y cols. (2016). Además, comparado con la extracción con adición únicamente de agua, logra eliminar una mayor cantidad de compuestos fenólicos, que es el objetivo de este trabajo (H. Li y cols., 2016), como se puede comprobar comparando con los resultados de Remiro y cols. (2013b).

Tabla 3.10. Efecto de la relación DCM/bio-oil/agua en las propiedades físico-químicas del bio-oil acondicionado mediante extracción solvente – anti-solvente.

	Bio-oil 1	DCM/bio-oil/agua		
		1/1/2	1/1/4	0.5/1/2
Contenido en agua (% en masa)	26	81.3	88.9	82.5
Análisis Elemental (% en masa)				
C	55.4	42.6	45.0	45.7
H	6.2	5.7	5.1	5.5
O	38.4	51.7	49.9	48.8
Fórmula empírica	$C_{4.6}H_{6.2}O_{2.4}$	$C_{3.5}H_{5.7}O_{3.2}$	$C_{3.8}H_{5.1}O_{3.1}$	$C_{3.8}H_{5.5}O_{3.0}$
HHV (MJ/kg)	22.7	16.2	16.6	17.4

Por lo tanto, basándonos en los resultados presentados en este apartado, la extracción líquido-líquido solvente – anti-solvente con una relación volumétrica DCM/bio-oil/agua de 0.5/1/2 se establece como método simple y efectivo para la reducción del contenido de compuestos fenólicos. Asimismo, el contenido de agua del bio-oil acondicionado obtenido lo hace apropiado para las reacciones de reformado con vapor (Valle y cols., 2018).

Tabla 3.11. Efecto de la relación DCM/bio-oil/agua en la composición (% en masa, analizado por GC/MS) del bio-oil acondicionado por la extracción solvente – anti-solvente.

Compuesto	Bio-oil	DCM/bio-oil/agua		
		1/1/2	1/1/4	0.5/1/2
Ácidos	10.0	42.7	18.0	23.0
<i>Acético</i>	8.0	22.8	14.2	15.2
Cetonas	20.4	20.2	15.4	17.9
<i>Lineales</i>	15.0	17.3	12.7	14.0
<i>Acetona</i>	5.6	0.4	0.3	0.2
<i>Acetol</i>	5.6	12.5	7.9	8.6
<i>Cíclicas</i>	5.4	2.9	2.8	4.0
Ésteres	3.7	2.7	3.4	2.7
Furanos/Furanonas	6.9	2.7	4.2	4.2
Alcoholes	4.1	1.6	4.0	5.1
Aldehídos	5.0	3.5	4.0	3.2
Éteres	1.9	1.1	4.9	4.6
Sacáridos	21.4	21.5	41.9	35.6
<i>Levoglucosano</i>	14.4	16.7	34.1	27.7
Fenoles	26.7	4.2	3.5	3.3
<i>Alquil-fenoles</i>	2.8	0.6	0.3	0.0
<i>Guayacoles</i>	12.4	0.4	0.0	0.0
<i>Catecoles</i>	6.4	1.9	2.4	2.1
<i>Siringoles</i>	0.1	0.0	0.0	0.0
<i>Otros</i>	4.8	1.3	0.9	1.3

4

EFEECTO DE LA

EXTRACCIÓN DE FENOLES

4. EFECTO DE LA EXTRACCIÓN DE FENOLES

En el Capítulo 3 se ha establecido el método más apropiado para el acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de fenoles. En este capítulo se estudia la influencia de esta estrategia de acondicionamiento del bio-oil tanto sobre la estabilidad del catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4 en la reacción de SR, como sobre su regenerabilidad, al ser ésta una propiedad fundamental para la viabilidad del proceso a gran escala. Para ello, se han llevado a cabo ensayos con ciclos de reacción-regeneración alimentando el bio-oil completo (sin tratamiento previo) y el bio-oil acondicionado, con el fin de comparar, tanto el comportamiento cinético del catalizador fresco (primera etapa de reacción), como del catalizador regenerado (segunda y sucesivas etapas de reacción), en el SR de ambas alimentaciones.

La etapa de reacción se ha llevado a cabo a $700\text{ }^\circ\text{C}$, con tiempo espacial de $0.15\text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, y relación molar S/C = 6. Esta temperatura resultó óptima en trabajos anteriores del grupo de investigación para el reformado con vapor del bio-oil con catalizadores soportados de Ni (Remiro y cols., 2013c; Valle y cols., 2018b). La relación S/C viene fijada porque es la correspondiente al bio-oil acondicionado. La regeneración se ha realizado *in situ* (en el lecho del reactor) con un caudal de aire $100\text{ ml}/\text{min}$ a $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Esta temperatura se ha seleccionado con el fin de promover la reestructuración de la estructura de espinela NiAl_2O_4 durante la combustión del coque. En trabajos previos, se ha comprobado que esta reestructuración es un factor clave para mejorar la recuperación de la actividad de este catalizador en el reformado oxidativo con vapor de bio-oil (Remiro y cols., 2018), dado que permite lograr alta dispersión de las partículas metálicas de Ni^0 en el catalizador regenerado-reducido.

Para una mejor comprensión de las causas de la desactivación observada con las dos alimentaciones, tanto del catalizador fresco como tras sucesivas regeneraciones, los catalizadores desactivados tras 1 única etapa de reacción y tras 3 etapas de reacción (con 2 etapas de regeneración intermedias) se han caracterizado mediante diferentes técnicas. Por un lado, se ha analizado la deposición de coque mediante ensayos TPO (Apartado 2.2.2.9). Además, se han comparado las propiedades metálicas del catalizador fresco con el catalizador desactivado y regenerado, determinadas mediante diferentes técnicas de análisis: reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos X (XRD), después cada etapa de reacción y/o regeneración.

4.1. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL CATALIZADOR

Para la correcta interpretación de los resultados cinéticos debe tenerse en cuenta que la etapa de tratamiento térmico (a 500 °C) utilizada en el equipo de reacción conlleva un cambio en la composición del bio-oil que accede al reactor de reformado con lecho fluidizado, debido a que parte de la alimentación de bio-oil re-polimeriza y se deposita en forma de residuos carbono sólido (denominado lignina pirolítica, LP). Para las dos alimentaciones de bio-oil estudiadas (bio-oil completo o acondicionado por extracción solvente – anti-solvente con relación DCM/bio-oil/agua = 0.5/1/2), la composición del bio-oil a la entrada del reactor de reformado (bio-oil tratado), se ha determinado mediante balances de C, H y O, considerando la composición del bio-oil alimentado al sistema (mostrada en la Tabla 3.8), así como la cantidad y composición elemental de LP depositada en la unidad de tratamiento térmico con cada alimentación.. El rendimiento de LP depositada (en % en masa) se ha cuantificado con la Ec. (2.3) y su composición se ha determinado mediante análisis elemental (Apartado 2.1.3). En la Tabla 4.1 se muestran los valores del rendimiento y composición de la LP depositada para cada alimentación (bio-oil completo y de bio-oil acondicionado) y la composición del bio-oil tratado resultante, así como el rendimiento estequiométrico de hidrógeno ($F^0_{H_2}$, mol H_2 /mol C alimentado), calculado como $(2n+m/2-k)/n \cdot F_{bio-oi,in}$, de acuerdo con la Ec. (2.7).

Tabla 4.1. Efecto de la extracción de fenoles sobre el rendimiento y composición de LP, la composición resultante del bio-oil tratado, y el rendimiento de hidrógeno estequiométrico (mol H_2 /mol C).

	Bio-oil	Bio-oil acondicionado
Fórmula empírica	$C_{4.6}H_{6.2}O_{2.4}$	$C_{3.8}H_{5.5}O_{3.0}$
Rend. LP (% en masa)	14.2	8.7
Composición LP	$C_{7.0}H_{3.6}O_{0.8}$	$C_{7.0}H_{3.7}O_{0.7}$
Composición bio-oil tratado	$C_{4.2}H_{6.7}O_{2.7}$	$C_{3.5}H_{5.7}O_{3.3}$
$F^0_{H_2}$ (mol H_2 /mol C)	2.1	1.9

El rendimiento de LP depositada en la unidad de tratamiento térmico previa al reactor de reformado es notablemente menor (casi la mitad) cuando se alimenta bio-oil acondicionado que al alimentar el bio-oil completo, debido al menor contenido de compuestos fenólicos en el bio-oil acondicionado. El resultado, no obstante, indica que, si bien los compuestos fenólicos del bio-oil son los principales responsables de

la deposición de LP en la etapa de tratamiento térmico del bio-oil, otros compuestos del bio-oil también contribuyen a esta deposición.

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y los rendimientos de los productos en tres sucesivas etapas de reacción, con regeneración intermedia *in situ*, para la alimentación del bio-oil completo y el bio-oil acondicionado, respectivamente.

La conversión de oxigenados y la evolución de los productos con el tiempo muestran una tendencia general en todas las reacciones, como consecuencia de la desactivación del catalizador: la conversión y el rendimiento de H_2 y CO_2 disminuyen, el rendimiento de metano e hidrocarburos aumenta, mientras que el rendimiento de CO aumenta alcanzando un valor máximo (para un estado elevado de desactivación). Este comportamiento coincide con el esquema de reacción propuesto previamente para el reformado con vapor de bio-oil (Gayubo y cols., 2018). En este esquema, los productos secundarios de carbón son compuestos intermedios formados por la descomposición o el reformado de oxigenados presentes en el bio-oil, transformados posteriormente por medio de las reacciones de reformado y/o WGS. La desactivación del catalizador conlleva menor actividad de las reacciones de reformado y WGS, promoviendo de este modo las reacciones de descomposición/craqueo del bio-oil que conducen a la formación de productos secundarios (CO , CH_4 e hidrocarburos), lo cual explica la evolución de los rendimientos de productos.

Los resultados para el catalizador fresco (1^{er} ciclo) revelan que el acondicionamiento del bio-oil por extracción de fenoles no parece tener un efecto significativo sobre el comportamiento catalítico a tiempo cero en estas condiciones; el bio-oil se convierte por completo en ambos tipos de bio-oil (completo y acondicionado), Figura 4.1 y Figura 4.2. Los rendimientos iniciales de H_2 , CO_2 y CO son similares para ambas alimentaciones, con una formación insignificante de metano e hidrocarburos ligeros. Este comportamiento revela una elevada actividad del catalizador fresco para el reformado de estos productos secundarios. Sin embargo, la extracción de fenoles en el bio-oil claramente aumenta la estabilidad del catalizador derivado de espinela de $NiAl_2O_4$, como sugiere una evolución más lenta de la conversión de bio-oil y los rendimientos de productos con el tiempo cuando se reforma el bio-oil acondicionado (Figura 4.2), lo cual evidencia una desactivación más lenta.

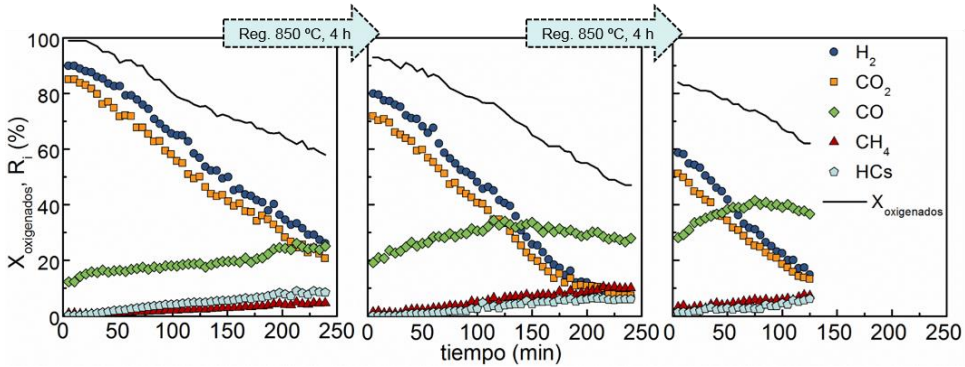


Figura 4.1. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y del rendimiento de productos en 3 etapas sucesivas de reacción, con regeneración intermedia, alimentando bio-oil completo. Condiciones de reacción: 700 °C, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}, S/C = 6. Condiciones de regeneración: *in situ* con aire 850 °C durante 4 h.

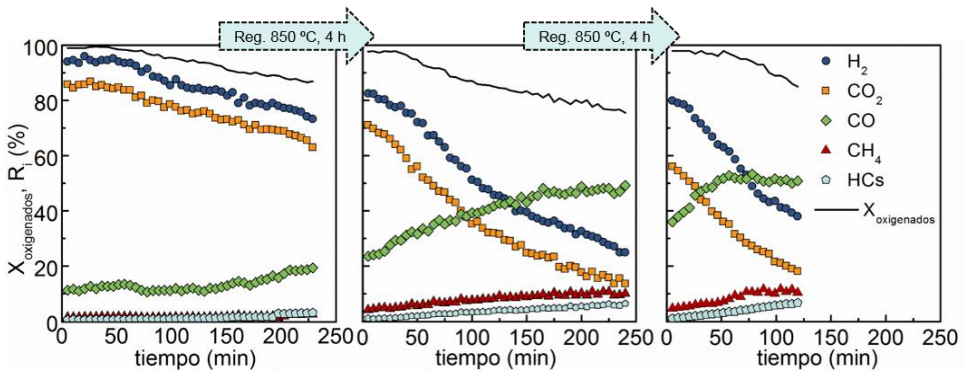


Figura 4.2. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y del rendimiento de productos en 3 etapas sucesivas de reacción, con regeneración intermedia, alimentando bio-oil acondicionado. Condiciones de reacción: 700 °C, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}, S/C = 6. Condiciones de regeneración: *in situ* con aire 850 °C durante 4 h.

Por otro lado, el comportamiento catalítico en los ciclos sucesivos reacción-regeneración evidencia que la actividad inicial del catalizador fresco tan sólo se recupera parcialmente después de la combustión de coque *in situ* a 850 °C. Además, la recuperación de la actividad después de cada etapa de regeneración es similar para ambos casos, bio-oil (Figura 4.1) y bio-oil acondicionado (Figura 4.2). La conversión de oxigenados y los rendimientos de H₂ y CO₂ al inicio del 2º y 3º ciclo de reacción son más elevados que al final de las etapas de reacción previas, especialmente, en el caso del bio-oil completo. En este caso, el catalizador sufre una mayor desactivación por la deposición de coque durante el 1º ciclo de reacción. Aunque la conversión

inicial se recupera casi por completo al trabajar con bio-oil acondicionado (Figura 4.2), los rendimientos iniciales de H₂ y CO₂ son más bajos y los rendimientos de CO y CH₄ son más altos en comparación con los del 1^{er} ciclo de reacción. Este comportamiento durante el 2^o ciclo, evidencia la pérdida de actividad del catalizador para la reacción de WGS y la reacción de reformado de CH₄. Asimismo, la desactivación en el 2^o ciclo de reacción es significativamente más rápida que en el 1^{er} ciclo, de modo que la conversión de oxigenados y los rendimientos de productos evolucionan más rápidamente. Los resultados del 3^{er} ciclo de reacción revelan una pérdida adicional de la actividad del catalizador después de la segunda regeneración.

Debe resaltarse que la incompleta recuperación de la actividad del catalizador en las sucesivas etapas de reacción es debida a que la regeneración se ha llevado a cabo *in situ* en el reactor, como se observó en un trabajo anterior (Remiro y cols., 2018), dado que en estas condiciones está limitada la completa reestructuración de la espinela. Sin embargo, es de esperar que la actividad se pueda recuperar por completo cuando la regeneración se realice *ex situ*, mediante calcinación en horno mufla a elevada temperatura (850 °C).

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DESACTIVADO Y REGENERADO

Los resultados del apartado anterior revelan que la eliminación del coque (que ha sido completa con el tratamiento de regeneración por combustión del coque a 850 °C llevado a cabo) no ha sido suficiente para la completa recuperación de la actividad del catalizador fresco, habiendo una pérdida irreversible de la actividad. Esta pérdida puede ser causada por los cambios en las propiedades metálicas durante las etapas de reacción y/o regeneración. Se han analizado las propiedades del catalizador fresco, desactivado y regenerado por diferentes técnicas (TPO, XRD y TPR) con el fin de indagar en este aspecto y discernir las diferencias entre el SR del bio-oil y del bio-oil acondicionado, en relación a la deposición de coque y la sinterización del Ni.

La Tabla 4.2 recoge los resultados del contenido de coque depositado sobre el catalizador desactivado después del 1º y 3º ciclo de reacción y el tamaño promedio de cristal de Ni⁰ de las muestras del catalizador fresco-reducido, desactivado y regenerado-reducido. El contenido de coque en cada muestra se ha calculado por integración de las curvas de perfil de TPO (Figura 4.3). El tamaño de cristal de Ni⁰ se ha calculado con la ecuación de Debye-Scherrer Ec. (2.2), a partir del pico de difracción de Ni⁰ en el plano (2 2 0) ($2\theta = 52^\circ$) del difractograma XRD correspondiente para cada caso (Figura 4.4.).

La mayor estabilidad del catalizador durante el reformado con vapor del bio-oil acondicionado es coherente con los perfiles TPO mostrados (Figura 4.3) y los resultados del contenido de coque correspondientes (Tabla 4.2). En los perfiles TPO se distinguen dos dominios de combustión de coque:

- i) Coque I: fracción de coque que quema en el rango de temperaturas 400-500 °C; es un coque amorfo y encapsulante que se deposita encima de los centros metálicos de níquel, que catalizan su combustión. Los principales precursores de su formación son los oxigenados del bio-oil mediante reacciones de descomposición/craqueo (Ochoa y cols., 2017a, 2018).
- ii) Coque II: fracción de coque que quema por encima de 550 °C y se considera que es un coque más estructurado, que generalmente se deposita en el soporte y tiene morfología filamentosa. En el SR de bio-oil sobre catalizadores soportados de Ni, el origen principal de este coque se ha atribuido mayoritariamente a la descomposición de metano y de hidrocarburos ligeros (Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a, b). Sin embargo, recientemente (Arandia y cols., 2020) han

atribuido a los oxigenados del bio-oil un rol importante en la formación de este tipo de coque en el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil sobre un catalizador de espinela Ni-Al como el utilizado en este Tesis.

Al coque I se le ha atribuido en la Literatura una alta capacidad desactivante, mientras que al coque II se le suele atribuir una baja incidencia en la desactivación, debido a que no se deposita directamente sobre los centros metálicos de níquel y su naturaleza estructurada no bloquea el acceso de los reactantes al metal (Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a). No obstante, los resultados de esta Tesis (como se mostrará también más claramente en los capítulos posteriores) indican que el coque II depositado en el soporte tiene también un papel relevante en la desactivación de este catalizador de espinela NiAl_2O_4 .

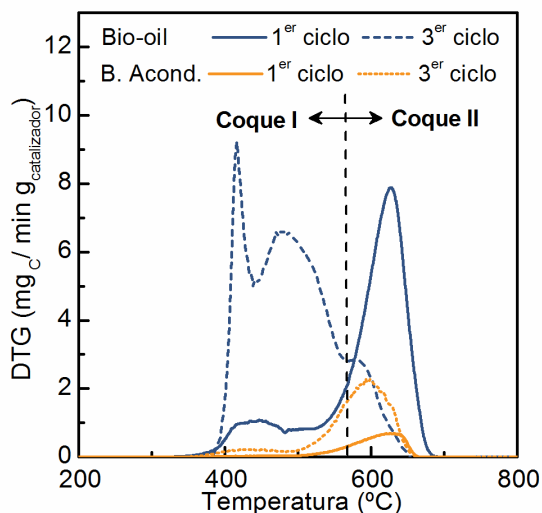


Figura 4.3. Efecto del acondicionamiento de bio-oil por extracción de fenoles en los perfiles de TPO de coque depositado sobre el catalizador después del 1^{er} y 3^{er} ciclo de reacción en sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

Los resultados de los análisis de TPO revelan que el acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de fenoles atenúa la deposición de ambas fracciones del coque. Por consiguiente, se deposita una mayor cantidad de coque sobre el catalizador desactivado durante el SR del bio-oil completo (Tabla 4.2), tanto durante la 1^a etapa (catalizador fresco) como en la 3^a etapa de reacción, con dos etapas de regeneración intermedias. Después de la 1^a etapa de reacción predomina la fracción de coque II (línea azul continua en la Figura 4.3). Sin embargo, en el catalizador desactivado tras

la 3ª etapa de reacción predomina la presencia de coque I, aunque también se observa una notable cantidad de coque II (línea azul discontinua en la Figura 4.3).

Tabla 4.2. Efecto del acondicionamiento del bio-oil por extracción de fenoles en el contenido de coque (C_C , % en masa) y el tamaño de cristal de Ni^0 (Ni^0 , nm) del catalizador fresco-reducido, desactivado y regenerado-reducido.

Alimentación	Estado del catalizador	C_C (% en masa)	Ni^0 (nm)
	Fresco		7
Bio-oil	1 ^{er} ciclo - Desactivado	13.4	15
	Regenerado <i>in situ</i>	-	11
	3 ^{er} ciclo - Desactivado	21.5	19
Bio-oil acondicionado	1 ^{er} ciclo - Desactivado	1.2	12
	Regenerado <i>in situ</i>	-	10
	3 ^{er} ciclo - Desactivado	2.9	17

En la TPO del catalizador desactivado tras la 3ª etapa de reacción cabe destacar la existencia de 2 picos diferenciados en el dominio de combustión del coque I, que también se han observado en el SR de bio-oil con catalizador soportado de $Ni/La_2O_3-\alpha-Al_2O_3$ (Ochoa y cols., 2017b, Valle y cols., 2018a). Según Ochoa y cols. (2017b), el pico a menor temperatura de combustión (máximo entre 340-370 °C, dependiendo de las condiciones de reacción) correspondía a una capa de coque encapsulante más superficial, con estructura carbonosa menos condensada y presumiblemente mayor contenido de oxígeno y menor energía de activación, mientras que el pico a mayor temperatura (en el rango 400-430 °C) correspondía a capas más internas de coque encapsulante, cuya combustión necesita mayores temperaturas y energías de activación. Más recientemente Arandia y cols. (2020) han observado igualmente la presencia de 2 picos diferenciados de combustión a temperatura inferior a 500 °C (coque Ia y Ib) en el perfil TPO de un catalizador másico de espinela $NiAl_2O_4$ usado en el OSR de bio-oil. En este caso la existencia de dos picos diferenciados ha sido atribuida a la peculiar configuración de este catalizador, en la que puede distinguirse la combustión del coque depositado en centros de Ni en el exterior de las partículas de catalizador (coque Ia, que quema a una temperatura muy baja) respecto a la combustión del coque Ib, depositado sobre los centros de Ni en el interior de la partícula, y cuya cinética de combustión estará limitada por la difusión en la estructura porosa del catalizador.

La deposición de coque I para los ciclos de reacción con alimentación de bio-oil acondicionado es casi insignificante, incluso después del 3^{er} ciclo de reacción. La baja deposición de coque I, especialmente en la 1^a etapa de reacción, se puede explicar por la baja concentración de oxigenados durante esta reacción de SR del bio-oil acondicionado, como consecuencia de una conversión más alta de los oxigenados a lo largo de la reacción. Se observa una baja presencia de coque II después de la 1^a etapa de reacción al alimentar bio-oil acondicionado (línea naranja continua en Figura 4.3), lo que es coherente con una presencia insignificante de metano e hidrocarburos ligeros en el medio de reacción (Figura 4.2). Sin embargo, el rendimiento de hidrocarburos ligeramente más elevado durante la 1^a etapa de reacción alimentando bio-oil completo (Figura 4.1) justifica difícilmente la alta deposición de coque II en comparación con el bio-oil acondicionado (Figura 4.3), lo que señala hacia otro origen para este tipo de coque. Por consiguiente, el coque II puede ser también parcialmente formado por la degradación de ciertos oxigenados del bio-oil (probablemente fenólicos, aunque no exclusivamente), que condensan en estructuras carbonosas y se depositan preferiblemente encima del soporte.

Se debe destacar que la cantidad de coque II depositado en la 3^a etapa de reacción alimentando bio-oil completo es menor que durante la 1^a etapa de reacción, a pesar de la elevada concentración de sus principales precursores (como pueden ser metano e hidrocarburos ligeros, así como los propios compuestos oxigenados del bio-oil). Este resultado se puede explicar por la mayor formación de coque I durante la 3^a etapa ciclo de reacción, originada por la concentración más alta de oxigenados, debido a una conversión inicial más baja (Figura 4.1), el cual se ha depositado sobre los centros metálicos de níquel rápidamente, impidiendo de este modo la formación y el crecimiento del coque II (Valle y cols., 2018a, b).

En cuanto a los resultados de los análisis XRD, las especies metálicas detectadas en los difractogramas (Figura 4.4) son:

- i) Ni⁰, formado mediante la reducción de NiAl₂O₄;
- ii) Al₂O₃ procedente de la exsolución del metal contenido en la espinela durante la reducción;
- iii) NiAl₂O₄ residual, debido a la elevada temperatura necesaria para su completa reducción (~ 900 °C, según el perfil TPR de la Figura 4.5);
- iv) estructuras de carbono cristalinas, identificadas por la presencia del pico de difracción en el plano (0 0 2) ($2\theta = 26^\circ$), característico del grafeno o del grafito (Montero y cols., 2015; Ochoa y cols., 2017b). Este pico de difracción solo se

observa en el catalizador desactivado en la 1ª etapa de reacción en el SR de bio-oil completo, siendo un pico bastante ancho y de baja intensidad, lo que indica una pobre cristalinidad del coque depositado. El coque del resto de catalizadores desactivados solo tiene estructuras amorfas y sin cristalinidad.

No se ha detectado la presencia de óxido de níquel (NiO) en los difractogramas XRD de las muestras de catalizador desactivado, por lo que se descarta la oxidación del metal como una posible causa de desactivación en las condiciones de reacción utilizadas, con atmosfera altamente reductora.

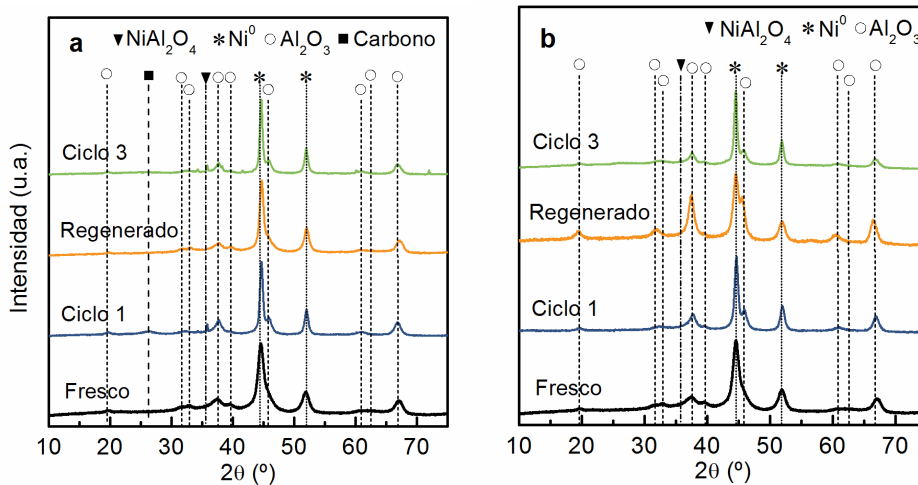


Figura 4.4. Difractogramas XRD de las muestras de catalizador de NiAl_2O_4 fresco-reducido, desactivado en la 1ª y 3ª etapas de reacción, y regenerado-reducido tras 1 ciclo de reacción-regeneración, alimentando bio-oil (a) y bio-oil acondicionado (b).

Los valores del tamaño promedio de cristal de Ni^0 después de la 1ª etapa de reacción muestran un aumento del tamaño de cristal con ambas alimentaciones (15 y 12 nm para bio-oil y bio-oil acondicionado, respectivamente), respecto al catalizador fresco (7 nm). Estos resultados evidencian una ligera sinterización del metal, que es más suave en el SR de bio-oil acondicionado. Por lo tanto, estos valores sugieren que la composición de la alimentación y, por consiguiente, la composición del medio de reacción, afecta al crecimiento de cristales de Ni durante la reacción de reformado con vapor. El diferente efecto sobre la sinterización metálica al variar la naturaleza del compuesto oxigenado que se reforma, ha sido observado también por otros autores. Así, para un catalizador de Co/SBA-15, X. Li y cols., (2020) han observado que el aumento del tamaño de cristal de Co en el SR de ácido acético y de azúcares (xylosa

y glucosa) sigue el orden xilosa > glucosa > ácido acético. Por otro lado, de acuerdo con Sehested y cols. (2004, 2006), las diferencias en la sinterización observada pueden explicarse por una relación H_2O/H_2 más elevada durante la reacción de reformado con vapor cuando se alimenta bio-oil completo, debido a un rendimiento de H_2 más bajo a lo largo de la reacción (Figura 4.1 y Figura 4.2). Estos autores relatan una mayor sinterización de los catalizadores de $Ni/MgAl_2O_4$ y Ni/Al_2O_3 cuando se trabaja a una relación H_2O/H_2 elevada, la cual se atribuye a la formación del compuesto Ni-OH (Sehested y cols., 2014).

Aunque el tamaño promedio del cristal de Ni^0 disminuye después de la regeneración del catalizador desactivado alimentando tanto bio-oil (de 15 hasta 11 nm) como bio-oil acondicionado (de 12 a 10 nm), este tamaño sigue siendo todavía mayor que el correspondiente al catalizador fresco (7 nm). Por consiguiente, la superficie neta de Ni^0 disponible disminuye después del ciclo reacción-regeneración, lo que puede explicar la menor actividad inicial del catalizador regenerado.

Además, los resultados de los análisis TPR (Figura 4.5) revelan también diferencias en las especies de Ni oxidadas para las muestras de catalizador fresco y regenerado, lo cual concuerda con las diferencias en el tamaño de cristal de níquel determinadas a partir de los difractogramas XRD. En el catalizador fresco se observa un pico ancho y asimétrico entre 500 y 875 °C con un pequeño hombro previo, que corresponde con la reducción de la fase metálica de aluminato de níquel, $NiAl_2O_4$ (Valle y cols., 2014b). Aunque ésta también es la fase predominante en el catalizador regenerado, se observa la aparición de otro pequeño pico de reducción en el intervalo 380-550 °C, correspondiente a la reducción de las especies de NiO que presentan una fuerza de interacción diferente con el soporte (Valle y cols., 2014b; Montero y cols., 2016; C. Li y Chen, 1995). La reducción de estas especies conduce hacia una menor dispersión del Ni^0 y, por tanto, un mayor tamaño de cristal que el alcanzado mediante la reducción de la espinela de Ni (Remiro y cols., 2018). La cantidad de especies de NiO_x es ligeramente más baja en el catalizador regenerado después de la reacción de SR de bio-oil acondicionado lo que explica el resultado del tamaño de cristal de Ni^0 (10 nm).

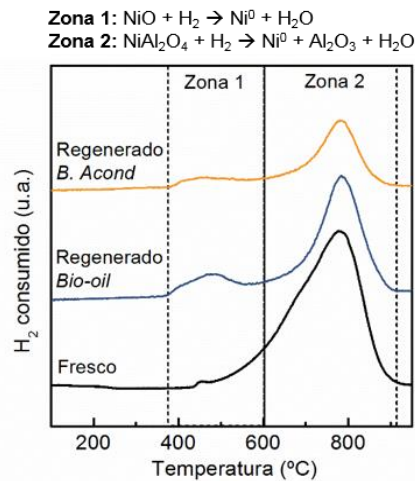


Figura 4.5. Perfiles TPR del catalizador fresco y regenerado después de reacción alimentando bio-oil completo y bio-oil acondicionado.

Se debe remarcar que la mayor velocidad de desactivación durante el 2º y 3º ciclo de reacción al alimentar bio-oil (Figura 4.1) en comparación con bio-oil acondicionado (Figura 4.2) no puede explicarse por la pequeña diferencia observada en los tamaños de partícula de Ni^0 correspondientes (Tabla 4.2). En su lugar, debe atribuirse principalmente a la mayor deposición de coque, lo que corrobora esta causa como la principal responsable de la rápida desactivación del catalizador durante las reacciones de reformado con vapor de bio-oil, especialmente el coque I (coque encapsulante) en las condiciones de este estudio (a 700 °C). La formación de este tipo de coque está promovida por los sucesivos ciclos de reacción-regeneración, especialmente con bio-oil completo, lo cual puede deberse a un tamaño de cristal de Ni mayor, en consonancia con Davidian y cols. (2007). Según estos autores, la presencia de partículas grandes de níquel en un catalizador de Ni-K/La₂O₃-Al₂O₃ promueve la formación de coque encapsulante y amorfo. Los resultados de tamaño promedio de cristales de níquel también revelan que el catalizador sufre más sinterización a lo largo de los sucesivos ciclos de reacción-regeneración, por lo que puede explicarse la progresiva pérdida de actividad inicial observada en las sucesivas etapas de reacción para ambas alimentaciones.

Los resultados obtenidos en esta Tesis, con la regeneración *in situ* parcial, han sido útiles para ratificar el mecanismo de desactivación y el papel que tiene la deposición de coque y la sinterización del níquel en este mecanismo. Aunque debe recalarse que para lograr la completa regeneración de este catalizador, es necesaria la calcinación

ex situ sobre 850 °C en un horno sin flujo de gas como se ha visto en trabajos previos (Remiro y cols., 2018; Arandia y cols., 2018). Bajo estas condiciones de regeneración, la estructura inicial de NiAl_2O_4 espinela se recupera completamente, y el catalizador tiene un comportamiento reproducible en ciclos sucesivos de reacción-regeneración, lo que es una característica clave para el uso industrial de este tipo de catalizadores.

Cabe apuntar que el estudio mostrado en este capítulo para el catalizador derivado de Ni-Al sintetizado por co-precipitación, también se llevó a cabo con un catalizador soportado de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcinado a 550 °C, denominado NiLaAl_{550}), cuyos resultados se muestran en el Anexo I. Se obtienen las mismas conclusiones sobre el efecto favorable de la extracción de fenoles sobre la estabilidad del catalizador NiLaAl_{550} que las obtenidas en este Capítulo para el catalizador derivado de la espinela NiAl_2O_4 , si bien es destacable la menor regenerabilidad del catalizador soportado en comparación con el catalizador de espinela Ni-Al, lo que justifica la selección de este último para llevar a cabo el proceso de SR de bio-oil en esta Tesis.

5

EFECTO DEL **P**RE-**R**EFORMADO CON **D**OLOMITA

5. EFECTO DEL PRE-REFORMADO CON DOLOMITA

Como se indicó en el Apartado 1.3.3, la estrategia de dos etapas catalíticas en serie para el reformado con vapor de bio-oil, se ha aplicado en otros trabajos de la bibliografía, utilizando un catalizador de bajo coste en la etapa de pre-reformado, para proteger y optimizar la actividad del catalizador posterior de Ni (Lónyi y cols., 2013; Wu y cols., 2008b; Q. Liu y cols., 2019).

En este Capítulo se estudia la posibilidad de aplicar una estrategia para el reformado con vapor del bio-oil basada en dos etapas catalíticas en serie: una primera etapa de pre-reformado (PSR) con dolomita como catalizador y una segunda etapa de reformado (SR) con catalizador de espinela NiAl_2O_4 . El objetivo es analizar el efecto que los cambios en la composición del bio-oil causados por la etapa de pre-reformado tienen sobre la estabilidad de este catalizador de Ni, así como determinar su mecanismo de desactivación en las diferentes condiciones de operación.

Para conocer de forma detallada la sinergia de ambas etapas, es necesario analizar la actividad por separado de cada una de ellas. Por ello, en el primer Apartado (5.1), se analiza la actividad de la dolomita para la conversión del bio-oil en condiciones de SR (con co-alimentación de agua) a diferente temperatura (400-700 °C) y tiempo espacial (0.9 y 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$), determinando la conversión de oxigenados, los rendimientos de los productos (gas y líquido) y la composición detallada tanto de la corriente gaseosa como de los compuestos oxigenados condensables obtenidos. También se ha caracterizado la dolomita desactivada después de reacción por diversas técnicas.

En el Apartado 5.2 se estudia el proceso en 2 etapas (PSR-SR), con diferentes condiciones de operación en la etapa PSR (las mismas que las estudiadas en el Apartado 5.1) y unas condiciones fijas en la etapa de SR con catalizador de espinela NiAl_2O_4 . Se analiza el impacto de la utilización de 2 etapas en los índices de reacción (conversión de oxigenados y rendimientos de gases) y en la estabilidad del catalizador de Ni, en comparación con el uso de una única etapa de reformado (SR).

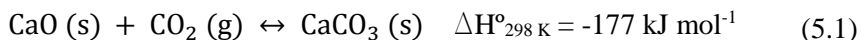
Dado que tanto el tratamiento térmico (vaporización) del del bio-oil como el pre-reformado con dolomita se llevan a cabo en la Unidad 1 (tubo en U, para tratamiento térmico en la rama de entrada y pre-reformado en la rama de salida), la temperatura de dicha Unidad 1 condicionará tanto la actividad catalítica de la dolomita, como la deposición de la LP. El intervalo de temperaturas estudiado (entre 400-700 °C) ha sido seleccionados en base a trabajos previos en los que se estudió el efecto

de la temperatura sobre los rendimientos de productos (gases, volátiles reformables y sólido (LP)) obtenidos en la etapa de tratamiento térmico del bio-oil (Gayubo y cols., 2010; Valle y cols., 2017), El tratamiento térmico por encima de 700 °C incrementa de manera considerable el rendimiento de producto gaseoso (principalmente, CO y CO₂), así como el contenido de compuestos fenólicos en la corriente volátil alimentada al reactor de reformado (Aramburu 2016; Valle y cols., 2017), mientras que por debajo de 400 °C se incrementa notablemente el rendimiento de LP.

5.1. VALORIZACIÓN DE BIO-OIL CON DOLOMITA

El bio-oil está compuesto por una mezcla compleja de oligómeros oxigenados y moléculas con un amplio rango de grupos funcionales (carboxilos, carbonilos, hidroxilos, aldehídos, etc.) que pueden reaccionar con el catalizador de dolomita vía varias reacciones (decarbonización, decarboxilación, craqueo, reformado, cetonización, condensación, deshidrociclación/aromatización, polimerización, etc.). La reactividad de estos grupos funcionales puede estar influenciada por otros grupos cercanos debido a las sinergias de reacción y dependen, en gran medida, de la naturaleza de los centros activos del catalizador, así como de las condiciones de reacción.

Se conoce ampliamente la capacidad de la dolomita activada para capturar CO₂ por carbonatación (Z. Chen y cols., 2009; Pimenidou y Dupont, 2015; J. Sun y cols., 2018):



Sin embargo, en este apartado se pretende analizar el comportamiento catalítico de la dolomita para la conversión de bio-oil. Para ello, se ha estudiado su actividad a bajas temperaturas (≤ 500 °C), Apartado 5.1.1, y alta temperatura (≥ 600 °C), Apartado 5.1.2, en ambos casos con co-alimentación de agua (condiciones de SR). En este segundo caso, se ha puesto especial atención en su actividad para las reacciones de reformado con vapor, las cuáles se promueven a partir de 600 °C de temperatura como se ha comprobado en estudios previos (Valle y cols., 2014a; Aramburu y cols., 2014).

La actividad catalítica de la dolomita se ha determinado a partir del análisis de la composición de los productos de reacción. Para ello, se ha estudiado la evolución con el tiempo de los rendimientos de producto gas, líquido y sólido, LP (lignina pirolítica).

Estos se han cuantificado en términos de rendimiento de carbono, es decir, relativo al carbono en el bio-oil alimentado, acorde a las siguientes ecuaciones:

$$R_{\text{Gas}}(\%) = \frac{F_{\text{Gas}}}{F_{\text{Bio-oil}}} 100 \quad (5.2)$$

$$R_{\text{Líquido}}(\%) = \frac{F_{\text{Líquido}}}{F_{\text{Bio-oil}}} 100 \quad (5.3)$$

$$R_{\text{LP}}(\%) = \frac{m_{\text{LP}}}{F_{\text{Bio-oil}}} 100 \quad (5.4)$$

donde $F_{\text{Bio-oil}}$, $F_{\text{Líquido}}$ y F_{Gas} es el flujo másico de carbono (mgC/min) en el bio-oil de partida, en el producto líquido y gaseoso, respectivamente. El término m_{LP} corresponde a la velocidad de deposición de carbono en forma de lignina pirolítica (mgC/min) asumiendo una deposición lineal a lo largo de la reacción.

El rendimiento de carbono en la dolomita, que cuantifica la cantidad de C en el bio-oil alimentado que ha sido capturado por la dolomita (formando CaCO_3 por adsorción de CO_2 y deposición de coque), se ha estimado por diferencia considerando los rendimientos de productos:

$$\text{C en la dolomita}(\%) = 100 - R_{\text{Gas}} - R_{\text{Líquido}} - R_{\text{LP}} \quad (5.5)$$

Todos estos resultados proporcionan información sobre el papel que los centros activos de la dolomita tienen en su comportamiento catalítico en estas condiciones de reacción.

5.1.1. Actividad de la dolomita a baja temperatura (400 y 500 °C)

5.1.1.1. Comportamiento catalítico

La Figura 5.1 muestra la evolución con el tiempo del rendimiento de C sólido (lignina pirolítica), líquido (bio-oil valorizado) y gas (Ecs. (5.2) - (5.4)) para temperatura de reacción de 400 °C (a) y de 500 °C (b).

Según estos resultados, los productos mayoritarios a 400 °C (Figura 5.1a) son líquido y sólido y la distribución de los rendimientos de productos cambia notablemente elevando la temperatura hasta 500 °C. Se incrementa el rendimiento de

gas, disminuye ligeramente el rendimiento de líquido, mientras la deposición de LP se atenúa considerablemente.

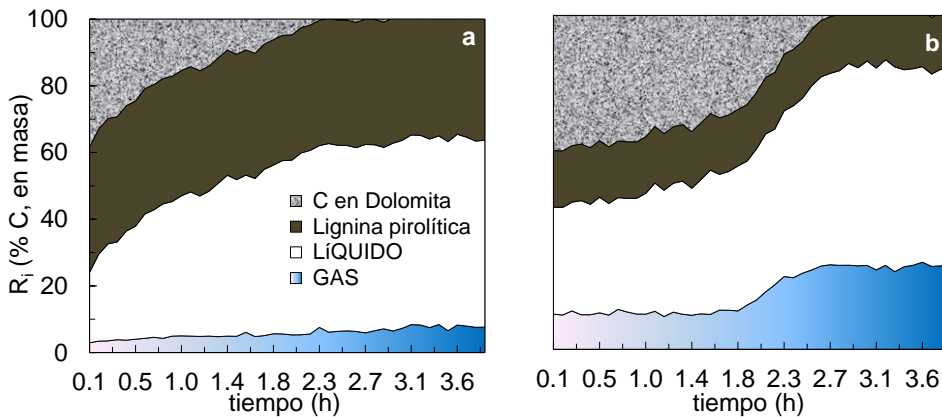
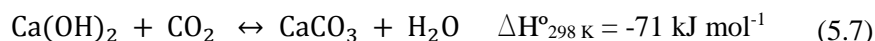
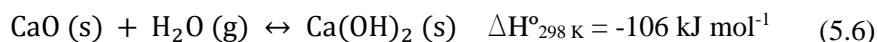


Figura 5.1. Evolución con el tiempo de los rendimientos de carbono (% C, en masa) en la dolomita, y en los productos sólido (LP), líquido (bio-oil valorizado) y gaseosos. Condiciones de reacción: S/C = 3; 2.8 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil}; 400 °C (a) y 500 °C (b).

Las distintas etapas en la evolución de los rendimientos de carbono (Figura 5.1) se atribuyen principalmente al grado de carbonatación de la dolomita. Para ambas temperaturas, el rendimiento de C en la dolomita es más alto a tiempo cero, debido a la mayor actividad de carbonatación de la dolomita fresca.

Por otro lado, el rendimiento inicial de C en la dolomita es mayor a 500 °C (Figura 5.1b) en comparación a 400 °C (Figura 5.1a), lo cual se explica por el mayor alcance de las reacciones de decarboxilación y cetonización a esta temperatura. Por consiguiente, una mayor cantidad de carbono en la alimentación se convierte en CO₂, que posteriormente captura la dolomita. La carbonatación de la dolomita dura 2.3 h aproximadamente a 400 °C (Figura 5.1a) y 2.7 h a 500 °C (Figura 5.1b). A 400 °C, la capacidad de captura de CO₂ de la dolomita decrece progresivamente, conduciendo a un mayor rendimiento de C en el producto gaseoso. A 500 °C el rendimiento de producto gaseoso permanece prácticamente constante durante 1.8 h, posteriormente se produce un brusco incremento indicando la saturación en la capacidad de captura de CO₂ de la dolomita. Después de la completa carbonatación de la dolomita, los rendimientos de gas y líquido permanecen prácticamente estables hasta el final de la reacción. A ambas temperaturas, el rendimiento de carbono en el producto sólido (LP) se muestra constante, porque se asume una deposición lineal a lo largo de cada reacción.

Para explicar de forma adecuada la distribución de productos (Figura 5.1) y su composición (discutida *a posteriori*), se han tenido en cuenta diferentes reacciones para la actividad catalítica de la dolomita. Además, la hidratación del CaO conduce a la formación de Ca(OH)₂ (Lee y cols., 2019; D. Wang y cols., 2010), que ocurre durante los experimentos PSR del bio-oil (Ec. (5.6)). Dada su naturaleza exotérmica, esta reacción está más favorecida a 400 °C que a 500 °C. Se debe destacar que este hecho se evidencia experimentalmente al observar un incremento repentino de la temperatura (≈ 50 °C) al inicio de la reacción a 400 °C. La alta basicidad del hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) tiene un papel importante en la actividad de la dolomita para la conversión de los oxigenados del bio-oil.



Tanto el óxido de calcio (CaO) como el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) formado (que también es activo para la captura de CO₂ (Ec. (5.7)) se desactivan durante los experimentos debido a la reacción de carbonatación. La relación entre las Ecs. (5.1) y Ec. (5.6) también sugiere que la progresiva carbonatación del CaO implica la desaparición del Ca(OH)₂.

A causa de la actividad de la dolomita para el reformado con vapor del bio-oil (Valle y cols., 2014a; Aramburu y cols., 2014), tanto la reacción de reformado de oxigenados, Ec. (1.11), como la reacción water-gas-shift (WGS), Ec. (1.12), deben tenerse en consideración, aunque ambas tienen una contribución moderada en el rango de temperaturas estudiado (400-500 °C). Considerando la actividad de la dolomita para las reacciones de craqueo del tar y de los hidrocarburos de cadena larga en los procesos de gasificación y pirólisis de biomasa (Devi y cols., 2005; Di Felice y cols., 2010; Corella y cols., 2004; Berrueco y cols., 2014; Islam, 2020), se debe tener en cuenta que las reacciones de craqueo también afectarán a los oxigenados del bio-oil. Estas reacciones conducen a la formación de CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarburos ligeros. La formación de CO₂ en las reacciones de reformado con vapor y craqueo contribuirían al grado de carbonatación del CaO y el Ca(OH)₂ (Ec. (5.1) y (5.7), respectivamente).

Los resultados mostrados anteriormente evidencian que el comportamiento catalítico de la dolomita activada se ve afectado de manera significativa por la temperatura de reacción. El análisis de la composición de los productos líquidos y

gaseosos en continuo proporciona información útil respecto a la influencia que tiene la desactivación de la dolomita, por carbonatación y deposición de coque, sobre su comportamiento catalítico y permite determinar las vías de reacción predominantes.

En la Figura 5.2 se muestra la evolución con el tiempo de la composición de gas producido a 400 °C (a) y a 500 °C (b). Los resultados revelan que la captura efectiva de CO₂ dura más de 1.5 h para ambas temperaturas. Al mismo tiempo, tiene lugar un cambio notable en la composición del gas después de la saturación a 500 °C, debido a un aumento repentino en la concentración de CO₂ (Figura 5.1b).

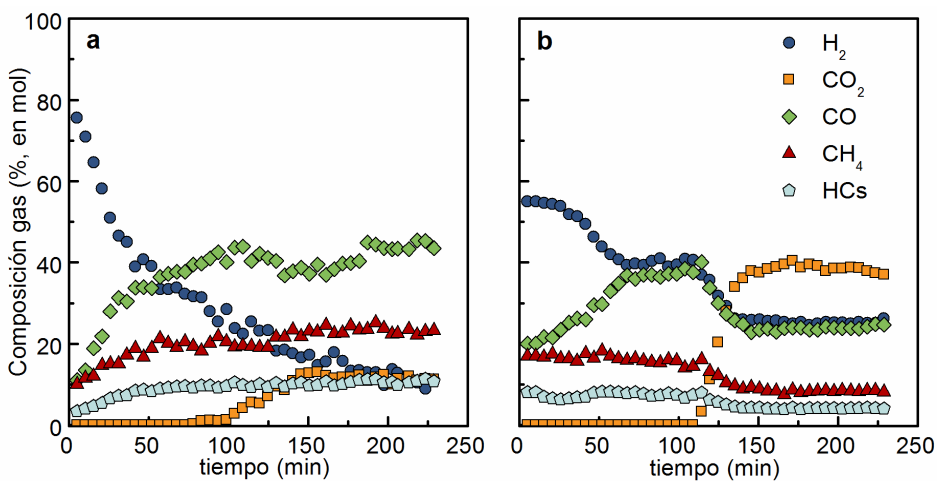


Figura 5.2. Evolución con el tiempo de la composición del producto gaseoso (% en mol). Condiciones de reacción: S/C = 3; 2.8 g_{dolomita}/g_{bio-oil}; 400 °C (a) y 500 °C (b).

Debido a la efectividad de la captura de CO₂ a 400 °C, el gas producido está compuesto al inicio de un 75 % de H₂ y bajas concentraciones de CO (10 %), CH₄ (10 %) e hidrocarburos C₂-C₄ (5 %). Posteriormente, la concentración de H₂ decrece significativamente durante el periodo de carbonatación (≈ 1.5 h) y las concentraciones de CO, CH₄ e HCs se incrementan hasta el 40 %, 20 % y 10 %, respectivamente. Esta evolución de la composición del gas está causada por un menor alcance del reformado de oxigenados y la reacción WGS (Ecs. (1.11) y (1.12)), las cuales se desactivan selectivamente promoviendo reacciones de craqueo que llevan a la formación de CH₄ y HCs. En efecto, el significativo contenido de CH₄ e hidrocarburos C₂-C₄ es coherente con la actividad de la dolomita para las reacciones de craqueo observada en trabajos previos de procesos catalíticos de pirólisis y eliminación de tar (Veses y cols., 2014; Berrueco y cols., 2014; Ly y cols., 2018). La concentración de CO₂ se mantiene

a niveles insignificantes a lo largo del periodo de carbonatación y, después, se incrementa hasta la completa saturación de la dolomita (≈ 2.5 h).

Aunque la concentración inicial de H_2 en el gas obtenido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ es más baja (55 %), el rendimiento de H_2 es más elevado debido a un mayor alcance de las reacciones de reformado de oxigenados y craqueo a esta temperatura, lo cual conduce a un rendimiento más elevado del gas total (Figura 5.1). Durante la primera hora de reacción, la concentración de H_2 disminuye del 55 % al 40 %, la concentración de CO se incrementa del 20 % al 40 % y las concentraciones de CH_4 e HCs se mantienen casi invariables. La concentración de CO_2 es despreciable durante 2 h y se vuelve significativa después de la saturación de la dolomita por carbonatación, incrementándose claramente hasta un valor estable. En consecuencia, la concentración de H_2 , CO, CH_4 e HCs en el producto gaseoso disminuye.

Las concentraciones de los compuestos principales y minoritarios en el producto líquido recolectado a lo largo de cada experimento se muestran en la Tabla 5.1 ($400\text{ }^\circ\text{C}$) y la Tabla 5.2 ($500\text{ }^\circ\text{C}$). También se presentan las composiciones del bio-oil tratado, es decir, el líquido producido en experimentos sin dolomita (tratamiento térmico) para apreciar el efecto catalítico. Para ambas temperaturas, el tratamiento térmico del bio-oil produce un bio-oil que tiene como compuestos mayoritarios ácido acético, acetol (1-hidroxi-2-propanona) y levoglucosano. Cabe destacar que el bio-oil tratado tiene una menor concentración de fenoles, pero un mayor contenido de ácidos en comparación al bio-oil de partida.

Los resultados señalan que los ácidos se eliminan completamente y los fenoles son parcialmente convertidos cuando se utiliza dolomita activada como catalizador de valorización del bio-oil. Otra característica interesante del producto líquido recogido después de un tiempo corto de reacción (0.5 h) es su alto contenido en cetonas; principalmente, acetona (26 % a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 37 % a $500\text{ }^\circ\text{C}$), 2-butanona (11-19 %) y ciclopentanonas (17-30 %). Este resultado sugiere que la dolomita tiene una elevada actividad para la cetonización de los oxigenados del bio-oil, a través de vías de reacción similares a las propuestas para una amplia variedad de catalizadores, con el objetivo de obtener bio-oil por pirólisis con mayor calidad (Hakim y cols., 2013; Kastner y cols., 2015; Weber y cols., 2019; Karimi y cols., 2010). También debe remarcarse la presencia del 7 % de hidrocarburos alifáticos (compuestos de alquenos lineales C_6 - C_{12} y cicloalquenos C_8) en el producto líquido obtenido a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 5.1. Composición semi-cuantitativa por GC/MS (área, %) del líquido producido sin catalizador (tratamiento térmico a 400 °C) y producido a lo largo de la reacción a 400 °C y 2.8 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	23.1	-	-	0.5	1.3	3.8
<i>Acético</i>	<i>21.1</i>	-	-	-	-	-
Cetonas	27.1	81.1	79.5	70.5	57.2	48.1
<i>Lineales</i>	<i>20.4</i>	<i>43.5</i>	<i>40.6</i>	<i>36.9</i>	<i>28.3</i>	<i>22.1</i>
<i>Acetona</i>	<i>2.1</i>	<i>26.2</i>	<i>21.5</i>	<i>20.0</i>	<i>13.4</i>	<i>10.1</i>
<i>Acetol</i>	<i>15.2</i>	-	-	-	-	-
<i>2-Butanona</i>	<i>1.8</i>	<i>10.9</i>	<i>10.0</i>	<i>9.3</i>	<i>6.3</i>	<i>4.2</i>
<i>Cíclicas</i>	<i>6.7</i>	<i>37.5</i>	<i>38.9</i>	<i>33.6</i>	<i>28.8</i>	<i>26.0</i>
<i>Anillo C5</i>	<i>5.7</i>	<i>30.4</i>	<i>30.4</i>	<i>27.5</i>	<i>21.3</i>	<i>20.1</i>
Ésteres	4.7	-	0.1	0.2	0.1	0.6
Furanos/Furanonas	3.8	-	0.7	4.3	2.1	2.3
Alcoholes	4.9	7.1	8.7	10.8	11.8	5.7
Aldehídos	9.8	6.1	6.2	6.2	4.7	5.1
<i>Acetaldehído</i>	<i>0.8</i>	<i>2.9</i>	<i>2.9</i>	<i>3.0</i>	<i>2.2</i>	<i>2.4</i>
Furaldehídos	5.2	-	-	0.6	0.9	0.8
Éteres	-	0.8	1.1	0.6	0.5	1.3
Sacáridos	13.6	-	-	-	-	-
<i>Levoglucosano</i>	<i>11.1</i>	-	-	-	-	-
Fenoles	12.9	4.9	3.6	5.1	19.8	29.2
<i>Alquil-fenols</i>	<i>0.9</i>	<i>4.9</i>	<i>3.4</i>	<i>4.4</i>	<i>12.0</i>	<i>14.3</i>
<i>Guayacoles</i>	<i>6.4</i>	-	-	<i>0.3</i>	<i>4.6</i>	<i>12.2</i>
<i>Catecoles</i>	<i>3.7</i>	-	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>2.0</i>	<i>1.5</i>
<i>Siringoles</i>	<i>0.2</i>	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-	-	<i>1.2</i>	<i>1.1</i>
<i>Otros</i>	<i>1.7</i>	-	-	-	-	<i>0.1</i>
Hidrocarburos	-	-	-	1.9	2.6	3.9
<i>Alifáticos C₅-C₁₂</i>	-	-	-	<i>1.9</i>	<i>2.6</i>	<i>3.2</i>
<i>Aromáticos</i>	-	-	-	-	-	<i>0.7</i>

Tabla 5.2. Composición semi-cuantitativa del GC-MS (área, %) del líquido producido sin catalizador (tratamiento térmico a 500 °C), bio-oil tratado, y producido a lo largo de la reacción a 500 °C y 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	28.3	-	0.4	0.8	4.7	5.5
<i>Acético</i>	22.5	-	-	-	-	-
Cetonas	28.1	83.5	64.0	64.7	47.4	43.9
<i>Lineales</i>	20.6	63.0	47.0	45.4	31.5	30.3
<i>Acetona</i>	2.2	37.1	25.9	27.0	15.0	13.4
<i>Acetol</i>	15.4	-	-	-	-	-
<i>2-Butanona</i>	1.6	18.6	13.4	10.8	7.4	7.6
<i>Cíclicas</i>	7.5	20.5	17.0	19.3	15.9	13.5
<i>Anillo C5</i>	7.5	17.4	14.9	18.2	15.5	13.2
Ésteres	3.5	-	-	0.6	0.3	0.4
Furanos/Furanonas	3.4	-	0.1	0.2	1.4	1.5
Alcoholes	3.1	1.1	0.9	1.5	0.9	0.8
Aldehídos	10.5	0.8	2.5	5.7	6.4	6.6
<i>Acetaldehído</i>	1.4	-	1.5	4.1	3.2	3.0
Furaldehídos	4.3	0.3	-	0.7	0.9	2.1
Éteres	-	-	1.2	0.6	2.0	2.4
Sacáridos	10.0	-	-	-	1.0	1.0
<i>Levoglucosano</i>	8.1	-	-	-	-	-
Fenoles	13.2	7.3	24.5	21.4	32.5	35.1
<i>Alquil-phenols</i>	1.3	7.3	23.4	14.9	16.9	17.1
<i>Guayacoles</i>	3.4	-	-	3.7	2.7	3.6
<i>Catecoles</i>	7.5	-	0.1	1.9	10.5	12.1
<i>Siringoles</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	1.0	0.9	2.0	2.1
<i>Otros</i>	1.0	-	-	-	0.4	0.2
Hidrocarburos	-	7.3	6.4	4.4	3.3	3.0
<i>Alifáticos C₅-C₁₂</i>	-	7.3	5.8	4.3	3.3	3.0
<i>Aromáticos</i>	-	-	0.6	0.2	-	-

En la Figura 5.3 se presenta la evolución con el tiempo de los rendimientos de acetona y 2-butanona producidos a partir del bio-oil durante las reacciones a 400 y 500 °C. Estos rendimientos se han calculado a partir del flujo másico de carbono de cada cetona (mg_C/min , cuantificado por análisis on-line en el microGC) y el flujo másico de carbono en el bio-oil alimentado ($F_{\text{Bio-oil}}$). A 400 °C, el rendimiento inicial de acetona (5 %) es más del doble que el de 2-butanona ($\approx 2\%$), y ambos rendimientos disminuyen progresivamente con el tiempo de reacción. A 500 °C, los rendimientos iniciales de ambas cetonas ($\approx 6\%$ acetona y $\approx 4\%$ 2-butanona) son más elevadas que a 400 °C, permaneciendo el rendimiento de acetona en valores superiores al 4 % durante las 4 h de reacción.

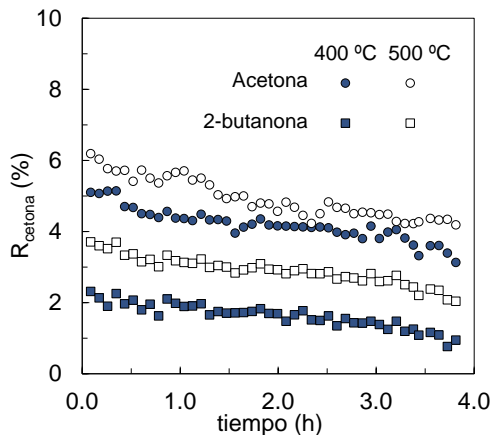


Figura 5.3. Evolución con el tiempo del rendimiento de acetona y 2-butanona producido a partir del bio-oil a lo largo de 4 h de reacción con tiempo espacial $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ a 400 y 500 °C.

Además, los fenoles oxigenados (es decir, guayacoles, catecoles y fenoles pesados polisustituídos) se eliminan por completo del bio-oil, de modo que solamente se ha detectado fenol y alquil-fenoles en el flujo del producto líquido obtenido a lo largo de 0.5 h de reacción. Diversos artículos han observado la actividad del CaO para el craqueo de los radicales del anillo aromático durante la pirólisis catalítica de biomasa a 450-600 °C (Veses y cols., 2014; Q. Lu y cols., 2010; Lin y cols., 2010). La disminución de la concentración de ácidos es un factor clave para mejorar la estabilidad del bio-oil y reducir su corrosividad. También es deseable disminuir la presencia de fenoles de alto peso molecular, dada su tendencia a polimerizar y desactivar el catalizador en el proceso de conversión del bio-oil en hidrocarburos (Gayubo y cols., 2005; Valle y cols., 2012) y del reformado con vapor del bio-oil,

como se ha observado en el Capítulo 4 y en anteriores trabajos (Ochoa y cols., 2017a). Asimismo, la conversión de los guayacoles (por ejemplo, 2-metoxifenol) y otros fenoles oxigenados (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído) en alquil-fenoles contribuye a disminuir el contenido de oxígeno total en el bio-oil.

Los resultados de la Tabla 5.1 y la Tabla 5.2 muestran un incremento del contenido de ácidos y fenoles con el tiempo de reacción, especialmente después de la saturación de la dolomita al carbonatarse el CaO y Ca(OH)_2 por completo en CaCO_3 , así como una disminución de la concentración de cetonas. Aunque los alquil-fenoles permanecen como compuestos mayoritarios, el contenido de guayacoles y catacoles se vuelve significativo al cabo de 4 h de reacción. Este resultado es coherente con las observaciones previas sobre la actividad de la dolomita (Valle y cols., 2014a) y confirma que la vía de desmetilación/deshidratación se intensifica al desactivarse la dolomita. Esto también puede contribuir a la elevada concentración de CH_4 observada en el producto gaseoso (Figura 5.2).

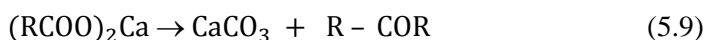
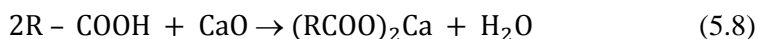
La composición del bio-oil valorizado (con alta concentración de cetonas, baja cantidad de ácidos y fenoles pesados, y libre de levoglucosano) lo convierte en una alimentación interesante para la obtención de combustibles y productos químicos. Los procesos de valorización de este bio-oil valorizado incluye el reformado con vapor para la obtención de H_2 (Remiro y cols., 2013a; Valle y cols., 2018a) y la hidrogenación-craqueo en dos etapas para la producción de hidrocarburos aromáticos (S. Zhang y cols., 2017a; Cai y cols., 2016; 2017).

Los resultados mencionados previamente revelan que la valorización del bio-oil con dolomita activada tiene lugar a través de diferentes vías de reacción, debido a los diferentes roles en la catálisis de los óxidos básicos CaO, MgO y Ca(OH)_2 y la acidez del CaCO_3 resultante de la carbonatación. Las vías de reacción predominantes bajo las condiciones de operación utilizadas (baja temperatura ≤ 500 °C y alto contenido de agua) se discuten a continuación.

5.1.1.2. *Rutas de reacción*

La ausencia de ácido acético, así como la alta concentración de acetona en el bio-oil valorizado producido durante 0.5 h (Tabla 5.1 y Tabla 5.2) muestran claramente la actividad de la dolomita para la cetonización del ácido acético. De manera similar, pueden ocurrir las reacciones de cetonización involucrando a otros

ácidos carboxílicos llevando a la formación de cetonas lineales. Está sólidamente establecido en la Literatura que los ácidos se pueden convertir a través de tres vías de reacción: neutralización, craqueo térmico y craqueo catalítico. Como se ha citado previamente, los ácidos pueden reaccionar con el CaO por neutralización para formar carboxilato de calcio y agua, Ec. (5.8) (D. Wang y cols., 2010; Zheng y cols., 2019). El carboxilato de calcio se descompondría en cetonas y CaCO₃ en un rango de temperaturas de 400-500 °C, Ec. (5.9) (Yi y cols., 2019; H. Lu y cols., 2008; Yang y cols., 2008):



La Figura 5.4 muestra un esquema que recoge la cetonización y otras vías de reacción involucradas en la conversión del bio-oil con la dolomita activada bajo las condiciones de operación utilizadas (alto contenido de agua y temperaturas ≤ 500 °C). El ácido acético formado por degradación del levoglucosano (X. Hu y cols., 2012) entra en la vía de cetonización descrita previamente (Kastner y cols., 2015). Según S. Zhang y cols. (2017b) la formación de ácido acético desde levoglucosano puede estar promovido por las impurezas de Fe contenidas en la dolomita. Estos autores indican que la presencia de Fe³⁺ mejora la producción de ácido acético durante la despolimerización de los polisacáridos derivados de la degradación de hemicelulosa.

La acetona y la 2-butanona, además de provenir del ácido carboxílico, también podrían producirse del acetol (1-hidroxí-2-propanona) a través de compuestos intermedios, como el propio ácido acético (por cetonización), y el propanal (por carbonilación, hidrogenación y deshidratación) (Hakim y cols., 2013; Kastner y cols., 2015). Aparentemente, estas son las reacciones predominantes promovidas por la dolomita activada, que conducen a la formación de acetona y 2-butanona (las principales cetonas lineales detectadas en el bio-oil valorizado). Además, la selectividad de las cetonas lineales se incrementa al aumentar la temperatura de 400 °C a 500 °C.

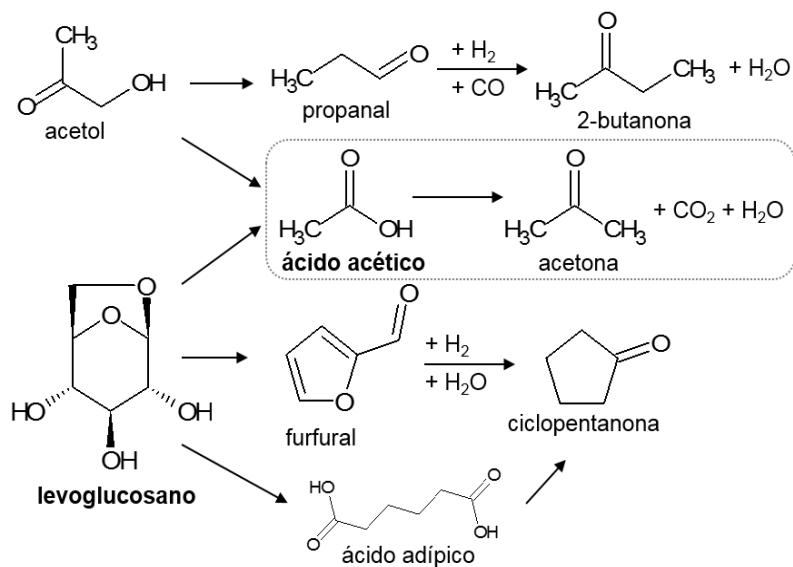


Figura 5.4. Vías de reacción propuestas para la conversión de los compuestos mayoritarios del bio-oil sobre dolomita activada en condiciones de alto contenido de agua ($S/C = 3$) y baja temperatura (≤ 500 °C).

El alto contenido de ciclopentanona y ciclopentanonas alquil-substituídas en el bio-oil valorizado producido durante 0.5 h (cetonas de anillo C₅, Tabla 5.1 y Tabla 5.2) es un resultado destacado, por el interés de estos productos como materia prima en las industrias de medicamentos, pesticidas y fragancias. La significativa formación de cetonas cíclicas puede explicarse por la transformación de sacáridos (principalmente levoglucosano) a través de reacciones de reordenamiento de compuestos tipo furfúrico (por ejemplo, furfural) (M. Zhou y cols., 2017), Figura 5.4. Se debe destacar que estas reacciones se promueven por la elevada concentración de agua en el medio de reacción (Kastner y cols., 2015; Kåldström y cols., 2010; Hronec y cols., 2012) y por el H₂ procedente de la actividad de la dolomita para las reacciones de reformado con vapor y WGS (Ecs. (1.11) y (1.12)). Otra posible vía para la formación de ciclopentanona podría ser la ciclocetonización del ácido adípico resultante de la reducción catalítica del levoglucosano y otros sacáridos (Isikgor y Becer, 2015; Wilson y cols., 2012). Se debe señalar que esta reacción se promueve por la presencia de Ca(OH)₂. Renz y Corma (2004) muestran una elevada actividad del Ca(OH)₂ en la cetonización del ácido adípico realizando un método de destilación seca a 350 °C. La formación del acetaldehído (no detectado en el bio-oil de partida) sugiere que la dolomita también es activa para la hidrogenación del ácido acético a

acetaldehído. Esta reacción también se le puede atribuir a la actividad catalítica de las impurezas de Fe en una atmosfera rica en hidrógeno (Rachmady y Vannice, 2002).

El decreciente contenido de cetonas con el tiempo en paralelo al incremento del contenido de ácidos sugiere la desactivación de la dolomita, causada por la carbonatación de ambos compuestos, CaO y Ca(OH)₂, y la deposición de coque. En efecto, el brusco incremento del contenido de fenoles en el producto líquido obtenido al cabo de ≈ 4 h de reacción a 400 °C (Tabla 5.1) y después de ≈ 2 h a 500 °C (Tabla 5.2) puede estar directamente relacionado con la saturación de la dolomita (Figura 5.1 y Figura 5.2). Este resultado implica que los óxidos básicos, CaO y Ca(OH)₂, son los principales centros activos responsables de las reacciones de cetonización, mientras que el CaCO₃ parece estar casi inactivo. Cuando las reacciones de cetonización se desactivan, las reacciones que conducen a la formación de fenoles (principalmente alquil-fenoles y catecoles) se vuelven relevantes. Estas reacciones, las cuales se activan aparentemente por el CaCO₃ y el MgO contenidos en la dolomita, parecen acentuarse por el incremento de la temperatura.

Los resultados de este apartado son consistentes con los obtenidos en estudios previos sobre la pirólisis catalítica *in situ* de biomasa lignocelulósica con dolomita calcinada (Ly y cols., 2018; Charusiri y Vitidsant, 2017), así como sobre valorización catalítica de los vapores de pirólisis de biomasa con catalizadores basados en CaO y MgO usando un sistema analítico de pirólisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC/MS) (Q. Lu y cols., 2010; X. Zhang y cols., 2014; L. Sun y cols., 2016). Ly y cols. (2018) exponen que la dolomita cambia la composición del bio-oil obtenido por pirólisis de la biomasa procedente del árbol de tulipán a 450 °C, reduciendo de manera significativa el contenido de levoglucosano y promoviendo la formación de cetonas (principalmente ciclopentanonas) y compuestos fenólicos. La reducción del levoglucosano se atribuye a las reacciones de descomposición de anillos promovidas por el calcio y el magnesio contenidos en la dolomita. Q. Lu y cols. (2010) comparan el comportamiento catalítico del CaO, MgO y Fe₂O₃ y concluyen que el CaO disminuye el contenido de leveglucosano y elimina por completo los ácidos, mientras promueve en gran medida la formación de cetonas lineales y ciclopentanonas. Por el contrario, el MgO y el Fe₂O₃ dan lugar a una mayor formación de fenoles y compuestos aromáticos, pero no son capaces de reducir los ácidos.

Se debe destacar que la cetonización del bio-oil real apenas se ha estudiado en la Literatura. Hakin y cols. (2013) mejoran un bio-oil simulado consistente en ácido acético, acetol y furfural en un reactor de flujo continuo utilizando CeZrO_x como

catalizador. Aunque el contenido de ácido acético se reduce de forma significativa, han encontrado que la presencia de furfural disminuye la actividad de cetonización. Mansur y cols. (2013) han realizado un estudio más realista para mejorar la fracción soluble en agua de un bio-oil (obtenido por pirólisis lenta de astillas de madera de cedro) con zirconia-soportada en óxidos de hierro (ZrO_2-FeO_x) a 350-450 °C. Observan que la hidroxiacetona y los ácidos carboxílicos (ácidos acético y propanóico) se convierten en cetonas (acetona y 2-butanona), de manera similar a los resultados presentados en este trabajo. Más recientemente, Kastner y sus colaboradores (Kastner y cols., 2015; Weber y cols., 2019) han utilizado un reactor de lecho continuo para mejorar un bio-oil extraído con agua sobre catalizadores de óxido de hierro derivados del lodo rojo. Estos autores también comentan que el acetol y los ácidos carboxílicos se convierten principalmente en acetona y 2-butanona, y que el mayor rendimiento se produce a temperaturas relativamente bajas (350-500 °C).

5.1.2. Actividad de la dolomita a alta temperatura (700 °C)

5.1.2.1. Comportamiento catalítico

En este apartado se estudia el comportamiento catalítico de la dolomita en condiciones de alto contenido de agua y alta temperatura de reacción con dos valores de tiempo espacial de dolomita (2.8 y 1.4 $g_{dolomita} h/g_{bio-oil}$). El comportamiento catalítico de la dolomita varía notablemente en función de la temperatura de trabajo. A partir de 600 °C se promueven las reacciones de reformado con vapor (Valle y cols., 2014a; Aramburu y cols., 2014), por lo que los resultados obtenidos difieren sensiblemente de los mostrados en el apartado anterior.

En primer lugar, se muestran la evolución con el tiempo de la distribución general de los productos de reacción gaseosos, líquidos y sólido, así como el rendimiento de C retenido en la dolomita. Después, se presenta y se discute la composición detallada del producto gaseoso y líquido obtenido a lo largo de cada reacción. Estos resultados aportan información útil sobre el papel que los centros activos de la dolomita tienen sobre el comportamiento catalítico en estas condiciones de operación.

La Figura 5.5 muestra la evolución con el tiempo del rendimiento de C en el gas, líquido, sólido (lignina pirolítica) y en la dolomita para dos valores de tiempo espacial de dolomita, 1.4 (a) y 2.8 (b) $g_{dolomita} h/g_{bio-oil}$, cuantificados por las Ecs. (5.2) - (5.5).

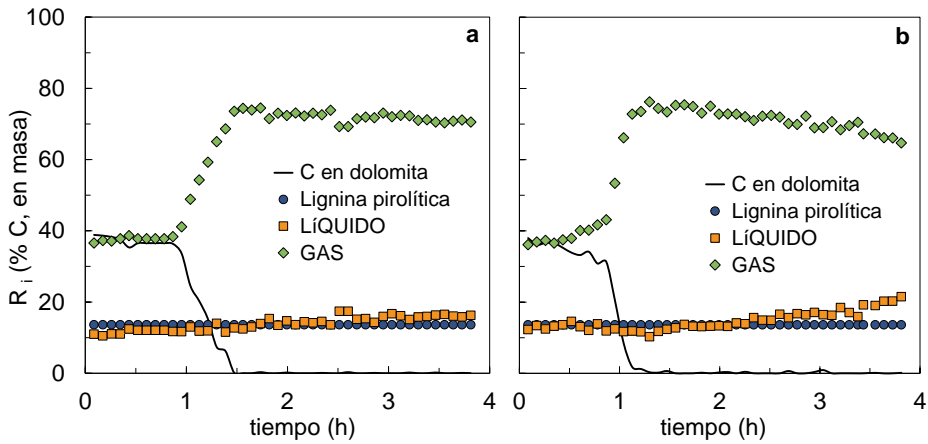


Figura 5.5. Evolución con el tiempo de los rendimientos de carbono (C %, en masa) capturado en la dolomita y en los productos de reacción (gaseoso, líquido y lignina pirolítica). Condiciones de reacción: 700 °C, S/C = 3, 1.4 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} (a) y 2.8 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} (b).

Según la Figura 5.5a, la valorización catalítica del bio-oil con dolomita activada produce principalmente un producto gaseoso. El rendimiento de gas inicial (a tiempo cero) es 37 %, el cual se incrementa ligeramente hasta el 38 % durante la primera hora de reacción. El rendimiento líquido permanece en valores alrededor del 11 % durante este tiempo. Se debe destacar que el rendimiento de C en la dolomita muestra los valores más altos a tiempo cero ($\approx 39\%$) y disminuye levemente durante la primera hora de reacción, pese a que la capacidad de captura de CO₂ del CaO persiste alrededor de 1 h (como corroboran los resultados más adelante). Esto sugiere que las reacciones involucradas en la formación de CO₂ (reacción de reformado y WGS, así como la reacción de decarboxilación de los oxigenados) se vuelven menos significativas durante este periodo, lo cual evidencia una leve desactivación de la dolomita calcinada.

Se distinguen claramente tres etapas diferentes en la evolución de los rendimientos del gas y el C en la dolomita, que se atribuyen principalmente a la extensión de la reacción de carbonatación (Ec. (5.1)). El abrupto aumento en el rendimiento de gas señala que la dolomita se ha carbonatado completamente (es decir, ha perdido su capacidad de captura de CO₂). Después, el rendimiento de gas disminuye ligeramente (desde el 75 % al 70 %), mientras que el rendimiento de líquido aumenta levemente desde el 11 % hasta el 16 %, lo cual evidencia también una ligera desactivación de la dolomita. Esta desactivación lenta observada antes y después de la carbonatación

completa puede atribuirse a la deposición de coque, como se muestra a posteriori (Apartado 5.1.3, Tabla 5.7 y Tabla 5.8).

El rendimiento de C en forma de lignina pirolítica se mantiene constante a lo largo de toda la reacción ($\approx 14\%$ del C alimentado en el bio-oil), dado que se asume una deposición lineal. Debido a la composición y el alto poder calorífico de este material sólido, como se cita en otros trabajos (Ochoa y cols., 2014), se han propuesto en la Literatura posibles aplicaciones potenciales; por ejemplo, generación de calor y energía, producción de carbones activos, producción de metanol vía gasificación.

La distribución global de los rendimientos de productos, que no se ven afectados significativamente por la cantidad de dolomita utilizada, como muestra la Figura 5.5b, sugieren que los cambios en la composición y las propiedades de la dolomita (principalmente por carbonatación y en menor medida por deposición de coque) afectan de manera significativa su comportamiento catalítico.

El sistema de reacción en continuo utilizado en este trabajo, permite analizar la evolución con el tiempo de la composición de la corriente de productos gaseosos y líquidos, que proporciona información útil para determinar cuáles son las vías de reacción predominantes.

La Figura 5.6 muestra la evolución con el tiempo de la composición de la corriente de productos gaseosos, donde el resultado más destacado es la ausencia de CO_2 durante el período efectivo de captura (≈ 1 h). Por consiguiente, el producto gaseoso está compuesto por una elevada concentración de H_2 (oscilando desde el 77 % hasta el 66 %) junto con cantidades bajas de CH_4 ($\approx 10\%$) e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ ($\approx 5\%$). La concentración de CO se incrementa ligeramente desde el 12 % hasta el 20 %. Tampoco se observan diferencias notables en la evolución con el tiempo de la composición del gas para un valor de tiempo espacial mayor de dolomita (Figura 5.6b).

Estos resultados evidencian una actividad de la dolomita significativa para las reacciones de reformado con vapor y WGS, reforzadas por el alto contenido de agua en el medio de reacción y por la captura de CO_2 (Ec. (5.1)). La tendencia decreciente de H_2 y creciente de CO con el tiempo durante la captura efectiva de CO_2 revela que la desactivación de la dolomita por deposición de coque afecta a la reacción de WGS.

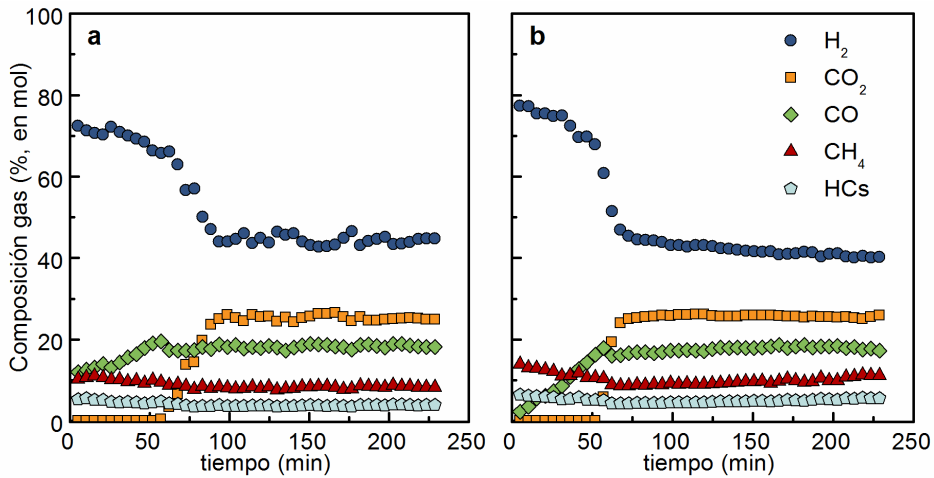


Figura 5.6. Evolución con el tiempo de la composición del producto gaseoso (% en mol). Condiciones de reacción: 700 °C, S/C = 3, 1.4 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} (a) y 2.8 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} (b).

Cabe destacar la mayor cantidad producida de CH₄ e hidrocarburos C₂-C₄ en comparación con otros trabajos de reformado con vapor de bio-oil sobre catalizadores típicos de reformado (Valle y cols., 2018a; Bimbela y cols., 2017). Este resultado, coherente con estudios previos de diversas publicaciones (Veses y cols., 2014; Ly y cols., 2018; Berrueco y cols., 2014), se explica por la actividad de la dolomita para el craqueo de tars e hidrocarburos de cadena larga en los procesos de pirólisis y gasificación de la biomasa (Di Felice y cols., 2010; Berrueco y cols., 2014; Devi y cols., 2005; Corella y cols., 2004). Por lo tanto, las reacciones de craqueo de los oxigenados del bio-oil pueden contribuir también a la formación de CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarburos ligeros a 700 °C.

El cambio brusco en la composición del gas alrededor de 1 h señala la saturación de la dolomita, es decir, la completa carbonatación del CaO en CaCO₃. Por consiguiente, la concentración de CO₂ se incrementa rápidamente hasta el 25 % para ambos valores de tiempo espacial, lo cual explica el brusco incremento observado en el rendimiento de gas, Figura 5.5.

Los resultados mostrados respecto al rendimiento y la composición de los productos gaseosos, evidencian que el reformado con vapor de los oxigenados de bio-oil son reacciones predominantes y también sugieren que la actividad de la dolomita promueve otro tipo de reacciones. La composición de los líquidos recolectados puede dar información sobre estas reacciones.

La Tabla 5.3 y Tabla 5.4 muestran la distribución de los compuestos primarios y las trazas en el líquido recogido en cada experimento para diferentes tiempos de reacción (0.5, 1, 2, 3 y 4 h) y dos valores de tiempo espacial de dolomita, 1.4 y 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, respectivamente. También se muestra la composición del bio-oil después del tratamiento térmico a 700 °C, para diferenciar claramente el efecto catalítico de la dolomita.

Los resultados muestran que el líquido obtenido después del tratamiento térmico del bio-oil (pre-calentado a 700 °C) está compuesto principalmente de alquil-fenoles (31.6 %), ácido acético (25 %), acetona (11.5 %), acetaldehído (8.5 %) y cantidades bajas de catecoles (5 %) y aromáticos (1.5 %). Cabe destacar que los sacáridos (con levoglucosano como compuesto mayoritario) se eliminan por completo después de pre-calentar el bio-oil a 700 °C debido a su descomposición térmica.

Una característica interesante del líquido recogido a 0.5 h para ambos valores de tiempo espacial de dolomita es el alto contenido de alquil-fenoles (65.8 % para 1.4 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ y 78.7 % para 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, con un contenido en fenol > 90 % en ambos casos). Este resultado sugiere que durante el periodo de captura efectiva de CO_2 , es decir, cuando la dolomita está compuesta principalmente de CaO y MgO, ocurren también reacciones que conducen a la formación de fenol y alquil-fenoles, promovidas además por el incremento de tiempo espacial de la dolomita. El alto contenido en alquil-fenoles es una característica atractiva del líquido, porque son productos químicos valiosos y útiles que se pueden utilizar para la producción de adhesivos, tintes, aditivos alimenticios y otros productos farmacéuticos (Cheng y cols., 2012). Además, dado que el contenido de oxígeno en los guayacoles (por ejemplo, 2-metoxifenol) y otros fenoles (como 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído, vanilina, etc.) es mayor que el de los alquil-fenoles, este resultado es también beneficioso para disminuir el contenido de oxígeno del bio-oil.

Se debe destacar que a pesar de que los catecoles (por ejemplo, 1, 2- benecenodiol) son compuestos estables que no se descomponen térmicamente a 700 °C y no se forman a partir de otros fenoles pesados, son transformados por la dolomita (Tabla 5.3 y Tabla 5.4).

Tabla 5.3. Composición semi-cuantitativa del GC-MS (área, %) del líquido recolectado después del tratamiento térmico a 700 °C (sin catalizador) y el líquido obtenido durante la reacción a 700 °C y 1.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	30.0	-	0.9	3.2	1.7
<i>Acético</i>	25.0	-	0.9	2.4	0.4
Cetonas	16.7	28.1	22.3	2.9	2.7
<i>Lineales</i>	12.5	27.2	18.5	0.2	1.1
<i>Acetona</i>	11.5	22.6	15.2	0.2	0.6
<i>Acetol</i>	0.9	-	-	-	-
<i>Cíclicas</i>	4.2	0.9	3.8	2.7	1.6
Ésteres	2.1	-	-	0.3	0.1
Furanos/Furanonas	2.0	1.5	3.9	5.8	6.7
Benzofuranos	0.9	1.5	2.0	5.2	5.8
Alcoholes	1.8	-	0.6	0.4	-
Aldehídos	8.9	3.7	1.9	6.5	2.4
<i>Acetaldehído</i>	8.5	3.7	1.0	2.9	-
Éteres	-	-	-	-	-
Sacáridos	-	-	-	-	-
<i>Levoglucosano</i>	-	-	-	-	-
Fenoles	36.9	65.8	61.3	40.1	37.2
<i>Alquil-phenols</i>	31.6	65.8	57.4	33.5	29.5
<i>Guayacoles</i>	0.3	-	-	-	-
<i>Catecoles</i>	5.0	-	3.8	1.3	0.1
<i>Siringoles</i>	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-	5.4	7.6
<i>Otros</i>	-	-	-	-	-
Hidrocarburos	1.5	1.0	9.1	40.7	49.2
<i>Aromáticos</i>	1.5	1.0	9.1	40.7	46.0
<i>BTEX</i>	1.0	0.9	0.5	3.8	4.4
<i>Alquil-bencenos</i>	-	-	8.3	5.7	7.3
<i>Naftaleno</i>	0.5	0.1	0.3	7.4	7.6
<i>Alquil-naftalenos</i>	-	-	-	7.8	10.2
<i>PAHs</i>	-	-	-	16.0	16.5

Tabla 5.4. Composición semi-cuantitativa del GC-MS (área, %) del líquido recolectado después del tratamiento térmico a 700 °C (sin catalizador) y el líquido obtenido a lo largo de la reacción a 700 °C y 2.8 g_{dolomita}/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	30.0	-	-	-	0.4	0.5
<i>Acético</i>	25.0	-	-	-	-	-
Cetonas	16.7	14.1	10.9	2.4	2.7	2.2
<i>Lineales</i>	12.5	14.1	10.9	1.8	1.7	1.3
<i>Acetona</i>	11.5	14.1	9.5	1.2	1.1	0.9
<i>Acetol</i>	0.9	-	-	-	-	-
<i>Cíclicas</i>	4.2	-	-	0.6	1.0	0.9
Ésteres	2.1	-	-	1.6	1.7	1.3
Furanos/Furanonas	2.0	0.4	0.2	3.0	4.1	5.3
Benzofuranos	0.9	0.4	0.2	2.5	3.3	3.8
Alcoholes	1.8	-	-	-	-	-
Aldehídos	8.9	-	-	2.0	1.8	1.3
<i>Acetaldehído</i>	8.5	-	-	0.2	-	-
Éteres	-	-	-	1.6	1.7	1.6
Sacáridos	-	-	-	-	-	-
<i>Levoglucosano</i>	-	-	-	-	-	-
Fenoles	36.9	78.7	82.6	22.6	24.0	26.4
<i>Alquil-phenols</i>	31.6	78.7	82.6	18.3	19.1	20.3
<i>Guayacoles</i>	0.3	-	-	-	-	-
<i>Catecoles</i>	5.0	-	-	-	-	-
<i>Siringoles</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-	4.3	4.9	6.1
<i>Otros</i>	-	-	-	-	-	-
Hidrocarburos	1.5	6.8	6.2	68.3	65.3	62.7
<i>Aromáticos</i>	1.5	6.8	6.2	68.3	65.3	62.7
<i>BTEX</i>	1.0	1.0	0.7	4.3	4.0	5.4
<i>Alquil-bencenos</i>	-	0.9	0.8	17.2	16.0	13.9
<i>Naftaleno</i>	0.5	2.4	2.3	13.6	13.5	12.9
<i>Alquil-naftalenos</i>	-	1.4	1.2	12.1	11.3	10.5
<i>PAHs</i>	-	1.0	1.2	21.1	20.5	20.0

Curiosamente, la composición del líquido cambia significativamente entre 0.5 h y 2 h para ambos valores de tiempo espacial de dolomita. Después de la saturación de la dolomita por carbonatación del CaO, la formación de hidrocarburos aromáticos se promueve con el consumo de los alquil-fenoles. Por consiguiente, los compuestos alquil-fenólicos disminuyen rápidamente mientras que los aromáticos se convierten en compuestos mayoritarios en el producto líquido. La composición de estos aromáticos se ha especificado también en las Tablas 5.3 y 5.4, en las que el término BTEX se refiere a los aromáticos ligeros (benceno + tolueno + etilbenceno + xileno).

Estos resultados corroboran claramente que los óxidos básicos (CaO y MgO) y el CaCO₃ (con propiedades ácidas) tienen un papel diferente en el comportamiento catalítico de la dolomita. Asimismo, las impurezas de Fe contenidas en la dolomita pueden contribuir también a su actividad catalítica bajo condiciones altamente reductoras como 700 °C y una atmósfera rica en hidrógeno.

5.1.2.2. Actividad para la reacción de reformado

En este apartado, se discute en las siguientes líneas el comportamiento de dolomita para el reformado con vapor de los oxigenados del bio-oil, que se promueve en condiciones de alto contenido de agua y alta temperatura de reacción (> 600 °C) (Valle y cols., 2014a; Aramburu y cols., 2014). Además, la conocida capacidad de la dolomita calcinada para la captura de CO₂ por carbonatación se espera que mejore la reacción WGS. Solamente el CaO ha sido considerado para la reacción de carbonatación en la dolomita, Ec. (5.1), porque el MgO no contribuye a la captura de CO₂, como se corrobora por la ausencia de MgCO₃ en las muestras de dolomita desactivada (Aparatado 5.1.3).

La actividad de la dolomita para las reacciones de reformado con vapor y WGS se ha evaluado por el análisis de la evolución con el tiempo de los rendimientos de H₂ y CO. Concretamente, se han representado los valores correspondientes a los tiempos de reacción de 0.5, 1, 2 y 4 h para ambos valores de tiempo espacial en la Figura 5.7.

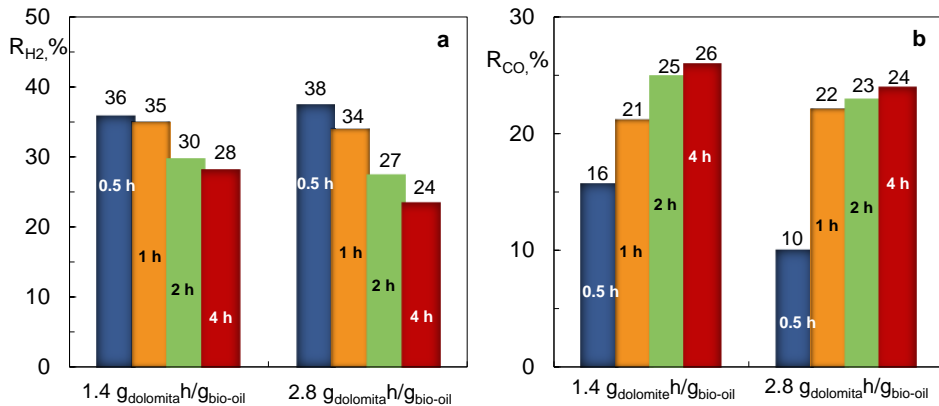


Figura 5.7. Evolución con el tiempo de los rendimientos de H₂ (a) y de CO (b). Condiciones de reacción: 700 °C, S/C = 3; 1.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} y 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}.

Los resultados revelan que, durante la captura efectiva de CO₂, es decir, entre 0.5 h y 1 h, el incremento del tiempo espacial produce un aumento en el rendimiento de H₂ (desde el 36 % al 38 %, Figura 5.7a) y una formación de CO menor (desde el 16 % al 10 %, Figura 5.7b). Estos resultados sugieren que ambas reacciones, reformado con vapor y WGS, mejoran.

La Figura 5.7a muestra la disminución del rendimiento de H₂ con el tiempo, especialmente después de 1 h de reacción, al saturarse la dolomita (CaO completamente carbonatado CaCO₃). Este efecto es más notable al utilizar una mayor cantidad de dolomita (2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}). Estos resultados insinúan que otro tipo de reacciones que involucran el consumo de H₂ se promueven cuando la dolomita pierde su capacidad para capturar CO₂. Se debe remarcar que las reacciones de reformado con vapor pueden actuar como fuente interna de H₂ para estas reacciones de hidrogenación.

Además, la tendencia creciente de CO durante la captura efectiva de CO₂ (en el rango 0.5-1 h) evidencia la desactivación de la dolomita para la reacción de WGS, siendo este efecto más rápido para valores de tiempo espacial más elevados (Figura 5.7). Este hecho sugiere que a pesar de que las reacciones de reformado con vapor son las vías de reacción predominantes bajo estas condiciones, se promueven otras reacciones cuando la dolomita se desactiva. Este tipo de reacciones se discute con detalle posteriormente.

Los resultados obtenidos en esta Tesis son consistentes con los publicados por Wu y cols. (2008b), utilizando dolomita calcinada como catalizador para reformar un

bio-oil de pirólisis compuesto de 46 % de fenoles (siendo el 33 % catecoles). Estos autores obtienen un rendimiento de H_2 del 28 % a 750 °C, S/C = 16 y velocidad espacial horaria en peso (W_{BHSV}) de 1.5 h^{-1} , que aumenta hasta el 32 % con la disminución del W_{BHSV} hasta 0.5 h^{-1} .

Se debe destacar que a pesar de que la actividad de la dolomita para reformar es más baja que otros catalizadores típicos de reformado con vapor (Valle y cols., 2018a; 2018b; Adeniyi y cols., 2019; D. Li y cols., 2016; Dou y cols., 2019), el atractivo de este material natural radica en su bajo coste y su capacidad de captura de CO_2 . Por lo que permite obtener un producto gaseoso libre de CO_2 con una alta concentración de H_2 durante un cierto tiempo de reacción.

Entonces, la dolomita es un catalizador apropiado para la producción de gas de síntesis desde el bio-oil, siempre que el proceso se lleva a cabo en condiciones de operación apropiadas con las estrategias que permitan mantener la capacidad de captura de CO_2 de la dolomita (por ejemplo, sistemas de reacción con recirculación de catalizador). En consecuencia, para un tiempo espacial de 1.4 $g_{dolomita}/g_{bio-oil}$ y tiempo de residencia por debajo de 1 h, todo el CO_2 formado en las reacciones puede ser retenido en la dolomita, de modo que el 52 % del bio-oil alimentado se convertiría en un gas de síntesis rico en H_2 (por encima del 65 % en volumen de H_2).

5.1.2.3. Actividad para la desoxigenación del bio-oil

El contenido fenólico en el bio-oil completo consiste en su mayoría en fenoles oxigenados (guayacoles, catecoles y moléculas más grandes), mientras solo el 2.8 % corresponde a fenoles y alquil-fenoles (Tabla 3.7). Curiosamente, se observa una notable formación de fenol y alquil-fenol al utilizar la dolomita calcinada como catalizador, especialmente durante la captura efectiva de CO_2 (cuando la dolomita se compone de $CaO/CaCO_3$ y MgO). Además, a medida que la dolomita calcinada se satura por la carbonatación de CaO , las reacciones que conducen a la formación de hidrocarburos aromáticos se promueven en gran medida a costa de la formación de alquil-fenoles. Estos resultados coinciden con estudios previos, que presentan la actividad del CaO para el craqueo de los radicales de los anillos aromáticos durante la pirólisis catalítica de la biomasa en un rango 450-600 °C (Veses y cols., 2014; Q. Lu y cols., 2010; Lin y cols., 2010).

Según la Literatura, existen dos vías de reacción principales para la descomposición del guayacol:

- i) desmetilación (DME) para formar catecol
- ii) desmetoxilación (DMO) para formar fenol

Dependiendo de las propiedades del catalizador y las condiciones de operación, el catecol puede sufrir más reacciones posteriores de deshidratación o alquilación para formar alquil-fenoles, por lo que puede, a su vez, conducir a la formación de compuestos aromáticos por reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO). En base a estas vías de reacción sólidamente establecidas, en la Figura 5.8 se propone un esquema de reacción para la desoxigenación catalítica de fenoles sustituidos por radicales metoxilo (como guayacoles y siringoles), que explica los resultados observados en este Apartado.

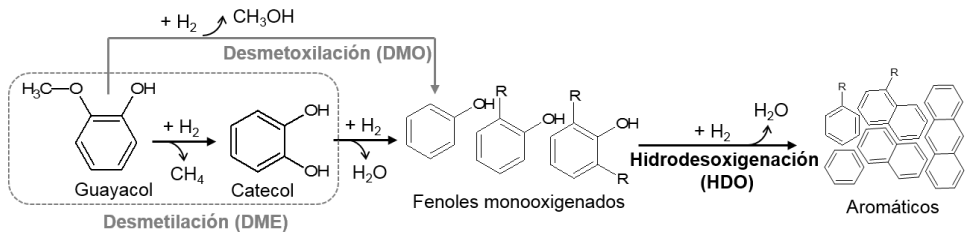


Figura 5.8. Vías de reacción catalíticas propuestas para guayacoles con dolomita calcinada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ que conducen a la formación de alquil-fenoles y aromáticos.

Cabe mencionar que, aunque la desoxigenación de los fenoles sustituido con metoxilo por reacciones de desmetoxilación produce metanol (Figura 5.8), este no ha sido detectado entre los productos líquidos (Tabla 5.3 y Tabla 5.4). Esto es debido a que la actividad de la dolomita para el reformado con vapor en las condiciones utilizadas convierte todo el metanol producido en H_2 y CO/CO_2 .

El incremento significativo de aromáticos, especialmente naftalenos y PAHs (Tabla 5.3 y Tabla 5.4) en detrimento de los alquil-fenoles al saturarse la dolomita sugiere que se promueven las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO), por lo que las reacciones de reformado con vapor actúan como una fuente de H_2 . Esto es coherente con los resultados mostrados en la Figura 5.7 respecto al rendimiento de H_2 .

Las reacciones de HDO (Figura 5.8) parecen estar catalizadas principalmente por el MgO contenido en la dolomita y el CaCO_3 formado por la carbonatación del CaO .

Además, las impurezas de Fe contenidas en la dolomita pueden también contribuir a esta actividad catalítica bajo condiciones altamente reductoras, como 700 °C y una atmosfera rica en H₂. Según el perfil TPR de la dolomita calcinada (Figura 3.3), el pico de reducción a 500-650 °C es atribuido a la fase MgFe₂O₄ (Fe³⁺), que es susceptible de reducirse a Fe^{2.5+} (Fe₃O₄) cuando se encuentra en atmosfera reductora. En efecto, los perfiles TPR correspondientes a las muestras de dolomita desactivada (Figura 5.11, Apartado 5.1.3) muestran un pico atribuible a la transición Fe₃O₄-Fe_{3-x}Mg_xO₄ → MgO-FeO. Estos resultados revelan que el Fe³⁺ (MgFe₂O₄) contenido en la dolomita calcinada se ha reducido a Fe^{2.5+} (Fe₃O₄) durante ambas reacciones. Por lo tanto, el aumento de las reacciones de HDO de los alquil-fenoles para formar aromáticos podría estar también relacionado con la presencia de Fe₃O₄. Esta fase metálica ha demostrado ser efectiva en el craqueo del tar, el craqueo/reformado de metano y la reacción WGS durante la gasificación de biomasa a 500-700 °C (Azhar Uddin y cols., 2008; Matsuoka y cols., 2006).

Aunque el contenido de Fe de la dolomita utilizada en esta Tesis puede parecer muy bajo comparado con otros trabajos en la Literatura, su capacidad de reducción es evidente por los perfiles TPR. Adicionalmente, trabajos previos que comparan el comportamiento catalítico de los catalizadores de Fe/CaO con diferente contenido de Fe (en un rango de 5-15 % en masa) (X. Zhang y cols., 2014; L. Sun y cols., 2016) evidenciaban que la incorporación de bajas cantidades de Fe es suficiente para mejorar la efectividad del catalizador y que la actividad catalítica se inhibía gradualmente al aumentar el contenido de Fe.

Debe indicarse que los resultados de esta Tesis son coherentes con estudios previos sobre la pirólisis catalítica de la biomasa lignocelulósica usando MgO, Fe₂O₃ (Q. Lu y cols., 2010), Fe/CaO (X. Zhang y cols., 2014; L. Sun y cols., 2016) y materiales derivados de MgO (Stefanidis y cols., 2016) como catalizador. Estudios adicionales también han demostrado la actividad de los catalizadores dopados de hierro para la hidredesoxigenación de los vapores de la pirólisis de la lignina (Olcese y cols., 2013a; 2013b).

5.1.3. Caracterización de la dolomita desactivada

En las Figuras 5.9 y 5.10 se compara el análisis de la difracción de rayos X del catalizador fresco (dolomita activada) con los correspondientes a la dolomita después de reacción a las diferentes temperaturas y valor de tiempo espacial alto (Figura 5.9) y bajo (Figura 5.10). Los difractogramas de rayos X muestran que la dolomita calcinada está compuesta de CaO y MgO. Sin embargo, en ninguna de las muestras desactivadas se detecta la presencia de CaO, estando compuestas principalmente de CaCO₃ y MgO. Estos resultados evidencian que el CaO contenido en la dolomita activada se carbonata durante la reacción, mientras que el Mg permanece en la fase de MgO. Se detecta la presencia residual de Ca(OH)₂ ($2\theta = 18.3^\circ/34.2^\circ$) en la dolomita desactivada a 400 °C con valores de tiempo espacial alto y bajo ($\approx 1\%$), así como a 500 °C en reacciones con valor de tiempo espacial alto ($\approx 5\%$). Esto puede explicarse por la termodinámica de la carbonatación de Ca(OH)₂, Ec. (5.7). Dada la naturaleza exotérmica de la reacción, la carbonatación del Ca(OH)₂ está más favorecida a 400 °C que a 500 °C. Además, la ausencia de MgCO₃ confirma el hecho de que el MgO contenido en la dolomita no contribuye a la reacción de carbonatación en las condiciones de operación estudiadas (Veses y cols., 2014).

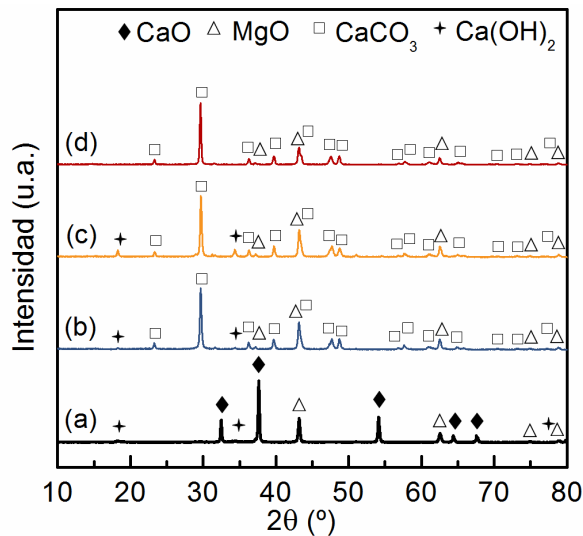


Figura 5.9. Difractogramas de la dolomita activada (a) y desactivada en reacción a 400 °C (b), 500 °C (c) y 700 °C (d) con tiempo espacial, 2.8 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil}.

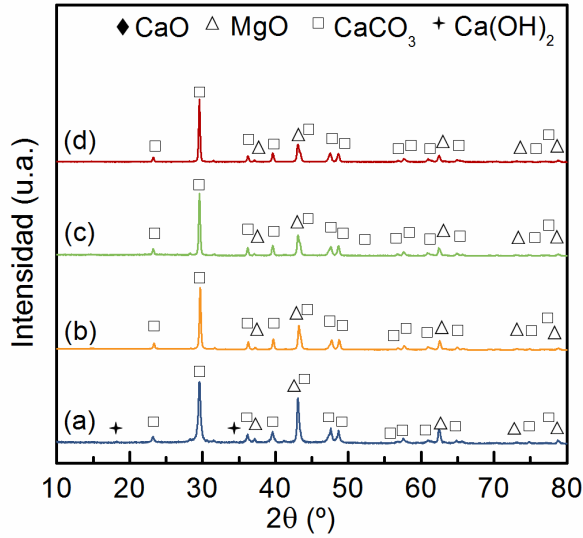


Figura 5.10. Difractogramas de la dolomita desactivada en reacción a 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c) y 700 °C (d) con tiempo espacial, 0.9 g_{dolomita}/g_{bio-oil} (1.4 g_{dolomita}/g_{bio-oil} a 700 °C)

El tamaño de cristal de MgO en las muestras de dolomita desactivada (determinando por la aplicación de la ecuación de Scherrer al pico a $2\theta = 62.5^\circ$) apenas cambia con respecto a la dolomita calcinada (Tabla 5.5). Por lo tanto, estos resultados indican que no hay sinterización de los cristales de MgO en la dolomita a pesar de las elevadas temperaturas de reacción utilizadas.

Tabla 5.5. Comparación del tamaño de cristal del CaO y del MgO en la dolomita calcinada y desactivada a las diferentes temperaturas de reacción y valores de tiempo espacial utilizados.

	CaO (nm)	MgO (nm)
Fresca	85	47
2.8 g _{dolomita} /g _{bio-oil}	400 °C	-
	500 °C	54
	700 °C	45
0.9 g _{dolomita} /g _{bio-oil}	400 °C	43
	500 °C	53
	600 °C	48
1.4 g _{dolomita} /g _{bio-oil}	600 °C	51
	700 °C	41

Se ha caracterizado cualitativamente la reducibilidad de las especies de hierro contenidas en las muestras de dolomita fresca y desactivada por reducción a temperatura programada (TPR), Figura 5.11. El perfil TPR para la dolomita fresca muestra, como se ha comentado con anterioridad, un único y ancho pico de reducción en el intervalo 500-650 °C, asignado a la transición: $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$. Sin embargo, los perfiles correspondientes a las muestras de dolomita desactivada muestran el pico de reducción desplazado hacia temperaturas más elevadas, en el rango de 600-750 °C. En este caso, el pico se le atribuye a la transición $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO-FeO}$ (Di Felice y cols., 2010). A medida que se incrementa la temperatura de reacción, el pico se desplaza hacia temperaturas más altas.

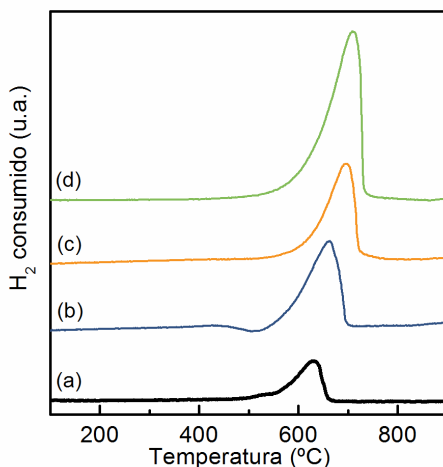


Figura 5.11. Perfiles TPR de la dolomita calcinada (a) y la dolomita desactivada después de reacción a 400 °C (b) y 700 °C (c) con tiempo espacial de $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ y a 700 °C con tiempo espacial de $1.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ (d).

Las propiedades físicas de la dolomita desactivada se han analizado a partir de análisis de adsorción-desorción de N_2 . La Figura 5.12 muestra las isotermas de adsorción-desorción para la dolomita desactivada a diferentes temperaturas, donde se observan isotermas de tipo IV típicas de sólidos mesoporosos, con un perfil similar al observado en la dolomita fresca.

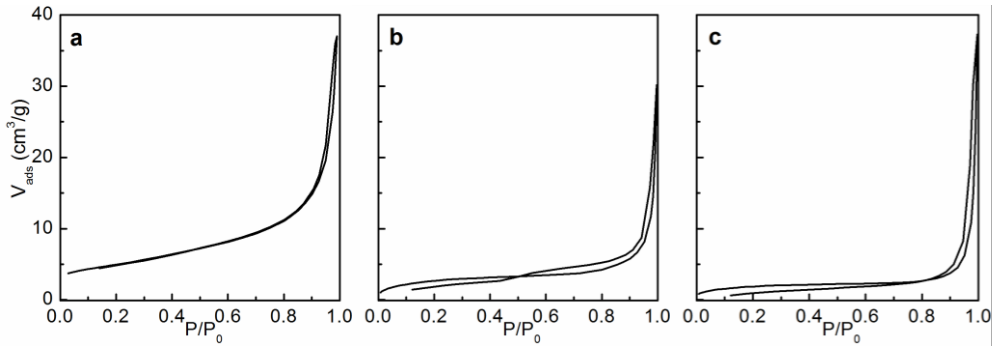


Figura 5.12. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la dolomita desactivada en reacción a diferentes temperaturas; 400 °C (a), 500 °C (b) y 700 °C (c), y tiempo espacial, 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}.

Las correspondientes distribuciones de tamaño de poros de la dolomita desactivada a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 5.13, junto con la distribución correspondiente a la dolomita calcinada. Si bien la dolomita calcinada muestra 2 regiones diferenciadas, una situada entre 10- 50 Å y otra segunda región en el intervalo 100-3000 Å, en las curvas de distribución de poros de la dolomita desactivada desaparece progresivamente la primera región a medida que aumenta la temperatura de reacción.

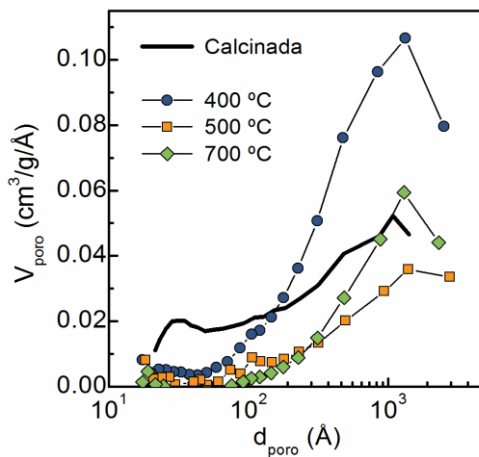


Figura 5.13. Distribución de tamaño de poro mediante el método BJH de la dolomita calcinada (a) y desactivada a diferentes temperaturas de reacción (400, 500 y 700 °C) y tiempo espacial de 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}.

En la Tabla 5.6 se muestran las propiedades texturales de las muestras de dolomita analizadas: superficie BET, volumen de poros y el diámetro de poro. Los resultados

evidencian que la temperatura de reacción tiene un gran efecto en el cambio de la estructura porosa de la dolomita, mientras que el tiempo espacial no afecta de forma relevante. El área superficial BET disminuye con respecto al valor de la dolomita calcinada, especialmente, a partir de reacciones a temperaturas por encima de 500 °C. También se observa un incremento del diámetro de poro en las muestras de dolomita desactivada respecto a la dolomita calcinada, correspondiendo a sólidos mesoporosos tanto la dolomita activada como desactivada.

Tabla 5.6. Propiedades estructurales de la dolomita calcinada y desactivada a diferentes temperaturas.

	Calcinada	400 °C ^a	500 °C ^a	700 °C ^a	700 °C ^b
S _{BET} (m ² /g)	17.5	16.8	9.7	6.7	8.3
V _{poros} (cm ³ /g)	0.058	0.127	0.044	0.056	0.071
D _{poro} (nm)	13.2	40.2	36.8	64.0	56.8

^a tiempo espacial, 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} ^b tiempo espacial= 1.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}

La variación del área BET y del diámetro de poros se atribuye a los cambios de la morfología del catalizador, debido a la carbonatación del CaO en CaCO₃, así como a la deposición de coque.

El carbono retenido en las muestras de dolomita desactivada se ha analizado mediante análisis termogravimético por dos métodos diferentes, con el objetivo de determinar el más adecuado para poder calcular con precisión el coque depositado y el CO₂ adsorbido durante la reacción.

En la Figura 5.14 se presentan la señal de CO₂ registrada en el espectrómetro de masas en línea con la termobalanza (Apartado 2.2.2.9), en el proceso de desorción-combustión. Debe indicarse que, en este caso, en la desorción se alcanza una temperatura de 750 °C y durante la combustión la máxima temperatura es de 800 °C. El primer pico (durante la desorción) se asigna al CO₂ capturado por la dolomita durante la reacción. El segundo pico (en la combustión) corresponde al CO₂ producido durante la combustión del coque depositado sobre la dolomita.

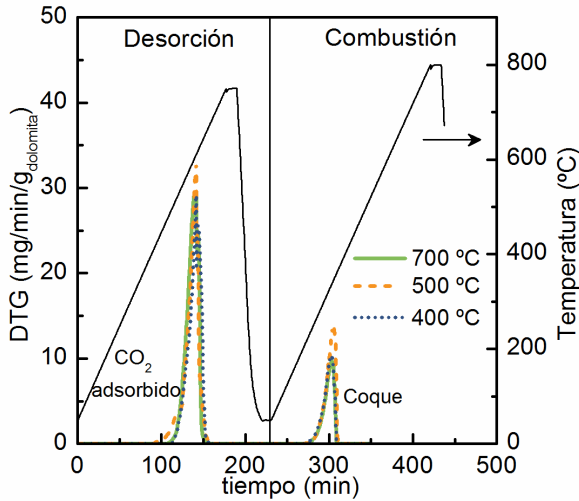


Figura 5.14. Análisis TG-MS de la decarbonatación-combustión de la dolomita desactivada a diferentes temperaturas y tiempo espacial de $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

En la Tabla 5.8 se cuantifica el CO_2 adsorbido y el coque depositado durante la reacción a cada temperatura. Los resultados muestran que la dolomita está saturada después de cada uno de los experimentos y tiene una capacidad de captura de CO_2 cercana al 50 %. La deposición de coque en las tres muestras estudiadas es similar con valores entre el 12 y el 17 %. Además, sus perfiles respecto a la deposición de coque tienen gran semejanza, con un pico de combustión con máximo alrededor de $620 \text{ }^\circ\text{C}$ para las diferentes temperaturas de reacción.

Tabla 5.7. Cantidad de CO_2 adsorbido (%) y coque depositado (%) en la dolomita durante las reacciones a diferentes temperaturas y tiempo espacial, $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$. Cuantificado según el método de desorción + combustión.

	400 °C	500 °C	700 °C
CO_2 adsorbido (%)	47.1	50.9	49.6
Coque (%)	3.4	3.1	2.7

El segundo método utilizado se ha llevado a cabo en la termobalanza, pero sin necesidad de acoplar el cromatógrafo de masas. La mayor diferencia respecto al método anterior son el orden de las etapas (combustión-desorción de CO_2) y las temperaturas alcanzadas. En la combustión se ha alcanzado una temperatura máxima de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, que se mantiene durante 10 minutos, y tras enfriar a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, se procede a la desorción del CO_2 adsorbido por la dolomita mediante una rampa de calentamiento

hasta 800 °C, prologando la isoterma durante 10 min. En la Figura 5.15 se muestra la variación de la pérdida de peso para cada una de las muestras en el procedimiento de combustión-desorción. Los picos que se observan por debajo de 550 °C corresponde a la combustión de coque, mientras que el segundo pico en el intervalo 550-800 °C, se asigna al CO₂ adsorbido por la dolomita. En la Tabla 5.8 se recogen los valores obtenidos con este segundo método de contenido de coque y de CO₂ adsorbido cuantificados, para todas las muestras de dolomita desactivada estudiadas.

Tabla 5.8. Cantidad de coque depositado (%) y CO₂ adsorbido (%) en la dolomita durante las reacciones a diferentes temperaturas y valores de tiempo espacial. Cuantificado según el método de combustión + desorción.

		Coque (%)	CO ₂ adsorbido (%)
2.8 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	400 °C	10.6	45.6
	500 °C	7.7	44.2
	700 °C	4.1	45.5
0.9 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	400 °C	22.4	46.0
	500 °C	17.4	45.6
	600 °C	8.6	45.7
1.4 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	700 °C	5.4	45.0

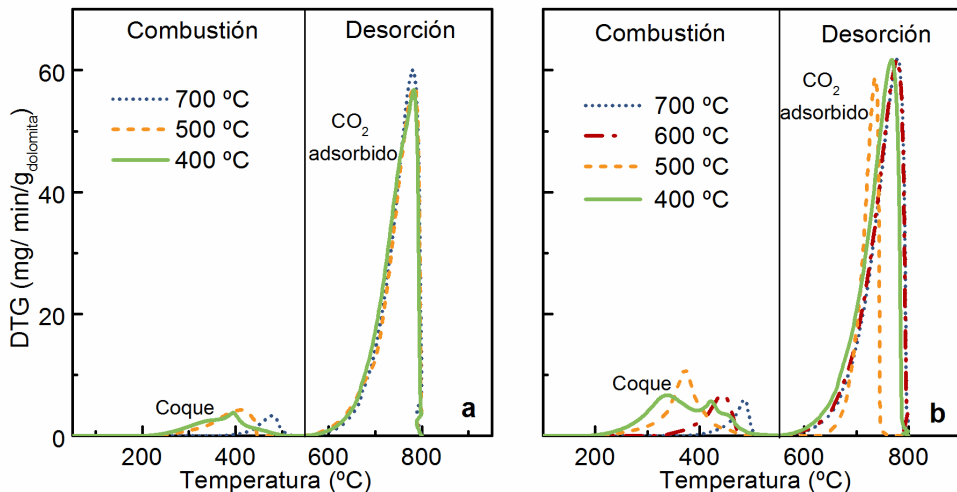


Figura 5.15. Análisis termogravimétrico de la combustión-desorción de la dolomita desactivada después de 4 h de reacción a diferentes temperaturas y dos valores de tiempo espacial: (a) 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} y (b) 0.9 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}. (1.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} a 700 °C).

Respecto a la capacidad de captura, los resultados de ambos métodos no muestran demasiadas divergencias, aunque este segundo método presenta valores más uniformes entre ellos. En todos los casos se observa que la dolomita está saturada después de los experimentos realizados, y una capacidad de captura entorno al 45 %, Tabla 5.8. Sin embargo, en este segundo método empleado, la cantidad de coque depositado varía notablemente entre las diferentes muestras y respecto a lo presentado en el primer método. Se observa que, al incrementar la temperatura de reacción, la deposición de coque disminuye notablemente, del 10.6 % al 4.1 % en las reacciones de alto tiempo espacial y del 22.4 % al 5.6 % en los experimentos con bajo tiempo espacial. El aumento del tiempo espacial, por el contrario, conlleva una disminución del contenido de coque. Por lo tanto, la deposición de coque está directamente relacionada con la actividad de la dolomita. La actividad catalítica es baja a 400 °C (baja conversión de los oxigenados), y aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción. En paralelo al aumento de actividad de la dolomita tiene lugar una notable disminución de la deposición de coque. Se puede por ello concluir que los oxigenados del bio-oil son precursores de la deposición del coque en la dolomita. En este sentido, el mayor contenido de coque en la dolomita desactivada en reacción con bajo valor del tiempo espacial (en los que la conversión es ligeramente menor) también es coherente con un mecanismo de deposición de coque que tiene como precursores a los reactantes (oxigenados del bio-oil). Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el aumento de la temperatura de reacción favorecerá la gasificación del coque, sobre todo con un elevado contenido de agua en el medio de reacción, como se ha utilizado en esta Tesis, lo que explica también el notable descenso del contenido de coque depositado en la dolomita al aumentar la temperatura de reacción.

Respecto a la posición de los picos de combustión, se observa su desplazamiento hacia mayor temperatura de combustión para el coque depositado en reacciones a temperaturas más elevadas. Para los dos valores del tiempo espacial estudiados, en las muestras desactivadas a 400 °C se observan varios picos de combustión diferenciados, mientras que las muestras desactivadas a mayor temperatura muestran un único pico con máximos a 375, 450 y 500 °C para las reacciones con bajo tiempo espacial a 500, 600 y 700 °C, respectivamente, (Figura 5.15b) y situados a 425 y 500 °C para las reacciones con alto tiempo espacial a 500 y 700 °C, respectivamente (Figura 5.15a).

Comparando la posición de los picos de combustión en las Figura 5.14 y Figura 5.15, se puede concluir que el proceso de calentamiento hasta 750 °C en atmósfera inerte llevado a cabo para desorber el CO₂ adsorbido por la dolomita previamente a la

combustión ha dado lugar a la uniformización del coque. Esto es debido a su envejecimiento durante el calentamiento a elevada temperatura (Aguayo y cols., 2003), de modo que todos los coques queman a una misma temperatura, independientemente de las condiciones de reacción (temperatura) en las que se ha depositado.

De la comparación de los resultados de ambos procedimientos, se concluye que, para una correcta determinación de la naturaleza y contenido de coque depositado en la dolomita desactivada, es preciso llevar a cabo la combustión del coque previamente a la cuantificación del contenido de CO_2 adsorbido en la dolomita. En caso contrario, durante el calentamiento en atmosfera inerte necesario para decarbonatar la dolomita se produce un envejecimiento del coque que enmascara su caracterización. En la Figura 5.16 se muestra una imagen de las muestras de dolomita desactivadas a las diferentes temperaturas estudiadas (400, 500 y 700 °C) con alto tiempo espacial de dolomita. Se observa un oscurecimiento de la dolomita al aumentar la temperatura de reacción, debido a su envejecimiento.

En las imágenes SEM (ampliación 25000X) de la dolomita desactivada (Figura 5.17) se observan notables diferencias entre ellas. Se distinguen zonas más lisas que recuerdan a la dolomita sin calcinar, probablemente correspondientes al CaCO_3 , siendo más claramente apreciables en las muestras desactivadas a mayor temperatura. Otras zonas más porosas tienen gran similitud con la dolomita calcinada, principalmente en las muestras desactivadas a menor temperatura, resultado que es coherente con la mayor superficie BET y mayor volumen de poros para la muestra desactivada a 400 °C en la Tabla 5.6.



Figura 5.16. Imagen de las muestras de dolomita desactivada estudiadas en la termobalanza a diferentes temperaturas.

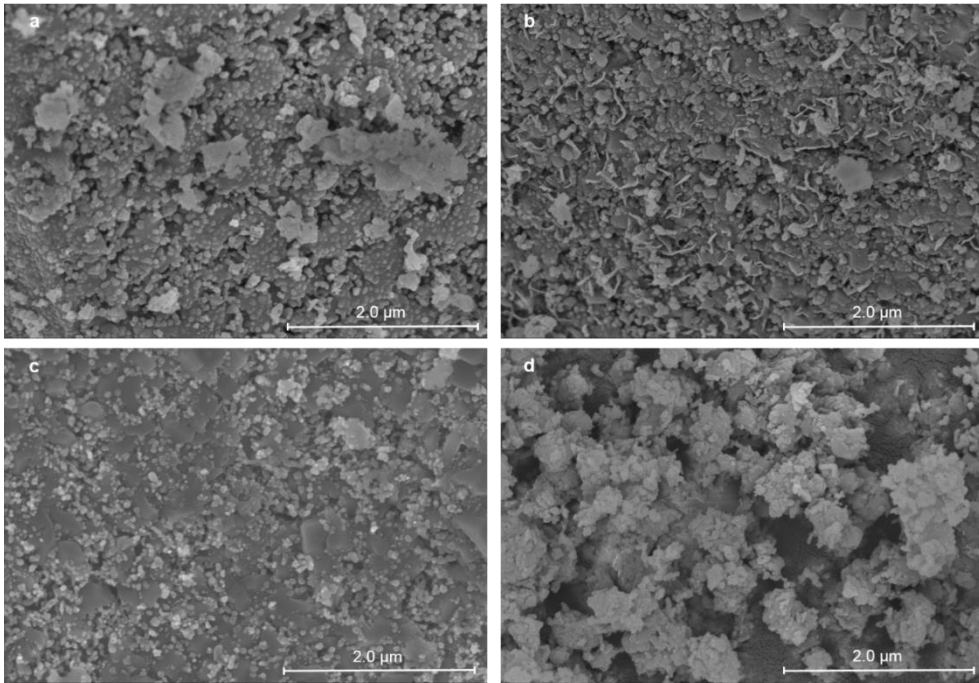


Figura 5.17. Imágenes SEM (25000X) de las muestras de dolomita desactivadas con tiempo espacial, $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}\text{h}$ a 400°C (a), 500°C (b) y 700°C (c); con tiempo espacial, $0.9 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}\text{h}$ a 400°C (d).

5.2. VIABILIDAD DEL PRE-REFORMADO CON DOLOMITA EN LÍNEA PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD

En este apartado se estudia la viabilidad de una etapa de pre-reformado con dolomita (PSR) para mejorar el comportamiento del catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4 en la etapa reformado con vapor (SR) del bio-oil. Para ello, se ha estudiado la influencia que la temperatura de la etapa PSR y el tiempo espacial de dolomita (Unidad 1) tienen en la etapa posterior de SR (Unidad 2), con el objetivo de determinar si el cambio en la composición de oxigenados en la corriente de alimentación del reactor de reformado puede mejorar el comportamiento, es decir, la actividad y la estabilidad, del catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4 . Se pretende establecer un rango apropiado de condiciones de operación que mejore la producción de hidrógeno y atenúe la desactivación del catalizador, así como adquirir un mejor conocimiento sobre la correlación entre la composición del bio-oil, su reactividad/selectividad de reformado y las características del coque depositado sobre la superficie del catalizador, es decir, el mecanismo de desactivación.

Para ello, se han comparado los siguientes experimentos:

- Experimentos de pre-reformado con vapor (Apartado 5.1), PSR, sin catalizador en el reactor de reformado. Estos experimentos permiten conocer el papel de la dolomita en la composición de la corriente de alimentación a la etapa de reformado (SR). Las condiciones de reacción han sido: temperatura, 400-700 °C, tiempo espacial de dolomita 0.9 (1.4 a 700 °C) y 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, 4 h de duración.
- Ensayo de reformado con vapor, SR, reacción sin PSR, es decir, sin dolomita en el reactor en U. Este experimento se utiliza como referencia para evaluar si el sistema PSR-SR supone una mejora del sistema de SR convencional. Condiciones de operación: temperatura (Unidad 1), 500 °C (adecuada para la deposición de LP); temperatura (Unidad 2), 700 °C, tiempo espacial (catalizador de espinela NiAl_2O_4), 0.14 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, tiempo de reacción, 7 h.
- Experimentos en dos etapas, PSR-SR. Estos experimentos se llevan a cabo combinando las condiciones estudiadas en ambas unidades. Condiciones de operación: temperatura (Unidad 1), 400-700 °C, tiempo espacial de dolomita 0.9 y 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; temperatura (Unidad 2), 700 °C, tiempo espacial (catalizador de espinela NiAl_2O_4), 0.14 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, tiempo de reacción, 4 h.

Se debe tener en cuenta que el tiempo espacial en cada una de las unidades está referido al caudal de bio-oil alimentado en la Unidad 1.

El Apartado 5.2.1 presenta los resultados del efecto de las condiciones de pre-reformado (PSR) (temperatura y tiempo espacial) con dolomita sobre el comportamiento (actividad y estabilidad) del catalizador de Ni en la etapa SR. Los resultados incluyen aquellos obtenidos en los experimentos PSR-SR, así como los correspondientes a los experimentos PSR y el experimento SR (SR convencional) para su comparación. El Apartado 5.2.2 presenta los resultados de las propiedades del catalizador de espinela NiAl_2O_4 desactivado y la caracterización del coque depositado en el catalizador. La relación entre el contenido y la naturaleza del coque depositado en el catalizador de espinela NiAl_2O_4 con el comportamiento cinético en la etapa SR y la composición de compuestos oxigenados en la corriente de alimentación a la etapa SR para las diferentes condiciones en la unidad de pre-reformado (PSR) se discute en el Apartado 5.2.3.

5.2.1. Efecto de las condiciones de pre-reformado en el comportamiento del catalizador de NiAl_2O_4

Las Tabla 5.9 y Tabla 5.10 muestran el efecto de la temperatura en la Unidad 1 (para deposición de LP y como etapa de PSR) en la composición y el rendimiento de la LP y la composición elemental de la corriente resultante de oxigenados ($\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$) que se alimenta el lecho de dolomita en la Unidad 1 (en los experimentos PSR y PSR-SR) o directamente a la Unidad 2 (en el experimento SR), para las alimentaciones de bio-oil 1 y bio-oil 2, respectivamente. Estos resultados son útiles para una mejor comprensión de los parámetros de reacción obtenidos en los experimentos utilizando diferentes estrategias. La diferencia en los valores de los rendimientos estequiométricos de H_2 que pueden ser obtenidos en cada experimento es debida a la diferente composición de oxigenados en la corriente de alimentación al lecho del catalizador después de la separación de la LP, que se calcula según la Ec. (2.4).

Para ambos tipos de bio-oil, la LP depositada decrece notablemente cuando la temperatura en la Unidad 1 aumenta. El rendimiento de LP es alrededor del 25 % en masa a 400 °C y disminuye hasta el 9 % a 700 °C. En general, la temperatura en la Unidad 1 no afecta significativamente la composición de la LP depositada. Sin embargo, la LP depositada a 500 °C tiene un contenido de oxígeno ligeramente superior y contenidos de carbono e hidrógeno más bajos. Estas observaciones

concuerdan con las de un trabajo anterior (Valle y cols., 2014a), en el que se estudió la deposición de LP a partir de una mezcla bio-oil/etanol. A diferencia de este trabajo, la ausencia de etanol en esta Tesis conduce a obtener rendimientos de LP más altos. La temperatura en la Unidad 1 afecta la composición de la corriente de oxigenados remanente después de la deposición de LP (Tabla 5.9 y Tabla 5.10), con un ligero aumento en el contenido de carbono con el incremento de la temperatura. Se debe mencionar la diferencia entre la composición de la corriente de oxigenados remanentes y la del bio-oil (Tabla 3.6). Por lo tanto, el tratamiento térmico en la Unidad 1 conduce al descenso del contenido de carbono y el aumento de los contenidos de hidrógeno y oxígeno con respecto al del bio-oil.

Tabla 5.9. Efecto de la temperatura en la Unidad 1 sobre el rendimiento y la composición de la ligna pirolítica (LP), la composición elemental de oxigenados en la corriente de volátiles ($C_nH_mO_k$) y el rendimiento estequiométrico de H_2 (mol H_2 /mol C). Alimentación: Bio-oil 1.

	Rendimiento de LP, % en masa	Composición LP	Composición del bio-oil	mol H_2 /mol C
400 °C	26	$C_{6.4}H_{4.5}O_{1.2}$	$C_{4.0}H_{6.8}O_{2.8}$	2.15
500 °C	13	$C_{5.9}H_{2.9}O_{1.7}$	$C_{4.4}H_{6.8}O_{2.5}$	2.19
700 °C	9	$C_{6.3}H_{4.5}O_{1.3}$	$C_{4.5}H_{6.4}O_{2.5}$	2.16

Tabla 5.10. Efecto de la temperatura en la Unidad 1 sobre el rendimiento y la composición de la ligna pirolítica (LP), la composición elemental de oxigenados en la corriente de volátiles ($C_nH_mO_k$) y el rendimiento estequiométrico de H_2 (mol H_2 /mol C). Alimentación: Bio-oil 2.

	Rendimiento de LP, % en masa	Composición LP	Composición del bio-oil	mol H_2 /mol C
400 °C	24	$C_{6.2}H_{5.3}O_{1.3}$	$C_{3.2}H_{7.4}O_{3.4}$	2.10
500 °C	10	$C_{6.1}H_{3.6}O_{1.5}$	$C_{3.7}H_{7.3}O_{3.0}$	2.16
600 °C	8	$C_{6.1}H_{5.1}O_{1.3}$	$C_{3.7}H_{7.0}O_{3.0}$	2.14
700 °C	9	$C_{6.3}H_{4.5}O_{1.3}$	$C_{4.5}H_{6.4}O_{2.5}^*$	2.16

*Alimentación: Bio-oil 1.

En la Figura 5.18 se comparan los resultados correspondientes a los experimentos en dos etapas, PSR-SR (marcadores sólidos) y una etapa de dolomita, PSR (líneas) para las diferentes condiciones de temperatura en la Unidad 1 (donde tiene lugar la

etapa PSR) y alto tiempo espacial, $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$. En concreto, se representa la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados, Figura 5.18a (fórmula empírica en la Tabla 5.9) y rendimiento de H_2 , Figura 5.18b. La evolución con el tiempo de los rendimientos de productos gaseosos de carbono (CO_2 , CO , CH_4 e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$) se muestran en las Figura 5.18c, Figura 5.18d, Figura 5.18e y Figura 5.18f.

La Figura 5.18 (a y b) muestra un aumento significativo en la conversión y la estabilidad de la dolomita en la etapa PSR (líneas) con el aumento de la temperatura en el rango de 400-700 °C. La conversión más alta se ha obtenido a 700 °C (90 % a tiempo cero), Figura 5.18a, con un notable incremento del rendimiento de H_2 (40 %), Figura 5.18b. Estas observaciones evidencian la actividad de la dolomita para catalizar las reacciones de reformado con vapor de oxigenados y la reacción de water-gas shift (WGS), como se explicó previamente en la Literatura (Valle y cols., 2014a) y se ha mostrado con más detalle en el Apartado 5.1.2. Sin embargo, por debajo de 500 °C, la conversión de oxigenados y el rendimiento de H_2 son inferiores al 60 % y al 10 %, respectivamente, que evidencia una baja actividad de la dolomita para catalizar las reacciones de reformado con vapor y WGS a baja temperatura. La Figura 5.18c (líneas) también evidencia la capacidad de la dolomita para capturar el CO_2 (mediante la carbonatación del CaO) indicado por el rendimiento de CO_2 insignificante al comienzo de la etapa PSR. El equilibrio de la carbonatación se alcanza más rápidamente a medida que aumenta la temperatura (a las 2 h a 500 °C y en menos de 1 h a 700 °C). La presencia del CH_4 (Figura 5.18e) y los hidrocarburos ligeros (Figura 5.18f) es consecuencia de las reacciones de craqueo que tienen lugar en la etapa PSR (favoreciéndose a alta temperatura).

En la segunda etapa (SR), la conversión de oxigenados y el rendimiento de H_2 a tiempo cero obtenido con el catalizador de espinela NiAl_2O_4 (marcadores sólidos en las Figura 5.18a y Figura 5.18b) son similares a cualquiera de las temperaturas utilizadas en la etapa PSR. La conversión de oxigenados es del 100 % (Figura 5.18a) y el rendimiento inicial de H_2 está en un rango del 80-90 % (Figura 5.18b). Las diferencias en el rendimiento de H_2 resultan de la diferente composición de oxigenados en el caudal de alimentación de la etapa de SR.

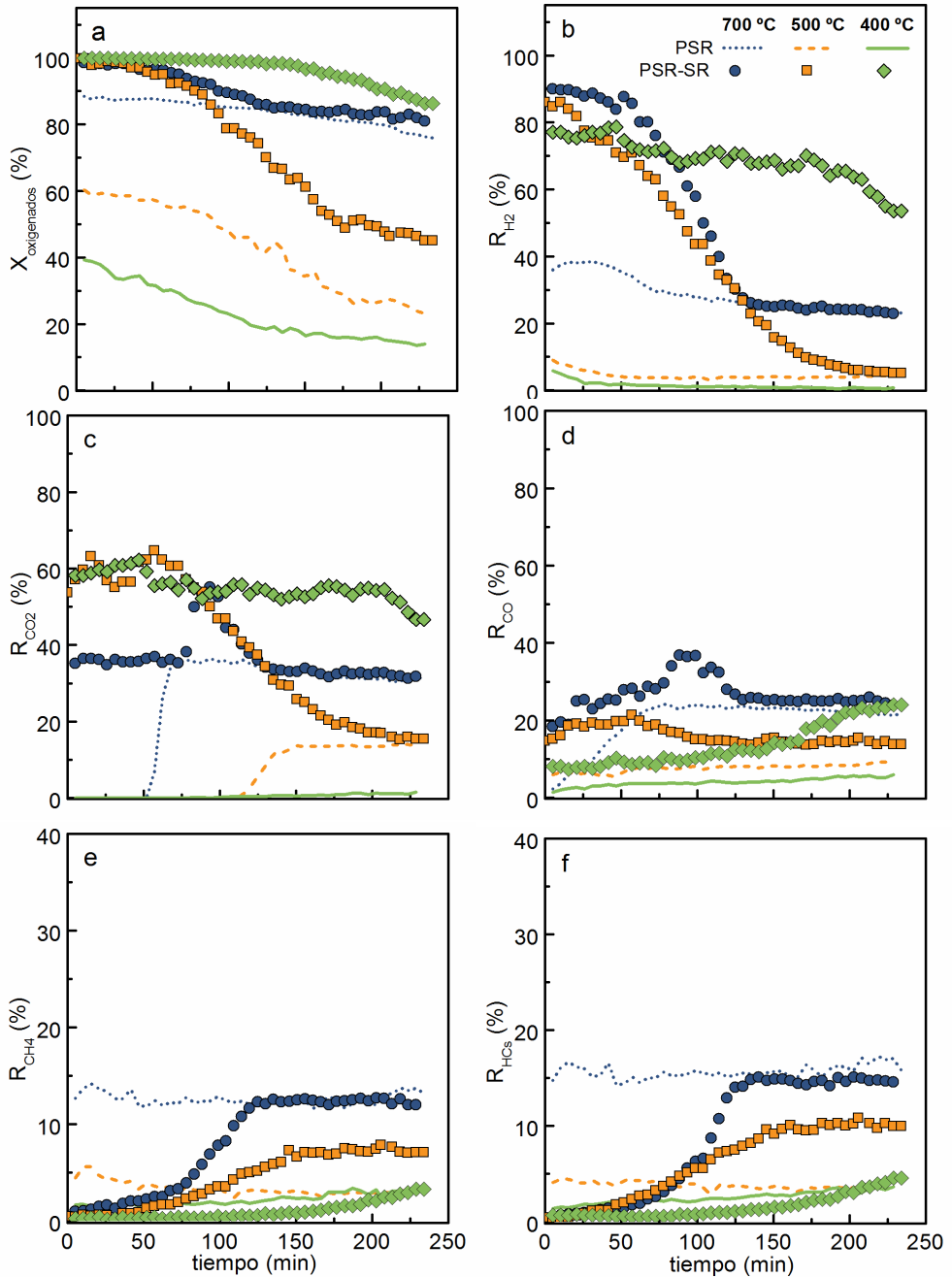


Figura 5.18. Efecto de la temperatura en la etapa PSR en la conversión de oxigenados (a) y los rendimientos de H_2 (b), CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ (f) en los experimentos PSR (líneas) y PSR-SR (marcadores sólidos). Condiciones etapa PSR: tiempo espacial, $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$. Condiciones etapa SR: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 3; tiempo espacial, $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Sin embargo, la estabilidad del catalizador de espinela NiAl_2O_4 depende notablemente de la temperatura de la etapa PSR. A las temperaturas de pre-reformado (PSR) de 500 y 700 °C, la conversión y el rendimiento de H_2 (Figura 5.18a y Figura 5.18b) son prácticamente constantes durante 50-60 minutos y, posteriormente, disminuyen porque se desactiva el catalizador para las reacciones de reformado con vapor y WGS, mientras aumentan los rendimientos de metano e hidrocarburos (Figura 5.18e y Figura 5.18f). La velocidad de desactivación es tan rápida cuando la temperatura de PSR es 700 °C que el catalizador de espinela NiAl_2O_4 se desactiva drásticamente después de 130 min de reacción y, tanto la conversión como el rendimiento de H_2 se asemejan a los obtenidos en la etapa de pre-reformado (PSR) con dolomita. En cambio, la velocidad de desactivación es lenta cuando la temperatura PSR es 400 °C, así que la conversión permanece constante durante 120 minutos y los rendimientos de H_2 y CO_2 se mantienen casi constantes incluso para un periodo más largo y se observa, posteriormente, una leve desactivación. Por otro lado, para esta temperatura de pre-reformado, el rendimiento de CO (círculos verdes en la Figura 5.18d) aumenta suavemente después de 120 minutos de reacción indicando la leve desactivación del catalizador de espinela NiAl_2O_4 para la reacción WGS. Igualmente, los rendimientos de metano e hidrocarburos aumentan ligeramente con el tiempo por encima de los 120 minutos de reacción, señalando que la desactivación del catalizador de espinela NiAl_2O_4 también afecta al reformado con vapor de estos productos secundarios formados en la etapa de pre-reformado (PSR).

La Figura 5.19 muestra los resultados de la conversión de oxigenados (a), del rendimiento de H_2 (b) y de los rendimientos de productos gaseosos de carbono: CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ (f), utilizando bajo tiempo espacial ($0.9 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ o $1.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ a 700 °C) en la etapa PSR (Unidad 1) con las mismas condiciones en la etapa SR (Unidad 2), 700 °C y $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$. La reducción del tiempo espacial de dolomita en la etapa de pre-reformado, PSR, (baja cantidad de dolomita) causa diferencias ligeras en la conversión, el rendimiento de productos y la estabilidad del catalizador de espinela NiAl_2O_4 en la etapa de reformado (SR). La conversión inicial (Figura 5.19a) es 100 % y el rendimiento de hidrógeno (Figura 5.18b) se sitúa en un rango entre 75 y 90 %, siendo ligeramente más bajos que los valores obtenidos al utilizar un mayor tiempo espacial de dolomita en la etapa PSR. El periodo de captura de CO_2 es más corto (líneas en la Figura 5.18c), por la baja cantidad de dolomita, con valores en un estrecho intervalo de tiempo para las diferentes temperaturas de pre-reformado.

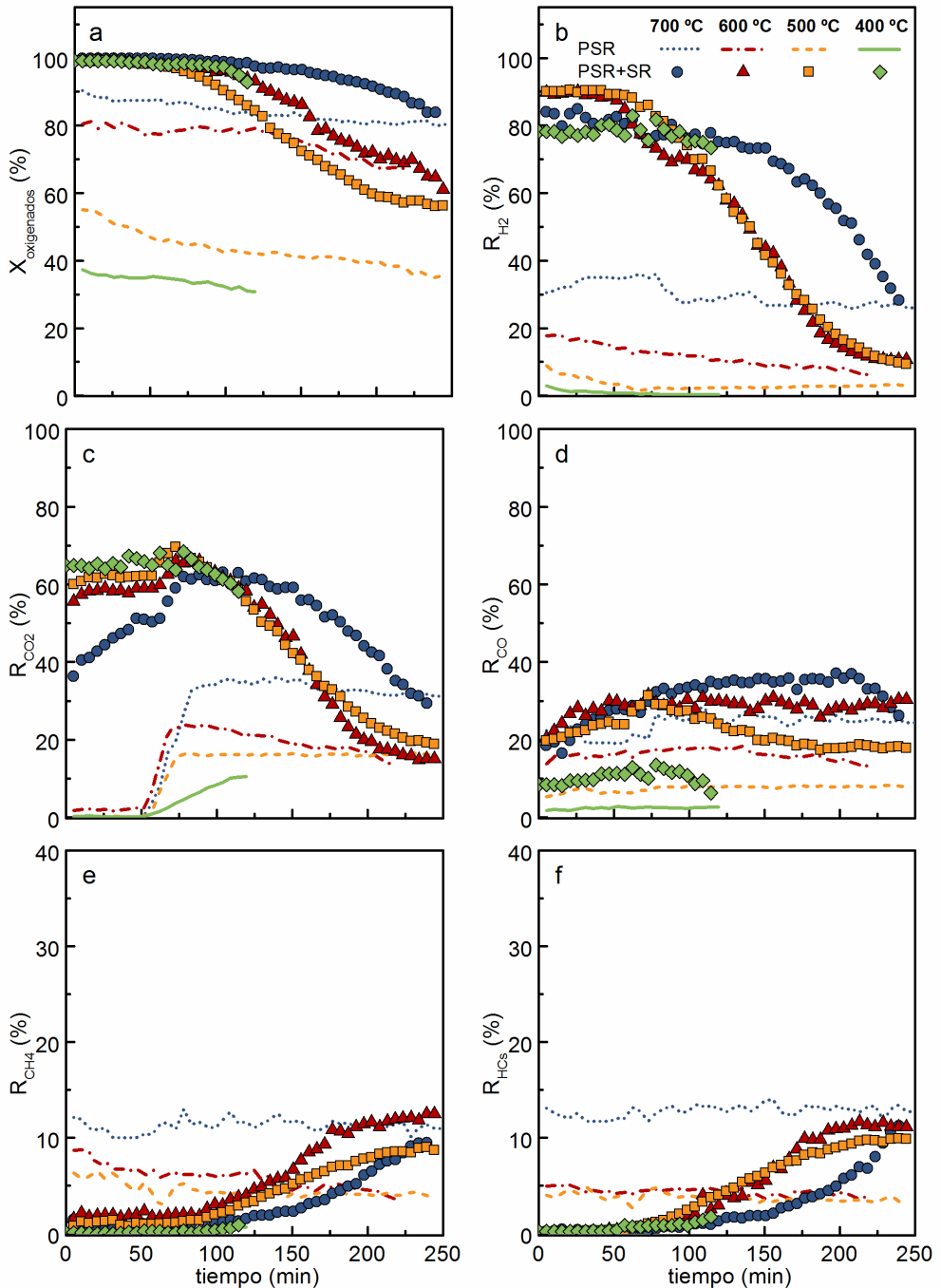


Figura 5.19. Efecto de la temperatura en la etapa PSR en la conversión de oxigenados (a) y los rendimientos de H_2 (b), CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$ (f) en los experimentos PSR (líneas) y PSR-SR (marcadores sólidos). Condiciones etapa PSR: tiempo espacial, $0.9 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ ($1.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Condiciones etapa SR: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 3; tiempo espacial, $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Sin embargo, la principal diferencia observada cuando se disminuye el tiempo espacial de dolomita en la etapa PSR es la limitada operatividad del proceso a 400 °C, debido a la formación de Ca(OH)_2 por la hidratación de CaO . Esta reacción indeseada es exotérmica, favorecida a baja temperatura y con un exceso de agua, y provoca el atasco de la sección PSR en la Unidad 1 en 2 h de reacción. Por lo tanto, los resultados indican que un tiempo espacial de $2.8 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h/g}_{\text{bio-oil}}$ en la etapa de pre-reformado es adecuado para evitar este problema operacional a valores más bajos de tiempo espacial.

Con bajo tiempo espacial de dolomita, la estabilidad también depende de la temperatura de la etapa de pre-reformado (PSR). La desactivación del catalizador de espinela NiAl_2O_4 se atenúa al aumentar la temperatura de la etapa PSR en el intervalo 500-700 °C. Los índices de reacción en la etapa de SR se mantienen constantes alrededor de 60-70 minutos para temperaturas PSR de 500 y 600 °C. Posteriormente, se observa un progresivo descenso de la conversión de oxigenados y los rendimientos de H_2 y CO_2 y aumentan los rendimientos de CH_4 e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$. La reacción es estable durante 2 h cuando la temperatura PSR es 700 °C. La velocidad de desactivación, al reducir el tiempo espacial de dolomita (0.9 o $1.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h/g}_{\text{bio-oil}}$) y a temperatura entre 500 y 700 °C en la etapa PSR, se atenúa ligeramente respecto a la observada en la Figura 5.18 para el alto tiempo espacial de dolomita. La conversión y los rendimientos de H_2 y CO_2 se asemejan a los obtenidos en la etapa de pre-reformado (PSR) con dolomita después de 4 h de reacción.

Para visualizar con más claridad de la utilización en una etapa PSR sobre el comportamiento catalítico del catalizador de espinela NiAl_2O_4 , en la Figura 5.20 se compara la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (Figura 5.20a) y el rendimiento de H_2 (Figura 5.20b) en los experimentos de SR convencional y PSR-SR, con una temperatura PSR de 400 °C. La conversión inicial es 100 % para ambas reacciones; sin embargo, el rendimiento de H_2 es más bajo en el experimento PSR-SR (80 %) que en el experimento SR (90 %). La diferencia en el rendimiento de H_2 es debido a la diferente temperatura de deposición de la LP (siendo 500 °C para la reacción SR) y, por lo tanto, a la diferente composición de los oxigenados en la corriente de alimentación al lecho del catalizador de espinela NiAl_2O_4 en la etapa SR. Las diferencias en la composición de los oxigenados favorecen la estabilidad del catalizador de espinela NiAl_2O_4 en el proceso PSR (400 °C)-SR.

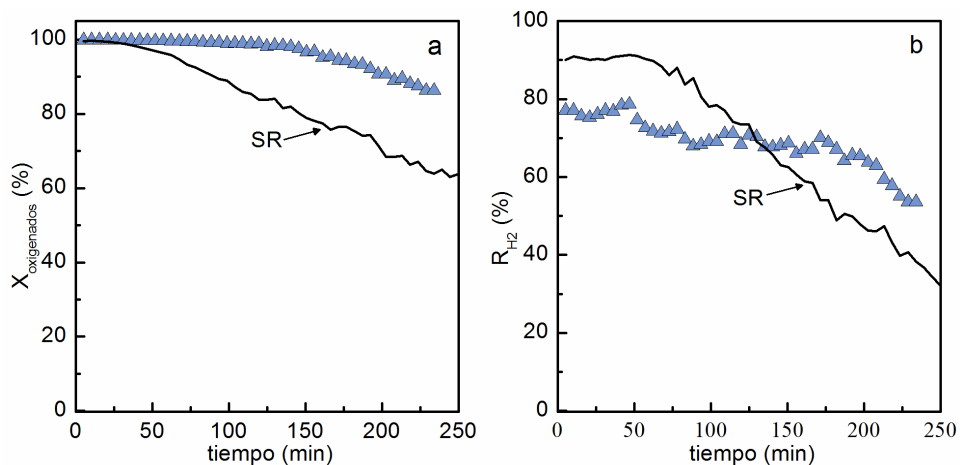


Figura 5.20. Comparación de la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y el rendimiento de H_2 (b) en los experimentos PSR-SR (triángulos) y SR (líneas). Condiciones etapa PSR: 400 °C; tiempo espacial, 2.8 $\frac{g_{dolomita}h}{g_{bio-oil}}$. Condiciones etapa SR: 700 °C; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 $\frac{g_{catalizador}h}{g_{bio-oil}}$.

5.2.2. Caracterización del catalizador de $NiAl_2O_4$ desactivado

Las observaciones cinéticas presentadas en el Apartado anterior (5.2.1) evidencian una atenuación en la desactivación del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$ mediante una etapa previa de guarda/pre-reformado para determinadas condiciones (temperatura y tiempo espacial) de dicha etapa. Para entender el efecto de la temperatura de esta etapa previa sobre la estabilidad del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$, se ha estudiado la desactivación de los catalizadores buscando las posibles causas de desactivación (sinterización de las partículas de Ni y deposición de coque). Para ello, se ha focalizado el estudio en el contenido y la naturaleza del coque, como consecuencia de la diferente composición de los oxigenados en la alimentación que entra en el lecho del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$.

5.2.2.1. Análisis XRD

La Figura 5.21a muestra los difractogramas XRD del catalizador fresco, fresco-reducido y los catalizadores desactivados en los experimentos PSR-SR mostrados en la Figura 5.18 (alto tiempo espacial de dolomita a diferentes temperaturas). Los difractogramas mostrados en la Figura 5.21b corresponden a los experimentos de la

Figura 5.19 (bajo tiempo espacial de dolomita). Los difractogramas XRD muestran las diferentes fases cristalinas de los compuestos del catalizador, correspondientes a Ni⁰ y Al₂O₃. El tamaño de partícula del Ni⁰ se calcula según la ecuación Scherrer para el pico de difracción de Ni⁰ en el plano (2 0 0) y posición, 2θ = 51.8°. Los resultados se resumen en la Tabla 5.11.

El aumento en el tamaño de partícula de Ni⁰ después de la reacción indica que se da un ligero proceso de sinterización debido a una alta temperatura y contenido de agua en el medio de reacción (700 °C, S/C = 3) (Ochoa y cols., 2017a; Sehested y cols., 2004). El aumento del tamaño de Ni⁰ es ligeramente más alto en los experimentos PSR-SR, siendo más notable este efecto para las temperaturas más altas en la etapa PSR, lo que sugiere que la composición de los oxigenados en la alimentación a la etapa SR afecta la sinterización de las partículas de níquel. Además, el aumento de la temperatura en la etapa PSR favorece la formación de CO que puede favorecer la sinterización de las partículas de Ni (Sehested y cols., 2014).

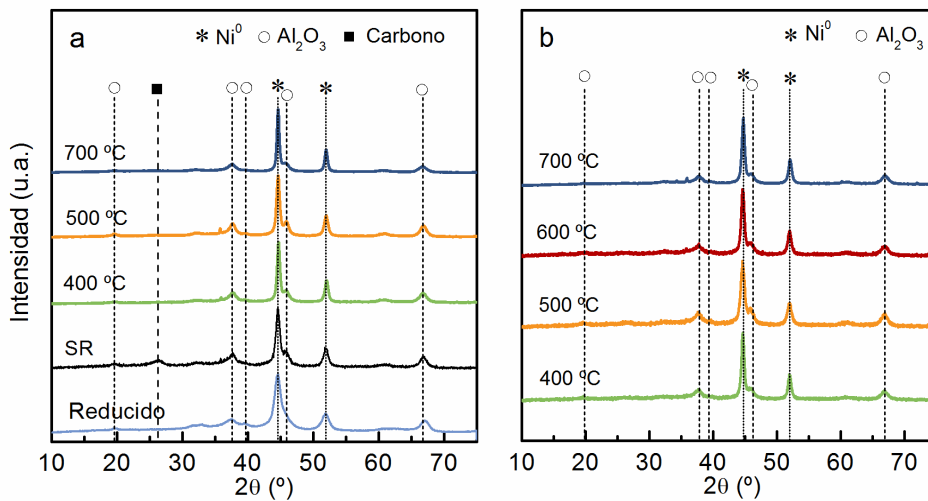


Figura 5.21. Difractogramas de rayos-X (XRD) del catalizador fresco-reducido y desactivado en los experimentos SR y PSR-SR con diferentes temperaturas de la etapa PSR. Condiciones etapa PSR: tiempo espacial, (a) 2.8 y (b) 0.9 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} (1.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil} a 700 °C). Condiciones etapa SR: 700 °C; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

Tabla 5.11. Efecto de la temperatura y tiempo espacial de dolomita de la etapa PSR en los experimentos PSR-SR sobre el tamaño de cristal de Ni⁰, el contenido de coque (C_c, % en masa) y la velocidad media de deposición de coque (v_c, % en masa/h). Condiciones de la etapa SR: 700 °C; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}, duración 4 h.

		*Ni ⁰ , nm	C _c , %	v _c , %/h
Catalizador reducido		13	-	-
SR**		15 (14)	15.7	2.1
Tiempo espacial (etapa PSR)	Pre (400 °C)-SR	19 (18)	6.1	1.5
	Pre (500 °C)-SR	22 (19)	8.3	2.1
2.8 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	Pre (700 °C)-SR	23 (19)	18.0	4.5
Tiempo espacial (etapa PSR)	Pre (400 °C)-SR***	17	4.4	1.9
	Pre (500 °C)-SR	13	9.9	2.5
0.9 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	Pre (600 °C)-SR	16	7.1	1.8
1.4 g _{dolomita} h/g _{bio-oil}	Pre (700 °C)-SR	18	9.6	2.4

* Los valores entre paréntesis corresponden al tamaño de partícula calculado a partir de imágenes TEM (tamaño promedio para alrededor de 100 partículas).

** Tiempo total de reacción: 7.5 h.

***Tiempo total de reacción: 2 h.

En cualquier caso, la sinterización del níquel es muy moderada y no tendría un papel primordial sobre la desactivación del catalizador. Además, la sinterización ligeramente superior de las partículas de Ni en el experimento con dos etapas (PSR-SR) con PSR a 400 °C, no se corresponde con las observaciones de la desactivación más lenta en la Figura 5.20.

Por consiguiente, las diferencias en la desactivación deben estar asociadas con las diferencias en la deposición y la naturaleza del coque. Además de las observaciones sobre el tamaño de las partículas de Ni⁰, los difractogramas XRD en la Figura 5.21a del catalizador desactivado en el experimento SR evidencia la pequeña presencia de estructuras cristalinas carbonosas. Estas especies carbonosas muestran un pico de difracción en el plano (0 0 2) y posición, $2\theta = 26^\circ$, que es característico del grafeno o del grafito y, a menudo, está relacionado con la altura media (L_c) de las capas de grafeno apiladas (Ochoa y cols., 2017b; Puech y cols., 2019). Otro pico de difracción debe aparecer en posición (1 0 0) ($2\theta = 43^\circ$), que está relacionado con la longitud o el diámetro promedio (L_a) de las capas de grafeno que componen el dominio de las estructuras carbonosas cristalinas (Ochoa y cols., 2017b; Puech y cols., 2019). Sin embargo, este último pico se superpone con otro correspondiente a las partículas de Ni y no se distinguiría si la presencia de estas estructuras carbonosas es pequeña, como indicaba el pico característico anterior en $2\theta = 26^\circ$. Los difractogramas XRD de los

catalizadores desactivados de los experimentos PSR-SR para las diferentes temperaturas de pre-reformado (etapa PSR), Figura 5.21, no muestran picos de difracción relacionados con estructuras cristalinas carbonosas. Esto indica que el coque depositado sobre el catalizador en estas condiciones es predominantemente amorfo con un grado de cristalinidad despreciable.

5.2.2.2. Análisis TPO

El contenido y la naturaleza del coque depositado en el catalizador se ha determinado por análisis TPO del catalizador desactivado (Figura 5.22). En la Tabla 5.11 se presenta el contenido de coque (C_C) de los catalizadores desactivados en los experimentos mostrados en las Figura 5.18 y Figura 5.19. Teniendo en consideración que la duración del experimento SR (7 h) es más largo que los experimentos con dos etapas catalíticas, PSR-SR, (4 h), se han calculado los valores de la velocidad media de deposición (v_C) asumiendo una deposición lineal y se han utilizado estos valores para la comparación. Los resultados de contenido de coque y velocidad de deposición son consistentes con el efecto de la temperatura de la etapa de pre-reformado (PSR) sobre la disminución con el tiempo de la conversión de oxigenados y del rendimiento de H_2 con el tiempo observado en la Figura 5.18, donde la desactivación del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$ aumenta con el aumento de la temperatura de pre-reformado. Sin embargo, la diferencia en el contenido de coque depositado en el catalizador no es suficiente para justificar su mayor estabilidad en el experimento PSR-SR con una temperatura de pre-reformado de $400\text{ }^\circ\text{C}$, en comparación al experimento SR (Figura 5.20) y el notable efecto de la temperatura PSR en la estabilidad del catalizador. Estos resultados también sugieren que la desactivación del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$ se ve afectada por las diferentes características y naturaleza del coque (Argyle y Bartholomew, 2015).

Los resultados de la Figura 5.22 revelan que la temperatura en la etapa de pre-reformado tiene un efecto remarcable en las características del coque depositado sobre el catalizador de espinela $NiAl_2O_4$ en la siguiente etapa SR, como sugieren los diversos perfiles de TPO. Esto es consecuencia de la variación de la composición de oxigenados en la corriente de alimentación a la etapa SR y la importancia de esta composición en la deposición de coque, su naturaleza y localización en la superficie del catalizador. El coque depositado sobre el catalizador de Ni en los experimentos con dos etapas catalíticas es heterogéneo y su combustión se da lugar en un amplio

rango de temperaturas. Según la Literatura (Ochoa y cols., 2017a; Arandía y cols., 2020), el coque que quema por debajo de 500 °C (denominado coque I) es amorfo, poco estructurado e hidrogenado, y se asume que está depositado sobre el metal, que cataliza su rápida combustión. El coque que quema por encima de 500 °C (denominado coque II) es más estructurado y generalmente se deposita sobre la superficie del soporte. La Figura 5.23 muestra el contenido de cada uno de estos tipos de coque (I y II) en el catalizador desactivado en las diferentes reacciones de PSR-SR, determinado mediante integración y deconvolución de los perfiles TPO mostrados en la Figura 5.22.

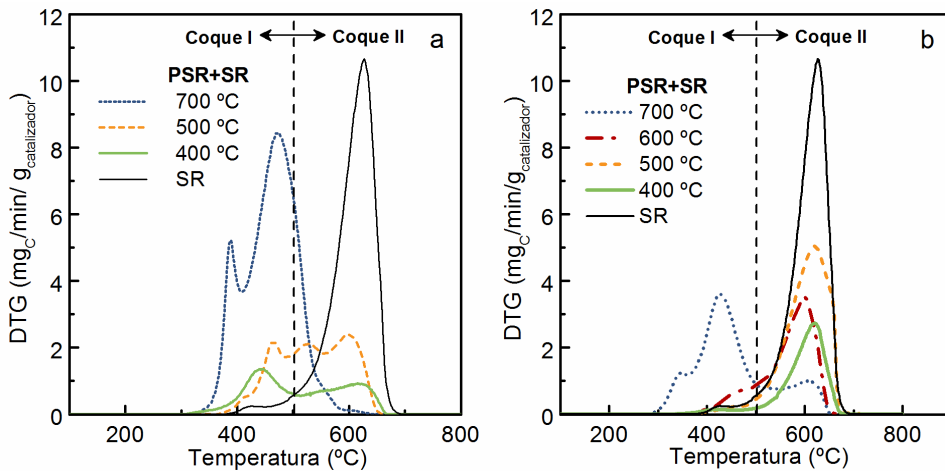


Figura 5.22. Perfiles TPO del coque depositado en el catalizador de espinela NiAl_2O_4 espinela en los experimentos SR y PSR-SR con diferentes temperaturas en la etapa PSR. Condiciones de la etapa PSR: tiempo espacial, (a) 2.8 y (b) 0.9 $\text{g}_{\text{dolomita}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ ($1.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ a 700 °C). Condiciones de la etapa SR: 700 °C; tiempo espacial, $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

El perfil TPO del catalizador desactivado en el experimento SR muestra una presencia mayoritaria de coque II con una temperatura de combustión centrada a 625 °C. Este coque puede originarse a partir de la condensación de especies aromáticas y su formación está favorecida a altas temperaturas. Igualmente, la descomposición térmica de los componentes pesados del bio-oil contribuye a la formación de este coque (coque pirolítico), que ocurre cuando las reacciones de reformado ya no están favorecidas (catalizadores severamente desactivados) (Ochoa y cols., 2020). En cambio, los perfiles TPO de los catalizadores desactivados en el experimento PSR-SR con una etapa de pre-reformado a 700 °C muestran una elevada

presencia y contenido de coque I con dos picos diferenciados que también se han observado en el reformado de bio-oil sobre un catalizador Ni/La₂O₃-Al₂O₃ (Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a; b). Arandia y cols. (2020) observan un perfil similar en el reformado oxidativo con vapor de bio-oil sobre un catalizador de espinela NiAl₂O₄, asociando los picos de alta y baja temperatura del coque I a la combustión de dos fracciones del coque depositado en las partículas de Ni localizadas sobre la superficie externa e interna del catalizador, respectivamente. Los perfiles TPO correspondientes a los catalizadores desactivados en los experimentos PSR-SR con una etapa a 500 y 400 °C muestran contenidos de coque más bajos, particularmente a 400 °C, con la presencia de coque I y II. Estos resultados evidencian el efecto significativo de la temperatura en la etapa de pre-reformado sobre la deposición de coque y la evolución del coque hace estructuras más condensadas.

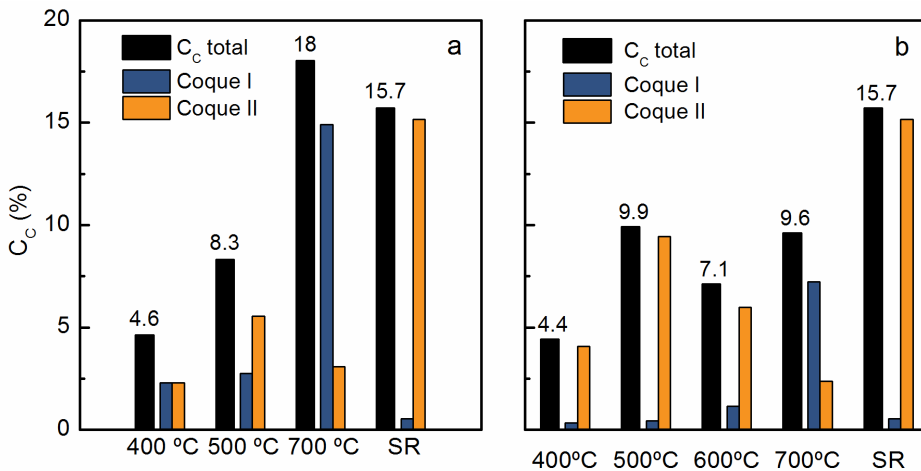


Figura 5.23. Contenido de cada fracción de coque depositado en el catalizador desactivado en los experimentos SR y PSR-SR con diferentes temperaturas en la etapa PSR. Condiciones de la etapa PSR: tiempo espacial, (a) 2.8 y (b) 0.9 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} (1.4 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil} a 700 °C). Condiciones de la etapa SR: 700 °C; tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}.

5.2.2.3. Imágenes TEM

La Figura 5.24 muestra las imágenes TEM del catalizador desactivado en los experimentos PSR-SR y SR. Las imágenes muestran la presencia de partículas de Ni (área oscura) y la deposición de coque amorfo en la superficie del catalizador (área gris medio) sin evidencia clara de filamentos de coque, como los que se observan

normalmente en otros catalizadores de Ni desactivados en el reformado con vapor de oxigenados puros (Ochoa y cols., 2017b; Montero y cols., 2015; L. He y cols., 2017; X. Li y cols., 2020; Bimbela y cols., 2012; Shokrollahi Yancheshmeh y cols., 2020). Estas imágenes confirman las observaciones de XRD previas con poca o ninguna evidencia de estructuras carbonosas cristalinas componiendo el coque depositado en los catalizadores desactivados. El coque parece estar uniformemente depositado sobre la superficie de los centros metálicos y el soporte para las muestras de catalizador desactivadas con etapas PSR a 400 y 500 °C y los depósitos de coque prevalecen en el experimento SR. En cambio, el coque depositado está predominantemente encima o alrededor de los centros metálicos para el catalizador desactivado con un pre-reformado a 700 °C.

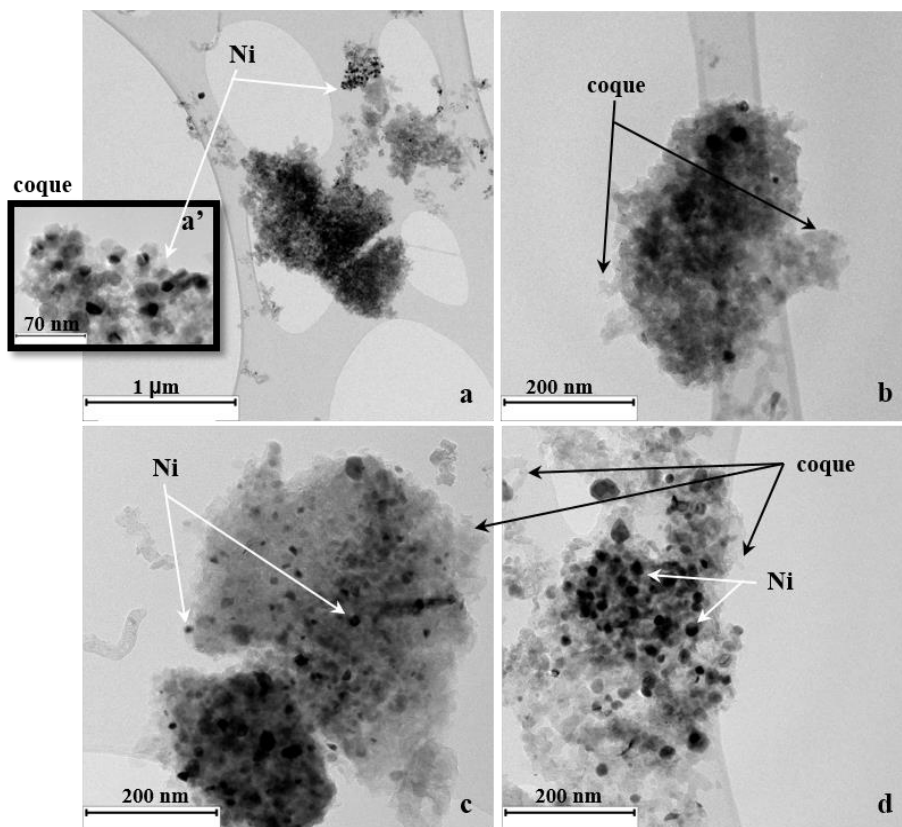


Figura 5.24. Imágenes TEM del catalizador desactivado en el experimento SR (a) y en los experimentos PSR-SR con temperaturas de 400 °C (b), 500 °C (c) y 700 °C (d) en la etapa PSR. Condiciones de la etapa PSR: tiempo espacial, 2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}. Condiciones etapa SR: 700 °C; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

5.2.2.4. Espectroscopía Raman

La Figura 5.25a muestra el espectro Raman en la región 1000-1800 cm^{-1} para el catalizador desactivado en los experimentos SR y PSR-SR para temperaturas PSR de 500 y 700 $^{\circ}\text{C}$. Todos los espectros muestran dos bandas características principales alrededor de 1342-1351 y 1589-1602 cm^{-1} que son comúnmente denominadas bandas D y G, respectivamente, típicas de los átomos de carbono con hibridación sp^2 de los carbonos amorfos o cristalinos (Ferrari y Robertson, 2000; Ferrari 2007; Pimenta y cols., 2007; Dychalska y cols., 2015). Otra característica del espectro son las bandas de resonancia de segundo orden que aparecen en la región 2400-3200 cm^{-1} (Figura 5.25b), que no está bien definida y presenta pequeñas protuberancias indicando la presencia de fases amorfas (Ferrari y Robertson, 2000). Esta información confirma que el coque es predominantemente amorfo con poco o ninguna evidencia de grafeno o estructuras gráficas (como muestran los análisis XRD).

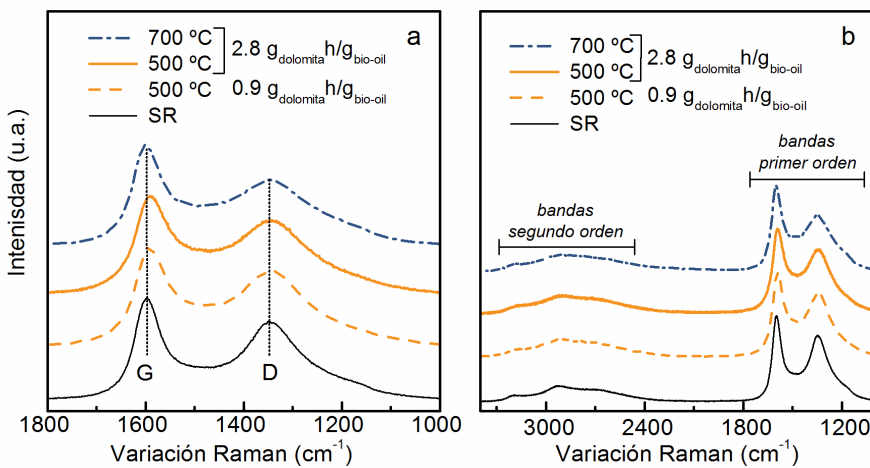


Figura 5.25. Espectro Raman de la región 1000-1800 cm^{-1} (a) y 3400-1000 cm^{-1} (b) del coque depositado en el catalizador de espinela NiAl_2O_3 en los experimentos SR y PSR-SR con diferentes temperaturas en la etapa PSR. Condiciones de la etapa SR: 700 $^{\circ}\text{C}$; tiempo espacial, 0.14 $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h/g}_{\text{bio-oil}}$.

Basado en los espectros Raman típicos de algunos carbonos, el coque depositado en el catalizador debería tener una estructura combinada entre hollín, pirocarbonos y carbonos amorfos (Merlen y cols., 2017). Entonces, para la interpretación común de este espectro, se deconvoluciona cada espectro en cinco picos lorentzianos, como típicamente se ha aplicado en la Literatura, excluyendo los análisis habituales aplicados para los carbonos (López-Díaz y cols., 2017). La Figura 5.26 muestra un

ejemplo de la deconvolución llevada a cabo en cada muestra. La asignación de las bandas de la deconvolución es (López-Díaz y cols., 2017; Ibarra y cols., 2016): 1196-1224 cm^{-1} , la interacción del carbono con hibridación $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ (la vibración de los enlaces C-H); 1343-1345 cm^{-1} , típicamente banda D, correspondiente a carbonos hibridados en anillos aromáticos; 1502-1511 cm^{-1} , fases de carbono amorfo; 1574-1588 cm^{-1} , típica banda G, correspondientes a carbonos con hibridación sp^2 en anillos aromáticos y olefinas; 1598-1608 cm^{-1} , resonancia de la banda D. La Tabla 5.12 muestra la relación de las áreas de las bandas D y G (A_D/A_G) y la anchura a media altura (*full-width at half-maximum*, FWHM) de la banda D, obtenida a partir de las deconvoluciones del espectro. Ambos valores parecen estar relacionados al contenido relativo de coque I y II en las muestras de catalizador: la relación A_D/A_G y los valores de FWHM_D aumentan a medida que aumenta el contenido relativo de coque I (comparar con la Figura 5.23). La disminución de la relación A_D/A_G puede estar relacionada con compuestos aromáticos policíclicos mayores que componen el coque (Cardenas y cols., 2014), mientras que el descenso de FWHM_D está asociado con las estructuras de carbono más ordenadas (K. Chen y cols., 2019).

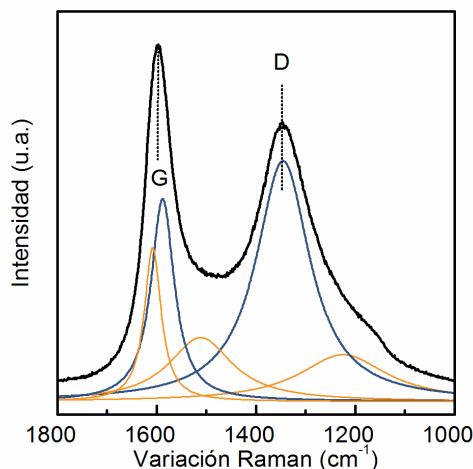


Figura 5.26. Deconvolución del espectro Raman (región 1800-1000 cm^{-1}) correspondiente al coque depositado en el catalizador de espinela NiAl_2O_4 durante el experimento SR. Condiciones de la etapa SR: 700 $^\circ\text{C}$; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Tabla 5.12. Parámetros del espectro Raman para las muestras del catalizador de NiAl_2O_4 desactivado en los experimentos SR y PSR-SR con diferentes temperaturas y tiempo espacial en la etapa PSR. Condiciones de la etapa SR: 700 °C; S/C, 3; tiempo espacial, 0.14 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

	A_D/A_G	FWHM_D (cm^{-1})
SR	2.75	131
PSR (500 °C, 0.9 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) + SR	3.68	165
PSR (500 °C, 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) + SR	4.29	182
PSR (700 °C, 2.8 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) + SR	4.31	190

Por consiguiente, los resultados de la espectroscopía Raman apuntan a que el coque II puede estar compuesto de aromáticos policíclicos más grandes que tienden a estar más organizados (el orden podría estar proporcionado por dominios de aromáticos policíclicos más grandes).

5.2.3. Discusión de los resultados

Los resultados del Apartado 5.2.1 han mostrado que las condiciones del pre-reformado con dolomita apenas afectan los parámetros de reacción iniciales (conversión de oxigenados y rendimiento de H_2) en el SR con catalizador de espinela NiAl_2O_4 , pero tienen un impacto significativo sobre su desactivación. Según los resultados del Apartado 5.2.2.1, tiene lugar una ligera sinterización del Ni en las condiciones de reformado utilizadas (700 °C, S/C = 3). Sin embargo, no hay una relación directa entre el nivel de sinterización de Ni observado (Tabla 5.11) y la velocidad de desactivación del catalizador (Figura 5.18 y Figura 5.19). Este resultado evidencia el papel insignificante de la sinterización del Ni en la desactivación del catalizador en comparación con el papel de la deposición del coque y, consecuentemente, las diferencias en el comportamiento de la desactivación pueden ser atribuidas principalmente a las diferencias en las características del coque.

Estas diferencias en la deposición de coque deben estar relacionados a los cambios en la composición del bio-oil mediante las reacciones de reformado/craqueo/descomposición causadas por la actividad de la dolomita, que determina la composición de la corriente de volátiles resultante que es alimentada al reactor SR, que a su vez afecta al comportamiento de desactivación del catalizador de espinela NiAl_2O_4 . La composición de la corriente de volátiles se mostró en los

Apartados 5.1.1 y 5.1.2 y para las reacciones PSR con alto tiempo espacial de dolomita (Tablas 5.1, 5.2 y 5.3, correspondientes a 400, 500 y 700 °C, respectivamente), y en las Tablas 5.13, 5.14 y 5.15 se muestra la composición correspondiente a las reacciones PSR con bajo tiempo espacial de dolomita.

Tabla 5.13. Composición semi-cuantitativa por GC/MS (área, %) del líquido producido sin catalizador (tratamiento térmico a 400 °C) y producido a lo largo de la reacción con dolomita a 400 °C y 0.9 g_{dolomita}/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h
Ácidos	23.1	2.0	1.0
<i>Acético</i>	21.1	-	-
Cetonas	27.1	44.6	49.1
<i>Lineales</i>	20.4	22.0	26.4
<i>Acetona</i>	2.1	2.1	3.8
<i>Acetol</i>	-	-	-
<i>Cíclicas</i>	6.7	22.6	22.7
Ésteres	4.7	2.1	1.7
Furanos/Furanonas	3.8	7.9	5.7
Alcoholes	4.9	17.1	6.3
Aldehídos	9.8	0.7	4.1
Éteres	0.0	12.0	3.8
Sacáridos	13.6	5.0	6.8
<i>Levoglucosano</i>	11.1	-	5.4
Fenoles	12.9	7.6	21.5
<i>Alquil-phenols</i>	0.9	2.1	4.2
<i>Guayacoles</i>	6.4	5.1	15.9
<i>Catecoles</i>	3.7	-	0.3
<i>Siringoles</i>	0.2	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-
<i>Otros</i>	1.7	0.3	1.1
Hidrocarburos	-	0.9	-
<i>Lineales</i>	-	0.9	-
<i>Aromáticos</i>	-	-	-

Tabla 5.14. Composición semi-cuantitativa por GC/MS (área, %) del líquido producido sin catalizador (tratamiento térmico a 500 °C) y producido a lo largo de la reacción con dolomita a 500 °C y 0.9 g_{dolomita}/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	28.8	0.7	4.2	4.6	10.1	6.6
<i>Acético</i>	20.8	-	1.8	3.2	3.4	2.9
Cetonas	26.4	82.7	58.5	51.1	35.5	26.2
<i>Lineales</i>	20.7	38.6	27.3	25.1	16.6	9.9
<i>Acetona</i>	1.0	22.8	25.7	18.6	11.3	7.5
<i>Acetol</i>	15.4	-	0.3	0.9	1.3	1.0
<i>Cíclicas</i>	5.7	44.1	31.2	26.0	18.9	16.4
Ésteres	1.1	0.1	-	0.2	0.2	0.9
Furanos/Furanonas	4.4	0.4	1.7	1.9	3.8	3.9
Alcoholes	2.0	3.3	2.7	4.7	4.8	3.7
Aldehídos	6.4	3.2	2.5	5.2	5.0	1.8
Éteres	1.2	-	-	-	0.1	0.2
Sacáridos	19.0	-	4.9	6.1	10.9	15.7
<i>Levoglucosano</i>	13.8	-	1.9	2.3	6.3	10.2
Fenoles	10.6	9.7	23.4	25.6	29.2	39.8
<i>Alquil-phenols</i>	0.7	9.3	23.4	5.9	5.9	9.1
<i>Guayacoles</i>	2.6	0.1	-	1.6	2.2	8.1
<i>Catecoles</i>	3.5	0.3	-	17.4	19.7	19.9
<i>Siringoles</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-	-	-	0.3
<i>Otros</i>	3.8	-	-	0.7	1.4	2.4
Hidrocarburos	-	-	2.1	0.6	0.4	1.1
<i>Lineales</i>	-	-	2.1	0.6	0.4	1.1
<i>Aromáticos</i>	-	-	-	-	-	-

Tabla 5.15. Composición semi-cuantitativa por GC/MS (área, %) del líquido producido sin catalizador (tratamiento térmico a 600 °C) y producido a lo largo de la reacción con dolomita a 600 °C y 0.9 g_{dolomita}/h/g_{bio-oil}.

	Térmico	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	34.0	0.6	0.6	4.0	20.0	21.4
<i>Acético</i>	25.0	0.5	0.5	2.4	15.4	17.9
Cetonas	27.6	45.9	58.5	41.5	28.7	25.1
<i>Lineales</i>	19.4	40.7	49.3	31.6	22.9	21.0
<i>Acetona</i>	1.3	33.9	42.8	25.8	17.5	16.2
<i>Acetol</i>						
<i>Cíclicas</i>	8.2	5.2	9.2	9.8	5.7	4.1
Ésteres	2.3	-	-	1.0	0.3	1.1
Furanos/Furanonas	3.5	0.1	0.7	5.0	3.0	4.8
Alcoholes	1.6	0.8	3.1	3.6	2.5	3.4
Aldehídos	4.3	0.4	2.2	5.4	9.1	10.1
Éteres	0.6	-	0.1	0.2	0.7	0.4
Sacáridos	11.4	-	0.9	2.5	1.3	2.0
<i>Levoglucosano</i>	10.1	-	-	-	-	-
Fenoles	14.7	52.2	33.9	36.8	34.1	31.1
<i>Alquil-phenols</i>	2.4	52.2	33.9	28.3	26.1	22.3
<i>Guayacoles</i>	-	-	-	-	0.1	-
<i>Catecoles</i>	11.7	-	-	8.3	7.7	8.4
<i>Siringoles</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Naftoles</i>	-	-	-	0.2	0.1	0.4
<i>Otros</i>	0.6	-	-	-	-	-
Hidrocarburos	-	0.1	-	0.1	0.3	0.7
<i>Lineales</i>	-	0.1	-	0.1	0.3	0.7
<i>Aromáticos</i>	-	-	-	-	-	-

Estas composiciones de la corriente de volátiles a la salida de la Unidad 1 son cualitativamente similares a las obtenidas a cada temperatura con alto tiempo espacial (Tabla 5.1 y Tabla 5.2 correspondientes a 400 y 500 °C, respectivamente), y evidencian que la temperatura de pre-reformado tienen un efecto significativo en la transformación del bio-oil, mucho más que el tiempo espacial.

Por lo tanto, a temperaturas bajas-medias (400-500 °C), se eliminana del bio-oil los ácidos carboxílicos y los fenoles de elevado peso molecular, con la corriente resultante estando compuesta principalmente de cetonas (sobre el 81 % en masa, principalmente acetona, 2-butanona y ciclopentanonas). Debido a la saturación de la dolomita con CO₂ y su desactivación, la composición de oxigenados cambia con el tiempo, así que la concentración de cetonas decrece y la de fenoles aumenta, siendo estas variaciones ligeramente más rápidas a 500 °C (cerca del 44 % y 35 % de cetonas y fenoles, respectivamente, después de 4 h de reacción con alto tiempo espacial (Tabla 5.2), y 26 % y 40 %, respectivamente, con bajo tiempo espacial (Tabla 5.14)). Una pequeña fracción de hidrocarburos alifáticos (variando desde el 7.3 % a tiempo cero hasta el 3.0 % después de 4 h de reacción) se ha observado también a 500 °C. En cambio, en el pre-reformado a 700 °C (Tablas 5.3 y Tabla 5.4), la corriente de volátiles está compuesta de alquil-fenoles como principales compuestos (78.8 % y 65.8 % en masa al inicio de la reacción para alto y bajo tiempo espacial, respectivamente), seguido por las cetonas (14.4 % y 28.8 %, respectivamente) y una cantidad significativa de aromáticos en la reacción con alto tiempo espacial (6.8 %). Después de la saturación de la dolomita con CO₂, la formación de hidrocarburos aromáticos se promueve a expensas de los alquil-fenoles, de modo que después de 2 h de reacción los alquil-fenoles disminuyen drásticamente (a 22.7% y 41.3% para alto y bajo tiempo espacial, respectivamente) y la formación de aromáticos aumenta (a 68.3 % y 29.1 %, para alto y bajo tiempo espacial, respectivamente), y consecuentemente, los aromáticos se convierten en productos mayoritarios en las últimas 2 h de reacción en la reacción con alto tiempo espacial, y son mayoritarios al cabo de 4 h de reacción en la reacción con bajo tiempo espacial.

Relacionanado el contenido de los tipos de coque observados en los análisis de TPO para el catalizador de espinela NiAl₂O₄ (Figura 5.22 y Figura 5.23) con los valores de composición de los oxigenados en la corriente alimentada a la etapa SR (resultante del pre-reformado con dolomita a las diferentes temperaturas PSR), se observa que la presencia de coque II (más desarrollado) es abundante cuando hay unas concentraciones altas de ácidos y cetonas. Por lo tanto, este coque es cuantioso sin una etapa PSR, así como con una etapa PSR a baja temperatura (aunque en este caso, el contenido de coque II es menor). Además, la cantidad elevada de coque II depositado en la reacción sin etapa PSR y la concentración significativa de sacáridos (principalmenete levoglucosano) alimentado al reactor SR en estas condiciones también señala un papel importante del levoglucosano en la deposición de coque II.

Esto es coherente con lo observado en otros trabajos en los cuales los sacáridos son asignados como importantes precursores de la deposición de un coque que es térmicamente más estable y resistente a la oxidación (X. Li y cols., 2020). Consecuentemente, el origen del coque II puede estar asociado con las rutas de formación de coque a partir de oxigenados no aromáticos (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, alcoholes, aldehídos, éters y sacáridos), con la formación de aromáticos policíclicos más grandes y más estructurados (según los resultados de la espectroscopía Raman en la Figura 5.25) y depositado por toda la superficie del catalizador (imágenes TEM en la Figura 5.24). Sin embargo, el origen del coque I parece estar asociado con la presencia de fenoles e hidrocarburos aromáticos que tienen menor reactividad para las reacciones de reformado con vapor y al mismo tiempo son precursores del coque.

Se debe destacar que la estructura de coque II obtenida en este trabajo en los experimentos SR y PSR-SR se diferencia notablemente del coque que quema a alta temperatura y depositado en el reformado con vapor de oxigenados puros no aromáticos. Así, el coque en el reformado de oxigenados puros es principalmente de naturaleza filamentosa, con un elevado nivel de cristalinidad y sin bloquear los centros metálicos (L. He y cols., 2017; J. Li y cols., 2020), que explica su bajo impacto en la desactivación del catalizador incluso con altas cantidades de coque depositado (Montero y cols., 2015; Vicente y cols., 2014). Sin embargo, en los análisis XRD y las imágenes TEM de los depósitos de coque en este trabajo (Figura 5.21 y Figura 5.24, respectivamente) no hay evidencia clara de la presencia de coque filamentoso o grafítico. A diferencia del coque filamentoso depositado en el SR de oxigenados puros, el coque II depositado en el reformado con vapor del bio-oil, con y sin etapa de pre-reformado, afecta significativamente a la actividad del catalizador, como se evidencia por la rápida disminución en la conversión de oxigenados y el rendimiento de H₂ (Figura 5.18 y Figura 5.19).

En consecuencia, tanto el coque I (depositado en los centros metálicos) como el coque II (en el soporte), afectan a la estabilidad del catalizador de espinela NiAl₂O₄, dependiendo el contenido y la naturaleza de estos tipos de coques de la composición de oxigenados de la corriente de alimentación al reactor SR, que está a su vez condicionada por la temperatura de la etapa PSR. El bajo contenido y la estructuración pobre del coque depositado cuando la temperatura es de 400 °C explican la velocidad de desactivación baja del catalizador de NiAl₂O₄ espinela en la etapa SR.

6

EFECTO DE LAS **C**ONDICIONES DE **O**PERACIÓN

6. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En este Capítulo, se analiza en primer lugar (Apartado 6.1) el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo espacial y relación S/C en la alimentación), sobre el comportamiento del catalizador derivado de espinela Ni-Al en el reformado con vapor del bio-oil, habiendo llevado a cabo este estudio con alimentación de bio-oil 1. En el Apartado 6.1.1 se muestra el efecto de cada variable de operación sobre la evolución con el tiempo de los índices de reacción (conversión de oxigenados y rendimiento de los productos). Posteriormente, en el Apartado 6.1.2 se analizan las posibles causas de la desactivación del catalizador (oxidación/sinterización/deposición de coque) en las diferentes condiciones de operación. Para ello, los catalizadores usados al final de cada reacción se han caracterizado mediante diversas técnicas para analizar el deterioro de su estructura metálica (estado de oxidación del Ni y tamaño de la partícula metálica), así como el contenido y naturaleza del coque depositado, su morfología y su estructura. La correlación de las propiedades del catalizador desactivado y del coque depositado con la evolución de los índices de reacción, permitirá delimitar las causas de la desactivación y el impacto sobre las mismas de las condiciones de operación.

En la segunda parte del Capítulo (Apartado 6.2), se analiza la relevancia de la composición del bio-oil en la selección de la temperatura adecuada de reformado. Específicamente, el estudio del comportamiento cinético del catalizador a 600 y 700 °C se ha llevado a cabo con un bio-oil (el bio-oil 2) de composición ligeramente diferente al utilizado en el Apartado 6.1, y además se ha extendido el estudio a bio-oils de composición significativamente diferente tras acondicionar el bio-oil 2 mediante las estrategias de tratamiento estudiadas en esta Tesis, esto es, la extracción de fenoles (Capítulo 4) y realización de una etapa previa de pre-reformado (PSR) con dolomita en línea (Capítulo 5). Las reacciones se han realizado partiendo de bio-oil 2, con tiempo espacial de $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, y relación S/C en la alimentación entre 3 y 6, según la alimentación utilizada. La etapa térmica se ha realizado a 500 °C y la etapa de PSR, en su caso, se ha realizado también a 500 °C y con un tiempo espacial de dolomita de $0.9 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

6.1. REFORMADO DE BIO-OIL

6.1.1. Estabilidad del catalizador

En este apartado se presentan los resultados del estudio del efecto de las condiciones de reacción sobre el comportamiento del catalizador NiAl_2O_4 en el SR de bio-oil 1. Se analizan de manera individual en las siguientes secciones el efecto de la temperatura, el tiempo espacial y la relación molar vapor-carbono (S/C) en la alimentación sobre la evolución con el tiempo de la conversión y el rendimiento de productos.

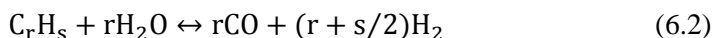
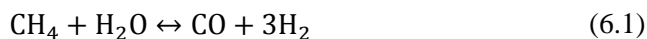
6.1.1.1. Temperatura

La Figura 6.1 muestra el efecto de la temperatura de reacción (en el intervalo 600-700 °C) sobre la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (Figura 6.1a) y el rendimiento de los productos (Figura 6.1b-f) para un tiempo espacial de $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ y una relación S/C de 3. Este valor bajo de tiempo espacial permite obtener datos experimentales en régimen cinético (alejado del equilibrio termodinámico) para visualizar más claramente el efecto de la temperatura en la desactivación del catalizador. Como se observa en la Figura 6.1, la conversión de oxigenados a tiempo cero aumenta con la temperatura de reacción, logrando conversión completa a 650 y 700 °C. Esta alta conversión a tiempo cero evidencia una alta actividad del catalizador fresco, que es consistente con la disponibilidad de los centros de Ni y las propiedades estructurales, permitiendo así la difusión de reactivos a través de los centros catalíticos. La Figura 6.2 y Figura 6.3 muestran el efecto de la temperatura para una relación S/C de 1.5 y tiempos espaciales de 0.075 y $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, respectivamente. En estas condiciones de operación, valores del tiempo espacial y/o relación S/C más bajas, el catalizador sufre una desactivación más severa.

El rendimiento inicial de H_2 y CO_2 (Figura 6.1b y c, respectivamente) alcanzan un valor máximo a 650 °C. El máximo en los rendimientos de H_2 y CO_2 en función de la temperatura es un resultado esperado del reformado con vapor del bio-oil (Z. Zhao y cols., 2020), que se explica porque la reacción WGS reversa (inversa de la Ec. (1.12)) está favorecida termodinámicamente a valores de temperatura elevados (W.H. Chen y cols., 2010), lo cual reduce la formación de H_2 y CO_2 . El máximo en el rendimiento

de H₂ y CO₂ también se observa a otras condiciones de operación, 0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} y S/C, 1.5 (Figura 6.3).

Por otro lado, el rendimiento inicial de CH₄ (Figura 6.1e y Figura 6.3e) disminuye al aumentar la temperatura, indicando que se favorece el SR de metano (Ec. (6.1)) (Carapellucci y Giordano, 2020). El rendimiento a tiempo cero de los hidrocarburos ligeros es insignificante a casi todas las condiciones estudiadas (gráficos f de las Figura 6.1 y Figura 6.3), excepto para los valores de temperatura y tiempo espacial más bajos (Figura 6.2f). Esto evidencia la elevada capacidad del catalizador derivado de espinela Ni-Al para reformar estos productos secundarios (Ec. (6.2)) formados a partir de las reacciones de craqueo/deshidratación/descomposición de los oxigenados (Ec. (1.17)).



La disminución de la conversión de oxigenados con el tiempo de reacción a las temperaturas estudiadas (Figura 6.1a, Figura 6.2a y Figura 6.3a) evidencia la desactivación del catalizador, con el orden en la velocidad de desactivación 650 °C >> 700 °C > 600 °C en todas las condiciones de reacción. A todas las temperaturas, la desactivación del catalizador provoca un descenso del rendimiento de H₂ y CO₂ (gráficos b y c, respectivamente, de las Figura 6.1-Figura 6.3) y un aumento en el rendimiento de HCs (gráficos f en las Figura 6.1-Figura 6.3), que pone de manifiesto la desactivación de las reacciones de reformado tanto de los oxigenados como de los hidrocarburos, así como de la reacción WGS. Las variaciones en los rendimientos de productos son más rápidas a 650 °C en concordancia con la mayor velocidad de disminución de la conversión de oxigenados a esta temperatura. Esto indica que el catalizador está desactivado hasta cierto punto para las reacciones SR (tanto de oxigenados como de hidrocarburos) y reacción de WGS. Esta desactivación es prácticamente completa a 650 °C y 700 °C después de 4 h y 4.5 h de reacción, respectivamente, mientras que a 600 °C el catalizador permanece parcialmente activo después de 4.5 h de reacción, como evidencia los relativamente altos rendimiento de H₂ y CO₂ para este tiempo de reacción. Si bien el principal objetivo es la producción de H₂, se puede observar que con el catalizador desactivado después de 4.5 h de reacción se obtiene un mayor rendimiento de gas de síntesis útil (H₂ y CO) a 700 °C que a 600 °C. Este resultado se explica porque la extensión de la reacción WGS

reversa (inversa de la Ec. (1.12)) y la descomposición térmica de los oxigenados (Ec. (1.17)) están favorecidas a temperatura alta, contribuyendo a la formación de H_2 , CO y CH_4 .

La evolución con el tiempo del rendimiento de CO y CH_4 varía de manera diferente dependiendo de la temperatura de reacción. En las condiciones de la Figura 6.1, el rendimiento de CO (Figura 6.1d) permanece casi constante a 600 y 650 °C y aumenta levemente a 700 °C, mientras que el rendimiento de CH_4 (Figura 6.1e) disminuye a 600 °C y aumenta a 650 y 700 °C. Este es un resultado esperado para productos intermedios en el esquema de reacción general, como son CO y CH_4 , y es consecuencia del diferente impacto de las condiciones de reacción en las etapas de formación y desaparición de estos subproductos, así como en la formación y desaparición del coque y, por lo tanto, en la desactivación del catalizador (Montero y cols., 2019).

Así, a temperatura elevada, cuando la reacción de reformado de metano está muy promovida sobre las reacciones de metanación, el metano es principalmente un producto primario en el esquema de reacción. En consecuencia, su rendimiento aumenta con el tiempo de reacción cuando el catalizador se desactiva para la reacción de reformado de metano. El rendimiento de CO presenta valores constantes a lo largo de la reacción que constatan su papel como compuesto intermedio dentro del esquema de reacción, así como un impacto similar de la desactivación del catalizador sobre las reacciones de su formación, por craqueo/descomposición y reformado de oxigenados, y las reacciones de su desaparición, mediante reacciones de WGS y metanación. A pesar de eso, para valores de S/C bajos (Figura 6.2 y Figura 6.3), cuando las reacciones de reformado con vapor y WGS están desfavorecidas, el rendimiento de CO disminuye con el tiempo, lo cual puede ser explicado mediante la desactivación del catalizador para las reacciones catalizadas de descomposición/craqueo de oxigenados, siendo más rápido a mayor temperatura. Cabe señalar que a medida que avanza la desactivación de las reacciones catalizadas, el rendimiento de productos tiende al que corresponde a las rutas térmicas de descomposición de oxigenados (Ec. (1.17)), que están favorecidas al aumentar la temperatura. En consecuencia, para catalizador en elevado estado de desactivación, los rendimientos de CO, CH_4 e HCs son mayores a medida que aumenta la temperatura de reacción (Arandia y cols., 2017).

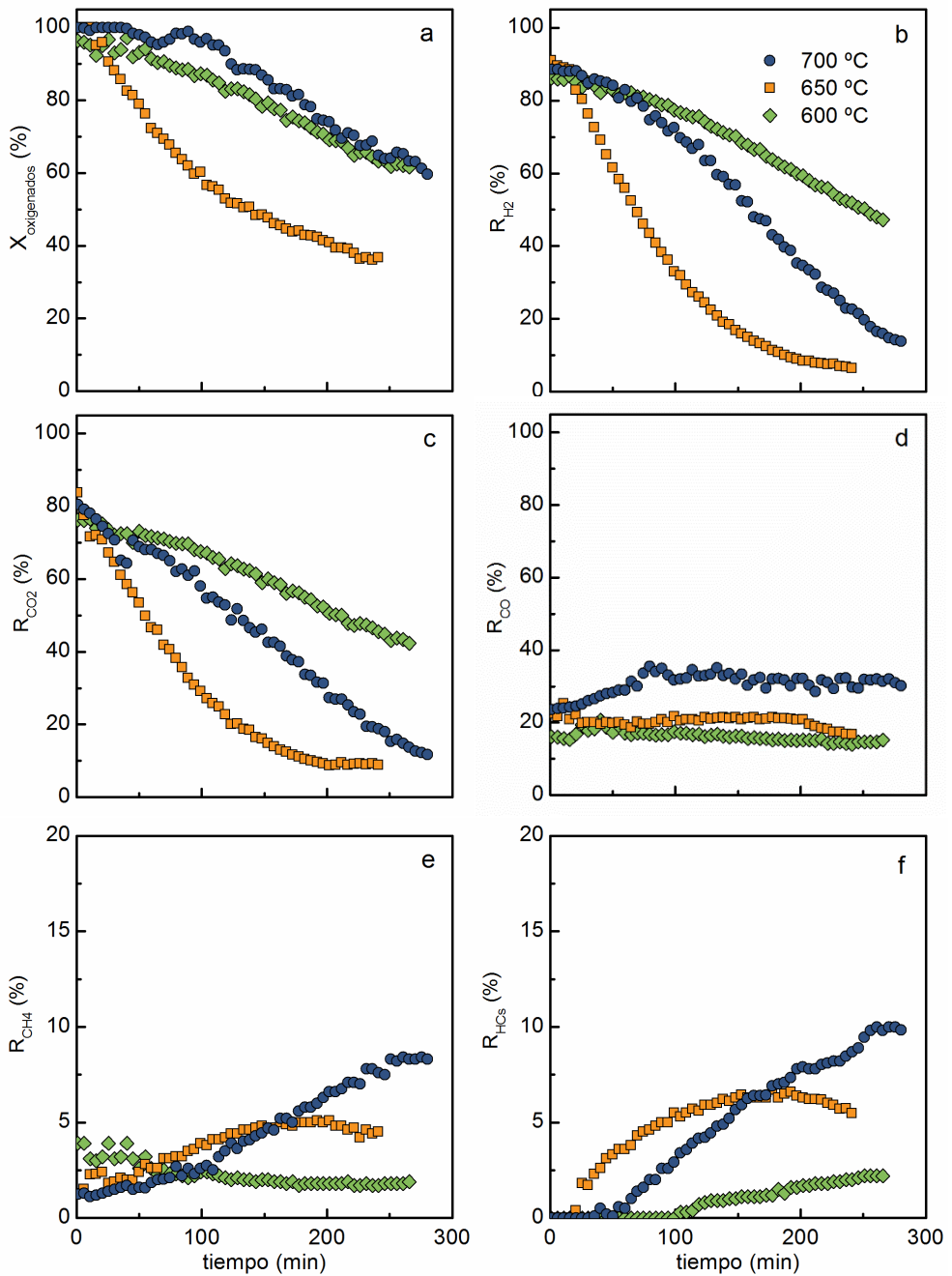


Figura 6.1. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: tiempo espacial, $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

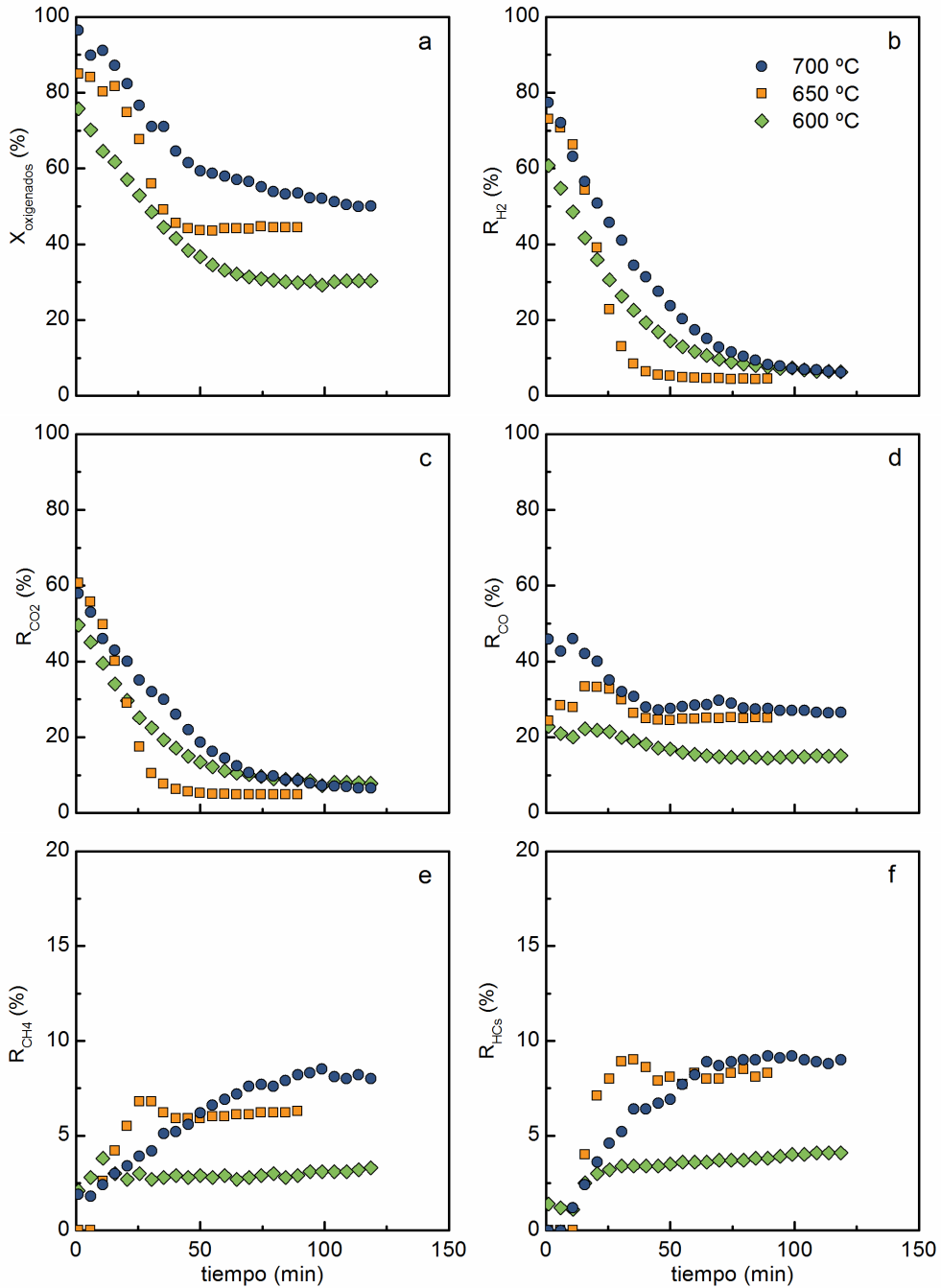


Figura 6.2. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: tiempo espacial, $0.075 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 1.5.

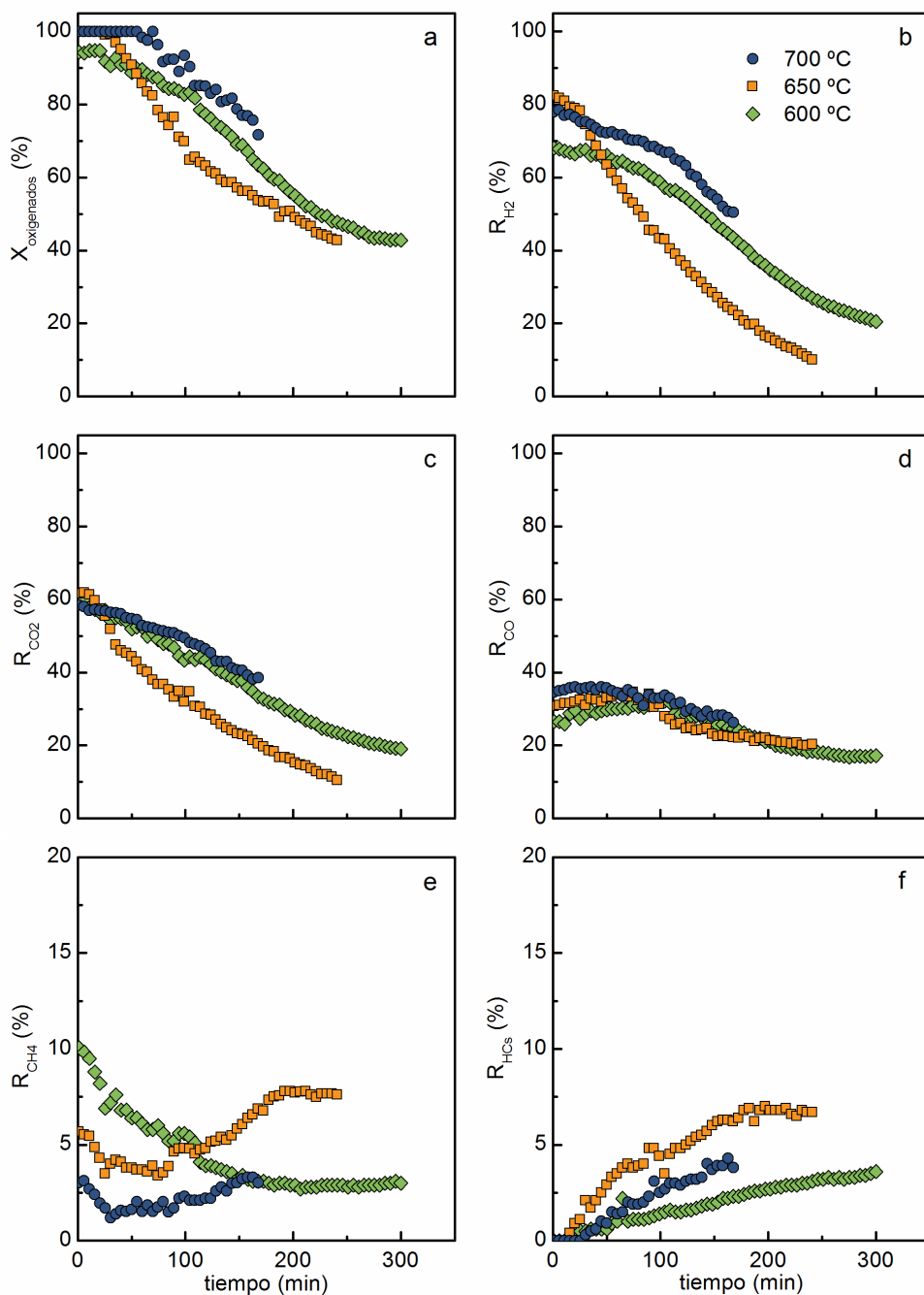


Figura 6.3. Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de $NiAl_2O_4$. Condiciones de reacción: tiempo espacial, $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 1.5.

Una posible explicación de la velocidad máxima de desactivación a una temperatura de reacción intermedia puede ser el efecto opuesto de la temperatura en las reacciones de formación y gasificación del coque. El aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de coque mediante descomposición de los oxigenados (Ec. (1.17)), y descomposición del metano o hidrocarburos (Ec. (1.18)), aunque desfavorece la formación de coque mediante la reacción de Boudouard (Ec. (1.16)), y favorece la gasificación del coque (Ec. (1.19)). En base a estos resultados, se deduce que las reacciones de formación de coque prevalecen a 650 °C.

6.1.1.2. *Tiempo espacial*

El efecto del tiempo espacial en el reformado con vapor de bio-oil se ha evaluado variando la masa de catalizador en cada experimento y manteniendo constante el caudal de bio-oil y el resto de condiciones de operación (temperatura y relación S/C). La Figura 6.4 muestra el efecto del tiempo espacial (0.075, 0.15 o 0.25 $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) a 700 °C y con relación S/C de 3. La conversión de oxigenados es completa (Figura 6.4a) a tiempo cero y el rendimiento correspondiente de productos (Figura 6.4b - 6.4f) es similar para los diferentes valores de tiempo espacial, debido a una temperatura de reacción elevada (700 °C). Las Figuras 6.5 y 6.6 presentan también el efecto del tiempo espacial para otras condiciones de operación a menor temperatura. A estas temperaturas de reacción más bajas (600 °C en la Figura 6.5 o 650 °C en la Figura 6.6), la conversión inicial y el rendimiento de los productos son menores y aumentan notablemente con el aumento del tiempo espacial, debido a que se favorece el avance de las reacciones, particularmente de las reacciones de reformado con vapor y WGS (Arandia y cols., 2017). Debe destacarse que el rendimiento de CH₄ aumenta con el aumento del tiempo espacial (Figura 6.4e). Este resultado evidencia la contribución significativa al esquema de reacción de las reacciones catalíticas de la descomposición/craqueo de oxigenados (Ec. (1.17)) a alta temperatura, que son reacciones lentas y su velocidad se acelera utilizando una mayor cantidad de catalizador. Una conclusión general a partir de estos resultados es que el uso de este catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄ acelera las reacciones de SR y WGS, favoreciendo la formación de H₂ en comparación a las reacciones térmicas (sin el uso de un catalizador) (Tabla 6.1), con un buen acercamiento al equilibrio termodinámico a valores altos de tiempo espacial.

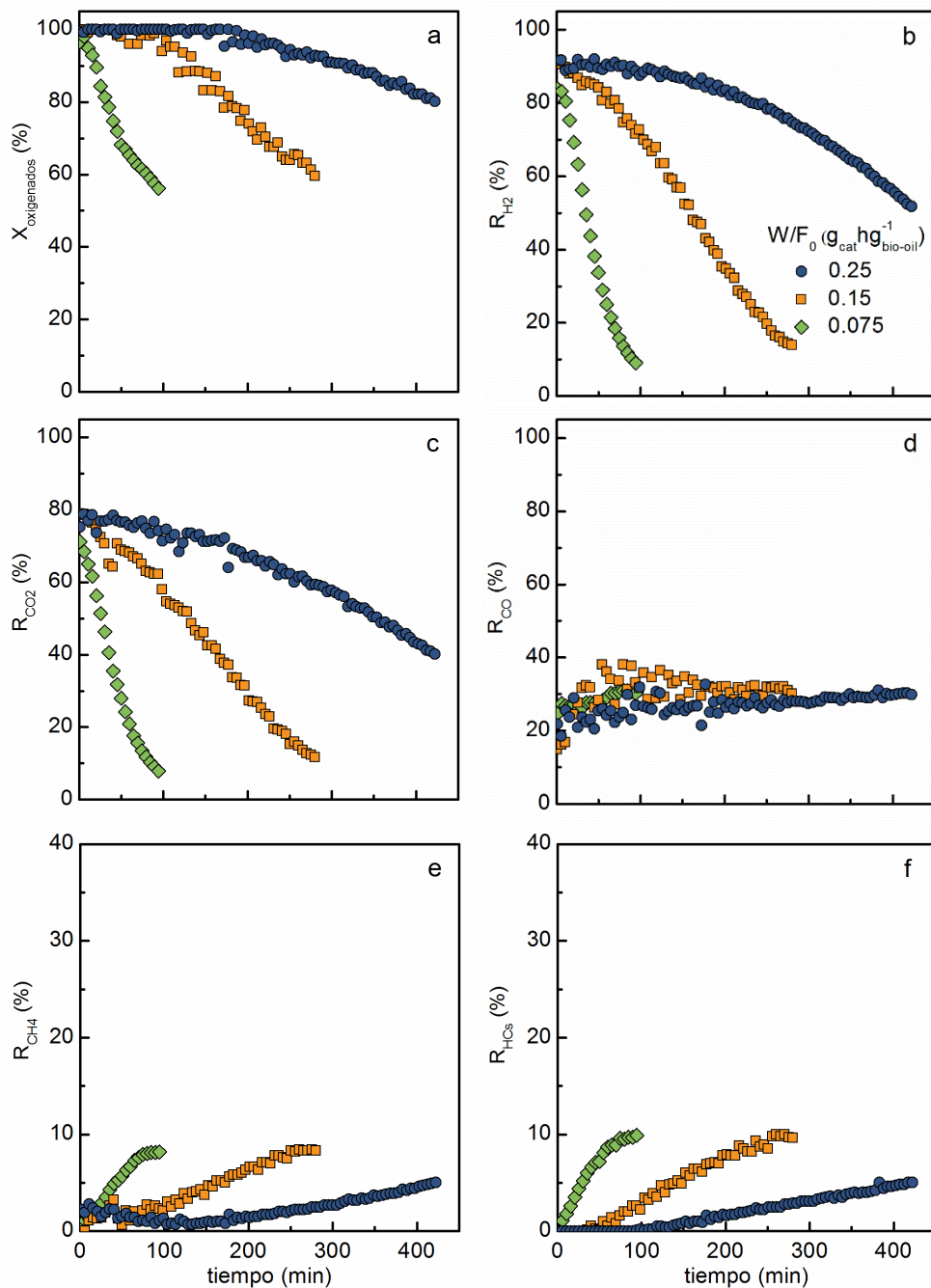


Figura 6.4. Efecto del tiempo espacial (W/F_0) en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 3.

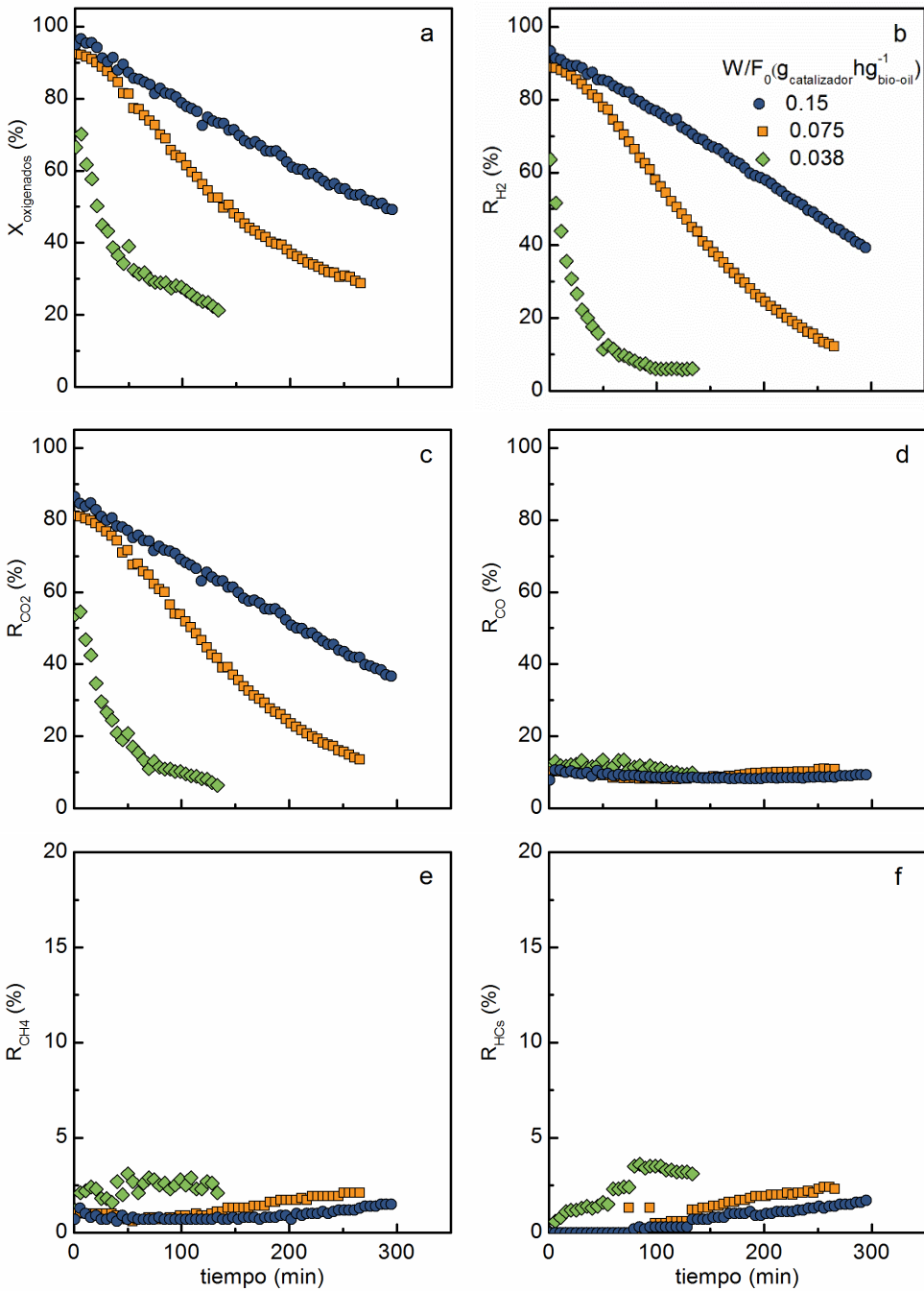


Figura 6.5. Efecto del tiempo espacial (W/F_0) en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: 600 °C; S/C, 6.

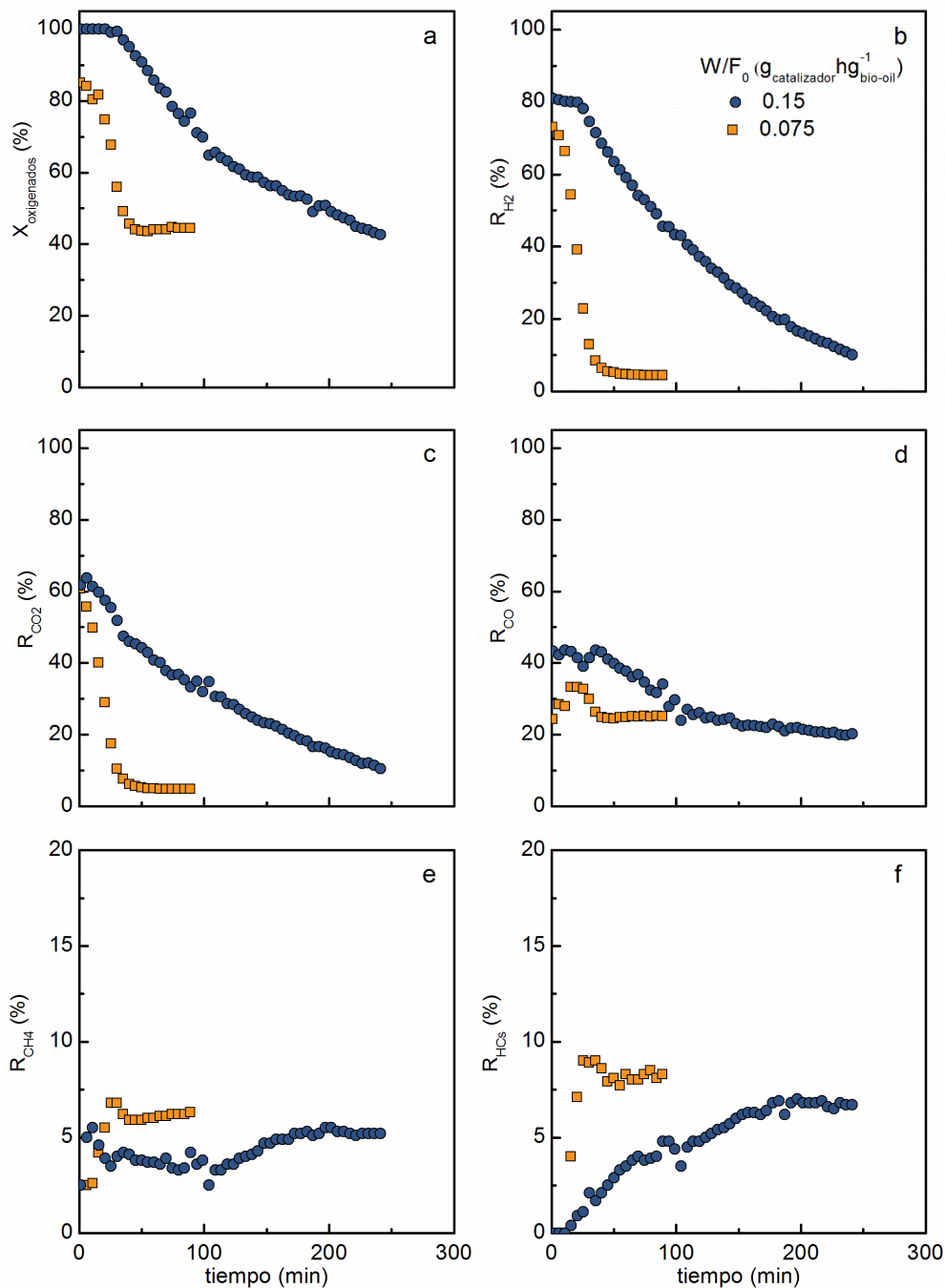


Figura 6.6. Efecto del tiempo espacial (W/F_0) en la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: 650 °C; S/C, 1.5.

Tabla 6.1. Conversión de oxigenados y rendimiento de productos para la conversión térmica de bio-oil en las condiciones reacción especificadas.

Condiciones de reacción	X _{oxigenados}	R _{H2}	R _{CO2}	R _{CO}	R _{CH4}	R _{HC}
600 °C, S/C=1.5	0.305	0.062	0.071	0.151	0.036	0.047
600 °C, S/C=6	0.219	0.06	0.051	0.105	0.028	0.035
650 °C, S/C=1.5	0.447	0.071	0.059	0.248	0.061	0.079
650 °C, S/C=3	0.395	0.069	0.055	0.218	0.052	0.07
700 °C, S/C=3	0.574	0.086	0.081	0.302	0.086	0.105

El comportamiento del catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄ es comparable con otros catalizadores a condiciones similares (a alto tiempo espacial acercándose al equilibrio, a 700 °C y relación S/C alrededor de 3). Con un catalizador Ni/La₂O₃-Al₂O₃, Valle y cols. (2018b) obtuvieron conversión completa y un rendimiento de H₂ alrededor del 90 %. En un catalizador Rh/CeO₂-ZrO₂, con una relación S/C de 6, Remiro y cols. (2019) obtuvieron conversión completa y un rendimiento de H₂ del 95 %. Bali y cols. (2017) observaron diferente comportamiento para un catalizador de espinela de Ni sin reducción previa, usando diferentes alimentaciones de bio-oil a valores de relación S/C más bajos y valores de temperatura más altas.

Por otro lado, la Figura 6.4 (correspondiente a 700 °C y S/C = 3) muestra la notable disminución de la velocidad de desactivación al aumentar el tiempo espacial, inferido por el más suave descenso en la conversión de oxigenados con el tiempo a elevado tiempo espacial (Figura 6.4a). Los rendimientos de H₂ y CO₂ disminuyen con el tiempo (Figura 6.4b y Figura 6.4c, respectivamente) y el rendimiento de HCs (Figura 6.4f) aumenta, en consonancia con la desactivación de las reacciones catalizadas de SR y WGS. Estas variaciones en los rendimientos de los productos son más lentas para valores más altos de tiempo espacial, en consonancia con la atenuación en la velocidad de desactivación a valores de alto tiempo espacial observados en la Figura 6.4a. Estas tendencias son similares para las otras condiciones de reacción estudiadas, a 600 °C y S/C = 6 (Figura 6.5) y a 650 °C y S/C = 1.5 (Figura 6.6). Comparando los resultados de las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6, se observan tendencias diferentes en los rendimientos de CO y CH₄ con el tiempo, dependiendo de las temperatura de reacción y la relación S/C en la alimentación, como se ha comentado previamente en el Apartado 6.1.1. Por lo tanto, una relación S/C suficientemente alta (Figura 6.4 y Figura 6.5) promueve la reacción WGS y en estas condiciones el rendimiento de CO

permanece casi constante con el tiempo de reacción, debido al impacto similar de la desactivación en las reacciones que forman CO (reformado (Ecs. (1.11), (6.1) y (6.2)) y reacciones de descomposición/craqueo (Ec. (1.17)) y en la reacción que explica su desaparición (reacción WGS (Ec. (1.12))). Sin embargo, para una relación de S/C baja (Figura 6.6d), no se promueve la reacción WGS y, en estas condiciones, el CO es principalmente un producto final, cuyo rendimiento disminuye con el tiempo cuando el catalizador se desactiva para las reacciones de su formación. A 700 °C, el rendimiento global de CH₄ aumenta con el tiempo (Figura 6.4e), evidenciando que es principalmente un producto primario en la reacción, cuyo rendimiento aumenta cuando el catalizador se desactiva para la reacción de reformado de metano (Ec. (6.1)) y este aumento es más lento para valores de alto tiempo espacial, de acuerdo con la atenuación de la desactivación del catalizador. No obstante, para el valor de tiempo espacial más alto el rendimiento de CH₄ disminuye al inicio del experimento, pasa por un mínimo y posteriormente aumenta continuamente. Este comportamiento peculiar puede ser explicado porque las reacciones catalíticas de descomposición/craqueo (cuya extensión es relevante a alto tiempo espacial) son reacciones lentas que están más rápidamente afectadas por la desactivación del catalizador que la reacción de reformado de metano. A 600 °C (Figura 6.5), el catalizador permanece parcialmente activo incluso para un valor de tiempo espacial bajo de 0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}. A 700 °C (Figura 6.4), el catalizador se mantiene activo para el valor tiempo espacial más alto (0.25 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}) y a 650 °C (Figura 6.6), el catalizador sufre desactivación severa a todos los valores de tiempo espacial.

6.1.1.3. Relación S/C

El efecto de la relación molar vapor-carbono (S/C) en la alimentación se ha estudiado mediante variación de los caudales de agua y nitrógeno mantenido constante el caudal de bio-oil alimentado. La Figura 6.7 muestra la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y el rendimiento de productos a 700 °C y tiempo espacial de 0.25 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} y diferentes valores de relación S/C en la alimentación (1.5, 3 y 4.3). La conversión de oxigenados, el rendimiento de H₂ y CO₂ a tiempo cero aumentan con el aumento de la relación S/C en la alimentación, mientras que los rendimientos de CO y CH₄ disminuyen. Estas tendencias en la conversión de oxigenados y el rendimiento de productos con el aumento del valor de S/C en la alimentación son más claramente observables en condiciones de reacción con valores más bajos de temperatura y tiempo espacial, como en la Figura 6.8 (a 600 °C y

0.075 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}) y la Figura 6.9 (a 650 °C y 0.25 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}). Estos resultados confirman que el exceso de agua en la alimentación, por encima del valor S/C estequiométrico para el bio-oil alimentado, alrededor de 1.5, favorece las reacciones de SR y WGS (Rodrigues y cols., 2020). Sin embargo, cabe destacar que una relación S/C demasiado alta en la alimentación (por encima del valor de 6 utilizado en este trabajo) podría implicar efectos contraproducentes porque (i) la adsorción competitiva entre el agua y los oxigenados puede reducir la actividad catalítica en la conversión de oxigenados (Quan y cols., 2017; Oar-Arteta y cols., 2016) y (ii) el alto consumo de energía para generar vapor disminuye la eficiencia energética del proceso (Landa y cols., 2021). Además, N. Gao y cols. (2021b) enfatizan que un exceso de vapor podría enfriar los centros activos afectando a las reacciones endotérmicas.

La evolución con el tiempo de la conversión (Figura 6.7a) evidencia que el aumento de la relación S/C en la alimentación atenúa la velocidad de desactivación. Igualmente, se mitiga la disminución en el rendimiento de H₂ y CO₂ (Figura 6.7b y Figura 6.7c, respectivamente) y el aumento del rendimiento de HCs (Figura 6.7f) se produce más lentamente, en concordancia con la atenuación de la desactivación de las reacciones catalíticas de SR y WGS. El mismo comportamiento se observa para las otras condiciones de operación estudiadas, Figura 6.8 y Figura 6.9. La explicación de estos resultados reside en la atenuación bien establecida de la deposición de coque mediante el aumento de la concentración de agua en el medio de reacción (Z. Zhao 2020). La evolución variable durante la reacción de los rendimientos de CO y CH₄ para los diferentes valores de S/C en la alimentación (Figura 6.7, Figura 6.8 y Figura 6.9) es una consecuencia de la diferente extensión de las reacciones de formación y desaparición de estos compuestos intermedios, como se ha comentado anteriormente para el efecto de la temperatura y del tiempo espacial. Por lo tanto, el rendimiento de CO disminuye con el tiempo cuando es principalmente un producto final en el esquema de reacción (S/C = 1.5, cuando la reacción WGS no está promovida), permanece constante cuando se comporta como un producto intermedio (relación S/C = 3) y aumenta levemente cuando se comporta como producto primario en el esquema de reacción (S/C = 6, cuando la reacción WGS está muy promovida). En las condiciones de la Figura 6.7, correspondientes a un valor de tiempo espacial alto, el rendimiento de CH₄ pasa por un mínimo con el tiempo de reacción, como se explicó anteriormente, que se alcanza a valores más altos de tiempo para una relación S/C alta, debido a la atenuación de la desactivación provocada por el exceso de agua.

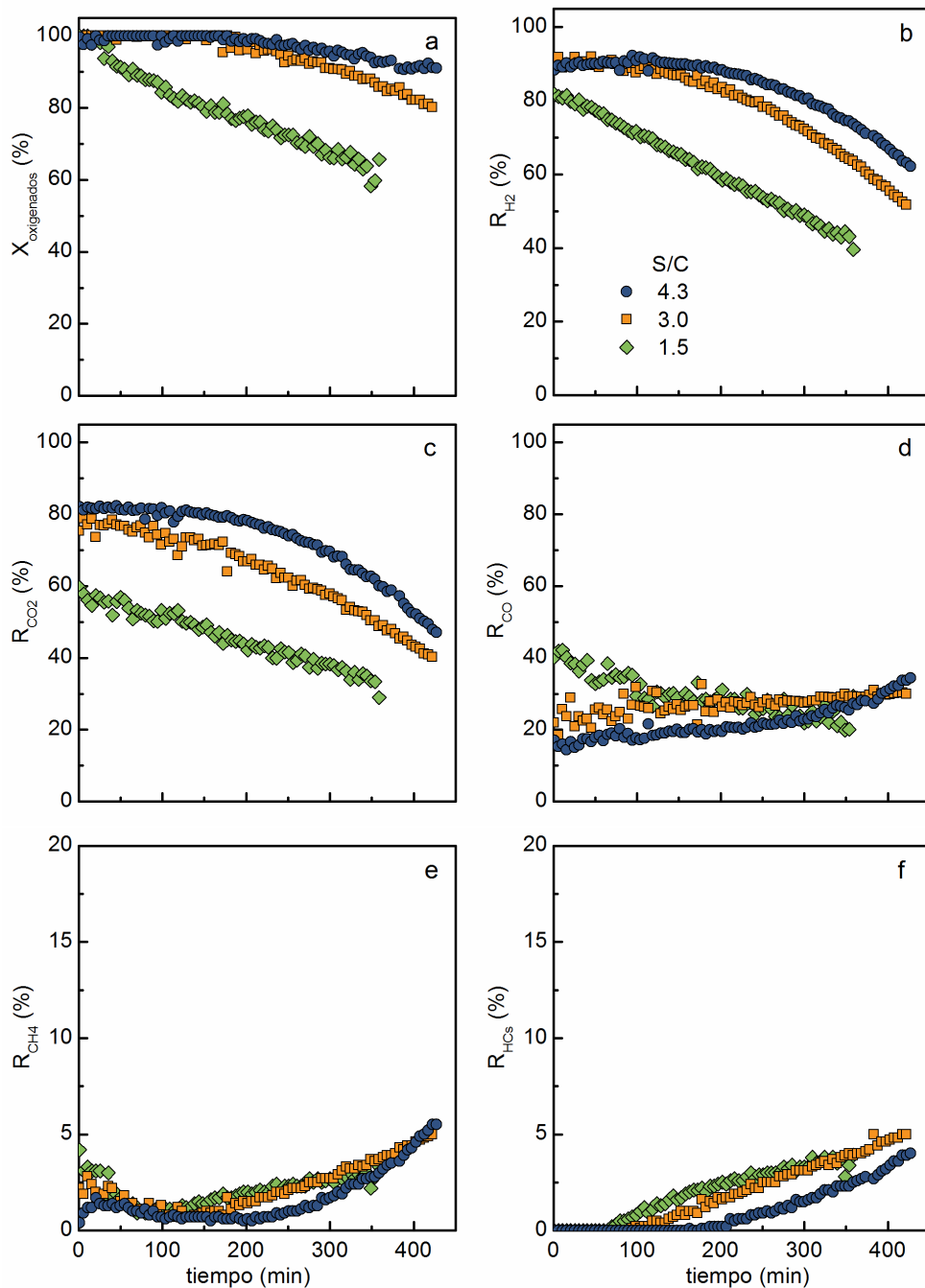


Figura 6.7. Efecto de la relación molar S/C en la alimentación sobre la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl_2O_4 . Condiciones de reacción: 700°C ; tiempo espacial, $0.25 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

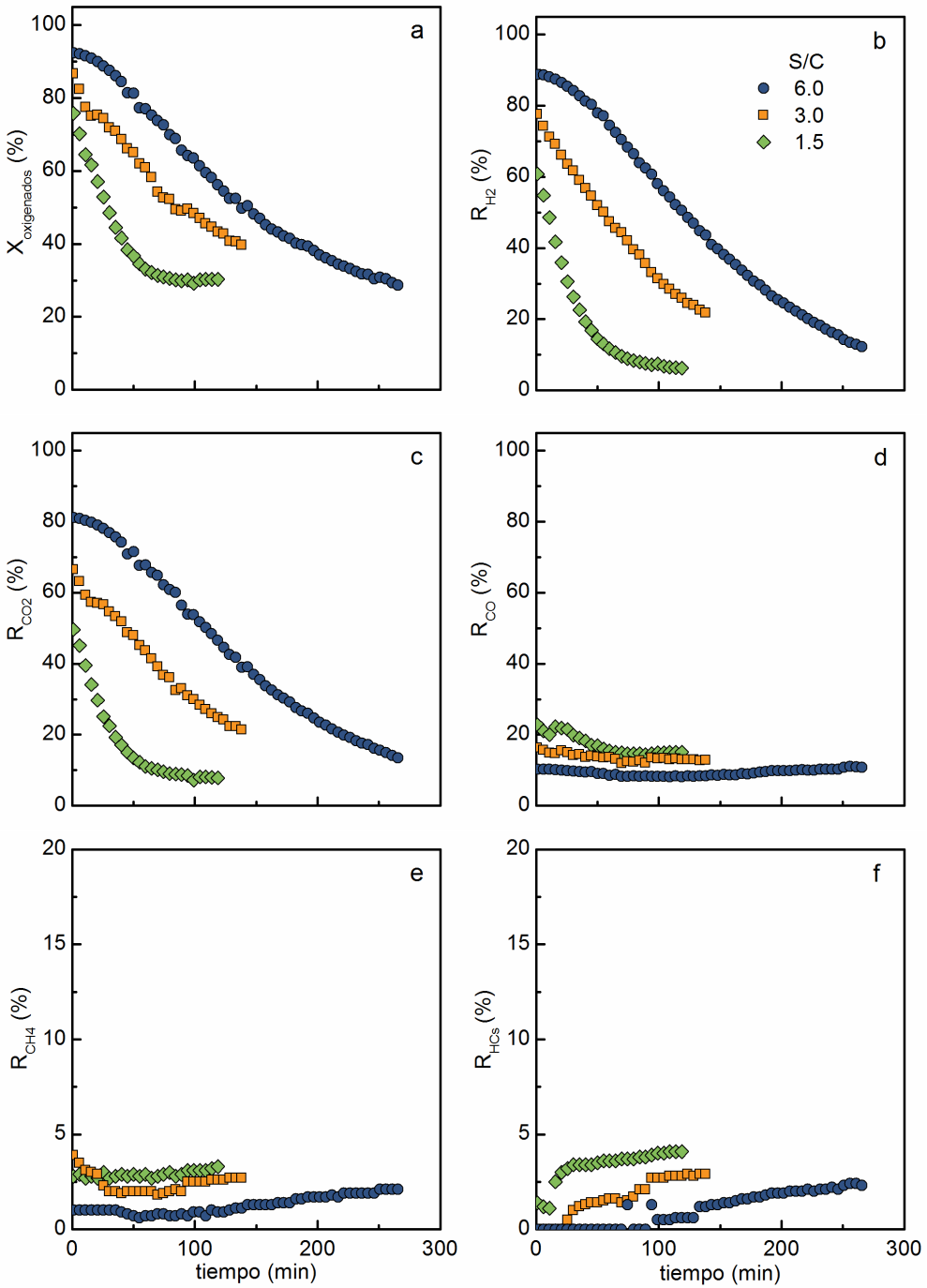


Figura 6.8. Efecto de la relación molar S/C en la alimentación sobre la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de NiAl₂O₄. Condiciones de reacción: 600 °C; tiempo espacial, 0.075 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

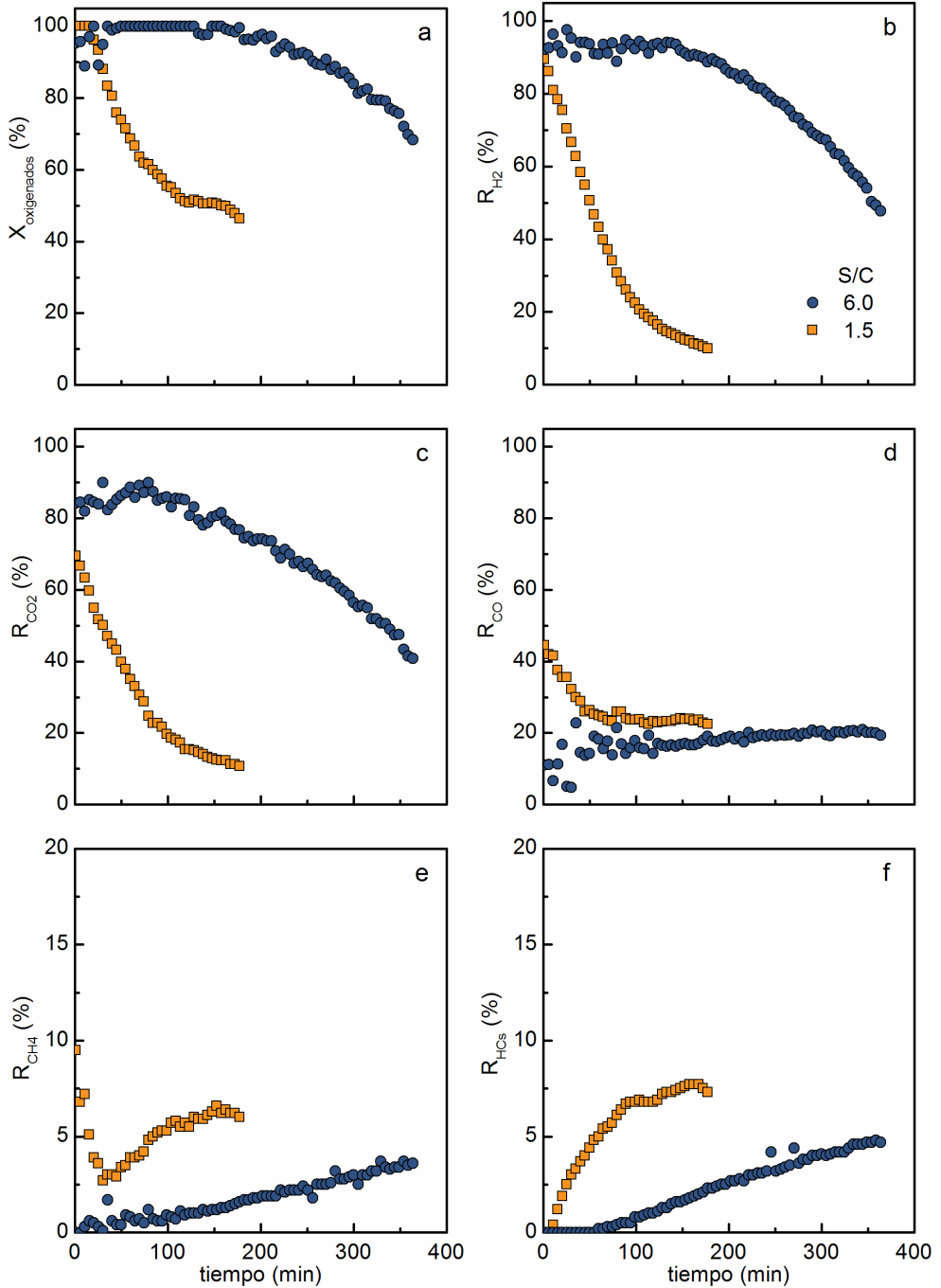


Figura 6.9. Efecto de la relación molar S/C en la alimentación sobre la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y el rendimiento de productos (b-f) en el SR de Bio-oil 1 con el catalizador de $NiAl_2O_4$. Condiciones de reacción: 650 °C; tiempo espacial, 0.25 gcatalizadorh/gbio-oil.

6.1.2. Análisis del catalizador desactivado

Los resultados del apartado anterior muestran que el nivel de desactivación del catalizador derivado de espinela Ni-Al depende de las condiciones de reacción, y en este apartado se examinan las posibles causas de la desactivación. Para ello, el catalizador desactivado en las diferentes reacciones se ha caracterizado por diversas técnicas para determinar el posible grado de sinterización de las partículas de Ni⁰, y para cuantificar y determinar las características del coque depositado. Se han utilizado las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD), oxidación a temperatura programada (TPO), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopia Raman.

6.1.2.1. Análisis estructural

Las propiedades estructurales del catalizador desactivado se han determinado mediante análisis XRD, con el objetivo de analizar el posible cambio del estado de oxidación y del tamaño de las partículas de Ni (posible sinterización). Esta técnica permite además obtener información sobre el grado de cristalinidad del coque depositado. Las Figura 6.10a-c muestran los difractogramas XRD de catalizador desactivado al final de cada reacción. Los difractogramas se han agrupado según la temperatura de reacción, 600 °C (Figura 6.10a), 650 °C (Figura 6.10b) y 700 °C (Figura 6.10c), agrupados por los diferentes valores de tiempo espacial estudiados y la relación S/C (1.5, verde; 3, naranja y 6 azul). Las muestras de catalizador desactivado presentan picos de difracción iguales a los del catalizador fresco (Figura 3.9), con presencia de las fases de Al₂O₃ ($2\theta = 37.6, 45.8$ y 67.0°) y Ni⁰ ($2\theta = 44.7$ y 52.0°). En ninguna muestra se ha observado la presencia de NiO, lo que permite descartar la oxidación del Ni como posible causa de la desactivación. El tamaño del cristal de Ni⁰ de muestras de catalizador desactivado en condiciones seleccionadas se muestra en la Tabla 6.2, que se ha calculado a partir del pico de difracción a $2\theta = 52.0^\circ$ mediante la ecuación de Scherrer. El valor estimado para el catalizador fresco es 13 nm y aumenta ligeramente en los catalizadores desactivados en un rango entre 13 y 18 nm. Estos cambios leves en el tamaño promedio del cristal de Ni⁰ no evidencian un fenómeno significativo de sinterización de las partículas de Ni, que también se descarta como causa responsable de la desactivación del catalizador en las condiciones de reacción estudiadas.

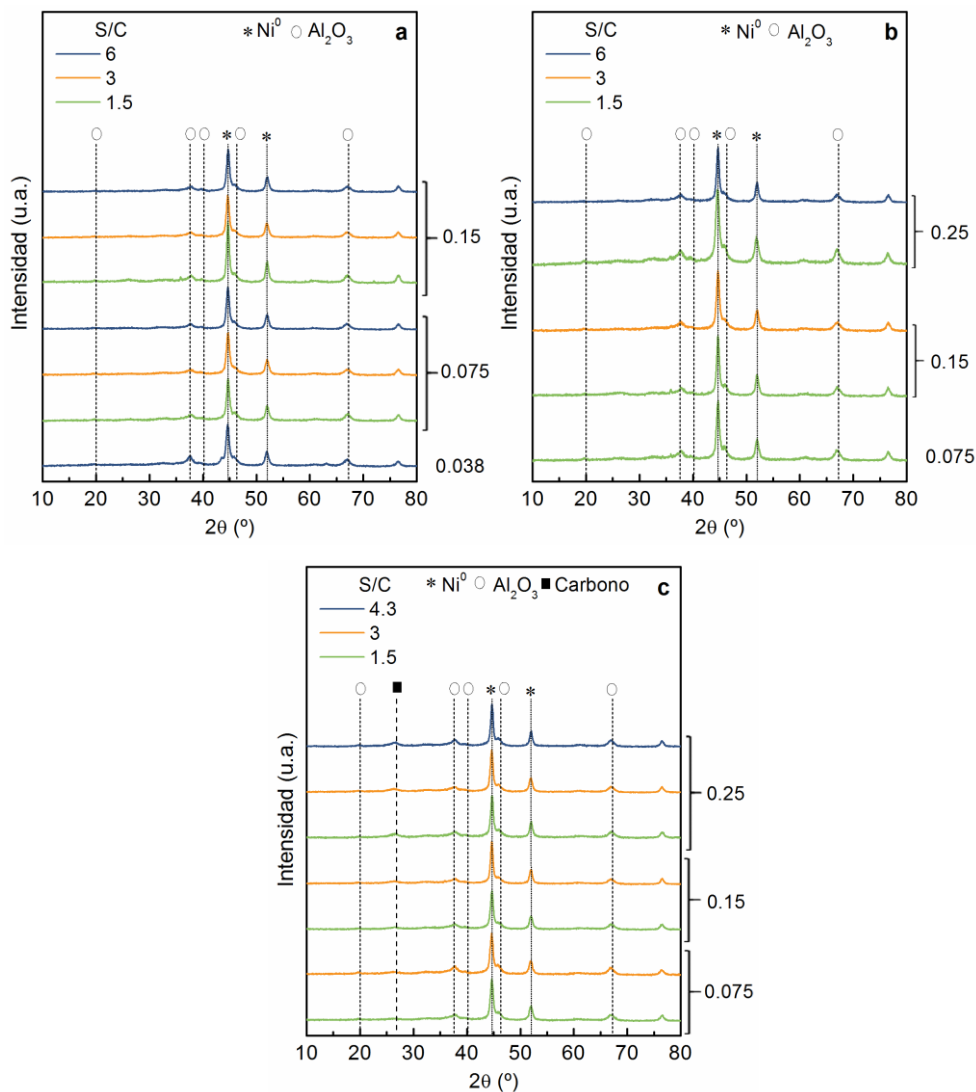


Figura 6.10. Difractogramas de rayos X de los catalizadores desactivados a diferentes condiciones de operación: (a) 600 °C, (b) 650 °C y (c) 700 °C. Los valores en la parte derecha de la gráfica corresponden al tiempo espacial ($g_{\text{catalizador}}/h/g_{\text{bio-oil}}$) utilizado.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores desactivados también proporcionan información sobre el coque depositado. Las muestras de catalizador desactivado a 700 °C (Figura 6.10c) muestran un pico de difracción a $2\theta = 26.3\text{-}26.6^\circ$ que corresponden a las estructuras de carbono, como se ha comentado en apartados anteriores (Ochoa y cols., 2017a), mientras que este pico no aparece para los experimentos llevados a cabo a 600 y 650 °C. Este pico es bastante ancho y de baja

intensidad, lo cual indica la escasa cristalinidad de tales estructuras y, por lo tanto, la principal naturaleza amorfa del coque. A pesar de ello, el aumento del tiempo espacial a 700 °C (Figura 6.10c) aumenta la intensidad de este pico de difracción, por lo que sugiere la presencia de estructuras carbonosas más cristalinas. Por otro lado, la variación de la relación S/C en la alimentación a esta temperatura (Figura 6.10c) no afecta la intensidad de este pico.

Consecuentemente, estos resultados evidencian que la cristalinidad del coque se ve afectada por las condiciones de reacción, mientras que la sinterización de los cristales de Ni no es significativa dentro del rango estudiado de condiciones de reacción.

Tabla 6.2. Efecto de las condiciones de operación sobre el tamaño promedio del cristal de Ni⁰, el contenido del coque (C_C) y velocidad promedio de deposición del coque (v_C).

Condiciones operación		Ni ⁰ , nm	^a C _C , %	^b v _C , mg/(g·min)
0.15 g _{cat} h/g _{bio-oil} S/C = 3	600 °C	13	14.1	0.987
	650 °C	13	9.3	1.250
	700 °C	16	14.3	0.807
700 °C S/C = 3	0.075 g _{cat} h/g _{bio-oil}	14	11.2	3.17
	0.15 g _{cat} h/g _{bio-oil}	16	14.3	0.807
	0.25 g _{cat} h/g _{bio-oil}	16	16.0	0.510
700 °C 0.25 g _{cat} h/g _{bio-oil}	S/C = 1.5	16	13.8	0.877
	S/C = 3.0	16	16.0	0.510
	S/C = 4.3	18	17.5	0.541

(a) Calculado a partir de los perfiles TPO (área bajo la curva).

(b) Calculado como la relación entre el contenido de coque y el tiempo de vida medio (determinado a partir de los datos experimentales de conversión).

6.1.2.2. Análisis de la combustión de coque

Las características de la combustión y la cuantificación del coque depositado sobre la superficie del catalizador se han determinado utilizando los análisis TPO. Las Figuras 6.11 y 6.13 muestran los perfiles TPO del coque depositado sobre el catalizador desactivado en diferentes condiciones de operación, de nuevo agrupando los resultados para analizar el efecto de la temperatura (Figura 6.11), tiempo espacial (Figura 6.12) y relación vapor-carbono (S/C) en la alimentación (Figura 6.13).

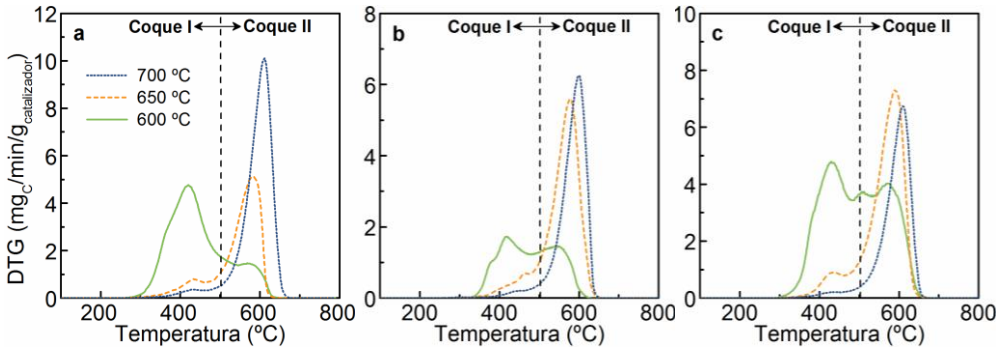


Figura 6.11. Perfiles TPO del catalizador desactivado a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de operación: (a) $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, S/C, 3; (b) $0.075 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, S/C = 1.5; (c) $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, S/C = 1.5.

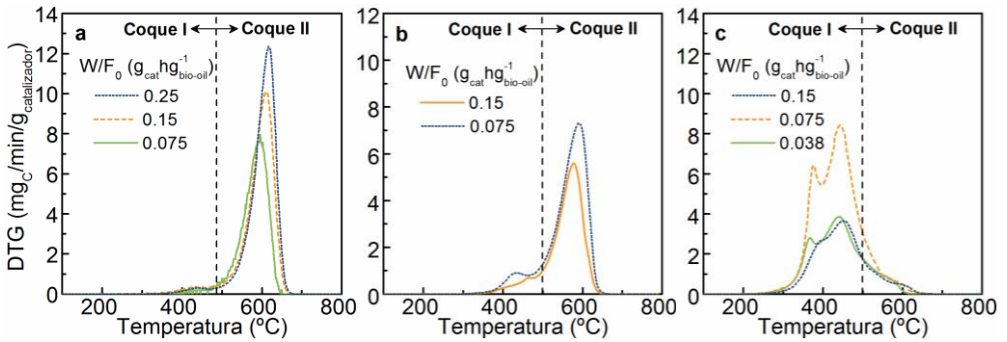


Figura 6.12. Perfiles TPO del catalizador desactivado a diferentes valores de tiempo espacial. Condiciones de operación: (a) $700 \text{ }^\circ\text{C}$, S/C, 3; (b) $650 \text{ }^\circ\text{C}$, S/C = 1.5; (c) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, S/C = 6.

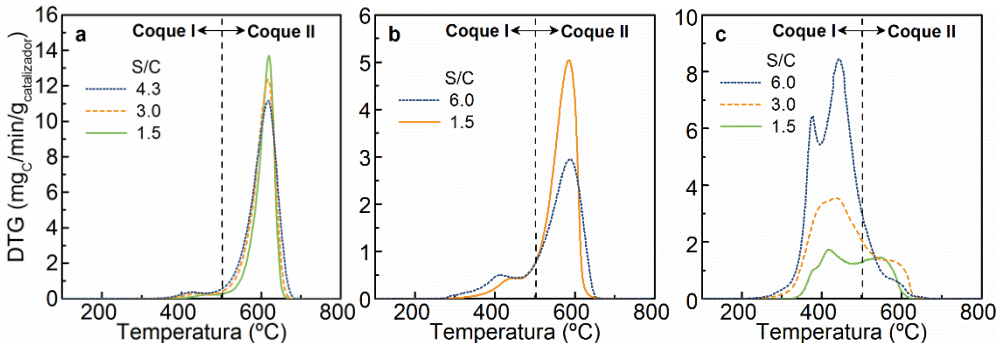


Figura 6.13. Perfiles TPO del catalizador desactivado con diferentes valores de relación S/C en la alimentación. Condiciones de operación: (a) $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.25 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; (b) $650 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.25 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; (c) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.075 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Los perfiles TPO de todas las muestras desactivadas presentan dos rangos de temperatura de combustión que corresponden a dos fracciones de coque: por debajo de 500 °C (coque I) y por encima de 500 °C (coque II). En la Figura 6.11 se observa que la temperatura tiene un efecto muy importante sobre la naturaleza del coque depositado, de modo que el coque formado a 600 °C es principalmente coque I, con una pequeña presencia de coque II. Por el contrario, el coque sobre el catalizador desactivado a 650 y 700 °C es mayoritariamente coque II. Sin embargo, los resultados de las Figura 6.12 y Figura 6.13 muestran que el tiempo espacial y la relación S/C tienen un efecto marginal sobre el tipo de coque, de modo que el coque sobre el catalizador desactivado a 700 °C y 650 °C con diferentes valores de tiempo espacial (Figura 6.12a y Figura 6.12b, respectivamente) y valores de relación S/C (Figura 6.13a y Figura 6.13b, respectivamente) es predominantemente coque II. Sin embargo, el coque I se forma preferentemente en todos los experimentos con una temperatura de reacción de 600 °C (Figuras 6.12c y 6.13c).

En la Tabla 6.2 se recogen los resultados del contenido de coque en el catalizador desactivado y la velocidad de deposición determinada en condiciones seleccionadas a partir de los perfiles TPO (Figura 6.11-Figura 6.13). La velocidad de deposición de coque promedio que se ha calculado como la relación entre el contenido de coque y el tiempo de vida medio del catalizador (determinado a partir de los datos de conversión). El análisis del efecto de la temperatura revela que el contenido mínimo de coque (9.3 %) se alcanza a 650 °C, pero con una velocidad de deposición de coque máxima (1.250), lo cual es coherente con la desactivación más rápida a esta temperatura intermedia (Figura 6.1). Además, el contenido de coque aumenta levemente con el aumento del tiempo espacial, pero la velocidad promedio de deposición decrece notablemente. Asimismo, el aumento de la relación S/C en la alimentación aumenta el contenido de coque, pero disminuye la velocidad promedio de deposición de coque porque una relación S/C alta favorece la gasificación del coque (Ec. (1.20)) y las reacciones SR (Ecs. (1.11), (6.1) y (6.2)). Los resultados de la velocidad de deposición de coque promedio son consecuentes con el efecto de las condiciones de reacción en la velocidad de desactivación observada en la Figura 6.1 y Figura 6.9: valores altos a 650 °C y con valores decrecientes de tiempo espacial y la relación S/C en la alimentación. Sin embargo, los valores del contenido de coque no explican la velocidad de desactivación debido a la diferente duración de las reacciones (mayor duración cuando la desactivación es más lenta).

La presencia de dos fracciones de coque en los perfiles TPO es común para los catalizadores desactivados en el reformado con vapor de oxigenados. Hay dos hipótesis para explicar este fenómeno. Uno sostiene que el coque I se deposita encima o cerca de la superficie del metal (incluso encapsulando los centros metálicos) y su combustión se catalizada mediante los centros metálicos, resultando en valores de temperatura de combustión más bajos, mientras que el coque II se asocia presumiblemente con los depósitos en el soporte, cuya combustión no está catalizada (Ochoa y cols., 2020; X. Hu y cols., 2020b; Arandía y cols., 2020; Valle y cols., 2018a). Otra hipótesis sostiene que la presencia de dos valores de temperatura de combustión diferentes puede ser atribuible a las diferentes naturalezas de coque basadas en la formación de carbono amorfo (quemando a baja temperatura) y carbono filamentososo o estructuras gráficas (quemando a alta temperatura) (L. He y cols., 2020a; 2020b).

Los resultados de los análisis TPO revelan que la temperatura de reacción es la variable más relevante que afecta a la naturaleza o localización del coque en la superficie del catalizador y, por consiguiente, a la desactivación del catalizador. Por ello, en el siguiente apartado se analizan más a fondo los catalizadores desactivados correspondientes a las diferentes temperaturas de reacción (catalizadores desactivados en las condiciones de la Figura 6.1) mediante otras técnicas (XPS, SEM o SEM-EDS y espectroscopia Raman) con el propósito de dilucidar la naturaleza y ubicación del tipo de coque.

6.1.2.3. Composición del coque

La composición atómica de las especies presentes en la superficie del catalizador fresco-reducido y de los catalizadores desactivados a diferente temperatura de reacción (en las condiciones de la Figura 6.1) se han determinado mediante análisis XPS. La Tabla 6.3 resume la composición atómica determinada usando XPS en un área de 1x3 mm y en una capa superficial fina de aproximadamente 1-2 nm en cada muestra de catalizador desactivado. Los resultados indican la presencia de átomos de O, Al y Ni en la superficie del catalizador fresco (reducido), con 5.20 % (13.40 % en masa) de átomos de Ni sobre la superficie de la partícula. Considerando que el contenido estequiométrico de Ni es 33 % en masa, se puede inferir que el Ni está localizado principalmente en una concentración más alta en el interior de la partícula (indetectable por XPS).

Tabla 6.3. Composición atómica (%) determinada mediante análisis XPS del catalizador fresco (reducido) y los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas de reacción, y resultados de deconvolución de los espectros de carbono. Condiciones de reacción: tiempo espacial, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}; S/C, 3.

Componentes	Fresco	600 °C	650 °C	700 °C
Carbono	-	94.2	98.3	98.6
Oxígeno	60.0	3.90	1.70	1.40
Aluminio	34.8	1.90	N.D.	N.D.
Níquel	5.20	N.D.	N.D.	N.D.
<i>Deconvolución de los espectros de carbono</i>				
sp ² : C–C, C–H		61.70	65.29	62.47
sp ³ : C–C, C–H		11.93	11.69	12.77
C–O		8.07	8.28	8.93
O–C=O		6.35	6.18	6.74
orbital π - π		6.13	6.88	7.70

La composición atómica de la superficie de los catalizadores desactivados evidencia la severidad de la deposición de coque, que conduce a la cobertura total de la superficie del catalizador con coque a 650 y 700 °C, debido a que no se detecta Al o Ni. Igualmente, este análisis evidencia que la superficie del soporte del catalizador desactivado a una temperatura de reacción de 600 °C está menos cubierta por coque que a temperaturas más altas, lo cual podría ser relativo a la localización preferente de coque en el interior de la partícula donde hay una concentración de Ni más alta. Los átomos de oxígeno están también presentes en la superficie de los catalizadores desactivados, unidos a átomos de C o Al. A 650 y 700 °C, los átomos de O se combinan sólo con átomos de C, dado que no hay evidencia de aluminio en la superficie de estas muestras, mientras que los átomos de O se combinan con átomos de C y Al en la superficie de los catalizadores desactivados a 600 °C. La naturaleza oxigenada del coque indica que el coque se forma preferiblemente a través de la descomposición de oxigenados (Ec. (1.17)).

El espectro de carbono de la superficie de los catalizadores desactivados (Figura 6.14) proporciona información sobre las especies de carbono de acuerdo con la forma en que un átomo de C interactúa con los átomos circundantes. Cada espectro se ha corregido mediante el método de la línea base de Shirley y deconvolucionado en cinco picos principales (excluyendo la contribución del SiC visto en 282.8 eV). Los

resultados de estas deconvoluciones se muestran en la Tabla 6.3. Los picos se asignan comúnmente a (Ochoa y cols., 2014; Ochoa y cols., 2017a; b; Lesiak y cols., 2018; Estrade-Szwarckopf, 2004; Dave y cols., 2015): C unido a otro átomo de C o H (C–C o C–H) a 284.6 eV; átomo de C unido a un átomo de C que se une a un átomo de O (C–COR) a 285.5 eV; átomo de C unido a un átomo de O (C=O, CO–X) a 286.6 eV; átomo de C unido a dos átomos de O (O=CO–) a 288.6 eV; y orbital de interacciones π - π a 291.0 eV. Otra interpretación posible para este espectro se basa en la presencia de diferentes hibridaciones de carbono (sp^2 y sp^3) (Lesiak y cols., 2018; Estrade-Szwarckopf, 2004): los átomos de C unidos a átomos de H o C con hibridación sp^2 o sp^3 tiene energías de enlace de 284.6 o 285.5 eV, respectivamente, mientras que los unidos a átomos de O con hibridación sp^3 o sp^2 tienen energías de enlace de 286.6 o 288.6 eV, respectivamente. Como se observa en la Tabla 6.3, los resultados no muestran una clara tendencia de las diferentes especies de carbono hibridado sp^2/sp^3 u oxigenado con la temperatura de reacción, sino que son similares. Por otro lado, se puede estimar aproximadamente una porción relativa de carbono aromático basado en el pico del orbital de interacciones π - π , indicando que las especies aromáticas (aromaticidad del coque depositado) aumentan con el incremento de las temperaturas de reacción.

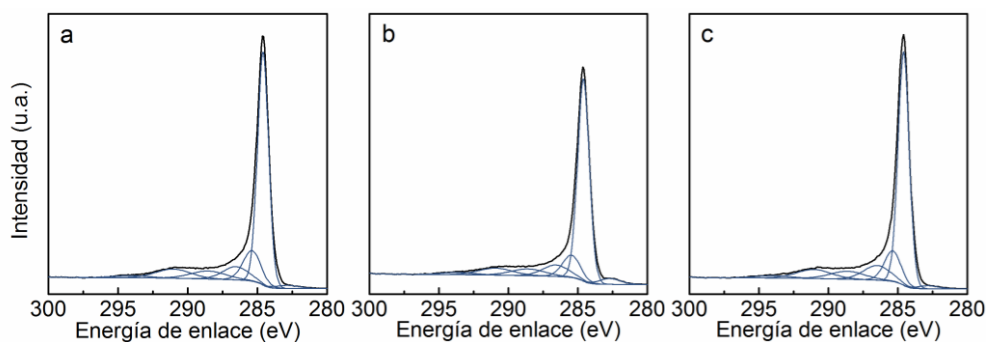


Figura 6.14. Espectros XPS deconvolucionados (C 1s) de los catalizadores desactivados a 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c). Condiciones de operación: tiempo espacial, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oi}; S/C, 3.

6.1.2.4. Localización del coque

Los resultados XPS dieron pistas sobre la posible ubicación preferente del coque y se ha evaluado más a fondo mediante SEM usando un detector secundario de electrones o *backscatter electron detector* (SEM-BSD) o combinado con *energy-*

dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), para los catalizadores desactivados en los experimentos descritos en la Figura 6.1. La Figura 6.15 muestra las imágenes SEM-BSD del catalizador fresco y desactivado a diferentes temperaturas de reacción. Estas imágenes proporcionan información sobre los elementos presentes sobre la superficie de las partículas basadas en el hecho que el brillo depende del número atómico de los elementos cuando se usa un BSD (Ochoa y cols., 2020). Por consiguiente, el brillo de la imagen aumenta cuando la abundancia de los elementos pesados (Ni o Al contabilizadas para las fases del catalizador) aumenta y disminuye cuando la abundancia de los elementos ligeros (C contabilizado para los depósitos de coque) aumenta.

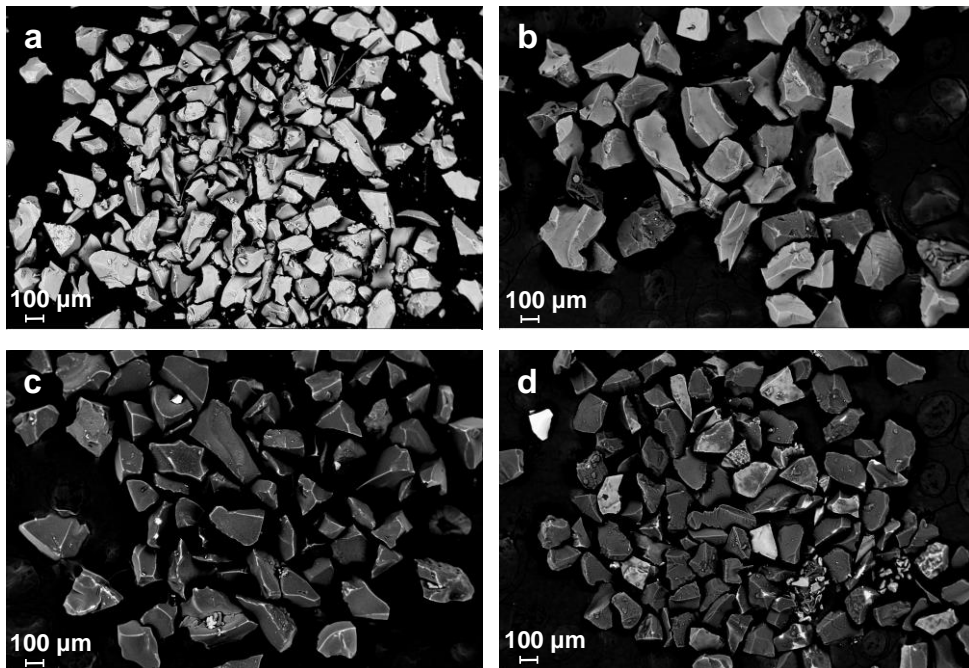


Figura 6.15. Imágenes SEM-BSD (100X) del catalizador fresco-reducido (a) y el catalizador desactivado a diferentes temperaturas: 600 °C (b), 650 °C (c) y 700 °C (d). Condiciones de reacción: tiempo espacial, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}; S/C, 3.

Las partículas del catalizador fresco (Figura 6.15a) muestran el color brillante indicando la presencia absoluta de Al y Ni sobre la superficie externa. Por otro lado, las partículas del catalizador desactivado a 600 °C (Figura 6.15b) son de color grisáceo con dos tonos diferentes, haciendo evidente la presencia de dos partículas diferentes. Sin embargo, las partículas de los catalizadores desactivados a 650 °C (Figura 6.15c)

y 700 °C (Figura 6.15d) muestran el color más oscuro con una elevada uniformidad, indicando la presencia predominante de C sobre la superficie externa. La falta de uniformidad de las partículas del catalizador desactivado a 600 °C indica el diferente alcance de la deposición de coque sobre la superficie externa de las partículas del catalizador. Por lo tanto, las partículas brillantes deberían tener menos depósitos de coque en la superficie externa de las partículas del catalizador. Estas observaciones hacen evidente que el coque se deposita preferiblemente sobre la superficie interna de las partículas del catalizador a 600 °C, donde se localizan la mayoría de los cristales de Ni, mientras que el coque se deposita sobre la superficie externa del catalizador a 650 y 700 °C.

El análisis de la localización del coque se ha complementado usando SEM-EDS. La Figura 6.16 muestra las imágenes SEM para los catalizadores desactivados y sus mapas correspondientes de los elementos medidos con EDS. En el Capítulo 3 se ha mostrado un análisis similar para el catalizador fresco (reducido). El mapa de C revela un contenido de coque extremadamente alto en la superficie del catalizador desactivado a 650 y 700 °C, bloqueando la superficie de las partículas de Ni y Al₂O₃. Sin embargo, los mapas de Al y Ni de los catalizadores desactivados a 600 °C evidencian que parte de las superficies de Ni y Al₂O₃, respectivamente, están libres de coque. Adicionalmente, al comparar los mapas de Ni y C del catalizador desactivado a 600 °C, se evidencia que las zonas con más abundancia de coque corresponden a zonas con menor abundancia de partículas de Ni, indicando presuntamente que el coque se deposita en los centros de Ni y éste evita la detección del Ni. La baja cantidad de Ni sobre la superficie del catalizador desactivado a 650 y 700 °C (de acuerdo con los análisis XPS en la Tabla 6.3) debe ser atribuido a la alta abundancia de coque en la superficie de estos catalizadores desactivados, que dificulta la detección de Ni. Además, la mayoría de los cristales de Ni podrían estar localizadas presumiblemente en el interior de la partícula, conforme con los resultados de los análisis XPS.

6.1.2.5. *Morfología del coque*

La Figura 6.17 muestra las imágenes SEM (ampliación de 80000X) de los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas de reacción que corresponden a los experimentos descritos en la Figura 6.1. Las partículas típicas del catalizador fresco (Figura 3.10) muestra una textura granular uniforme, correspondiente a las fases de alúmina porosa (Y. Hu y cols., 2014). Las partículas del catalizador

desactivado (Figura 6.17) muestran depósitos de coque en forma de filamentos de carbono en la superficie externa, con diferentes características según la temperatura de reacción.

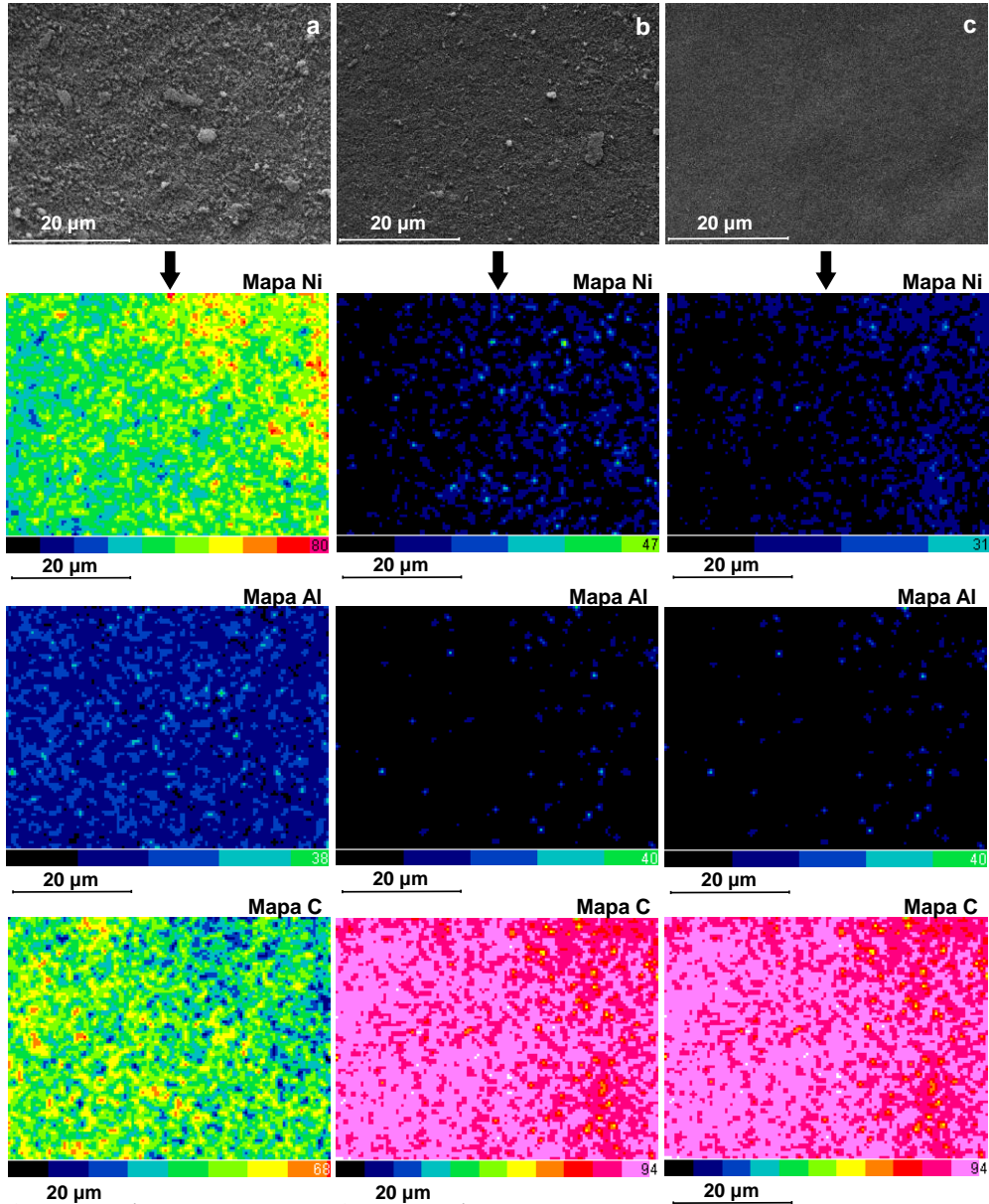


Figura 6.16. Imágenes SEM (5000X) y mapas de los elementos detectados por EDS del catalizador desactivado a 600 °C (a), 650 °C (b) y 700 °C (c). Condiciones de reacción: tiempo espacial, 0.15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}; S/C, 3.

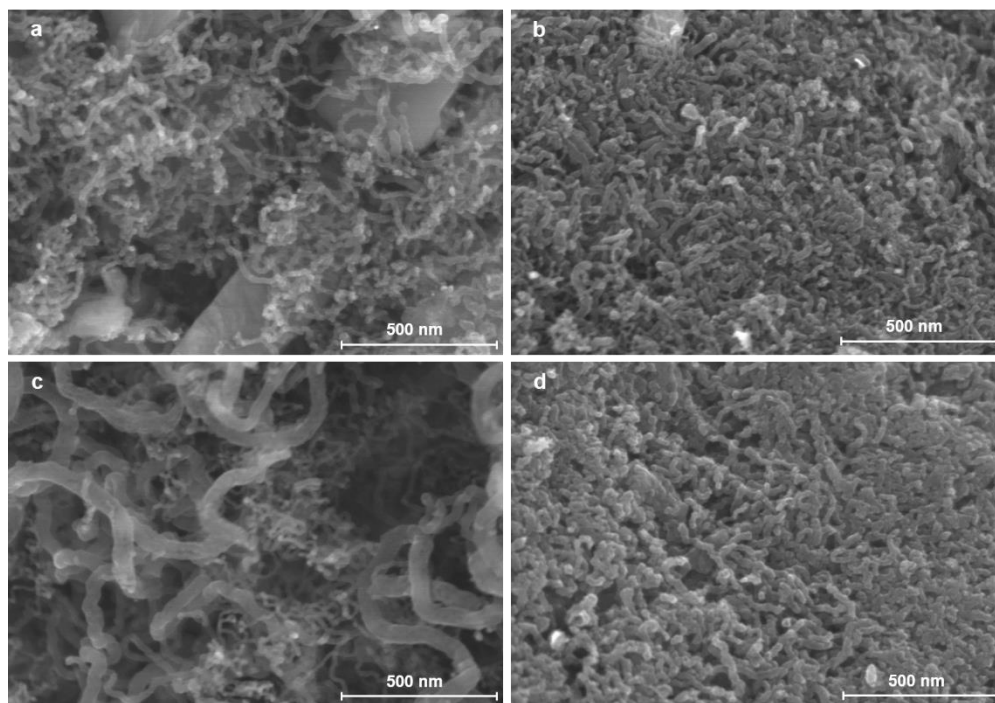


Figura 6.17. Imágenes SEM (80000X) de las muestras de catalizador desactivado a 600 °C (a, b), a 650 °C (c) y a 700 °C (d). Condiciones de reacción: tiempo espacial, $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

Al analizar varias partículas en cada muestra de cada catalizador, se ha observado un alto grado de uniformidad en la morfología de la superficie en los catalizadores desactivados a 650 (Figura 6.17c) y 700 °C (Figura 6.17d), como se ha observado previamente en el catalizador fresco-reducido (Figura 3.10). Sin embargo, se ha podido distinguir dos morfologías diferentes de la superficie para las partículas del catalizador desactivado a 600 °C (Figura 6.17a y Figura 6.17b), que está relacionado con las dos partículas diferentes observadas utilizando SEM –BSD (Figura 6.15b).

La naturaleza filamentosa del coque se ha observado en el SR de bio-oil sobre otros catalizadores de Ni (Ochoa y cols., 2017a; Wu y cols., 2013) y también se ha observado generalmente en el SR de oxigenados puros en catalizadores de Ni (L. He y cols., 2017; Montero y cols., 2019). Sin embargo, los filamentos de carbono observados en esta Tesis son diferentes de los filamentos de carbono típicos observados en otros catalizadores en términos de ser más pequeños con diferentes longitudes y anchuras. Los filamentos formados a 600 °C tienen diferentes características, siendo más delgados y sueltos en las partículas más brillantes y más

gruesos y abundantes en las partículas más oscuras. Las partículas más brillantes muestran también una abundancia baja de filamentos de carbono, como se evidencia en la Figura 6.18b a una ampliación menor, en la que la superficie de las partículas puede ser vista en la imagen SEM con una formación incipiente de los filamentos. Además, algunos filamentos se ven compactados en las partículas más oscuras (Figuras 6.17b), indicando la deposición de otra fase de carbono entre ellas. A 650 °C (Figuras 6.17c y 6.18c), el tamaño de filamentos es heterogéneo, algunos de ellos son notoriamente más grandes que los observados en las otras muestras. A 700 °C (Figuras 6.17d y 6.18d), los filamentos tienden a ser más ordenados (compactados) con diámetros más uniformes, que indica la deposición de otra fase de carbono entre los filamentos. Esta segunda fase de carbono puede corresponder al carbono pirolítico con una estructura similar al grafito, que explica la cristalinidad leve observada en los difractogramas XRD para los catalizadores desactivados a 700 °C. Por el contrario, la fase de carbono depositada entre los filamentos a 600 °C es amorfa porque los difractogramas XRD no muestran cristalinidad y los perfiles TPO tienen una temperatura de combustión baja.

Comparando estos resultados con los de desactivación (Figura 6.1), la desactivación más lenta observada a 600 °C puede estar relacionada con la menor abundancia y diámetro de los filamentos de carbono en algunas partículas, evidenciando una formación incipiente de filamentos de carbono. Para probar esta relación, se ha comparado este resultado con el experimento a 600 °C y condiciones similares hasta observar la completa desactivación del catalizador después de 13 h de reacción. Después, el catalizador desactivado se ha analizado usando análisis SEM. La imagen SEM (Figura 6.19) muestra que la abundancia y el diámetro de los filamentos de carbono son mayores que los observados a 4.5 h de reacción (Figura 6.17a y Figura 6.17b), con una presencia mayor de carbono amorfo depositado entre los filamentos. Curiosamente, el catalizador desactivado a 600 °C después de 13 h de reacción (desactivación completa) muestra mayoritariamente la presencia de coque I (Figura 6.20), confirmando la deposición de carbono amorfo entre los filamentos.

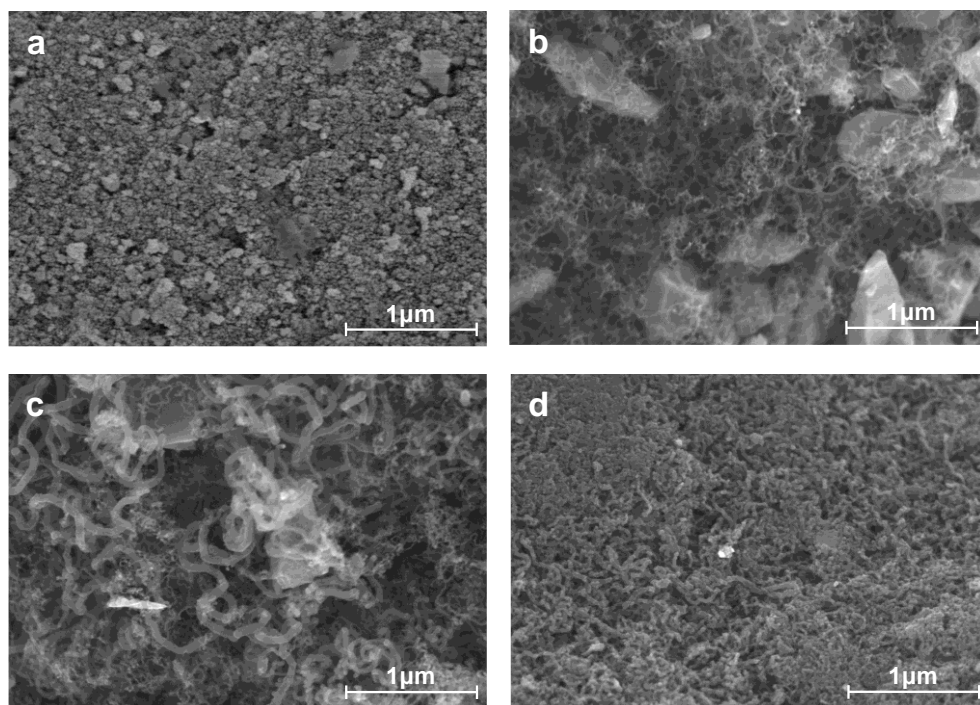


Figura 6.18. Imágenes SEM (35000X) del catalizador fresco y reducido (a) y el catalizador desactivados a diferentes temperaturas de reacción: 600 °C (b), 650 °C (c) y 700 °C (d). Condiciones de reacción: tiempo espacial, $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

Estos resultados evidencian que el aumento de la temperatura (entre 600 y 650 °C) favorece el crecimiento de filamentos de carbono encima de los centros de Ni. El aumento en el tamaño de los filamentos de carbono a 650 °C puede originar el desprendimiento de cristales de Ni del soporte, causando un encapsulamiento de los cristales de Ni (dentro del filamento de carbono), y la deposición directa de estos filamentos de carbono encima de la superficie del soporte, bloqueando el acceso a los centros del soporte, lo que origina una rápida desactivación. Sin embargo, el aumento de la temperatura hasta 700 °C previene ligeramente el crecimiento de filamentos de carbono (L. He y cols., 2017), posiblemente favoreciendo las reacciones de gasificación del coque (Ec. (1.19)), pero promueve la formación y deposición de una fase de carbono similar al grafito aparentemente en la superficie del soporte que causa también desactivación.

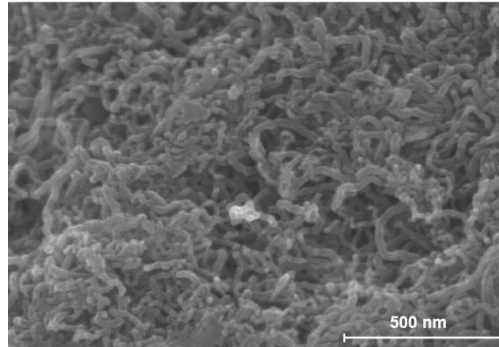


Figura 6.19. Imagen SEM (80000X) del catalizador desactivado a 600 °C tras 13 h de reacción en condiciones similares a las de la Figura 6.1.

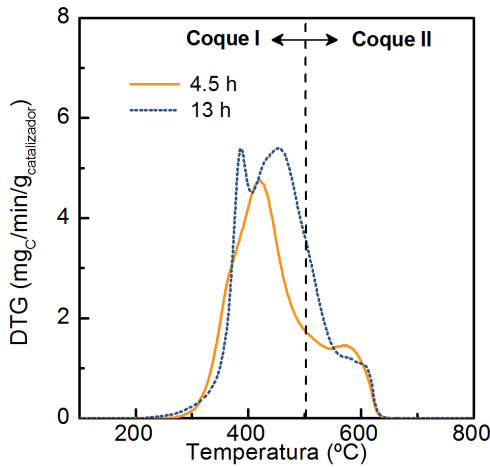


Figura 6.20. Perfiles TPO del catalizador desactivado a 600 °C durante diferentes tiempos de reacción: Condiciones: tiempo espacial, 0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}; S/C, 3.

6.1.2.6. Estructura del coque

La Figura 6.21 muestra el espectro Raman normalizado de los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas de reacción correspondientes a los experimentos descritos en la Figura 6.1. Todos los espectros muestran características similares: dos bandas de resonancia de primer orden (Figura 6.21b) con máximos a $\sim 1337\text{-}1344\text{ cm}^{-1}$ (carbonos hibridados sp^2 en anillos aromáticos denominados banda D) y $\sim 1597\text{ cm}^{-1}$ (carbonos hibridados sp^2 en anillos aromáticos y olefinas denominados banda G) y bandas de segundo orden moduladas irregulares en la región $2250\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ (Figura 6.21a) (Ferrari y Robertson, 2000). Las bandas D y G y las

bandas moduladas irregulares a 2250-3250 cm^{-1} son características de diversas estructuras de carbono. Basándonos en el análisis previo del coque depositado (análisis XRD y SEM), estos espectros Raman pueden corresponder al carbono filamentoso con alto grado de amorficidad debido a las longitudes atípicas en comparación con las de los nanotubos de carbono.

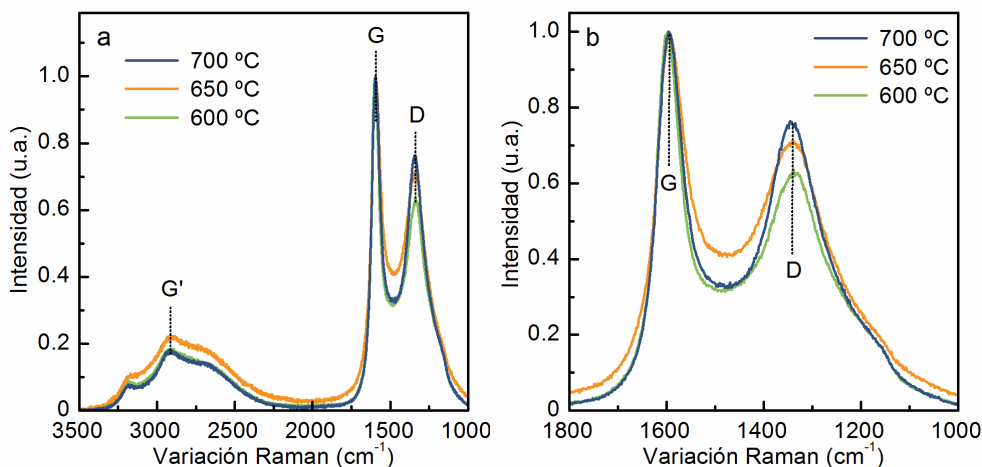


Figura 6.21. Espectro Raman de los catalizadores desactivados a diferente temperatura (a) y la ampliación de sus bandas de resonancia de primer orden (b). Condiciones de operación: tiempo espacial 0.15 $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

Para evaluar mejor los parámetros típicos Raman, se ha deconvolucionado cada espectro en cuatro picos lorentzianos, mostrando como ejemplo la deconvolución para el catalizador desactivado a 700 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 6.22), con posiciones en 1180 cm^{-1} (posiblemente asignado a carbonos híbridos sp^3), 1337-1344 cm^{-1} (banda D), 1490 cm^{-1} (asignado a fases de carbono amorfo) y 1597 cm^{-1} (banda G) (Valle y cols., 2012). Los resultados de la deconvolución, recogidos en la Tabla 6.4, muestran que la posición de la banda D y la intensidad relativa de las bandas D y G ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) aumenta al incrementar la temperatura de reacción. Asimismo, la anchura del pico a media altura de la banda D (FWHM_{D}) es menor para el catalizador desactivado a 700 $^{\circ}\text{C}$ que para los desactivados a 650 o 600 $^{\circ}\text{C}$, mientras que no se observa una tendencia clara respecto a FWHM de la banda G.

La interpretación del espectro Raman no es sencilla ni absoluta, dado que los resultados observados indican la presencia de filamentos de carbono altamente amorfos. Por lo tanto, una aproximación apropiada puede ser considerar la interpretación para carbonos amorfos propuesta por Ferrari y Robertson (2000), en la

que el aumento en la relación I_D/I_G indica un aumento en el tamaño de dominios ordenados (grafitización). Los parámetros de deconvolución obtenidos en esta Tesis indican que los depósitos de coque podrían tener un mayor grado de orden o grafitización a 700 y 650 °C que a 600 °C, lo que es coherente con los rangos de temperatura de combustión observados en los perfiles TPO. Estos resultados también son coherentes con los resultados de los análisis XRD y SEM mostrados previamente, haciendo evidente que el aumento en el tamaño del filamento de carbono a 650 °C y la deposición de carbón pirolítico entre filamentos de carbono (con una fase cristalina) a 700 °C aumentan el grado de grafitización del coque.

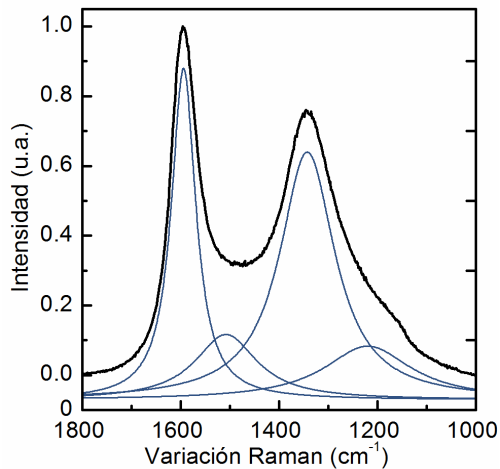


Figura 6.22. Espectro Raman deconvolucionado en cuatro picos lorentzianos. Condiciones de operación: temperatura, 700 °C; tiempo espacial 0.15 $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

Tabla 6.4. Parámetros de deconvolución del espectro de Raman de los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de operación: tiempo espacial 0.15 $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{bio-oil}}$; S/C, 3.

Parámetro	600 °C	650 °C	700 °C
Posición banda D (cm^{-1})	1337	1342	1344
FWHM_D (cm^{-1})	154	157	139
FWHM_G (cm^{-1})	53	61	56
Relación I_D/I_G	0.62	0.73	0.76

6.1.3. Discusión de resultados

Los resultados confirman la alta actividad y selectividad de H₂ del catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄ para el reformado con vapor de bio-oil a temperatura moderada (600-700 °C), alcanzando un rendimiento de H₂ del 90 % a bajo tiempo espacial. La sinterización de los cristales de Ni es insignificante en estas condiciones de reacción y el catalizador sufre desactivación principalmente por deposición de coque. El aumento del tiempo espacial (0.038-0.25 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}) y la relación molar carbono-vapor en la alimentación (1.5-6) contribuye a atenuar la velocidad de deposición de coque, cuya naturaleza y localización depende principalmente de la temperatura de reacción.

El coque se compone de filamentos cortos y heterogéneos, y la estructura depende de la temperatura de reacción. Los filamentos formados a 600 °C son más delgados y sueltos, localizados preferentemente en los cristales de Ni dentro de las partículas del catalizador, mientras que los formados a 650 o 700 °C son más largos y más desarrollados/estructurados, y localizados sobre el soporte del catalizador, y tienen un mayor grado de estructuración y orden (filamentos compactados) a mayores valores de temperatura. Además, la deposición de fases de carbono amorfo y pirolítico entre los filamentos observado a 600 y 700 °C, respectivamente, también contribuyen a la desactivación del catalizador.

La selección de la temperatura de reacción en el rango 600-700 °C afecta notablemente a la estabilidad del catalizador con un efecto complejo. Así, el aumento en la temperatura favorece la formación y gasificación del coque, promoviendo la formación de un coque más estructurado que tiende a depositarse en el soporte del catalizador y es más difícil de gasificar (particularmente a 650 °C). En consecuencia, la reacción debe llevarse a cabo a 600 °C para que los reactantes tengan una accesibilidad más eficiente a los centros catalíticos (de Ni y alúmina). El aumento de la temperatura favorece el crecimiento del coque sobre la superficie del soporte de alúmina, lo que conduce a una rápida desactivación debido a la limitada disponibilidad de los centros de alúmina para la adsorción y disociación del agua.

6.2. ROL DE LA COMPOSICIÓN DEL BIO-OIL EN LA SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA

Los resultados de los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis han puesto de manifiesto que los cambios en la composición del bio-oil originados por los tratamientos de acondicionamiento mediante extracción de fenoles (Capítulo 4) o mediante una etapa previa de pre-reformado con dolomita (Capítulo 5), afectan de forma relevante tanto al contenido como, especialmente, a la naturaleza del coque depositado en el catalizador derivado de NiAl_2O_4 y, por consiguiente, a su estabilidad. Estas diferencias en la deposición de coque son atribuibles a los cambios en la composición del bio-oil originados por los tratamientos de acondicionamiento. La temperatura de operación utilizada en la etapa de reformado con catalizador de Ni en estos capítulos fue $700\text{ }^\circ\text{C}$, seleccionada en base a estudios previos llevados a cabo con catalizadores de Ni soportados con diferentes soportes (Arandia y cols., 2017; Valle y cols., 2018a; b).

Por otro lado, el análisis del efecto de las condiciones de reacción sobre el comportamiento cinético del catalizador NiAl_2O_4 en el SR de bio-oil 1, mostrado en el Apartado 6.1, ha puesto de manifiesto que la temperatura de reacción es la variable que más afecta a la naturaleza, estructura y ubicación del coque depositado en el catalizador. Así, se ha concluido que $600\text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura más adecuada para el reformado del bio-oil 1, dado que permite obtener un elevado rendimiento inicial de H_2 , muy similar al obtenido a 650 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, y, sobre todo, proporciona una mayor estabilidad del catalizador, debido a la deposición de un coque con menor carácter desactivante, a esa temperatura, que el coque depositado a elevada temperatura de reacción. Las variables tiempo espacial y relación S/C de la alimentación, si bien afectan al contenido de coque, tienen un rol minoritario sobre su naturaleza.

Por tanto, es evidente que el mecanismo de deposición de coque en el catalizador NiAl_2O_4 es complejo, que está altamente influenciado tanto por la composición del bio-oil como por la temperatura de reformado. Para una mejor comprensión del mecanismo de desactivación de este catalizador, en este apartado se ha analizado el efecto del binomio temperatura/(composición del bio-oil) sobre la desactivación del catalizador derivado de NiAl_2O_4 , con especial atención en la desactivación por deposición de coque. Para ello, se ha comparado el comportamiento cinético del catalizador a baja ($600\text{ }^\circ\text{C}$) y alta ($700\text{ }^\circ\text{C}$) temperatura en el reformado con vapor de tres alimentaciones con diferencias significativas en su composición de oxigenados: 1) bio-oil 2 completo, 2) bio-oil 2 acondicionado mediante extracción de fenoles y

3) bio-oil 2 sometido a un pre-reformado con dolomita en línea, previo a la etapa de reformado con el catalizador de Ni. Con este estudio se pretende analizar el efecto tanto de una gran diferencia de composición del bio-oil derivada de tratamientos previos de acondicionamiento del mismo, como pequeñas diferencias de composición como las que hay entre los dos bio-oils utilizados en la Tesis, con mayor contenido de ácidos y ésteres, y menor contenido de sacáridos y fenoles en el bio-oil 2 respecto del bio-oil 1 (Tabla 3.6).

6.2.1. Composición de las alimentaciones de bio-oil

En las Tabla 6.5 y Tabla 6.6 se muestra la composición del bio-oil que accede al reactor de reformado para las 3 alimentaciones consideradas. Para el bio-oil 2 completo y bio-oil 2 acondicionado por extracción de fenoles, Tabla 6.5, la composición es constante con el tiempo, y corresponde a la de la corriente de volátiles a la salida de la etapa de tratamiento térmico (llevado a cabo a 500 °C). Al comparar las composiciones antes y después del tratamiento térmico, para el bio-oil 2 completo se observa que dicho tratamiento conlleva un aumento del contenido de sacáridos, cetonas y ácidos, mientras que la concentración de fenoles disminuye significativamente. Para el bio-oil acondicionado por extracción de fenoles, el tratamiento térmico conlleva, sin embargo, una notable disminución de los sacáridos y aumento de los ésteres, mientras que los fenoles y ácidos disminuyen ligeramente y las cetonas aumentan levemente. Por otro lado, la principal diferencia en la composición de las corrientes de salida del tratamiento térmico de las dos alimentaciones (bio-oil 2 completo y acondicionado) es un significativo menor contenido de fenoles y mayor contenido de sacáridos para el bio-oil acondicionado (3.7 y 28.9 %, respectivamente) que para el bio-oil completo (10.6 % de fenoles y 19.0 % de sacáridos).

En el caso de la tercera alimentación considerada en este estudio (Tabla 6.6), bio-oil que ha sido pre-reformado con dolomita, la composición de oxigenados varía a lo largo de la reacción debido a la progresiva desactivación de la dolomita utilizada en la etapa de pre-reformado, llevada a cabo a 500 °C y con tiempo espacial de dolomita de $0.9 \frac{\text{g}_{\text{dolomita}}}{\text{h/g}_{\text{bio-oil}}}$. La principal diferencia de esta alimentación respecto a las alimentaciones antes comentadas tras el tratamiento térmico reside en el elevado contenido de cetonas resultante del reformado con dolomita (aunque disminuye progresivamente a lo largo de la reacción), e igualmente un elevado contenido de

fenoles (especialmente a partir de 1 h de reacción, coincidiendo con la saturación de la dolomita con CO₂, como se comentó en el Apartado 5.1). y reducido contenido de sacáridos, especialmente al inicio de la reacción.

Las condiciones de operación en la etapa de reformado con catalizador de Ni para las 3 alimentaciones consideradas han sido: 600 °C y 700 °C; tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}, y relación vapor-carbono (S/C), de 3 para el bio-oil completo y con pre-reformado con dolomita, mientras que para el bio-oil acondicionado por extracción de fenoles la relación ha sido 6 (está condicionada por el mayor contenido acuoso del bio-oil resultante del tratamiento de extracción de fenoles).

Tabla 6.5. Composición semi-cuantitativa (% área) del bio-oil 2 completo y acondicionado por extracción de fenoles, antes y después del tratamiento térmico (a 500 °C).

	Bio-oil 2		Bio-oil 2 acondicionado	
	<i>Antes</i>	<i>Después</i>	<i>Antes</i>	<i>Después</i>
Ácidos	19.5	28.8	19.6	17.2
<i>Acético</i>	16.6	20.8	13.4	15.9
Cetonas	21.4	26.4	10.8	11.8
<i>Lineales</i>	17.1	20.7	8.5	10.4
<i>Acetona</i>	5.2	1.0	0.3	1.2
<i>Acetol</i>	9.4	15.4	-	7.3
<i>Cíclicas</i>	4.3	5.7	2.4	1.4
Esteres	11.3	1.1	3.2	17.5
Furanos/Furanonas	5.0	4.4	9.1	5.5
Alcoholes	3.2	2.0	8.2	8.9
Aldehídos	6.8	6.4	1.0	4.5
Éteres	0.8	1.2	1.0	1.9
Sacáridos	13.7	19.0	41.32	28.9
<i>Levoglucosano</i>	11.1	13.8	35.43	26.4
Fenoles	18.4	10.6	4.3	3.7
<i>Aquil-fenoles</i>	1.4	0.7	0.0	0.4
<i>Guaiacoles</i>	11.1	2.6	1.1	0.1
<i>Catecoles</i>	0.9	3.5	2.4	2.9
<i>Otros</i>	5.0	3.8	0.8	0.4

Tabla 6.6. Evolución con el tiempo de la composición semi-cuantitativa (% área) de la corriente de oxigenados a la salida de la etapa de pre-reformado con dolomita a 500 °C y tiempo espacial, 0.9 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}. Alimentación: bio-oil 2.

	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Ácidos	0.7	4.2	4.6	10.1	6.6
<i>Acético</i>	-	1.8	3.2	3.4	2.9
Cetonas	82.7	58.5	51.1	35.5	26.2
<i>Lineales</i>	38.6	27.3	25.1	16.6	9.9
<i>Acetona</i>	22.8	25.7	18.6	11.3	7.5
<i>Acetol</i>	-	0.3	0.9	1.3	1.0
<i>Cíclicas</i>	44.1	31.2	26.0	18.9	16.4
Esteres	0.1	-	0.2	0.2	0.9
Furanos/Furanonas	0.4	1.7	1.9	3.8	3.9
Alcoholes	3.3	2.7	4.7	4.8	3.7
Aldehídos	3.2	2.5	5.2	5.0	1.8
Éteres	-	-	-	0.1	0.2
Sacáridos	-	4.9	6.1	10.9	15.7
<i>Levoglucosano</i>	-	1.9	2.3	6.3	10.2
Fenoles	9.7	23.4	25.6	29.2	39.8
<i>Aquil-fenoles</i>	9.3	23.4	5.9	5.9	9.1
<i>Guaiacoles</i>	0.1	-	1.6	2.2	8.1
<i>Catecoles</i>	0.3	-	17.4	19.7	19.9
<i>Otros</i>	-	-	0.7	1.4	2.7
Hidrocarburos	-	2.1	0.6	0.4	1.1
<i>Lineales</i>	-	2.1	0.6	0.4	1.1
<i>Cíclicos</i>	-	-	-	-	-

Para calcular los índices de reacción se debe conocer la composición elemental del bio-oil que accede a la etapa de reformado. Esta composición se ha calculado mediante un balance de materia, considerando la composición elemental del bio-oil alimentado al sistema, y la cantidad y composición de LP depositada en la Unidad 1 utilizada para tratamiento térmico del bio-oil o bien para (tratamiento térmico + pre-reformado con dolomita) en el proceso de 2 etapas en serie. Las composiciones del bio-oil antes y después del tratamiento térmico, junto con el rendimiento y composición de LP se

muestran en la Tabla 6.7. Se incluye en la tabla el correspondiente rendimiento estequiométrico de H₂ (máximo alcanzable por mol de C alimentado en el bio-oil).

Tabla 6.7. Rendimiento y la composición de la lignina pirolítica (LP) depositada en el tratamiento térmico de bio-oil 2 completo y acondicionado por extracción de fenoles, composición elemental del bio-oil tras el tratamiento térmico de ambas alimentaciones y tras el pre-reformado con dolomita, y valor del rendimiento máximo de H₂ (F⁰_{H2}) en el SR de cada una de las alimentaciones.

Alimentación	Bio-oil completo	Acondicionado	Pre-reformado
Bio-oil alimentado	C _{3,9} H _{6,9} O _{2,9}	C _{3,8} H _{5,5} O _{3,0}	C _{3,9} H _{6,9} O _{2,9}
Rendimiento LP, % en masa	17.7 %	6.2 %	9.5 %
Composición de la LP	C _{6,1} H _{3,6} O _{1,5}	C _{7,0} H _{3,8} O _{0,7}	C _{6,1} H _{3,6} O _{1,5}
Bio-oil tratado	C _{3,5} H _{7,6} O _{3,2}	C _{2,9} H _{6,3} O _{3,7}	C _{3,7} H _{7,2} O _{3,0}
F ⁰ _{H2} (mol H ₂ /mol C)	2.18	1.8	2.16

Como se observó en el Capítulo 4 para el bio-oil 1, alimentando bio-oil completo se obtiene un rendimiento muy superior de LP que al alimentar bio-oil acondicionado, debido principalmente al menor contenido de agua y mayor contenido de compuestos fenólicos del bio-oil completo. La corriente de oxigenados resultante del tratamiento térmico es menos carbonosa e hidrogenada para el bio-oil acondicionado, de modo el rendimiento estequiométrico de H₂ es significativamente menor que para el SR del bio-oil completo. Implementar una etapa de pre-reformado con dolomita en la rama de salida de la Unidad 1 utilizada para al tratamiento térmico conlleva una disminución considerable del rendimiento de LP depositada en esta unidad, aunque su efecto en la composición de la LP y del bio-oil tratado resultante, así como en el rendimiento estequiométrico de H₂, no es significativo.

6.2.2. Actividad y estabilidad del catalizador

El comportamiento cinético del catalizador en el SR a 600 y 700 °C de las tres alimentaciones consideradas se muestra en las Figura 6.23-Figura 6.25, que muestran la evolución con el tiempo de la conversión (gráficos a) y de los rendimientos de productos (gráficos b-f) en el SR para las diferentes alimentaciones de bio-oil consideradas.

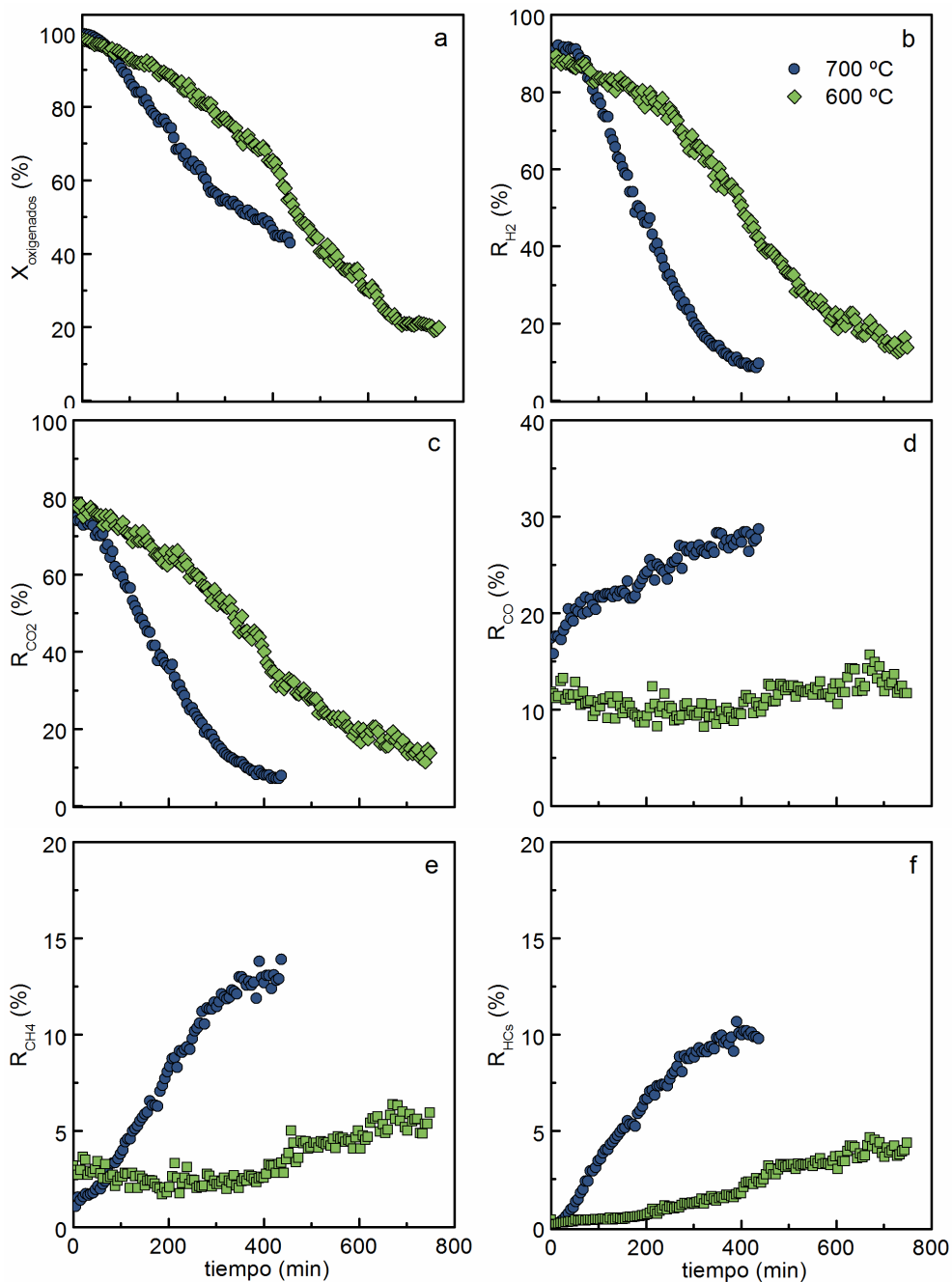


Figura 6.23. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de H_2 (b), CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e HCs (f) en SR del bio-oil 2 completo a 600 y 700 °C y con tiempo espacial de $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

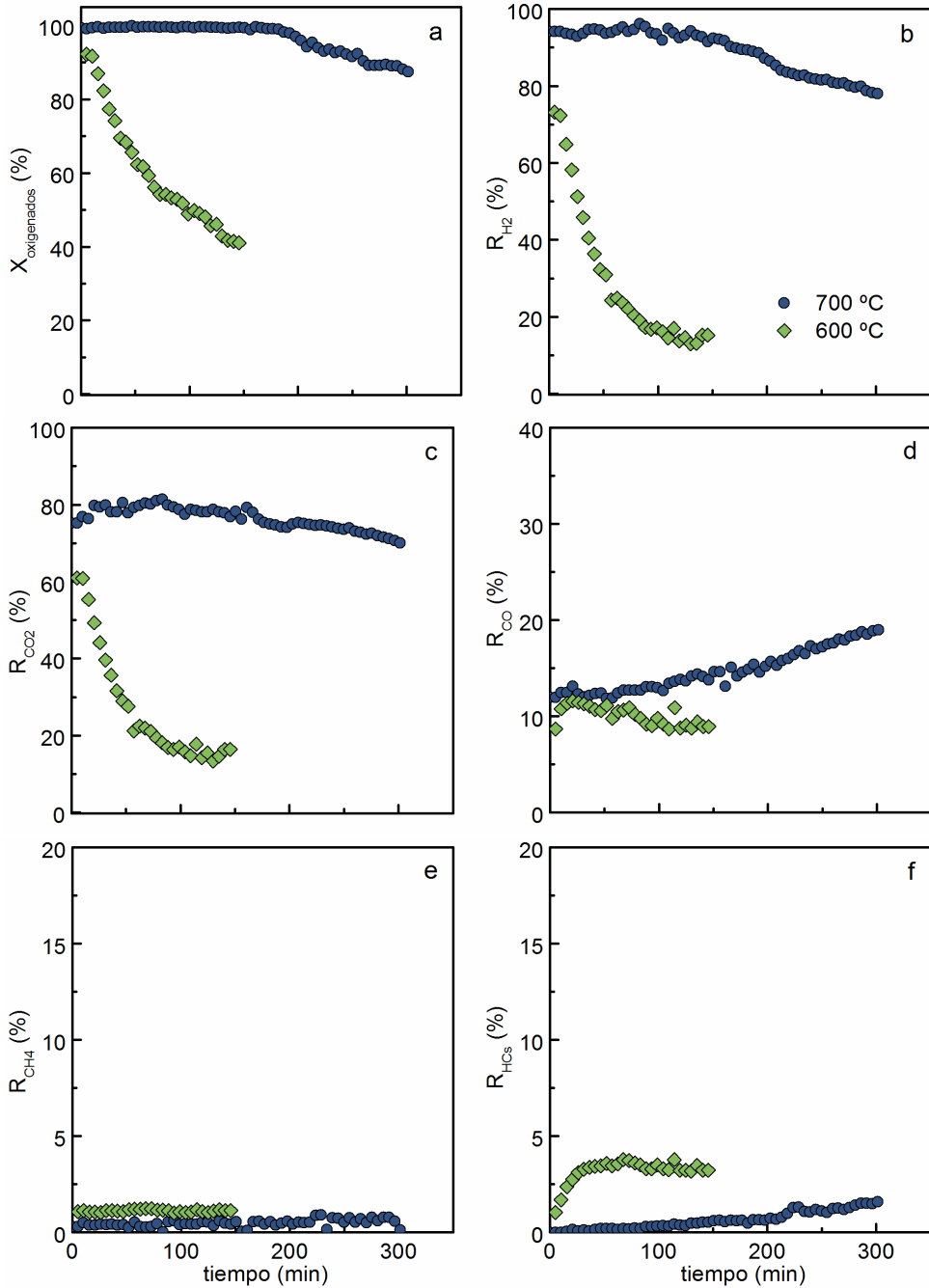


Figura 6.24. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de H_2 (b), CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e HCs (f) en el SR del bio-oil 2 acondicionado por extracción de fenoles, a 600 y 700 °C y con tiempo espacial de $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

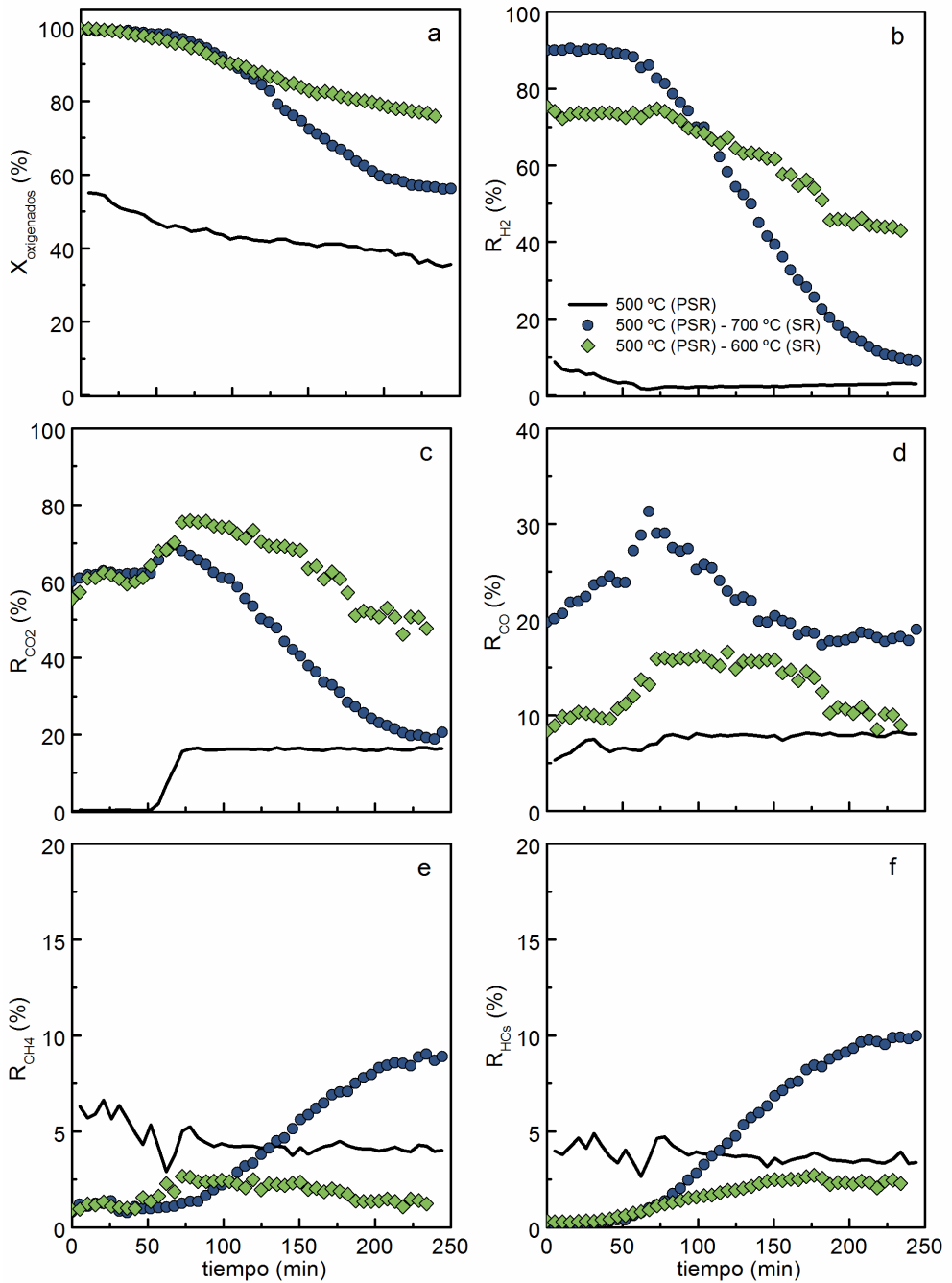


Figura 6.25. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a), y el rendimiento de H_2 (b), CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e HCs (f) en el proceso PSR-SR del bio-oil 2. Condiciones etapa PSR: 500 °C; tiempo espacial, 0.9 $\frac{g_{dolomita}}{h \cdot g_{bio-oil}}$. Condiciones etapa SR: 600 y 700 °C, tiempo espacial, 0.14 $\frac{g_{catalizador}}{h \cdot g_{bio-oil}}$.

En la Figura 6.23 se comparan la evolución de los índices de reacción en el SR de bio-oil 2 completo hasta casi completa desactivación del catalizador. El tiempo de vida del catalizador es muy superior al operar a 600 °C (13 h) en comparación con 700 °C (7.5 h). A ambas temperaturas la conversión de oxigenados a tiempo cero es completa y el rendimiento inicial de H₂ es cercano al 90 %, siendo ligeramente más elevada a 700 °C. El rendimiento de H₂ y de CO₂ disminuyen a ambas temperaturas de forma casi paralela a la conversión de oxigenados, siendo más rápida la desactivación observada a 700 °C. Los rendimientos del resto de productos carbonosos aumentan con el tiempo, más rápidamente a 700 °C, a medida que las reacciones de su reformado van siendo afectadas por la desactivación del catalizador. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en el SR del bio-oil 1 (Apartado 6.1.1) lo que indica que los pequeños cambios de composición entre ambos bio-oils no afectan significativamente al comportamiento cinético del catalizador (tanto en cuanto a su actividad para el reformado como la estabilidad).

La Figura 6.24 compara los resultados de conversión de oxigenados (gráfica a), y el rendimiento de productos (gráficos b-f) en el reformado con vapor a 600 y 700 °C del bio-oil acondicionado por extracción de fenoles. La conversión de oxigenados a tiempo cero es completa a 700 °C, pero no se alcanza conversión completa a 600 °C para el valor de tiempo espacial y relación S/C utilizados en la reacción. En concordancia, el rendimiento de H₂ a tiempo cero es notablemente mayor a 700 °C (cercano a 90 %) que a 600 °C (alrededor del 72%). Este resultado pone de manifiesto una menor reactividad de esta alimentación de bio-oil acondicionado respecto al bio-oil completo. Contrariamente a lo observado para el bio-oil 2 completo, en el SR del bio-oil acondicionado la estabilidad del catalizador aumenta de manera considerable al aumentar la temperatura de reacción de 600 °C a 700 °C. Así, la conversión de oxigenados y los rendimientos de H₂ y CO₂ a 700 °C se mantienen constantes durante 3 h aproximadamente, y muestran posteriormente una ligera disminución con el tiempo, mientras que a 600 °C se observa desde el inicio de la reacción una rápida disminución tanto de la conversión como de los rendimientos de H₂ y CO₂, mostrando el catalizador un estado de casi completa desactivación poco después de 2 h (~ 150 min). El rendimiento casi constante del CO a lo largo del tiempo a 600 °C puede explicarse por una similar velocidad de desactivación de las reacciones que conducen a su formación (reacciones de reformado) como a su desaparición (reacción WGS). Cabe apuntar que, para interpretar correctamente la rápida desactivación observada a 600 °C en la Figura 6.24, debe tenerse en cuenta que la

conversión de oxigenados es incompleta y, como se visto en el Apartado 6.1 (Figura 6.2), una situación de conversión incompleta conduce a una muy rápida desactivación del catalizador.

La Figura 6.25 muestra los resultados de conversión de oxigenados (gráfica a) y rendimiento de H_2 (b) y productos de carbono (c-f) a la salida del reactor de reformado operando a 600 °C y 700 °C en el sistema (PSR-SR), con una temperatura de la etapa PSR de 500 °C. Para una mejor interpretación de los resultados, se muestran también los valores de conversión y rendimiento de H_2 a la salida de la etapa PSR (líneas), correspondientes a la actividad de la dolomita. La conversión de oxigenados a tiempo cero para ambas temperaturas de reformado es completa, aunque hay diferencia en los valores de rendimiento inicial de H_2 , que es mayor a 700 °C (~ 80 %) que a 600 °C (~ 70 %). La diferencia en los rendimientos de H_2 pone de manifiesto que el aumento de la temperatura potencia las reacciones de reformado frente a las de craqueo/descomposición de los oxigenados, cuya composición en este caso viene determinada por la conversión alcanzada en la etapa PSR con dolomita. La mayor actividad para el reformado de oxigenados a 600 °C se evidencia también por el mayor rendimiento inicial de CO obtenido a 700 °C que a 600 °C (Figura 6.25d), a pesar de que termodinámicamente a elevada temperatura se favorece la reacción WGS reversa.

En el proceso PSR-SR, la estabilidad del catalizador también es notablemente diferente a ambas temperaturas de la etapa SR. A 700 °C se observa un periodo inicial, de alrededor 1 h de duración, en el que la conversión se mantiene constante, probablemente debido a un exceso de catalizador respecto al necesario para alcanzar conversión completa en estas condiciones. Posteriormente se produce un descenso rápido y continuado de la conversión, así como de los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO, y en paralelo aumento de los rendimientos de CH_4 y de HCs, hasta llegar a un estado de desactivación casi completa al cabo de 4h de reacción, con valor final de la conversión de alrededor del 70 % (superior al alcanzado tras la etapa PSR con dolomita, dada la mayor temperatura de la etapa SR), y rendimientos muy bajos de H_2 y CO_2 , similares a los obtenidos por rutas térmicas de conversión del bio-oil a 700 °C (Arandia y cols., 2017). Sin embargo, a 600 °C la conversión disminuye casi desde el inicio de la reacción, pero más lentamente que a 700 °C, de modo que al cabo de 4 h de reacción el catalizador mantiene aún una actividad significativa, con conversión de alrededor del 83%, y rendimiento de H_2 del 40%. Por tanto, el reformado a 600 °C en el proceso PSR-SR conduce a una mayor estabilidad del catalizador, al igual que se ha observado en el SR convencional del bio-oil 2.

Cabe apuntar que la peculiar evolución de los rendimientos de H_2 , CO_2 y CO al inicio de la reacción, con un periodo bastante estable en los primeros 50 min, seguido de un rápido aumento entre 50-75 min, es consecuencia de la saturación de la dolomita con CO_2 que tiene lugar en la etapa PSR en ese momento de la reacción, tal como se pone de manifiesto en la línea continua mostrada en la Figura 6.25c).

Para una más clara comparación del efecto de la composición de la corriente de oxigenados a reformar sobre el comportamiento cinético en el SR del catalizador $NiAl_2O_4$, en las Figuras 6.26 y 6.27 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión y del rendimiento de H_2 en al reformado de las 3 alimentaciones de bio-oil a 600 °C y a 700 °C, respectivamente.

La estabilidad del catalizador a 600 °C (Figura 6.26) es ligeramente mayor en el SR convencional (reformado de bio-oil completo) que en el proceso PSR-SR, siendo mayor igualmente el rendimiento de H_2 en el SR de bio-oil completo. A esta temperatura, y para el valor de tiempo espacial utilizado, la estabilidad del catalizador $NiAl_2O_4$ es mucho menor en el SR del bio-oil acondicionado por extracción de fenoles, si bien debe tenerse en cuenta en este caso, como se ha comentado anteriormente, que la conversión inicial no es completa (es decir, se opera lejos del equilibrio termodinámico).

A 700 °C (Figura 6.27) la estabilidad del catalizador difiere notablemente para el reformado de las 3 alimentaciones estudiadas, siendo el proceso más estable el SR del bio-oil acondicionado mediante extracción de fenoles, y el menos estable el proceso PSR-SR.

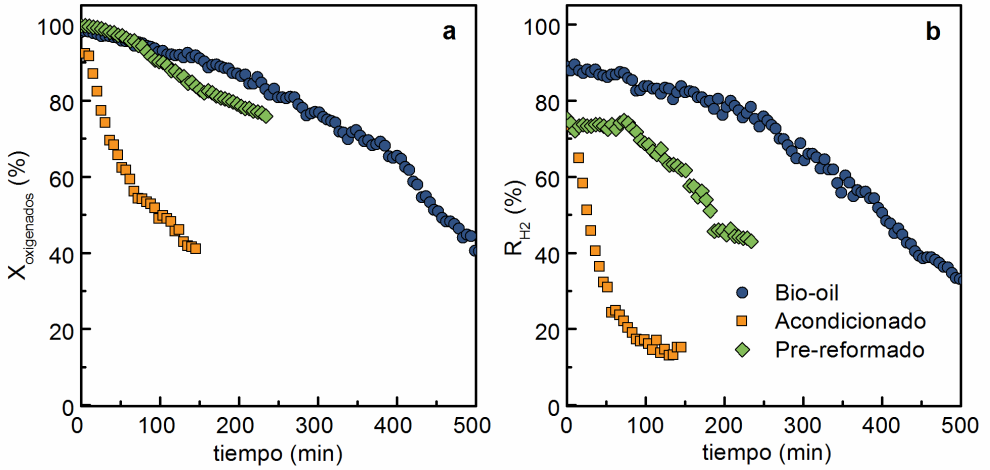


Figura 6.26. Comparación de la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y rendimiento de H₂ (b) en el SR de diferentes alimentaciones de bio-oil. Condiciones de operación: 600 °C y tiempo espacial de 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

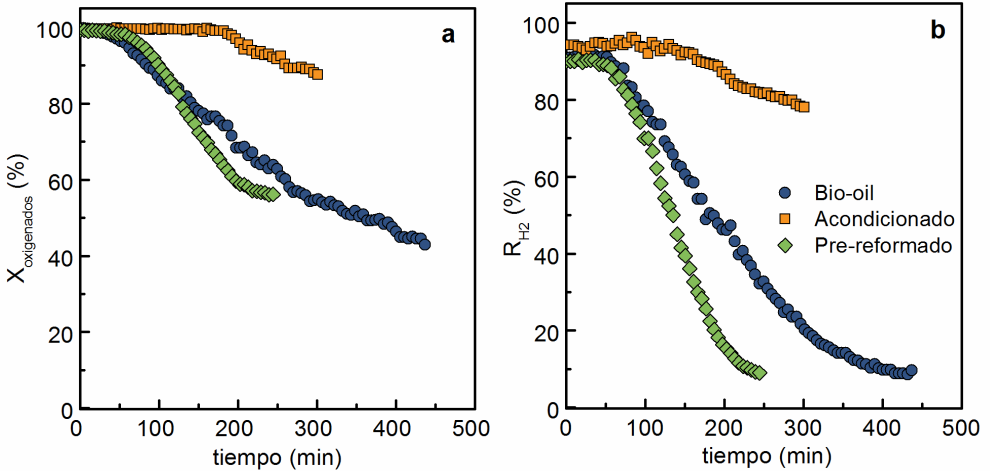


Figura 6.27. Comparación de la evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados (a) y rendimiento de H₂ (b) an el SR de diferentes alimentaciones de bio-oil. Condiciones de operación: 700 °C y tiempo espacial de 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

6.2.3. Caracterización del catalizador desactivado

Para determinar las causas responsables de la desactivación del catalizador se ha analizado el catalizador usado al final de cada reacción mediante varias técnicas analíticas. El posible deterioro de la estructura metálica se ha analizado mediante análisis XRD, para determinar las fases cristalinas presentes y el tamaño de cristal de Ni. El contenido de coque, así como información preliminar sobre su naturaleza y posible localización, se ha obtenido a partir de análisis TPO. La morfología del coque se ha estudiado mediante análisis SEM, y su estructura (cristalinidad) mediante espectroscopia Raman y análisis XRD. Los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas se muestran a continuación.

6.2.3.1. Análisis estructural

En la Figura 6.28 se muestra los difractogramas XRD para el catalizador fresco y desactivado a 600 °C y 700 °C en el reformado de las 3 alimentaciones de bio-oil consideradas en este estudio. Al igual que se ha mostrado en Capítulos previos, en las muestras desactivadas se observan los mismos picos de difracción correspondientes a las especies de Al₂O₃ y Ni⁰ presentes en el catalizador fresco, lo que evidencia ausencia completa de oxidación de la fase metálica.

En la Tabla 6.8 mostrada en un apartado posterior se recogen los valores del tamaño de partícula de Ni⁰ del catalizador fresco y las diferentes muestras de catalizador desactivado, calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico de difracción a $2\theta = 52^\circ$ en el plano (2 0 0). El tamaño de partícula no cambia de forma significativa del catalizador fresco a los catalizadores desactivados, lo que indica de nuevo que el fenómeno de sinterización no tiene lugar de forma apreciable en estas condiciones de operación. Además, los patrones XRD del catalizador desactivado a 700 °C en el reformado del bio-oil completo o acondicionado por extracción de fenoles muestran un pequeño pico de difracción a $2\theta = 26^\circ$, indicativo de la presencia de estructuras de carbono cristalinas (Ochoa y cols., 2017a). La intensidad de este pico es muy baja (especialmente para el bio-oil acondicionado), lo que evidencia el pobre grado o bajo contenido de estructuras cristalinas de carbono.

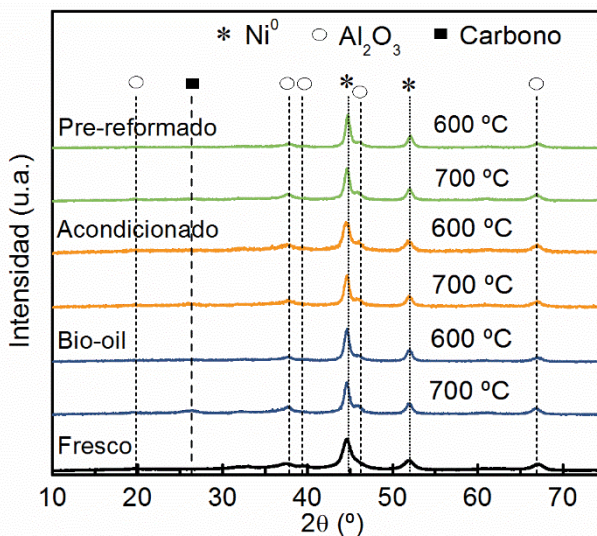


Figura 6.28. Difractogramas XRD del catalizador NiAl₂O₄ fresco-reducido y desactivado a 600 °C (a) y a 700 °C (b) en el SR de bio-oil 2 completo, acondicionado por extracción de fenoles y tras pre-reformado con dolomita. Condiciones de operación: 0.14 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}.

6.2.3.2. Combustión del coque

En la Figura 6.29 se comparan los perfiles TPO para los catalizadores desactivados a 600 °C (gráfico a) y a 700 °C (gráfico b) en el reformado del bio-oil completo, acondicionado por extracción de fenoles y tras pre-reformado con dolomita. Como se ha visto en anteriores apartados, se pueden distinguir a su vez dos picos diferenciados de combustión: coque I y coque II. La fracción de coque I esta asociada a coque sobre centros metálicos ubicados a su vez en diferentes posiciones de la estructura porosa del catalizador y, por tanto, con diferente facilidad de acceso a la mezcla oxidante (Arandia y cols., 2020). La presencia de coque I predomina en el perfil TPO de los catalizadores desactivados en el SR a 600 °C del bio-oil completo y del bio-oil pre-reformado con dolomita, mientras que en el resto de muestras desactivadas es claramente mayoritaria la fracción de coque II. El bajo contenido de coque I en el catalizador desactivado a 600 °C en el SR de bio-oil acondicionado por extracción de fenoles corrobora la hipótesis del rol relevante de los compuestos de naturaleza fenólica en la deposición de este tipo de coque, como se ha discutido en el Capítulo 4 de esta Tesis.

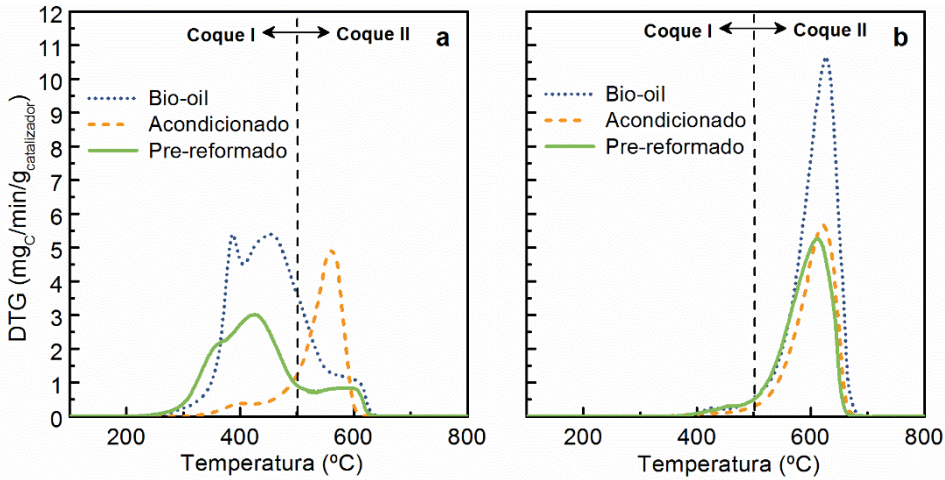


Figura 6.29. Perfil TPO para el catalizador NiAl_2O_4 desactivado el SR a 600 $^{\circ}\text{C}$ (a) y 700 $^{\circ}\text{C}$ (b) de bio-oil 2 completo, acondicionado mediante extracción de fenoles y tras pre-reformado con dolomita. Condiciones de operación: $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

En la Tabla 6.8 se recogen los valores de contenido total de coque en las diferentes muestras de catalizador desactivado, calculado mediante integración de los perfiles TPO (área bajo la curva). Se muestra también el contenido de las fracciones de coque I y II, obtenido a partir de la deconvolución de los perfiles TPO (bien en 2 picos de combustión (caso de muestras con contenido mayoritario de coque II) o 3 picos de combustión (para muestras con contenido mayoritario de coque I). Además, dado que las reacciones han tenido una diferente duración, para comparación de los niveles de deposición de coque se muestran también la velocidad de deposición de coque para cada una de las muestras desactivadas, que se han calculado asumiendo una deposición lineal (constante con el tiempo de reacción). No obstante, debe indicarse que asumir una velocidad de deposición de coque constante es una simplificación de la realidad, dado que en estudios previos de SR que analizaron la deposición de coque a diferentes tiempos de reacción en condiciones seleccionadas, se ha comprobado una más rápida deposición a tiempos cortos de reacción (Montero y cols., 2015; Arandia y cols., 2020).

Tabla 6.8. Tamaño del cristal de Ni⁰, contenido de coque total y de cada fracción de coque y velocidad de deposición del coque (v_c) para el catalizador NiAl₂O₄ desactivado en el SR de diferentes alimentaciones de bio-oil a 600 y 700 °C. Tiempo espacial, 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

		Ni ⁰ , nm	C _c , %			v _c , % masa/h
			Total	Coque I	Coque II	
	Fresco	13	-	-	-	-
Bio-oil 2 completo	700 °C	11	15.7	0.55	1.14	2.1
	600 °C	12	17.6	16.49	1.14	1.4
Bio-oil 2 acondicionado	700 °C	12	8.8	1.49	5.7	1.8
	600 °C	11	7.2	0.32	8.52	2.9
Tras Pre-reformado (500 °C, 0.9 g _{dolomita} h/g _{bio-oil})	700 °C	12	9.4	7.86	8.86	2.2
	600 °C	13	9.7	0.57	1.81	2.3

Los valores de contenido de coque de la Tabla 6.8 apuntan a que en el SR de bio-oil acondicionado o tras pre-reformado se deposita un menor contenido total de coque en comparación al SR del bio-oil completo. Sin embargo, este resultado debe ser atribuido principalmente a la mayor duración de los experimentos en el SR del bio-oil completo, dado que los valores de velocidad de deposición de coque muestran una gran uniformidad, y sin una tendencia clara en función de la composición de la alimentación a reformar. En cuanto al efecto de la temperatura, no se aprecia tampoco un efecto claro de esta variable sobre el contenido total de coque para cada una de las alimentaciones estudiadas, y su efecto en la velocidad de deposición de coque es diferente según el tipo de alimentación. Así, en el SR del bio-oil acondicionado, con presencia mayoritaria de coque II tanto a 600 como a 700 °C, el aumento de la temperatura de reformado conlleva una importante disminución de la velocidad global de deposición de coque, que es coherente con una mayor gasificación del coque a elevada temperatura. Sin embargo, la velocidad de deposición de coque aparentemente aumenta con la temperatura en el SR de bio-oil completo, y casi no varía en el SR del bio-oil pre-reformado con dolomita. Estos dispares resultados pueden atribuirse al cambio en la naturaleza del coque depositado en el reformado de estas dos alimentaciones (mayoritariamente coque I a 600 °C y coque II a 700 °C), y a una diferente capacidad de gasificación de las fracciones del coque, que pueden tener diferente estructura dependiendo de la naturaleza de los compuestos oxigenados precursores de su formación.

Estos valores de contenido y velocidad de deposición de coque no guardan una correlación directa con la velocidad de desactivación mostrada previamente (Figura 6.23-Figura 6.27), lo que evidencia un diferente rol en la desactivación de las diferentes fracciones de coque. Así, la desactivación más rápida corresponde al SR a 600 °C del bio-oil acondicionado por extracción de fenoles, que es coherente con la más rápida velocidad de deposición de coque (mayoritariamente coque II). Sin embargo, en el SR del bio-ol tras pre-reformado con dolomita, la velocidad de desactivación es menor a 600 °C que a 700 °C, a pesar de la ligeramente mayor velocidad promedio de deposición de coque. Este resultado pone de manifiesto el menor poder desactivante del coque I formado en el SR de esta alimentación (bio-oil pre-reformado) frente al coque II, al igual que se observó en el SR del bio-oil 1 completo (Figura 6.1) y ahora en el SR del bio-oil 2 completo (Figura 6.23). Por tanto, la presencia de coque II conlleva una más rápida desactivación del catalizador NiAl_2O_4 , al bloquear los centros activos del soporte para la adsorción y disociación del agua, paso importante de reacción en el proceso de reformado con vapor. Este efecto es presumiblemente más importante a menor temperatura, dado que, al ser menor la velocidad de reacción se opera más lejos del equilibrio termodinámico, esto es, con conversión de oxigenados incompleta, lo que se traduce en la alta velocidad de desactivación observada en el SR a 600 °C del bio-oil acondicionado (con coque II mayoritariamente).

6.2.3.3. Estructura del coque

Las Figuras 6.30a y 6.30b muestran los espectros Raman de los catalizadores desactivados a 600 y 700 °C, respectivamente, que proporcionan información adicional sobre las características estructurales del coque. A primera vista, los espectros muestran características comunes, con las dos bandas relevantes a $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ (banda D) y $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (banda G) típicas de diversas estructuras de carbono (Ferrari y Robertson, 2000).

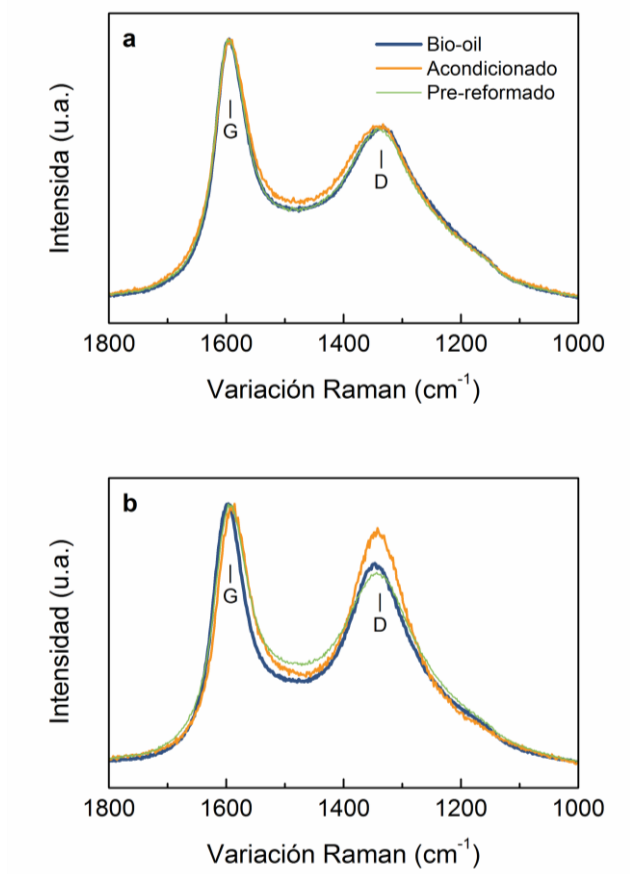


Figura 6.30. Espectros Raman de los catalizadores desactivados en el SR de bio-oil completo, acondicionado y pre-reformado, a 600 °C (a) y 700 °C (b). Tiempo espacial, $0.14 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Para obtener más información sobre los espectros Raman, se ha deconvolucionado cada espectro en 4 bandas Lorentzianas, como muestra la Figura 6.31a para una de las muestras tomada como ejemplo. La asignación de las bandas deconvolucionadas corresponde a (Ferrari y Robertson, 2000; Ochoa y cols., 2017a): $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ (D4), modo de vibración de carbono con hibridación sp^3 ; ~ 1340 (D), carbono con hibridación sp^2 en aromáticos; $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (D3), fases de carbono amorfo; $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (G), carbono con hibridación sp^2 en aromáticos y cadenas laterales.

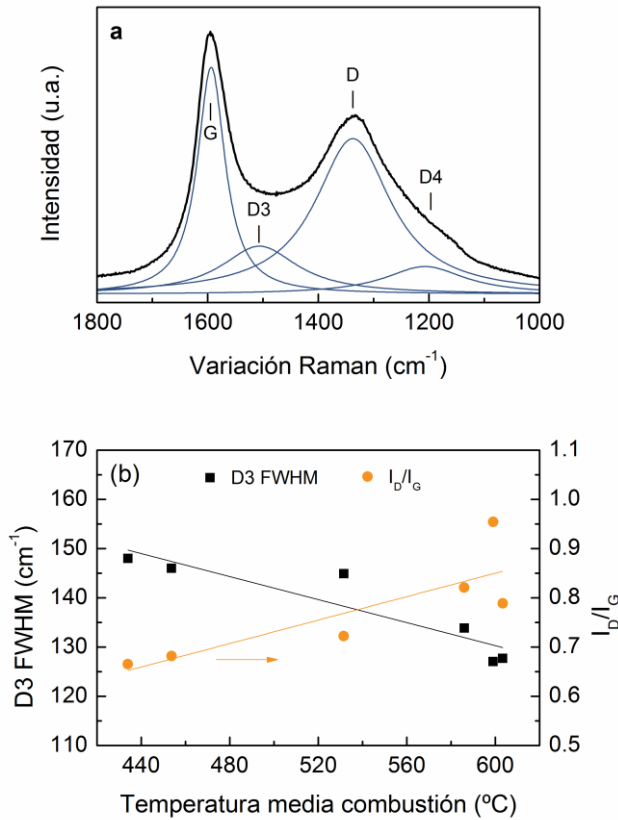


Figura 6.31. Deconvolución del espectro Raman en 4 picos Lorentzianos (a) y correlación de los parámetros Raman con la temperatura media de combustión del coque (b).

Entre los parámetros típicos que proporciona la deconvolución de los espectros Raman, se ha encontrado una correlación entre la relación de intensidades de las bandas D/G y la anchura a mitad del máximo (FWHM) de la banda D3 (fases de carbono amorfas), con la temperatura de combustión media del coque (estimada a partir de los perfiles TPO, Figura 6.29). Estas correlaciones se han graficado en la Figura 6.31b. La relación de intensidad D/G (eje vertical derecho de la Figura 6.31b) aumenta al aumentar la temperatura media de combustión del coque. En el caso de carbonos amorfos, el desarrollo de la banda D indica orden (Ferrari y Robertson, 2000), siendo en este caso la intensidad de la relación D/C proporcional al tamaño (L_a) del cluster de dominios de carbono ordenados (normalmente relacionado a anillos ordenados). Por lo tanto, el aumento de la relación D/G indica formación de estructuras de carbono más ordenadas en el coque, lo que es coherente con el aumento

de la temperatura media de combustión. Igualmente, el parámetro FWHM de la banda D3 (eje vertical izquierdo de la Figura 6.31b) disminuye con el aumento de la temperatura media de combustión del coque. Por tanto, la temperatura media de combustión del coque aumenta al disminuir la presencia de carbono amorfo. Por tanto, ambos parámetros indican que la formación de estructuras de carbono más ordenadas (menos fases amorfas) aumenta la temperatura media de combustión del coque.

6.2.3.4. *Morfología del coque*

Las Figuras 6.32 y 6.33 muestran las imágenes SEM de los catalizadores desactivados en el SR de las tres alimentaciones de bio-oil a 600 °C y 700 °C, respectivamente. Estas imágenes proporcionan información sobre las características morfológicas del coque depositado.

Las imágenes revelan la formación de filamentos de carbono cortos y muy irregulares, con diferentes longitudes y diámetros, atípicos en comparación con los que se observan normalmente en otros catalizadores en el SR de oxigenados puros. A 600 °C (Figura 6.32), los filamentos de carbono formados en el SR del bio-oil acondicionado por extracción de fenoles son de tamaño más heterogéneo, con diámetros notablemente mayores que los formados en el SR del bio-oil completo, los cuales parecen estar parcialmente compactados. Para el caso del bio-oil acondicionado, se observan nanopartículas en la punta de los filamentos de carbono, que son más claras que los filamentos de carbono, lo que indica la presencia de elementos más pesados (Al o Ni). Estas nanopartículas pueden ser fragmentos de catalizador, lo que indica que la formación de filamentos de carbono en el SR del bio-oil acondicionado fragmentó parcialmente la partícula de catalizador. Esta fragmentación parcial del catalizador puede explicar la rápida desactivación observada para el experimento con bio-oil acondicionado a una temperatura de reformado de 600 °C. Por otro lado, en el SR a 600 °C del bio-oil tras pre-reformado con dolomita, la superficie del catalizador no muestra tan claramente abundantes filamentos de carbono como en el resto de muestras de catalizador desactivado. La superficie se asemeja a la morfología del catalizador fresco (Figura 3.10), y los pocos filamentos de carbono observados parecen salir del interior de la partícula.

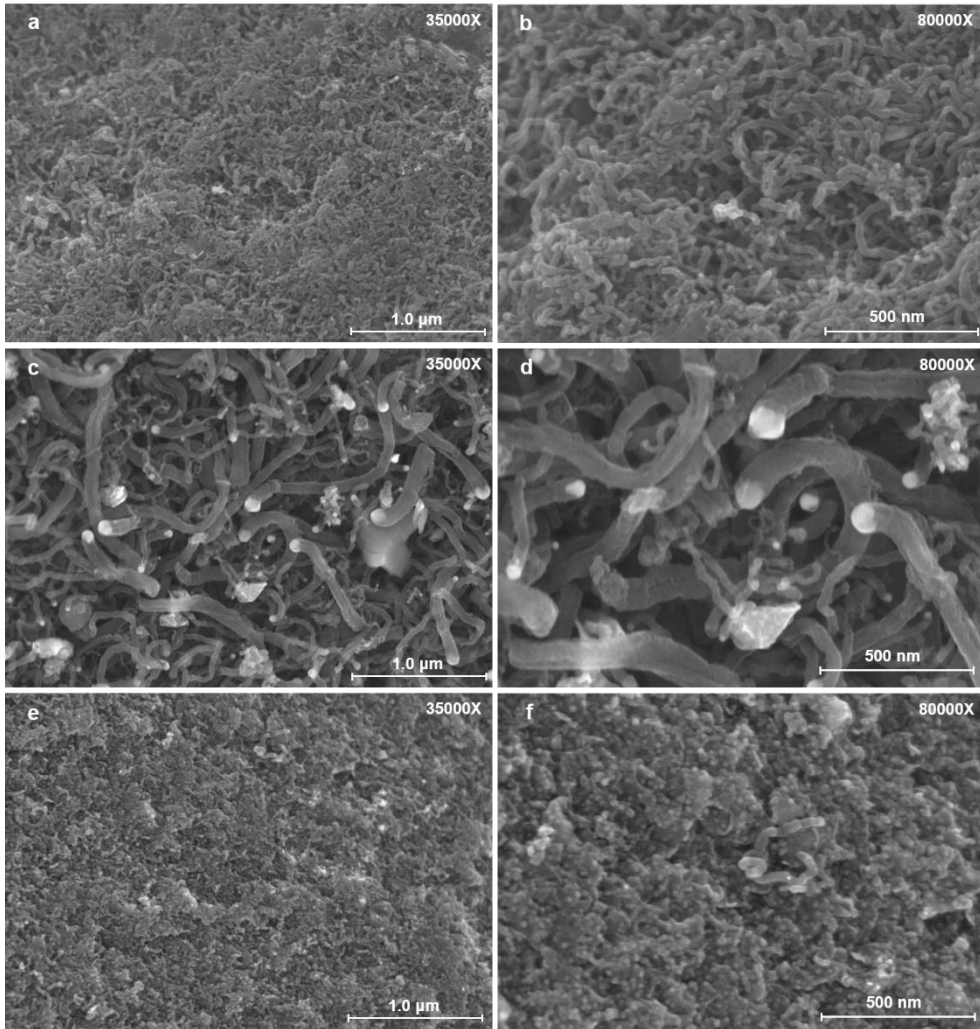


Figura 6.32. Imágenes SEM de los catalizadores desactivados en el SR a 600 °C del bio-oil completo (a, b), acondicionado (c, d) y tras pre-reformado con dolomita (e, f).

En el SR a 700 °C (Figura 6.33) la superficie de los catalizadores después del reformado de bio-oil completo o acondicionado muestra filamentos de carbono compactados. Sin embargo, los filamentos de carbono formados en el SR del bio-oil pre-reformado aparentemente no muestran esta apariencia compacta. La formación de filamentos de carbono compactados puede atribuirse a la deposición de otra fase de carbono entre los filamentos, similar a lo observado en el SR del etanol sobre un catalizador Ni/La₂O₃-Al₂O₃ (Montero y cols., 2015). Curiosamente, los dos catalizadores utilizados que muestran estas características morfológicas (correspondientes al SR a 700 °C del bio-oil completo y acondicionado) también

muestran un pico en los patrones de XRD que evidencia la formación de algunas estructuras cristalinas de carbono. Así, la fase carbonosa depositada entre los filamentos de carbono puede consistir en un carbono semiestructurado, cuya formación se favorece a alta temperatura (700 °C), posiblemente conteniendo dominios similares al grafito. La presencia de esta fase de carbono semiestructurada que aglomera los filamentos de carbono aumenta la temperatura de combustión del coque, como se verifica con perfiles de TPO.

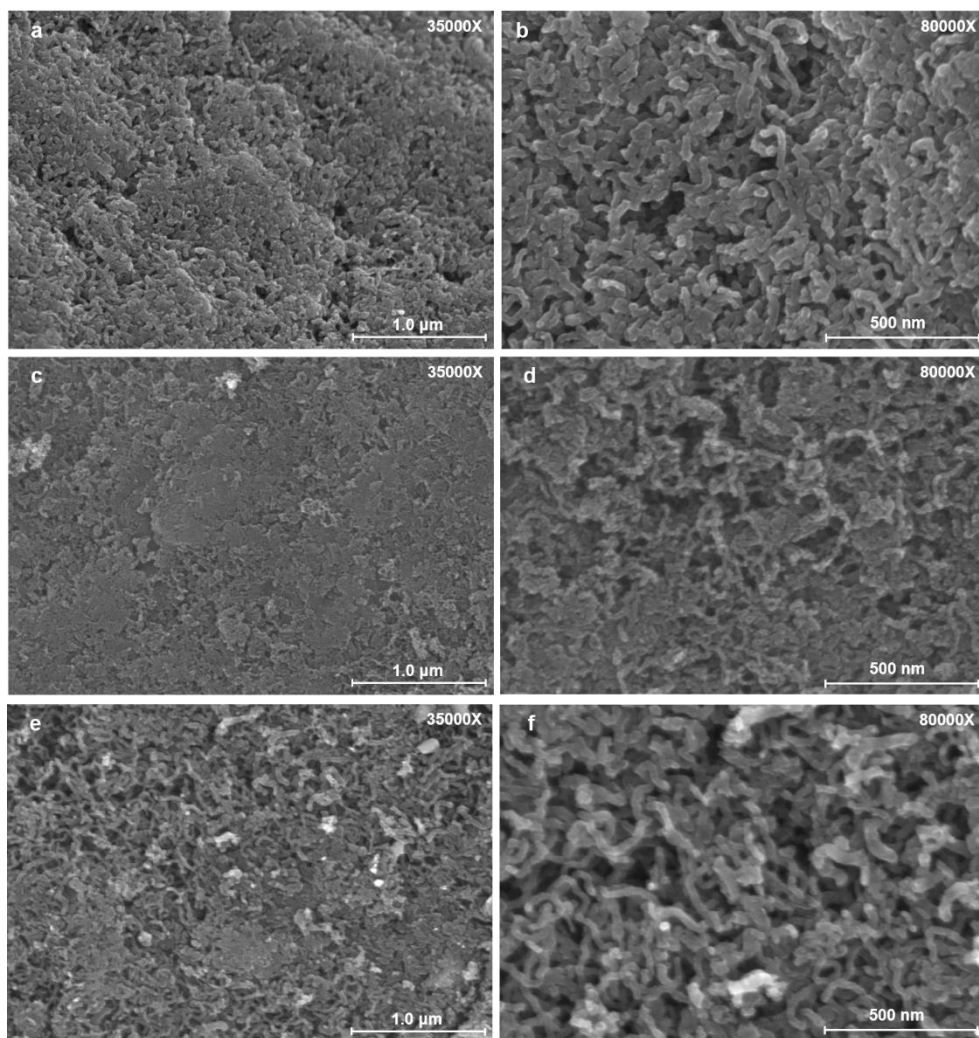


Figura 6.33. Imágenes SEM de los catalizadores desactivados en el SR a 700 °C del bio-oil completo (a, b), acondicionado (c, d) y pre-reformado con dolomita (e, f).

6.2.4. Discusión de los resultados

Los resultados del efecto de temperatura sobre la deposición de coque y la estabilidad del catalizador en el SR del bio-oil completo obtenidos en este apartado (con bio-oil 2), son similares a los obtenidos en el Apartado 6.1 (con bio-oil 1), lo que indica que pequeños cambios en la composición del bio-oil (como los que puede haber entre diferentes lotes obtenidos en un mismo proceso de producción del bio-oil) no afectan en gran medida al comportamiento del catalizador.

El cambio de composición tras someter al bio-oil a una etapa previa de pre-reformado con dolomita se mostró en el Capítulo 4 que sí puede tener un efecto relevante en la estabilidad del catalizador de Ni en el SR, lo que depende principalmente de la temperatura de la etapa de pre-reformado. Para la temperatura de pre-reformado de 500 °C utilizada en este estudio, no se han visto diferencias muy significativas en la estabilidad del catalizador (Figura 6.26 y Figura 6.27) o en la naturaleza del coque o su morfología en comparación con el SR del bio-oil completo, de modo que en ambos casos se obtiene una operación más estable a 600 °C que a 700 °C, siendo el coque depositado a 600 °C principalmente de tipo coque I (que quema a baja temperatura) mientras que es principalmente tipo coque II el depositado a 700 °C (Figura 6.29). Si cabe apuntar, no obstante, una ligera más rápida desactivación en el caso del proceso PSR-SR que en el SR convencional, que puede asociarse a una velocidad de deposición de coque algo más rápida en el primer caso, debido a la mayor composición de compuestos de naturaleza fenólica, especialmente a medida que aumenta el tiempo de reacción (Tabla 6.6).

Sin embargo, el tratamiento de acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de fenoles si origina un notable cambio en la naturaleza y morfología del coque depositado, que se traduce igualmente en un cambio notable en la estabilidad del catalizador durante el SR, siendo el efecto en la estabilidad diferente según la temperatura de reformado. Estos cambios deben atribuirse a la significativa disminución en el bio-oil del contenido de fenoles (especialmente los guayacoles), y aumento de los sacáridos (principalmente levoglucosano) como consecuencia del tratamiento de extracción L-L al que se ha sometido al bio-oil. Debido al bajo contenido de fenoles, disminuye significativamente la formación del denominado coque I (amorfo y encapsulante de centros metálicos, depositado principalmente en el interior de las partículas de catalizador, donde se encuentra mayoritariamente el Ni en este catalizador derivado de la espinela NiAl_2O_4), cuya presencia es insignificante en el SR a 700 °C, y es claramente minoritaria a 600 °C. En el SR a 700 °C, la total

ausencia del coque I junto con una más lenta velocidad de deposición del coque II (Tabla 6.8) conllevan una mayor estabilidad del catalizador en el SR del bio-oil acondicionando que en el del bio-oil completo (Figura 6.27).

Por el contrario, a 600 °C la estabilidad del catalizador es notablemente menor en el SR del bio-oil acondicionado que del bio-oil completo (Figura 6.26), lo que pone de manifiesto el gran poder desactivante que tiene el coque formado a esta temperatura en el SR del bio-oil acondicionado. Este coque es de tipo II en base a la clasificación según su temperatura de combustión (por encima de 500 °C), pero su naturaleza es marcadamente diferente a la del coque II formado en el SR a 700 °C del bio-oil completo o tras pre-reformado con dolomita, como se deduce de la diferencia en su temperatura de combustión (con máximo a 562 °C) respecto al coque II formado a 700 °C (máximo entre 614-628 °C, según la alimentación) (Figura 6.29). Igualmente, las imágenes SEM (Figura 6.32c,d y Figura 6.33) ponen de manifiesto una morfología muy diferente de estos coques, con presencia de fibras de carbono de gran tamaño en el formado en el SR a 600 °C del bio-oil acondicionado (Figura 6.32c,d), que posiblemente puedan dar lugar a encapsulamiento de cristales de Ni, originando por tanto una rápida desactivación. Estas fibras de carbono de gran tamaño se asemejan a las formadas en el SR del bio-oil completo a 650 °C (Figura 6.17c), que como se vio en el Apartado 6.1 daban lugar a una elevada velocidad de desactivación del catalizador.

De todos estos resultados se puede concluir que el mecanismo de formación de coque en el SR de bio-oil sobre el catalizador derivado de espinela NiAl_2O_4 es complejo, y está fuertemente influenciado por la temperatura y por la composición del bio-oil (principalmente por el contenido de compuestos fenólicos). En presencia de fenoles y a baja temperatura de reformado (600 °C) se deposita preferentemente un coque que quema a baja temperatura (por estar depositado en las proximidades de los centros metálicos, que catalizan su combustión), que es de naturaleza amorfa y origina una desactivación moderada del catalizador. La presencia de este tipo de coque parece que evita el desarrollo de un coque fibrilar de gran tamaño, que quema a mayor temperatura y tiene mayor poder de desactivación al depositarse en el soporte, afectando por tanto a su capacidad para adsorción y disociación del agua, y que puede también encapsular los pequeños cristales de Ni, originando por ambos motivos una más rápida desactivación del catalizador. Por el contrario, a 700 °C en ausencia de fenoles se evita la formación de coque I y se atenúa la deposición de coque II, lo que conduce a una operación más estable del catalizador.

7

RESUMEN

7. RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la producción de H_2 mediante reformado con vapor del bio-oil utilizando diversas estrategias de operación que persiguen atenuar la desactivación del catalizador derivado de espinela $NiAl_2O_4$, seleccionado para este proceso debido a su elevada regenerabilidad en condiciones adecuadas, que permite una operación reproducible en ciclos de reacción-regeneración. Las estrategias utilizadas con el objetivo de atenuar la desactivación han sido: (i) acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de fenoles; (ii) uso de un sistema con dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado con catalizador de bajo coste + reformado con el catalizador de Ni). Se ha estudiado igualmente la selección de las condiciones de operación adecuadas para maximizar la estabilidad del catalizador en el SR del bio-oil, así como la influencia que tienen las estrategias de acondicionamiento del bio-oil estudiadas sobre la selección de las condiciones óptimas. En todos los casos se han identificado las diferentes causas responsables de la desactivación del catalizador, analizando el efecto del contenido, la naturaleza y la morfología del coque, así como el cambio de las propiedades estructurales del catalizador.

A lo largo de la Tesis se han usado dos tandas de bio-oil (Bio-oil 1 y Bio-oil 2) suministradas por la empresa *BTG Bioliquids BV* (Enschede, Países Bajos), obtenidas mediante la pirólisis rápida de serrín de pino. Las propiedades de cada bio-oil se han determinado mediante diversas técnicas (viscosimetría, valoración Karl-Fischer para determinar su contenido de agua, y análisis elemental para determinar su contenido de C/H/O) y su composición detallada se ha determinado mediante análisis GC/MS.

Los experimentos se han llevado a cabo en un equipo automatizado de reacción *Microactivity Reference* con dos unidades en línea: Unidad 1 (reactor en forma de U), para tratamiento térmico del bio-oil, donde se deposita en la rama de entrada la lignina pirolítica formada por la re-polimerización de los oxigenados del bio-oil durante su calentamiento; Unidad 2, consistente en un reactor de lecho fluidizado. La espinela $NiAl_2O_4$ (sintetizada por co-precipitación con un 33 % de Ni) se sitúa en el lecho fluidizado mezclado con un sólido inerte (SiC) y tras su reducción (a 850 °C, durante 4 h en corriente de H_2/N_2) se obtiene el catalizador de Ni/Al_2O_3 , que se utiliza como catalizador principal de reformado. Para la estrategia de operación con 2 etapas catalíticas en serie, se ha usado dolomita como catalizador de bajo coste en la etapa de pre-reformado, situándolo en la rama de salida del reactor en U. Los productos obtenidos en cada reacción se analizan en diferentes equipos según su fase; los gases

y volátiles se analizan con un microGC en línea, la composición de los líquidos condensados se determina en un GC/MS y la lignina pirolítica (sólido) en un analizador elemental.

La caracterización de los catalizadores frescos y desactivados, así como el contenido, la naturaleza y la ubicación del coque, se ha llevado a cabo mediante las siguientes técnicas: (i) isotermas de adsorción-desorción de N₂ para determinar las propiedades físicas del catalizador (área superficial BET, volumen y diámetro de poros); (ii) reducción a temperatura programada (TPR) para identificar las distintas fases metálicas, definir su reducibilidad y temperatura de reducción; (iii) difracción de rayos X con el fin de identificar las fases cristalinas y el tamaño promedio de cristal (mediante la ecuación Debye-Scherrer); (iv) espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) para determinar el contenido de Fe en la dolomita; (v) espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para especificar la composición atómica de las especies de la superficie de las muestras desactivadas; (vi) imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y (vii) microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología del catalizador y del coque depositado; (viii) espectroscopia Raman que proporciona información sobre la estructura de los materiales del coque; (ix) oxidación a temperatura programada (TPO) para determinar el contenido, la naturaleza y la ubicación del coque depositado en los catalizadores desactivados.

Se ha sometido al bio-oil a diversos tratamientos con el fin de establecer un método de extracción de fenoles apropiado. Por un lado, se ha realizado un tratamiento térmico simulando un envejecimiento acelerado a dos temperaturas diferentes (80 y 90 °C) durante 24 h. Por otro lado, se han estudiado cuatro métodos de extracción líquido-líquido: (i) extracción en frío; (ii) extracción reactiva en multi-etapa; (iii) extracción alcalina en multi-etapas; (iv) extracción solvente – anti-solvente, con adición de diclorometano (DCM) y agua. Este cuarto método se considera el más apropiado debido a su eficacia y sencillez. Se han estudiado tres proporciones volumétricas DCM/bio-oil/agua: 1/1/2, 1/1/4 y 0.5/1/2, y está última es la que muestra resultados más eficientes respecto a la eliminación de compuestos fenólicos.

Se ha comparado la estabilidad del catalizador en el SR del bio-oil completo y bio-oil acondicionado (mediante el método de extracción de fenoles seleccionado), así como la reproducibilidad de su comportamiento durante tres ciclos de reacción-regeneración. Las condiciones en la etapa de reacción han sido: 700 °C (seleccionada a partir de trabajos anteriores), tiempo espacial de 0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} (para asegurar

una desactivación apreciable) y relación molar vapor-carbono en la alimentación, S/C, de 6 (correspondiente a la composición del bio-oil acondicionado). La etapa de regeneración se ha llevado a cabo *in situ* en el reactor, a 850 °C durante 4 h buscando restablecer la estructura espinela, para lograr la re-dispersión de los cristales de Ni⁰ tras su posterior reducción. En las condiciones estudiadas, se observa un cambio en la estabilidad y deposición del coque debido al diferente contenido fenólico en la composición del bio-oil.

El sistema de dos etapas catalíticas en serie se ha estudiado con el fin de observar el efecto que tiene la modificación de la composición del bio-oil mediante una etapa de pre-reformado con dolomita (PSR) sobre el comportamiento cinético del catalizador en la etapa principal de reformado (SR) con el catalizador obtenido por reducción de la espinela NiAl₂O₄. En primer lugar, se han realizado experimentos únicamente con dolomita (sin catalizador en el lecho fluidizado), para analizar el cambio en la composición del bio-oil lograda con este catalizador, determinando el efecto de la temperatura (400-700 °C) en la composición de la corriente gaseosa y de los volátiles (bio-oil valorizado) a la salida de la etapa de pre-reformado.

Posteriormente, se han realizado los experimentos de PSR-SR. Las condiciones en la etapa de pre-reformado (PSR) han sido: temperaturas entre 400-700 °C y valores de tiempo espacial, 0.9-2.8 g_{dolomita}h/g_{bio-oil}. Las condiciones en la etapa de SR han sido: a 700 °C y 0.14 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}. Los resultados obtenidos en el sistema con 2 etapas se han comparado con los resultados del SR convencional (sin dolomita) para determinar el nivel de mejora en la estabilidad logrado en el sistema con 2 etapas.

Se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación en el comportamiento cinético del catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄ en el SR de bio-oil. En primer lugar, se ha examinado el efecto de la temperatura de reacción (600-700 °C), el tiempo espacial (0.038-0.25 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}) y la relación molar S/C en la alimentación (1.5-6) en la evolución con el tiempo de los índices de reacción (conversión y rendimiento de productos). En segundo lugar, se ha analizado con diversas técnicas de caracterización las muestras de catalizador desactivado para determinar las causas de su desactivación. Se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación sobre la localización, naturaleza y morfología del coque, comprobándose que están principalmente influenciados por la temperatura de reacción.

Por último, se han comparado el efecto de las diferentes estrategias de acondicionamiento del bio-oil sobre la selección de la temperatura adecuada de

reacción (600 y 700 °C), evidenciando un mecanismo complejo en la formación del coque y el diferente efecto de la temperatura de reacción sobre la estabilidad del catalizador en función de la composición del bio-oil alimentado al reactor de reformado.

ABSTRACT

In this Doctoral Thesis, the production of H₂ by steam reforming (SR) of crude bio-oil has been studied using different operating strategies with the purpose of attenuating the deactivation of a NiAl₂O₄ spinel-derived catalyst. The selection of this catalyst is based on its regeneration capacity under suitable conditions, which allows a reproducible operation in reaction-regeneration cycles. The strategies used to mitigate the deactivation have been: (i) conditioning of bio-oil by phenols extraction; (ii) use of a system with two catalytic steps in series (pre-reforming with a low-cost catalyst + steam reforming with a Ni catalyst). The selection of the suitable operating conditions to maximize the stability of the catalyst in the SR of crude bio-oil has also been studied, as well as the influence of the operating strategies on the selection of the optimal conditions. In all cases, the different causes responsible for catalyst deactivation have been identified, analyzing the content, nature and morphology of the coke, as well as the change in the structural properties of the catalyst.

Two bio-oils (Bio-oil 1 y Bio-oil 2) supplied by *BTG Bioliquids BV* (Enschede, The Netherlands), obtained by rapid pyrolysis of pine sawdust, have been used throughout this work. The properties of these bio-oils have been determined by several techniques (viscometry, Karl-Fischer titration to determine the water content, and elemental analysis to determine the C/H/O content) and their detailed composition has been determined by GC/MS analysis.

The experiments have been carried out in an automated *Microactivity Reference* reaction equipment with two in-line units: Unit 1 provided with a U-shaped reactor for the thermal treatment of bio-oil, where the pyrolytic lignin formed by the re-polymerization of bio-oil oxygenates during heating is deposited in the inlet side; and Unit 2 provided with a fluidized bed reactor. The NiAl₂O₄ spinel (synthesized by co-precipitation with 33 % Ni) is loaded in the fluidized bed reactor mixed with an inert solid (SiC), and after reduction (at 850 °C, for 4 h in a H₂/N₂ stream), a Ni/Al₂O₃ catalyst is obtained for the steam reforming of bio-oil oxygenate volatiles. For the operation strategy with two catalytic steps in series, dolomite has been used as a low-cost catalyst in the pre-reforming step and is loaded in the outlet side of the U-shaped reactor. The products obtained are analyzed in different equipment according to their phase; gases and volatiles are analyzed with an on-line microGC, the composition of the condensed liquids is determined in a GC/MS and pyrolytic lignin (solid) in an elemental analyzer.

The characterization of fresh and deactivated catalysts, as well as the content, nature and location of coke, has been carried out using the following techniques: (i) N₂ adsorption-desorption isotherms to determine the physical properties of the catalyst (specific surface area BET and volume, and average pore diameter); (ii) temperature programmed reduction (TPR) to identify the reduction properties of the different metallic phases; (iii) X-ray diffraction to identify the crystalline phases and the average crystal size (using the Debye-Scherrer equation); (iv) quadrupole mass spectrometer with plasma source (Q-ICP-MS) to determine the Fe content of dolomite; (v) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine the atomic composition of the surface species of the deactivated samples; (vi) scanning electron microscopy (SEM) and (vii) transmission electron microscopy (TEM) to determine the morphology of the catalyst and deposited coke; (viii) Raman spectroscopy to analyze the structure of coke materials; (ix) temperature programmed oxidation (TPO) to determine the content, nature, and location of coke deposited on the used catalysts.

Various treatments have been tested to establish an appropriate extraction method for separating phenolic compounds from bio-oil. On one hand, a thermal treatment simulating accelerated aging at two different temperatures (80 and 90 °C) for 24 h has been carried out. On the other hand, four liquid-liquid extraction methods have been studied: (i) cold extraction; (ii) multi-stage reactive extraction; (iii) multi-stage alkaline extraction; (iv) solvent-anti-solvent extraction, with addition of dichloromethane (DCM) and water. The latter method is considered the most appropriate due to its efficiency and simplicity. Three volumetric ratios DCM/bio-oil/water have been studied: 1/1/2, 1/1/4 and 0.5/1/2, the last one showing the most efficient results regarding the removal of phenolic compounds.

The stability of the catalyst in the SR of crude bio-oil and conditioning bio-oil (using the selected phenol extraction method) has been compared, as well as the reproducibility of its behaviour during three reaction-regeneration cycles. The conditions in the reaction step have been: 700 °C (selected from a previous work), space time of 0.15 g_{catalyst}h/g_{bio-oil} and feed with a S/C molar ratio of 6 (corresponding to the composition of the conditioning bio-oil). The regeneration step has been carried out *in situ* in the reactor, at 850 °C for 4 h, aiming to re-establish the spinel structure, to achieve the re-dispersion of the Ni⁰ crystals after its subsequent reduction. Under the conditions studied, a change in the stability and deposition of coke is observed due to the different phenolic content in the composition of bio-oil.

The two-step catalytic system has been studied in order to determine the effect of modifying the bio-oil composition by means of a pre-reforming (PSR) step with dolomite on the kinetic behavior of the Ni catalyst in the main steam reforming (SR) step. Firstly, experiments have been carried out only with the PSR step with dolomite (without catalyst in the fluidized bed reactor), to analyze the change in the composition of the bio-oil at different temperatures (400-700 °C).

Subsequently, PSR-SR experiments were carried out using the following conditions: PSR temperatures between 400-700 °C and space time values between 0.9-2.8 $\text{g}_{\text{dolomite}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, and SR temperature of 700 °C and space time of 0.14 $\text{g}_{\text{catalyst}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$. The results obtained in the two-step system have been compared with the results of the conventional SR (without PSR step) to determine the level of stability improvement achieved in the two-step system.

The effect of the operating conditions on the kinetic behavior of the NiAl_2O_4 spinel-derived catalyst in the SR of crude bio-oil has been studied. Firstly, the effect of reaction temperature (600-700 °C), space time (0.038-0.25 $\text{g}_{\text{catalyst}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) and steam/carbon molar ratio (S/C) in the feed (1.5-6) on the evolution with time on stream of the reaction indices (conversion and products yield) has been examined. Secondly, the deactivated catalyst samples have been analyzed with different characterization techniques to determine the causes of its deactivation. The effect of the operating conditions on the location, nature and morphology of coke has been studied, verifying that it is mainly influenced by the reaction temperature.

Finally, the effect of different bio-oil conditioning strategies on the selection of the appropriate reaction temperature (between 600 and 700 °C) has been compared, showing a complex mechanism in the formation of coke and the different effect of the reaction temperature on the stability of the catalyst depending on the composition of the bio-oil fed to the reforming reactor.

LABURPENA

Doktorego tesi honetan NiAl_2O_4 espinela katalizatzailearen desaktibazioa murriztea helburu duten hainbat operazio estrategia erabili dira, bioolio gordinaren lurrun erreformatuntzaren (SR) bitartez H_2 lortzeko erabilitako katalizatzailea delarik, beronen erregenerabilitate altua dela eta, erreazio-erregenerazio ziklo anitz egitea ahalbidetzen baitu. Desaktibazioa murrizteko helburuarekin aztertutako estrategiak honakoak izan dira: (i) bioolioaren egokitzea fenolen erauzketaren bitartez; (ii) seriean kokaturiko bi etapa katalitiko dituen sistema baten erabilera (aurre-erreformatzea kostu baxuko katalizatzaile batekin + erreformatzea Ni katalizatzailearekin). Era berean, bioolio gordinaren SRan katalizatzailearen egonkortasuna maximizatzeko eragiketa-baldintza egokien hautaketa aztertu da, hala nola aztertutako bioolioaren egokitze estrategia desberdinek eragiketa-baldintza optimoen hautaketan duten eragina. Kasu guztietan katalizatzailearen desaktibazioa eragiten duten arrazoi ezberdinak identifikatu dira, kokearen ondoko efektuak aztertuz: koke kantitatea, jatorria, morfologia, natura, eta katalizatzailearen egiturazko propietateen aldaketak.

Tesi honetan zehar BTG Bioliquids BV (Enschede, Herbereak) enpresak hornitutako bi bioolio erabili dira (Bioolio 1 eta Bioolio 2), pinu zerrautsaren pirolisi azkarraren bidez lorturikoak. Bioolio bakoitzaren propietateak teknika desberdinen bidez zehaztu dira (biskosimetria, Karl-Fischer balorazioa uraren edukia zehazteko, eta oinarritzko analisia bere C/H/O edukia zehazteko) eta bere konposizio zehatza GC/MS analisiaren bitartez zehaztu da.

Saiakuntzak Microactivity Reference ekipo automatizatu batean burutu dira, zeinak lerrokaturiko bi unitate dituen: Unitate 1 (U itxurako erreaktorea), bioolioaren tratamendu termikoa burutzeko, zeinetan bioolioaren beroketak eraginiko oxigenatuen bir-polimerizazioa dela medio sarrerako zonaldean lignina pirolitikoa ezartzen den; Unitate 2, ohandze fluidizatuko erreaktorea. NiAl_2O_4 espinela (koprezipitazio bitartez sintetizatua, % 33 Ni) ohandze fluidizatuan kokatzen da solido inerte batekin batera (SiC) eta erreduzitu ondoren ($850\text{ }^\circ\text{C}$ lau orduz H_2/N_2 korrantepean) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatzailea lortzen da, erreformatzearen katalizatzaile nagusi gisa erabiltzen dena. Lerrokaturiko bi etapa katalitiko dituen strategiaren kasuan, aurre-erreformatze etapan dolomita erabili da kostu baxuko katalizatzaile gisa, U itxurako erreaktorearen irteerako gunean kokatu delarik. Erreakzio bakoitzean lorturiko produktuak, fasearen arabera, ekipo desberdinetan aztertu dira: gasak eta

hegazkorrak online instalaturiko microGC bitartez, kondentsaturiko likidoen konposizio GC/MS bitartez eta lignina pirolitiko (solidoa) oinarritzko analizatzailearen bitartez.

Katalizatzaile fresko eta desaktibatuen karakterizazioa, hala nola konposizioa, kokearen natura eta kokapena, hurrengo tekniken arabera burutu da: (i) N_2 adsortzio-desortzio isotermak katalizatzailearen propietate fisikoak zehazteko (BET gainazal azalera, poroen bolumena eta diametroa); (ii) temperatura programatuaren bidezko erredukzioa (TPR) fase metaliko desberdinak identifikatzeko, haien erreduzibilitatea eta erredukzio temperatura definituz; (iii) X izpien difrakzioa fase kristalinoak eta batz besteko kristal tamaina (Debye-Scherrer ekuazioaren bitartez) identifikatzeko; (iv) plasma induktiboki akoplaturik duen kuadrupolo hirukoitza duen aztertzailearen masa espektrometroa (Q-ICP-MS) dolomitaren Fe kantitatea zehazteko; (v) X izpien bidezko espektroskopia fotoelektronikoa (XPS) lagin desaktibatuen gainazalean dauden espezieen konposizio atomikoa zehazteko; (vi) ekorketazko mikroskopia elektroniko (SEM) eta (vii) transmisiozko mikroskopia elektroniko (TEM) bitartez lorturiko irudiak katalizatzailearen eta jalkitako kokearen morfologia zehazteko; (viii) Raman espektroskopia kokea osatzen duten materialen egiturei buruzko informazioa ahalbidetzen duena; (ix) temperatura programatuaren bidezko oxidazioa (TPO) desaktibatutako katalizatzaileetan jalkitako kokearen konposizioa, natura eta kokapena ezagutzeko.

Hainbat tratamendu desberdin erabili dira biooliotik fenolen erauzketa egokia ahalbidetzen duen metodoa finkatzeko. Batetik, azeleraturiko zaharkitzea simulatuz bi temperatura desberdinetan (80 eta 90 °C) 24 orduz. Bestetik, lau likido-likido erauzketa azertu dira; (i) hotzean eginiko erauzketa; (ii) etapa anitzeko erauzketa errektiboa; (iii) etapa anitzeko erauzketa alkalinoa; (iv) disolbatzaile-antidisolbatzaile erauzketa, diklorometano (DCM) eta ur adizioarekin. Azken metodo hau bere eranginkortasuna eta erreztasuna direla medio egokiena dela kontsideratu da. Hiru proportzio bolumetrikoko DCM/bio-olio/ur azertu dira: 1/1/2, 1/1/4 eta 0.5/1/2, azken hau konposatu fenoliken eliminazioan eraginkorra delarik.

Bioolio gordina eta egokituaren egonkortasunak (hautaturiko fenol erauzketa metodoaren bitartez), hala nola haien erreproduzibilitatea hiru erreakzio-erregenerazio zikloen bitartez, alderatu dira. Erreakzio etaparen baldintzak hurrengoak izan dira: 700 °C (aurreko lanetan hautatua), 0.15 g_{katalizatzaile}/g_{bioolio} (desaktibazio hautemangarria eman dadin) eta 6ko lurrun-karbono erlazio molarra, S/C, elikadura (aukeraturiko bioolioaren konposizioari dagokiona). Erregenerazio

etapa *in situ* burutu da erreaktorean, 850 °C 4 orduz, espinela egitura berrezartzeko asmoz, Ni⁰ kristalen dispersioa erredukzioaren ondoren berriro lortuz. Azterturiko baldintzetan, bioolioaren eduki fenolikoaren arabera katalizatzailearen egonkortasunean eta jalkituriko kokean aldaketak aztertu dira.

Seriean kokaturiko bi etapa katalitikoen sistema bioolioaren konposizioan aurre-erreformate (PSR) etapan dolomita erabiltzeak etapa nagusiko (SR) katalizatzailearen (NiAl₂O₄ espinela erreduzitua) portaera zinetikoan duen eragina behatzeko asmoz aztertu da. Lehenik eta behin, erreakzioak dolomita soilik erabiliz burutu dira (ohantze fluidizatuan katalizatzaile gabe), bioolioak katalizatzaile honekin duen konposizio aldaketa aztertzeko asmoz, tenperaturaren eragina (400-700 °C) korrante gaseoso eta hegazkorretan (bioolio balioztatua) zehazturik, aurre-erreformateko etaparen irteeran hain zuzen ere.

Ondoren, PSR + SR saiakuntzak burutu dira. Aurre-erreformate etaparen (PSR) baldintzak hurrengoak izan dira: 400-700 °C tenperatura eta 0.9-2.8 g_{dolomita}/h/g_{bioolio} denbora espaziala. SR etaparen baldintzak aldiz, hurrengoak: 700 °C eta 0.14 g_{katalizatzaile}/g_{bioolio}. Bi etapadun sistemarekin lorturiko emaitzak SR konbentzionalarekin (dolomitarik gabe) lorturikoekin alderatu dira, egonkortasunean lorturiko hobekuntzak zehaztuz.

NiAl₂O₄ espinelaren deribatuak bioolio gordinaren SR etapan duen portaera zinetikoa eragiteka-baldintzen arabera aztertu da. Lehenik eta behin, erreakzio tenperaturaren eragina (600-700 °C), denbora espaziala (0.038-0.25 g_{katalizatzaile}/g_{bioolio}) eta, S/C erlazio molarra (1.5-6) aztertu dira, erreakzio indizeen (konbertsioa eta produktuen etekinak) denborarekiko bilakaeran. Bigarrenik, katalizatzaile desaktibatua hainbat karakterizazio tekniken bitartez aztertu dira desaktibazioaren jatorria zehazteko helburuarekin. Eragiketa-baldintzen eragina kokearen kokapenean, naturan eta morfologian ikertu da, erreakzio tenperaturak eragin handia duela frogatuz.

Azkenik, egokitutako harturiko erreakzio tenperaturetan (600 eta 700 °C), bioolioaren aurre-tratamendu desberdinen efektua alderatu da Alde batetik, kokearen formazio mekanismoa konplexua dela nabarmendu da eta bestetik, erreakzio tenperaturak katalizatzailearen egonkortasunean duen eragina bioolioaren konposizioaren arabera dela zehaztu da.

8

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han permitido avanzar en el conocimiento de la producción de H₂ mediante reformado con vapor (SR) del bio-oil con un catalizador de espinela (NiAl₂O₄) y, más específicamente, en la selección de estrategias y condiciones de operación adecuadas para atenuar la desactivación de este catalizador. Atendiendo a los resultados obtenidos se han establecido las siguientes Conclusiones, en base a su interés para investigaciones futuras, para la transferencia de conocimiento y para la implementación a escala industrial del proceso.

Acondicionamiento del bio-oil mediante extracción de fenoles

- La extracción líquido-líquido con diclorometano (DCM) y agua es un método simple y efectivo para reducir el contenido fenólico del bio-oil. Con una relación DCM/bio-oil/agua de 0.5/1/2, se eliminan completamente alquil-fenoles, guayacoles y siringoles y, el contenido de agua del bio-oil acondicionado (S/C ≈ 6) es apropiado para la reacción de SR.
- La extracción de fenoles del bio-oil conlleva un notable aumento de la estabilidad del catalizador durante el SR a 700 °C. La mejora de la estabilidad es debida a una menor deposición de coque, tanto de coque I (depositado sobre los centros de Ni) como de coque II (depositado en el soporte). Cabe señalar que la deposición de coque I en el SR del bio-oil acondicionado es prácticamente nula.
- La sinterización del Ni tiene un papel secundario en la desactivación frente a la deposición de coque, y es ligeramente menor en el SR del bio-oil acondicionado, lo que se relaciona con una menor relación H₂O/H₂ en el medio de reacción debido a la menor desactivación del catalizador por deposición de coque. Como consecuencia, el catalizador tiene un comportamiento más estable en ciclos sucesivos de reacción-regeneración *in situ*.

Efecto del pre-reformado con dolomita

Valorización del bio-oil con dolomita

- La dolomita calcinada es activa para la conversión de los oxigenados del bio-oil a través de reacciones de SR, water-gas shift (WGS), craqueo y desoxigenación. La prevalencia de cada tipo de reacción depende de las condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial y tiempo de reacción).

- A temperaturas moderadas (400 y 500 °C), la dolomita actúa como catalizador básico, eliminando compuestos mayoritarios del bio-oil (ácidos carboxílicos, acetol y levoglucosano), y promoviendo la formación de cetonas (principalmente acetona, 2-butanona y ciclopentanonas). Los fenoles pesados (como guayacoles, catecoles y fenoles polisustituídos) se convierten en alquil-fenoles ligeros mediante la eliminación de los grupos metoxilo e hidroxilo.
- Aunque la formación de H₂ a estas temperaturas es baja, cabe mencionar que las reacciones de SR y WGS están más favorecidas durante el periodo de captura de CO₂ (dolomita no saturada).
- La actividad de la dolomita para las reacciones de cetonización, craqueo, WGS y SR se debe a la presencia de óxidos básicos (CaO, MgO y Ca(OH)₂).
- A temperaturas elevadas (700 °C) y elevado contenido de agua en el medio de reacción (S/C=6), la dolomita tiene un doble rol catalizador-adsorbente. Durante el periodo de captura de CO₂, las reacciones predominantes son el SR de oxigenados (especialmente ácidos, alcoholes y aldehídos) y el craqueo/hidrogenación de fenoles poli-sustituídos, catalizadas por los óxidos básicos (CaO y MgO). Como producto principal se obtiene gas de síntesis libre de CO₂, con elevada concentración de H₂ (> 65 %) y baja concentración de CO (< 21 %). Además, el bio-oil valorizado presenta una elevada concentración fenol y alquil-fenoles (> 65 %).
- La composición del bio-oil valorizado con dolomita a temperaturas moderadas (≤ 500 °C) resulta interesante para posteriores procesos de valorización, tanto de SR (para la producción de H₂), como hidrogenación-craqueo (para la producción de hidrocarburos). La valorización del bio-oil con dolomita a 700 °C bajo condiciones que permitan mantener la capacidad adsorbente de la dolomita (captura de CO₂) es una alternativa viable para la producción de gas de síntesis rico en H₂.

Viabilidad del pre-reformado con dolomita (PSR) en línea con el reformado (SR)

- La temperatura de la etapa previa de pre-reformado con dolomita (PSR) condiciona notablemente la composición de la corriente de oxigenados que accede a la etapa principal de reformado con catalizador de NiAl₂O₄ (SR), afectando a las características del coque depositado y, por tanto, a su estabilidad:

- i) Cuando la etapa de pre-reformado (PSR) se realiza a 700 °C, tiene lugar una elevada deposición de coque I (coque encapsulante) en los centros de Ni del catalizador de NiAl₂O₄ (SR), causando una rápida desactivación. El contenido de este tipo de coque en el catalizador de Ni aumenta cuanto mayor es la cantidad de dolomita utilizada, y se asocia con la elevada presencia de fenoles e hidrocarburos aromáticos en la corriente de salida del PSR a 700 °C (alimentación a la etapa SR).
 - ii) Cuando la etapa PSR se realiza a temperaturas moderadas (< 500 °C), se deposita mayoritariamente coque II (coque poli-aromático más estructurado) por toda la superficie del catalizador de NiAl₂O₄ (SR). Este coque tiene como principales precursores a los oxigenados no aromáticos (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, alcoholes, aldehídos, éteres y sacáridos), mayoritarios en la corriente de salida del PSR a < 500 °C. El pre-reformado a 400 °C atenúa notablemente la deposición de este tipo de coque, por lo que conduce a una apreciable mejora en la estabilidad del catalizador.
- El sistema de dos etapas en serie PSR + SR es adecuado para la obtención de hidrógeno a partir de bio-oil mediante el uso de las condiciones adecuadas en la primera etapa (PSR, 400 °C y alto tiempo espacial de dolomita). Con esta estrategia, se atenúa de manera efectiva la desactivación por deposición de coque del catalizador de NiAl₂O₄ situado en la etapa de reformado SR.

Efecto de las condiciones de operación en el reformado de bio-oil

- El catalizador de espinela NiAl₂O₄ muestra una elevada actividad y selectividad de H₂ en el reformado de bio-oil a temperaturas entre 600 y 700 °C, obteniéndose un rendimiento de H₂ del 90 %, incluso a bajo tiempo espacial (0.15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}).
- En el rango de condiciones de operación estudiadas, la sinterización del Ni no es relevante, de manera que la desactivación del catalizador se atribuye principalmente a la deposición de coque.
- El aumento del tiempo espacial en el rango 0.038-0.25 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} y de la relación S/C en el rango 1.5-6 mejora la estabilidad del catalizador, atenuando la deposición de coque, sin afectar significativamente a la naturaleza y composición del mismo. Sin embargo, la temperatura de reformado afecta de manera notable y compleja a la naturaleza y localización del coque depositado y, por tanto, a la estabilidad del catalizador:

- i) A 600 °C, los filamentos cortos y heterogéneos de coque se depositan principalmente en los centros de Ni situados en el interior de las partículas de catalizador. A 650 y 700 °C se forman filamentos más largos y desarrollados, que se depositan preferentemente sobre el soporte del catalizador, siendo los filamentos formados a 650 °C de mayor diámetro, y los formados a 700 °C más estructurados y ordenados.
- ii) También se observa la deposición entre los filamentos de fases de carbono amorfo (a 600 °C) y de carbono pirolítico (a 700 °C), teniendo este último un papel más relevante en la desactivación del catalizador.
- iii) Aunque a temperaturas superiores a 600 °C se promueve la formación de coque, también se favorece su gasificación. Como consecuencia, a 650 °C la velocidad promedio de deposición de coque es máxima, lo que explica la mayor velocidad de desactivación observada a esta temperatura intermedia (comparada con la desactivación a 600 °C y a 700 °C).
- iv) Se establece 600 °C como temperatura óptima para el SR de bio-oil con catalizador de espinela NiAl_2O_4 , ya que a esta temperatura hay una mayor disponibilidad de centros activos (tanto centros metálicos de Ni para la adsorción de los oxigenados, como centros de alúmina necesarios para la adsorción y disociación del agua) que proporcionan una mayor estabilidad del catalizador. Estos resultados son interesantes para la implementación a gran escala del SR de bio-oil utilizando un catalizador activo, estable y regenerable.

Rol de la composición del bio-oil en la selección de la temperatura de reformado

- El mecanismo de formación de coque en el catalizador NiAl_2O_4 durante el SR de bio-oil es complejo y no solo depende de la temperatura de reformado, sino también de la composición del bio-oil (especialmente su contenido en fenoles).
- En el SR del bio-oil acondicionado, con bajo contenido fenólico y elevado contenido de levoglucosano (obtenido tras la extracción L-L con diclorometano y agua), la deposición de coque I (sobre los centros de Ni) es mínima. Además, la deposición de coque II (en la superficie del soporte) se atenúa operando a elevada temperatura (700 °C). No ocurre lo mismo a baja temperatura de reformado (600 °C), ya que se promueve la deposición de este tipo de coque II, afectando negativamente a la estabilidad del catalizador. Esto es debido a que a 600 °C las fibras de coque depositadas en el soporte del catalizador tienen una morfología

distinta, con mayor tamaño y llegando posiblemente a encapsular los centros de Ni.

- En el SR de alimentaciones con un contenido alto-moderado de fenoles, como es el caso del bio-oil completo y la corriente de oxigenados obtenida tras el PSR con dolomita a 500 °C, se deposita preferentemente el coque I, de naturaleza amorfa (fibras de reducido tamaño) y que desactiva moderadamente. La deposición de este tipo de coque a temperaturas bajas (600 °C) impide el desarrollo del coque II, con mayor poder desactivante ya que al depositarse en el soporte del catalizador inhibe su capacidad de adsorber y disociar el agua. Además, este tipo de coque II puede llegar a encapsular los centros de Ni superficiales (especialmente en el caso de fibras de coque de gran tamaño). Por tanto, para alimentaciones de bio-oil con un moderado contenido fenólico, 600 °C es la temperatura que conlleva una mayor estabilidad del catalizador de espinela de NiAl_2O_4 .

9

NOMENCLATURA

9. NOMENCLATURA

A_D/A_G	Relación de las áreas de las bandas D y G en espectroscopía Raman
C_C	Contenido de coque, % en masa
d_{poro}	Diámetro de poro, nm
E_B	Energía de enlace de los electrones de la muestra en XPS, eV
E_k	Energía cinética de los electrones emitidos en el proceso de fotoemisión, eV
$F_{\text{Bio-oil}}$	Caudal molar de bio-oil, mol C/h
F_{Gas}	Caudal molar de gas, mol C/h
$F_{\text{Líquido}}$	Caudal molar de líquido, mol C/h
FWHM	Anchura a media altura de la banda D en espectroscopía Raman, cm^{-1}
GHSV	Velocidad espacial horaria del gas, h^{-1}
h	Constante de Planck, $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s
HHV	Poder calorífico superior, MJ/kg
K	factor de forma de Scherrer, 0.9.
L_a	Longitud o el diámetro promedio de los dominios del coque, nm
LHSV	Velocidad espacial horaria del líquido, h^{-1}
O/C	Relación molar oxígeno-carbono
P/P_0	Presión relativa
R_{Gas}	Rendimiento de producto líquido
R_i	Rendimiento del producto i, %
$R_{\text{Líquido}}$	Rendimiento de producto gaseoso
R_{LP}	Rendimiento de lignina pirolítica
S/B	Relación molar vapor-bio-oil
S/C	Relación molar vapor-carbono
S_{BET}	Área superficial BET, m^2/g
u. a.	Unidades arbitrarias
V_{ads}	Volumen adsorbido

v_c	Velocidad de deposición de coque, %/min
V_{poro}	Volumen de poro, cm^3/g
W/F_0	Tiempo espacial, $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{alimentación}}$
WHSV	Velocidad espacial horaria en peso, h^{-1}

Símbolos griegos

β	Ensanchamiento de los picos por efecto del tamaño de los cristalitas, radianes
ΔH°	Entalpía estándar, kJ/mol
λ	Longitud de onda de la radiación, Å
ν	Frecuencia del fotón incidente
τ	Tamaño medio de los cristalitas, nm
θ	Posición del pico de difracción, $^\circ$

Acrónimos

APR	Reformado en fase acuosa
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
ATR	Reformado auto-térmico
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner- Halenda
BSD	Detector secundario de electrones (backscatter electron detector)
BTEX	Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno
BTX	Benceno, tolueno y xileno
CCS	Captura y almacenamiento de CO_2
CLR	reformado con recirculación química
CNT	Nanotubos de carbono
CP	Co-precipitación
CR	Reformado combinado

DCM	Diclorometano
DME	Desmetilación
DMO	Desmetoxilación
DR	Reformado seco
DTG	Derivada de la termogravimetría
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EtOH	Etanol
GC/MS	Cromatografía de gases y espectrometría de masas
HCs	Hidrocarburos
HDO	Hidrodeshidrogenación
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos del Cambio Climático
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LP	Lignina pirolítica
MR	Reformado con membrana
NTP	Plasma no térmico
OSR	Reformado oxidativo con vapor
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PEMEC	Celdas de electrólisis con membrana de intercambio de protones
POX	Oxidación parcial
PSR	Pre-reformado con vapor
Q-ICP-MS	Espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma
RCR	Reactor de cono giratorio
SCWR	Reformado con agua supercrítica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SESR	Reformado con captura <i>in situ</i> de CO ₂
SOEC	Celdas de electrólisis de óxido sólido
SR	Reformado con vapor
SRM	Reformado con vapor de metano

TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
TPO	Oxidación a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
WGS	Water Gas Shift
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

10

BIBLIOGRAFÍA

10. BIBLIOGRAFÍA

- Abdin, Z., Zafaranloo, A. Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K. R. Hydrogen as an energy vector. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2019**; 120, 109620.
- Abe, J.O., Popoola, A.P.I., Ajenifuja, E., Popoola, O.M.. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 15072–15086.
- Acar, C., Dincer, I. Hydrogen Production. *Comprehensive Energy Systems (Elsevier Inc.)*, **2018**, 3, 1–40.
- Acha, E., Chen, D., Cambra, J.F. Comparison of novel olivine supported catalysts for high purity hydrogen production by CO₂ sorption enhanced steam reforming. *J. CO₂ Util.* **2020**; 42, 101295.
- Achladas, G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols. *J. Chromatogr. A.* **1991**; 542 (C), 263–275.
- Adánez-Rubio, I., Ruiz, J.A.C., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Adánez, J. Use of bio-glycerol for the production of synthesis gas by chemical looping reforming. *Fuel* **2021**; 288, 119578.
- Adeniyi, A.G., Otoikhian, K.S., Ighalo, J.O. Steam reforming of biomass pyrolysis oil: A Review. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2019**; 17, 20180328.
- Afolabi, A.T.F., Kechagiopoulos, P.N., Liu, Y., Li, C.Z. Kinetic features of ethanol steam reforming and decomposition using a biochar-supported Ni catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2021**; 212, 106622.
- Agnelli, M., Kolb, M., Mirodatos, C. CO hydrogenation a nickel catalyst I. kinetics and modeling of a low temperature sintering process. *J. Catal.* **1994**; 148; 9–21.
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ereña, J., Atutxa, A., Bilbao, J. Coke aging and its incidence on catalyst regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**; 42, 3914–3921.
- Akhlaghi, N., Najafpour-Darzi, G. A comprehensive review on biological hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 22492–22512.
- Akubo, K., Nahil, M.A., Williams, P.T. Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas. *J. Energy Inst.* **2019**; 92, 1987–1996.

- Al-Ubaid, A., Wolf, E.E. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Applied Catalysis* **1988**; 40, 73–85.
- Alfonso, D., Perpiñá, C., Pérez-Navarro, A., Peñalvo, E., Vargas, C., Cárdenas, R. Methodology for optimization of distributed biomass resources evaluation, management and final energy use. *Biomass Bioenerg.* **2009**;33, 1070–1079.
- Alsoub, E., Helleur, B. Accelerated aging of bio-oil from fast pyrolysis of hardwood. *Energy Fuels* **2014**; 28, 3224–3235.
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C. Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. *Biomass Bioenerg.* **1997**; 13, 25–37.
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review. *Bioresour. Technol.* **2001**; 79, 277–299.
- Amiri, T.Y., Ghasemzageh, K., Iulianelli, A. Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review. *Chem. Eng. Process* **2020**; 157, 108148.
- Andersson, J., Grönkvist, S. Large-scale storage of hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 11901–11919.
- Anwar, M., Lou, S., Chen, L., Li, H., Hu, Z. Recent advancement and strategy on bio-hydrogen production from photosynthetic microalgae. *Bioresour. Technol.* **2019**; 292, 121972.
- Aramburu, B. Reformado con vapor de bio-oil: condiciones para el proceso en dos etapas y modelado cinético. Tesis Doctoral, *Universidad del País Vasco (UPV/EHU)* **2016**.
- Aramburu, B., Valle, B., Santiviago, C., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Effect of temperature on the catalytic performance of dolomite for H₂ production by steam reforming of a bio-oil/ethanol mixture. *Chem. Eng. Trans.* **2014**; 37, 451–456.
- Arandia, A. Catalysts and conditions in the oxidative steam reforming of bio-oil for stable H₂ production. Tesis Doctoral, *Universidad del País Vasco (UPV/EHU)* **2018**.

- Arandía, A., Remiro, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Reaction conditions effect and pathways in the oxidative steam reforming of raw bio-oil on a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**; 42, 29175–29185.
- Arandía, A., Remiro, A., García, V., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Oxidative steam reforming of raw bio-oil over supported and bulk Ni catalysts for hydrogen production. *Catalysts* **2018**; 8, N° 322
- Arandía, A., Coronado, I., Remiro, A., Gayubo, A.G., Reinikainen, M. Aqueous-phase reforming of bio-oil aqueous fraction over nickel-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 13157–13168.
- Arandía, A., Remiro, A., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Deactivation of Ni spinel derived catalyst during the oxidative steam reforming of raw bio-oil. *Fuel* **2020**; 276.
- Argyle, M.D., Bartholomew, C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts* **2015**; 5, 145–269.
- Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Convers. Manag.* **2018a**; 165, 696–719.
- Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Artetxe, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M. Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the in-line steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis. *Fuel* **2018b**; 216, 233–244.
- Azhar Uddin, M., Tsuda, H., Wu, S., Sasaoka, E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel* **2008**; 87, 451–459.
- Balaman, Ş.Y. Decision-Making for Biomass-Based Production Chains, Chapter 1: Introduction to Biomass-Resources, Production, Harvesting, Collection, and Storage. *Elsevier* **2019**; 1–23.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers. Manag.* **2009**; 50, 3147–3157.
- Bali, A., Blanchard, J., Chamoumi, M., Abatzoglou, N. Bio-oil steam reforming over a mining residue functionalized with Ni as catalyst: Ni-UGSO. *Catalysts* **2018**; 8, 1.

- Barbier, J. Deactivation of reforming catalysts by coking - A Review. *Appl. Catal.* **1986**; 23, 225-243.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**; 73, 373–380.
- Baykara, S.Z. Experimental solar water thermolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2004**. 29, 1459–1469.
- Benrabaa, R., Barama, A., Boukhlof, H., Guerrero-Caballero, J., Rubbens, A., Bordes-Richard, E., Löfberg, A., Vannier, Rose N. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**; 42, 12989–12996.
- Berruoco, C., Montané, D., Matas Güell, B., del Alamo, G. Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed. *Energy* **2014**; 66, 849–859.
- Bertero, M., De La Puente, G., Sedran, U. Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils. *Energy Fuels* **2011**; 25, 1267–1275.
- Bertero, M., De La Puente, G., Sedran, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel* **2012**; 95, 263–271.
- Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**; 119–120, 1–12.
- Bimbela, F., Ábrego, J., Puerta, R., García, L., Arauzo, J. Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**; 209, 346–357.
- Bizkarra, K. Bermudez, J. M., Arcelus-Arrillaga, P., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Millan, M. Nickel based monometallic and bimetallic catalysts for synthetic and real bio-oil steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**; 43, 11706–11718.

- Bizkarra, K., Barrio, V. L., Gartzia-Rivero, L., Bañuelos, J., López-Arbeloa, I., Cambra, J. F. Hydrogen production from a model bio-oil/bio-glycerol mixture through steam reforming using Zeolite L supported catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 1492–1504.
- Bogdan, V.I., Koklin, A. E., Kalenchuk, A. N., Maschenko, N. V., Bogdan, T. V., Kustov, L. M. Production of hydrogen by supercritical water reforming of O-containing organic components of plant raw materials. *Biomass Bioenergy* **2020**; 143, 105849.
- Bridgwater, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* **2012**; 3, 68–94.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**; 60, 309–319.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard Mater.* **2008**; 160, 265–288.
- Cai, Q., Xu, J., Zhang, S., Wang, S. Aromatic hydrocarbon production from bio-oil by a dual-stage hydrogenation-cocacking process: Furfural as a model compound. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**; 55, 10839–10849.
- Cai, Q., Xu, J., Zhang, S. Upgrading of Bio-Oil Aqueous fraction by dual-stage hydrotreating-cocacking with methanol. *ACS Sustain. Chem. and Eng.* **2017**; 5, 6329–6342.
- Calgaro, C.O., Perez-Lopez, O.W. Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn). *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 17750–17766.
- Calles, J.A., Carrero, A., Vizcaíno, A.J., García-Moreno, L., Megía, P.J. Steam reforming of model bio-oil aqueous fraction using Ni-(Cu, Co, Cr)/SBA-15 catalysts. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**; 20, 512.
- Capa, A., García, R., Chen, D., Rubiera, F., Pevida, C., Gil, M. V. On the effect of biogas composition on the H₂ production by sorption enhanced steam reforming (SESR). *Renew. Energy* **2020**; 160, 575–583.

- Carapellucci, R., Giordano, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *J. Power Sources* **2020**; 469, 228391.
- Cardenas, L., Macleod, J., Lipton-Duffin, J., Seifu, D. G., Popescu, F., Siaj, M., Mantovani, D., Rosei, F. Reduced graphene oxide growth on 316L stainless steel for medical applications. *Nanoscale* **2014**; 6, 8664–8670.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **2002**; 81, 1051-1063.
- Charusiri, W., Vitidsant, T. Upgrading bio-oil produced from the catalytic pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L) straw using calcined dolomite. *Sustain. Chem. Pharm.* **2017**; 6, 114–123.
- Charisiou, N.D., Papageridis, K. N., Siakavelas, G., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Polychronopoulou, K., Goula, M. A. The influence of SiO₂ doping on the Ni/ZrO₂ supported catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction. *Catal. Today* **2019**; 319, 206–219.
- Chattanathan, S.A., Adhikari, S., Abdoulmoumine, N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2012**; 16, 2366–2372.
- Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W., Li, X. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**; 79, 1091–1098.
- Chen, J., Sun, J., Wang, Y.. Catalysts for Steam Reforming of Bio-oil: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**; 56, 4627–4637.
- Chen, J., Wang, M., Wang, S., Li, X. Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**; 43, 18160–18168.
- Chen, K., Zhang, H., Ibrahim, U. K., Xue, W. Y., Liu, H., Guo, A. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes. *Fuel* **2019**; 246, 60–68.

- Chen, W.H., Lin, M.R., Lu, J.J., Chao, Y., Leu, T.S. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**; 35, 11787–11797.
- Chen, Z., Song, H. S., Portillo, M., Lim, C. J., Grace, J. R., Anthony, E. J. Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. *Energy Fuels* **2009**; 23, 1437–1444.
- Cheng, S., Yuan, Z., Anderson, M., Leitch, M., Xu, C.C. Synthesis of biobased phenolic resins/adhesives with methylolated wood-derived bio-oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**; 126, E431–E441.
- Chowdhury, M.B.I., Hossain, M.M., Charpentier, P.A. Effect of supercritical water gasification treatment on Ni/La₂O₃-Al₂O₃-based catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**; 405, 84–92.
- Chozhavendhan, S., Rajamehala, M., Karthigadevi, G., Praveenkumar, R., Bharathiraja, B. A review on feedstock, pretreatment methods, influencing factors, production and purification processes of bio-hydrogen production. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **2020**; 2, 100038.
- Commission, Europea. *A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe* **2020**.
- Constantinou, D.A., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M. A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**; 95, 255–269.
- Corella, J., Toledo, J.M., Padilla, R. Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better? *Energy Fuels* **2004**; 18, 713–720.
- Czernik, S., Johnson, D.K., Black, S. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass Bioenergy* **1994**; 7, 187–192.
- Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E. Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**; 41, 4209–4215.
- Czernik, S., Bridgwater, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* **2004**; 18, 590–598.

- Czernik, S., French, R. Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**; 39, 744–750.
- Dave, K., Park, K.H., Dhayal, M. Two-step process for programmable removal of oxygen functionalities of graphene oxide: functional, structural and electrical characteristics. *RSC Advances* **2015**; 5, 95657–95665.
- David, M., Ocampo-Martínez, C., Sánchez-Peña, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J. Energy Storage* **2019**; 23, 392–403.
- Davidian, T., Guilhaume, N., Iojoiu, E., Provendier, H., Mirodatos, C. Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**; 73, 116–127.
- Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 3847–3869.
- Devi, L., Ptasinski, K. J., Janssen, F. J.J.G., Van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A. Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine. *Renew. Energy* **2005**; 30, 565–587.
- Diebold, J.P.P. A Review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. *Thermalchimie, Inc.* **2000**; 59.
- Di Felice, L., Courson, C., Niznansky, D., Foscolo, P.U., Kiennemann, A. Biomass gasification with catalytic tar reforming: A model study into activity enhancement of calcium- and magnesium-oxide-based catalytic materials by incorporation of iron. *Energy Fuels* **2010**. 24, 4034–4045.
- Di Marcoberardino, G., Binotti, M., Manzolini, G., Viviente, J. L., Arratibel, A., Roses, L., Gallucci, F. Achievements of European projects on membrane reactor for hydrogen production. *J. Clean Prod.* **2017**; 161, 1442–1450.
- Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., Jiang, B., Yang, M., Xu, Y. Solid sorbents for in situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2015**; 53, 536–546.
- Dou, B., Zhang, H., Song, Y., Zhao, L., Jiang, B. He, M., Ruan, C., Chen, H. Xu, Y. Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: issues and challenges. *Sustain. Energy Fuels* **2019**; 3, 314–342.

- Dychalska, A., Popielarski, P., Franków, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., Szybowicz, M. Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy. *Mater Sci.-Poland* **2015**; 33, 799–805.
- Estrade-Szwarckopf, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A ‘defect’ peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon* **2004**; 42, 1713–1721.
- Fassinou, W.F., Sako, A., Fofana, A., Koua, K.B., Toure, S. Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels. *Energy* **2010**; 35, 4949–4954.
- Fele Žilnik, L., Jazbinšek, A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Sep. Purif. Technol.* **2012**; 86, 157–170.
- Fernandez, E., Santamaria, L., Artetxe, M., Amutio, M., Arregi, A., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M. In line upgrading of biomass fast pyrolysis products using low-cost catalysts. *Fuel* **2021**; 296, 120682.
- Ferrari, A.C., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **2000**; 61, 14095–14107.
- Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* **2007**; 143, 47–57.
- Fonseca, J.D., Camargo, M., Commenge, J.M., Falk, L., Gil, I.D. Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 9486–9504.
- Forzatti, P., Lietti, L. Catalyst deactivation. *Catal. Today* **1999**; 52, 165–181.
- Fu, M., Qi, W., Xu, Q., Zhang, S., Yan, Y. Hydrogen production from bio-oil model compounds dry (CO₂) reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**; 41, 1494–1501.
- Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P., van Sint Annaland, M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.* **2013**; 92, 40–66.
- Gao, Y., Jiang, J., Meng, Y., Yan, F., Aihemaiti, A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Convers. Manag.* **2018**; 171, 133–155.

- Gao, X., Wang, Z., Ashok, J., Kawi, S. A comprehensive review of anti-coking, anti-poisoning and anti-sintering catalysts for biomass tar reforming reaction. *Chem. Eng. Sci.: X* **2020**; 7, 100065.
- Gao, N., Salisu, J., Quan, C., Williams, P. Modified nickel-based catalysts for improved steam reforming of biomass tar: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021a**; 145, 111023.
- Gao, N., Chen, K., Quan, C., Wu, S. Nickel supported over MCM-41 coated ceramic membrane for steam reforming of real tar. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021b**; 46, 20882–20892.
- Garcia-Garcia, I., Acha, E., Bizkarra, K., Martinez 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. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**.14445–14455.
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy* **2007**; 31, 222–242.
- Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R. CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst. *Fuel process. Technol.* **2001**; 69, 157–174.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Valle, B., Bilbao, J. Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**; 80, 1244–1251.
- Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**; 85, 132–144.
- Gayubo, A.G., Valle, B., Aramburu, B., Montero, C., Bilbao, J. Kinetic model considering catalyst deactivation for the steam reforming of bio-oil over Ni/La₂O₃- α Al₂O₃. *Chem. Eng. J.* **2018**; 332, 192–204.
- Gholizadeh, M., Hu, X., Liu, Q. A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**; 114, 109313.

- Guilhaume, N., Bianchi, D., Wandawa, R.A., Yin, W., Schuurman, Y. Study of CO₂ and H₂O adsorption competition in the combined dry/steam reforming of biogas. *Catal. Today* **2021**; 375, 282-289.
- Gutiérrez Ortiz, F.J., Campanario, F.J. Hydrogen production from supercritical water reforming of acetic acid, acetol, 1-butanol and glucose over Ni-based catalyst. *J. Supercrit. Fluid* **2018**; 138, 259–270.
- Hakim, S.H., Shanks, B.H., Dumesic, J.A. Catalytic upgrading of the light fraction of a simulated bio-oil over CeZrO_x catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**; 142–143, 368–376.
- He, L., Hu, S., Jiang, L., Liao, G., Zhang, L., Han, H., Chen, X., Wang, Y., Xu, K., Su, S., Xiang, J. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from the decomposition/reforming of biomass-derived organics over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: Performance of different compounds. *Fuel* **2017**; 210, 307–314.
- He, L., Liao, G., Hu, S., Jiang, L., Han, H., Li, H., Ren, Q., Mostafa, M. E., Hu, X., Wang, Y., Su, S., Xiang, J. Effect of temperature on multiple competitive processes for co-production of carbon nanotubes and hydrogen during catalytic reforming of toluene. *Fuel* **2020a**; 264, 116749.
- He, L., Liao, G., Li, H., Ren, Q., Hu, S., Han, H., Xu, J., Jiang, L., Su, S., Wang, Y., Xiang, J. Evolution characteristics of different types of coke deposition during catalytic removal of biomass tar. *J. Energy Inst.* **2020b**; 93, 2497–2504.
- He, Z., De Wilde, J. Numerical simulation of commercial scale autothermal chemical looping reforming and bi-reforming for syngas production. *Chem. Eng. J.* **2021**; 417, 128088.
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* **2009**; 139, .244–260.
- Hronec, M., Fulajtarová, K., Liptaj, T.. Effect of catalyst and solvent on the furan ring rearrangement to cyclopentanone. *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**; 437–438, 104-111.
- Hu, X., Wu, L., Wang, Y., Mourant, D., Lievens, C., Gunawan, R., Li, C.Z. Mediating acid-catalyzed conversion of levoglucosan into platform chemicals with various solvents. *Green Chem.* **2012**; 14, .3087–3098.

- Hu, X., Yang, J., Sun, W., Wang, N., An, S., Wang, Q., Zhang, Y., Xie, X., Huang, L. Y-Zr-O solid solution supported Ni-based catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of acetic acid. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020a**; 278, 119264.
- Hu, X., Zhang, Z., Gholizadeh, M., Zhang, S., Lam, C.H., Xiong, Z., Wang, Y. Coke formation during thermal treatment of bio-oil. *Energy Fuels* **2020b**; 34, 7863–7914.
- Hu, Y., Li, X., Zhang, L., Zhou, M., Wang, G., Zhang, Y., Xi, C., Cao, S. Mesoporous alumina as a solid phase extraction adsorbent for the determination of abamectin and ivermectin in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Methods* **2014**; 6, 4734–4741.
- Ibarra, Á., Veloso, A., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P. Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**; 182, 336–346.
- Institute Global CCS *The global status of CCS* **2016**.
- International Energy Agency *Global Energy Review* **2019a**.
- International Energy Agency *The Future of Hydrogen*. OECD **2019b**.
- International Energy Agency *Hydrogen – Analysis – IEA* **2020a**.
- International Energy Agency *Statistics report World Energy Balances* **2020b**.
- International Energy Agency *The role of CCUS in low-carbon power systems* **2020c**.
- Isikgor, F.H., Becer, C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **2015**; 6, 4497–4559.
- Islam, M.W. A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel* **2020**; 267, 117095.
- Italiano, C., Bizkarra, K., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Pino, L., Vita, A. Renewable hydrogen production via steam reforming of simulated bio-oil over Ni-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 14671–14682.

- Iulianelli, A., Manisco, M., Bion, N., Le Valant, A., Epron, F., Colpan, C. O., Esposito, E., Jansen, J. C., Gensini, M., Caravella, A. Sustainable H₂ generation via steam reforming of biogas in membrane reactors: H₂S effects on membrane performance and catalytic activity. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; *In Press*.
- Jayaprakash, S., Dewangan, N., Jangam, A., Das, S., Kawi, S. LDH-derived Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts for hydrogen-rich syngas production via steam reforming of biomass tar model: Effect of catalyst synthesis methods. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**; 46, 18338–18352.
- Jia, H. Zhang, J., Yu, J., Yang, X., Sheng, X., Xu, H., Sun, C., Shen, W., Goldbach, A. Efficient H₂ production via membrane-assisted ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 24733–24745.
- Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., López-Fonseca, R. Behaviour of nickel–alumina spinel (NiAl₂O₄) catalysts for isooctane steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**; 40, 5281–5288.
- Jindapon, W., Ngamcharussrivichai, C. Heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol to produce biodiesel over calcined dolomite: The role of magnesium oxide. *Energy Convers. Manag.* **2018**; 171, 1311–1321.
- Käldström, M. Kumar, N., Heikkilä, T., Tiitta, M., Salmi, T., Murzin, D. Yu. Formation of furfural in catalytic transformation of levoglucosan over mesoporous materials. *Chem. Cat. Chem.* **2010**; 2, 539–546.
- Kan, T., Xiong, J., Li, X., Ye, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Yamamoto, M., Li, Q. High efficient production of hydrogen from crude bio-oil via an integrative process between gasification and current-enhanced catalytic steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**; 35, 518–532.
- Karimi, E., Briens, C., Berruti, F., Moloodi, S., Tzanetakis, T., Thomson, M. J., Schlaf, M. Red mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil. *Energy Fuels* **2010**; 24, 6586–6600.
- Kastner, J.R., Hilten, R., Weber, J., McFarlane, A. R., Hargreaves, J.S.J., Batra, V.S. Continuous catalytic upgrading of fast pyrolysis oil using iron oxides in red mud. *RSC Advances* **2015**; 5, 29375–29385.

- Khan, S.R., Zeeshan, M., Ahmed, A., Saeed, S. Comparison of synthetic and low-cost natural zeolite for bio-oil focused pyrolysis of raw and pretreated biomass. *J. Clean Prod.* **2021**; 313, 127760.
- Koytsoumpa, E.I., Bergins, C., Kakaras, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies *J. Supercrit. Fluid* **2017**; 132, 3-16.
- Kumar, A., Sinha, A.S.K. Hydrogen production from acetic acid steam reforming over nickel-based catalyst synthesized via MOF process. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 24397–24411.
- Kumar, R., Kumar, A., Pal, A. An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods. *Materials Today: Proceedings* **2020**; 46, 5353-5359.
- Lan, P. Xu, Q., L., Lan, L. H., Xie, D., Zhang, S. P., Yan, Y. J.. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported nickel metal catalysts for hydrogen production. *Energy Sources A: Recovery, Util. Environ. Eff.* **2012**; 34, 2004–2015.
- Landa, L. Remiro, A., de la Torre, R., Aguado, R., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Global vision from the thermodynamics of the effect of the bio-oil composition and the reforming strategies in the H₂ production and the energy requirement. *Energy Convers. Manag.* **2021**; 239, 114181.
- Lee, A.F., Wilson, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catal. Today* **2015**; 242, 3–18.
- Lee, H.W. Kim, Y. M., Jae, J., Lee, S. M., Jung, S. C., Park, Y. K. The use of calcined seashell for the prevention of char foaming/agglomeration and the production of high-quality oil during the pyrolysis of lignin. *Renew. Energy* **2019**; 144, 147–152.
- Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q., Richel, A. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass Bioenergy* **2021** ; 144.
- Lesiak, B. Kövér, L., Tóth, J., Zemek, J., Jiricek, P., Kromka, A., Rangam, N. C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Appl. Surf. Sci.* **2018**; 452, 223–231.

- Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**; 39, 426–443.
- Li, C., Chen, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochim. Acta* **1995**; 6, 457–465.
- Li, C., Suzuki, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**; 13, 594–604.
- Li, D., Li, X., Gong, J. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2016**; 116, 11529–11653.
- Li, H., Xia, S., Ma, P. Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Convers. Manag.* **2016**; 110, 378–385.
- Li, H. Ma, C., Zou, X., Li, A., Huang, Z., Zhu, L. On-board methanol catalytic reforming for hydrogen Production-A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**; 46, 22303–22327.
- Li, J., Wang, C., Yang, Z. Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**; 89, 218–224.
- Li, J. Jia, P., Hu, X., Dong, D., Gao, G., Geng, D., Xiang, J., Wang, Y., Hu, S. Steam reforming of carboxylic acids for hydrogen generation: Effects of aliphatic chain of the acids on their reaction behaviors. *Mol. Catal.* **2018**; 450, 1–13.
- Li, J., Mei, X., Zhang, L., Yu, Z., Liu, Q., Wei, T., Wu, W., Dong, D., Xu, L., Hu, X. A comparative study of catalytic behaviors of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn-Based catalysts in steam reforming of methanol, acetic acid and acetone. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 3815–3832.
- Li, X., Yan, B., Zhang, J., Xu, N., Tao, J., Zhang, R., Liu, B., Sun, Z., Chen, G. Hydrogen production by aqueous phase reforming of phenol derived from lignin pyrolysis over NiCe/ZSM-5 catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**; 43, 649–658.
- Li, X., Zhang, Z., Zhang, L., Fan, H., Li, X. X., Liu, Q., Wang, S., Hu, X. Investigation of coking behaviors of model compounds in bio-oil during steam reforming. *Fuel* **2020**; 265, 116961.

- Lin, Y., Zhang, C., Zhang, M., Zhang, J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. *Energy Fuels* **2010**; 24, 5686–5695.
- Liu, C., Li, S., Dong C., Xiao, Y., Li, T., Wang, W. Hydrogen-rich syngas production by chemical looping steam reforming of acetic acid as bio-oil model compound over Fe-doped LaNiO₃ oxygen carriers. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 17732–17741.
- Liu, C., Chen, D., Ashok, J., Hongmanorom, P., Wang, W., Li, T., Wang, Z., Kawi, S. Chemical looping steam reforming of bio-oil for hydrogen-rich syngas production: Effect of doping on LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 21123–21137.
- Liu, G., Sheng, Y., Ager, J.W., Kraft, M., Xu, R. Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water. *Energy Chem.* **2019**. 1, 100014.
- Liu, L., Zhang, Z., Das, S., Kawi, S. Reforming of tar from biomass gasification in a hybrid catalysis-plasma system: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**; 250, 250–272.
- Liu, Q., Xiong, Z., Syed-Hassan, S. S. A., Deng, Z., Zhao, X., Su, S., Xiang, J., Wang, Y., Hu, S. Effect of the pre-reforming by Fe/bio-char catalyst on a two-stage catalytic steam reforming of bio-oil. *Fuel* **2019**; 239, 282–289.
- Lónyi, F., Valyon, J., Someus, E., Hancsók, J. Steam reforming of bio-oil from pyrolysis of MBM over particulate and monolith supported Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Fuel* **2013**; 112, 23–30.
- López-Díaz, D., López Holgado, M., García-Fierro, J.L., Velázquez, M.M. Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* **2017**; 121, .20489–20497.
- López Ortiz, A., Neri Segura, F. J., Sandoval Jabalera, R., Marques Da Silva Paula, M., Arias Del Campo, E., Salinas Gutiérrez, J., Escobedo Bretado, M. A., Collins-Martínez, V. Low temperature sugar cane bagasse pyrolysis for the production of high purity hydrogen through steam reforming and CO₂ capture. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**; 12580–12588.

- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. 1ª edición. New York (EEUU): Springer Science + Business Media, **2004**. ISBN 978-90-481-6633-6.
- Lu, H., Khan, A., Smirniotis, P.G. Relationship between structural properties and CO₂ capture performance of CaO-based sorbents obtained from different organometallic precursors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**; 47, 6216–6220.
- Lu, Q., Zhang, Z.-F., Dong, C.-Q., Zhu, X.-F. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study. *Energies* **2010**; 3, 1805–1820.
- Ly, H.V., Lim, D.-H., Sim, J.W., Kim, S.-S., Kim, J. Catalytic pyrolysis of tulip tree (Liriodendron) in bubbling fluidized-bed reactor for upgrading bio-oil using dolomite catalyst. *Energy* **2018**; 162, 564–575.
- Ma, Z., Xiao, R., Zhang, H. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen-rich gas production using bio-char as catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**; 42, 3579–3585.
- Mansur, D., Yoshikawa, T., Norinaga, K., Hayashi, J. I., Tago, T., Masuda, T. Production of ketones from pyroligneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. *Fuel*, **2013**; 103, 130–134.
- Mantilla, S.V., Manrique, A.M., Gauthier-Maradei, P. Methodology for extraction of phenolic compounds of bio-oil from agricultural biomass wastes. *Waste Biomass Valor* **2015**; 6, .371–383.
- Martinez-Burgos, W.J., de Souza Candeo, E., Pedroni Medeiros, A. B., Cesar de Carvalho, J., Oliveira de Andrade Tanobe, V., Soccol, C. R., Sydney, E. B. Hydrogen: Current advances and patented technologies of its renewable production. *J. Clean Prod.* **2021**; 286, 124970.
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J. B. R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M. I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., Waterfield, T. *Resumen para responsables de políticas: Calentamiento global de 1,5 °C, Informe especial del IPCC sobre los impactos del calentamiento global de 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales y las trayectorias correspondientes que deberían seguir las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero, en el contexto del reforzamiento de la respuesta*

mundial a la amenaza del cambio climático, el desarrollo sostenible y los esfuerzos por erradicar la pobreza. IPCC, **2018**. ISBN 978-92-9169-351-1.

Matsuoka, K., Shimbori, T., Kuramoto, K., Hatano, H., Suzuki, Y. Steam reforming of woody biomass in a fluidized bed of iron oxide-impregnated porous alumina. *Energy Fuels* **2006**; 20, 2727–2731.

Meadows, D.H., Meadows, D.L., Randers, J., Behrens, William W., I. *The limits to growth*. 5ª edición. New York (EEUU): Universe Books, **1972**. ISBN 0-87663-165-0.

Merlen, A., Buijnsters, J., Pardanaud, C. A Guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: from graphene to amorphous carbons. *Coatings* **2017**; 7, 153.

Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *J. Catal.* **2015**; 331, 181–192.

Montero, C., Remiro, A., Arandía, A., Benito, P. L., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Reproducible performance of a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming under reaction–regeneration cycles. *Fuel Process. Technol.* **2016**; 152, 215–222.

Montero, C., Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Origin and nature of coke in ethanol steam reforming and its role in deactivation of Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**; 58, 14736–14751.

Moogi, S., Lee, I.-G., Hwang, K.-R. Catalytic steam reforming of glycerol over Ni–La₂O₃–CeO₂/SBA-15 catalyst for stable hydrogen-rich gas production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 28462-28475.

Moreira, R., Moral, A., Bimbela, F., Portugal, A., Ferreira, A., Sanchez, J. L., Gandía, L. M. Syngas production via catalytic oxidative steam reforming of glycerol using a Co/Al coprecipitated catalyst and different bed fillers. *Fuel Process. Technol.* **2019**; 189, 120–133.

Muradov, N.Z. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. *Int. J. Hydrog. Energy* **1993**; 18, 211–215.

Murwanashyaka, J.N., Pakdel, H., Roy, C. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Sep. Purif. Technol.* **2001**; 24, 155–165.

- Nabgan, B., Nabgan, W., Tuan Abdullah, T. A., Tahir, M., Gambo, Y., Ibrahim, M., Syie Luing, W. Parametric study on the steam reforming of phenol-PET solution to hydrogen production over Ni promoted on Al₂O₃-La₂O₃ catalyst. *Energy Convers. Manag.* **2017**; 142, 127–142.
- Nabgan, W., Tuan Abdullah, T. A., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y., Ibrahim, M., Ahmad, A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Saeh, I. Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**; 79, 347–357.
- Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., Alvarez-Galvan, M.C., Fierro, J.L.G., Al-Zaharani, S.M. *Hydrogen Production from Renewables*. En: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Online: John Wiley & Sons, Ltd., **2011**, 1-15. ISBN 9781119951438.
- Navas-Anguita, Z., García-Gusano, D., Dufour, J., Iribarren, D. Revisiting the role of steam methane reforming with CO₂ capture and storage for long-term hydrogen production. *Sci. Total Environ.* **2021**; 771, 145432.
- Nazir, H., Muthuswamy, N., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Buan, M.E.M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lympelopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., Kannan, A.M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020a**, 45, 28217-28239.
- Nazir, H., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Muthuswamy, N., Buan, M.E.M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lympelopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., Kannan, A.M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part I: H₂ production methods. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020b**; 45, 13777–13788.
- Nazir, H., Muthuswamy, N., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Buan, M.E., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lympelopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., Kannan, A.M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part II: H₂ storage, transportation, and distribution. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020c**; 45, 20693–20708.
- Nikolaidis, P., Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**; 67, 597–611.

- Oar-Arteta, L., Aguayo, A. T., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Kinetics of the steam reforming of dimethyl ether over $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Chem. Eng. J.* **2016**; 306, 401–412.
- Oasmaa, A., Czernik, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oilsstate of the art for the end users *Energy Fuels* **1999**; 13, 914–921.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuels* **2003**; 17, 1075–1084.
- Oasmaa, A., Peacocke, C. *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide*. Vuorimiehentie (Finlandia): Julkaisija – Utgivare, **2010**. ISBN 978-951-38-7384-4.
- Oasmaa, A., Leppämäki, E., Koponen, P., Levander, J., Tapola, E. *Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids*. Vuorimiehentie (Finlandia): Julkaisija – Utgivare, **1997**. ISBN 951–38–5051–X.
- Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Garcia-Perez, M. Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy Fuels* **2016**; 30, .6179–6200.
- Ochoa, A., Aramburu, B., Ibáñez, M., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A. G., Castaño, P. Compositional insights and valorization pathways for carbonaceous material deposited during bio-oil thermal treatment. *Chem. Sus. Chem.* **2014**; 7, 2597–2608.
- Ochoa, A., Aramburu, B., Valle, B., Resasco, D., Bilbao, J., Gayubo, A. G., Castaño, P. Role of oxygenates and effect of operating conditions in the deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil. *Green Chem.* **2017a**; 19, 4315–4333.
- Ochoa, A., Barbarias, I., Artetxe, M., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P. Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017b**; 209, 554–565.
- Ochoa, A., Valle, B., Resasco, D., Bilbao, J., Gayubo, A. G., Castaño, P. Temperature programmed oxidation coupled with in situ techniques reveal the nature and location of coke deposited on a $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the steam reforming of bio-oil. *Chem. Cat. Chem.* **2018**; 10, 2311–2321.

- Ochoa, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P. Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**; 119.
- Oechsler, B.F., Lima, R.C., Dutra, J.C.S., Bittencourt, R.C.P., Pinto, J.C. Analysis and simulation of catalytic steam prereforming of hydrocarbons in adiabatic tubular reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**; 59, 20285–20297.
- Ogo, S., Sekine, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. *Fuel Process. Technol.* **2020**; 199, 106238.
- Olcese, R.N., Bettahar, M. M., Malaman, B., Ghanbaja, J., Tibavizco, L., Petitjean, D., Dufour, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Appl. Catal. B: Environ.* **2013a**; 129, 528–538.
- Olcese, R. N., Lardier, G., Malaman, B., Ghanbaja, J., Fontana, S., Carré, V., Aubriet, F., Petitjean, D., Dufour, A. Aromatic Chemicals by iron-catalyzed hydrotreatment of lignin pyrolysis vapor. *Chem. Sus. Chem.* **2013b**; 6, 1490–1499.
- Oliveira, A.S., Cordero-Lanzac, T., Baeza, J.A., Calvo, L., Heras, F., Rodriguez, J.J., Gilarranz, M.A. Continuous aqueous phase reforming of a synthetic brewery wastewater with Pt/C and PtRe/C catalysts for biohydrogen production. *Chemosphere* **2021**; 281, 130885.
- Ortiz-Toral, P.J., Satrio, J., Brown, R.C., Shanks, B.H. Steam reforming of bio-oil fractions: Effect of composition and stability. *Energy Fuels*, **2011**; 3289–3297.
- Paasikallio, V., Azhari, A., Kihlman, J., Simell, P., Lehtonen, J. Oxidative steam reforming of pyrolysis oil aqueous fraction with zirconia pre-conversion catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**; 40, 12088–12096.
- Pairojpiriyakul, T., Croiset, E., Kiatkittipong, K., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Assabumrungrat, S. Catalytic reforming of glycerol in supercritical water with nickel-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**; 39, 14739–14750.
- Patcharavorachot, Y., Chatrattanawet, N., Arpornwichanop, A., Assabumrungrat, S. Optimization of hydrogen production from three reforming approaches of glycerol via using supercritical water with in situ CO₂ separation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 2128–2140.

- Pimenidou, P., Dupont, V. Dolomite study for in situ CO₂ capture for chemical looping reforming. *Int. J. Ambient. Energy* **2015**; 36, 170–182.
- Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**; 9, 1276–1291.
- Pinheiro Pires, A.P., Arauzo, J., Fonts, I., Domine, M. E., Fernández Arroyo, A., Garcia-Perez, M. E., Montoya, J., Chejne, F., Pfromm, P., Garcia-Perez, M. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy Fuels* **2019**; 33, 4683–4720.
- Puech, P., Kandara, M., Paredes, G., Moulin, L., Weiss-Hortala, E., Kundu, A., Ratel-Ramond, N., Plewa, J.-M., Pellenq, R., Monthieux, M. Analyzing the Raman spectra of graphenic carbon materials from kerogens to nanotubes: what type of information can be extracted from defect bands? *C - J. Carbon Res.* **2019**; 5, 69.
- Quan, C., Xu, S., Zhou, C. Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. *Energy Convers. Manag.* **2017**; 141, 40–47.
- Rachmady, W., Vannice, M.A. Acetic acid reduction to acetaldehyde over iron catalysts. I. Kinetic behavior. *J. Catal.* **2002**; 208, 158–169.
- Rahmanzadeh, L., Taghizadeh, M. Sorption-enhanced ethanol steam reforming on Ce-Ni/MCM-41 with simultaneous CO₂ adsorption over Na- and Zr- promoted CaO based sorbent. *Int. J. Hydrog. Energy.* **2019**; 44, 21238–21250.
- Remiro, A. Producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de bio-oil. Integración en el proceso de las etapas térmicas, catalítica y de captura de CO₂. Tesis Doctoral, *Universidad del País Vasco (UPV/EHU)* **2012**.
- Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Steam reforming of the bio-oil aqueous fraction in a fluidized bed reactor with in situ CO₂ capture **2013a**; 52, 17087–17098.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process. Technol.* **2013b**; 115, 222–232.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin. *Energy Fuels* **2013c**; 27, 7549–7559.

- Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Comparison of Ni based and Rh based catalyst performance in the oxidative steam reforming of raw bio-oil. *Energy Fuels* **2017**; 31, 7147–7156.
- Remiro, A., Arandia, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G.. Regeneration of NiAl_2O_4 spinel type catalysts used in the reforming of raw bio-oil. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018a**; 237, 353–365.
- Remiro, A., Arandia, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Stability of a $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst in the oxidative steam reforming of raw bio-oil. *Energy Fuels* **2018b**; 32, 3588-3598.
- Remiro, A., Ochoa, A., Arandia, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A. G. On the dynamics and reversibility of the deactivation of a $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst in raw bio-oil steam reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 2620–2632.
- Remiro Brotóns, A., Fernández Egea, R.M. *El cambio climático en el derecho internacional y comunitario*. 1ª edición. Bilbao: Fundación BBVA, **2009**. ISBN 978-84-96515-85-7.
- Remón, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., García, L., Arauzo, J. Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**; 132–133, 433–444.
- Remón, J., Broust, F., Volle, G., García, L., Arauzo, J. Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**; 40, 5593–5608.
- Remón, J., Casales, M., Gracia, J., Callén, M. S., Pinilla, J. L., Suelves, I. Sustainable production of liquid biofuels and value-added platform chemicals by hydrodeoxygenation of lignocellulosic bio-oil over a carbon–neutral $\text{Mo}_2\text{C/CNF}$ catalyst. *Chem. Eng. J.* **2021**; 405, 126705.
- Ren, Z.Z., Lan, P., Ma, H. R., Wang, T., Shi, X. H., Zhang, S. P., Xu, Q. L., Yan, Y. J. Hydrogen production via catalytic steam reforming of bio-oil model compound in a two-stage reaction system. *Energy Sources A: Recovery Util and Environl. Eff.* **2014**; 36, 1921–1930.
- Renz, M., Corma, A. Ketonic decarboxylation catalysed by weak bases and its application to an optically pure substrate. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2004, 2036–2039.

- Rivard, E., Trudeau, M., Zaghbi, K. Hydrogen storage for mobility: A review. *Materials* **2019**; 12, 1973.
- Rodrigues, C.T., Alonso, C.G., Machado, G.D., de Souza, T.L. Optimization of bio-oil steam reforming process by thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 28350–28360.
- Ross, J.R.H., Steel, M.C.F., Zeini-Isfahani, A. Evidence for the participation of surface nickel aluminate sites in the steam reforming of methane over nickel/alumina catalysts. *J. Catal.* **1978**; 52, 280–290.
- Saenz de Miera, B., Oliveira, A. S., Baeza, J. A., Calvo, L., Rodriguez, J. J., Gilarranz, M. A. Treatment and valorisation of fruit juice wastewater by aqueous phase reforming: Effect of pH, organic load and salinity. *J. Clean Prod.* **2020**; 252, 119849.
- Sahli, N., Petit, C., Roger, A. C., Kiennemann, A., Libs, S., Bettahar, M. M. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. *Catal. Today* **2006**; 113, 187–193.
- Santamaria, L., Lopez, G., Arregi, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. Catalytic steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles over Ni–Co bimetallic catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**; 91, 167–181.
- Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J., Few, S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**; 42, 30470–30492.
- Scholze, B., Meier, D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**; 60, 41–54.
- Sehested, J., Gelten, J.A.P., Remediakis, I.N., Benggaard, H., Nørskov, J.K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *J. Catal.* **2004**; 223, 432–443.
- Sehested, J., Gelten, J.A.P., Helveg, S. Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**; 309, 237–246.

- Sehested, J., Larsen, N.W., Falsig, H., Hinnemann, B. Sintering of nickel steam reforming catalysts: Effective mass diffusion constant for Ni-OH at nickel surfaces. *Catal. Today* **2014**; 228, 22–31.
- Serrano-Lotina, A., Rodríguez, L., Muñoz, G., Martín, A. J., Folgado, M. A., Daza, L. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature. *Catal. Commun.* **2011**; 12, 961–967.
- Setiabudi, H.D., Aziz, M.A.A., Abdullah, S., Teh, L.P., Jusoh, R. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biomass pyrolysis oil or bio-oil derivatives: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 18376–18397.
- Shafiqah, M.N.N., Tran, H. N., Nguyen, T. D., Phuong, P. T.T., Abdullah, B., Lam, S. S., Nguyen-Tri, P., Kumar, R., Nanda, S., Vo, D. V. N. Ethanol CO₂ reforming on La₂O₃ and CeO₂-promoted Cu/Al₂O₃ catalysts for enhanced hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**; 45, 18398–18410.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T. N., Murthy Konda, N. V.S.N., Cortada Garcia, M., Wang, L., Hallett, J., Shah, N. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2019**; 71, 1–80.
- Shokrollahi Yancheshmeh, M., Alizadeh Sahraei, O., Aissaoui, M., Iliuta, M.C. A novel synthesis of NiAl₂O₄ spinel from a Ni-Al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**; 265, 118535.
- Situmorang, Y.A., Zhao, Z., An, P., Yu, T., Rizkiana, J., Abudula, A., Guan, G. A novel system of biomass-based hydrogen production by combining steam bio-oil reforming and chemical looping process. *Appl. Energy* **2020**; 268, 115122.
- Spivey, J.J. *Chapter 10: Deactivation of Reforming Catalysts*. En: Shekhawat, D., Spivey, J. J., Berry, D. A. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. 1^a edición. Elsevier Science, **2011**; 285–315. ISBN 978-0-444-53563-4.
- Stedile, T., Ender, L., Meier, H.F., Simionatto, E.L., Wiggers, V.R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**; 50, 92-108.

- Stefanidis, S.D., Karakoulia, S. A., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Delimitis, A., Yiannoulakis, H., Zampetakis, T., Lappas, A. A., Triantafyllidis, K. S. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**; 196, 155–173.
- Sun, H., Sun, S., Feng, D., Zhao, Y., Zhang, Y., Zhang, L., Wu, J., Qin, Y. Mechanism of coke formation and corresponding gas fraction characteristics in biochar-catalyzed tar reforming during Corn Straw Pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* **2021**; 221, 106903.
- Sun, J., Yang, Y., Guo, Y., Xu, Y., Li, W., Zhao, C., Liu, W., Lu, P. Stabilized CO₂ capture performance of wet mechanically activated dolomite. *Fuel* **2018**; 222, 334–342.
- Sun, L., Zhang, X., Chen, L., Zhao, B., Yang, S., Xie, X. Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**; 119, 133–138.
- Tan, R.S., Tuan Abdullah, T.A., Mahmud, S.A., Zin, R. M., Isa, K. M. Catalytic steam reforming of complex gasified biomass tar model toward hydrogen over dolomite promoted nickel catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**; 44, 21303-21314.
- 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.
- Thomas, D., Baveja, N.A., Shenoy, K.T., Joshi, J.B. Mechanistic and kinetic study of thermolysis reaction with hydrolysis step products in Cu–Cl thermochemical cycle. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**; 46, 12672–12681.
- Trane, R., Dahl, S., Skjøth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**; 37, 6447–6472.
- Valle, B., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst. *J. Catal.* **2012**; 285, 304–314.

- Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**; 38, 1307–1318.
- Valle, B., Aramburu, B., Santiviago, C., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Upgrading of bio-oil in a continuous process with dolomite catalyst. *Energy Fuels* **2014a**; 28, 6419-6428.
- 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. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014b**; 147, 402–410.
- Valle, B., Aramburu, B., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Optimal conditions of thermal treatment unit for the steam reforming of raw bio-oil in a continuous two-step reaction system. *Chem. Eng. Trans.* **2017**; 57, 205–210.
- Valle, B., Aramburu, B., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃: Influence of temperature on product yields and catalyst deactivation. *Fuel* **2018a**; 216, 463–474.
- Valle, B., Aramburu, B., Benito, P.L., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Biomass to hydrogen-rich gas via steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst: Effect of space-time and steam-to-carbon ratio. *Fuel* **2018b**; 216, 445–455.
- Valle, B., Remiro, A., García-Gómez, N., Gayubo, A.G., Bilbao, J. Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**; 94, 670-689.
- Veses, A., Aznar, M., Martínez, I., Martínez, J. D., López, J. M., Navarro, M. V., Callén, M. S., Murillo, R., García, T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresour. Technol.* **2014**; 162, 250–258.
- Vicente, J. Catalizadores y condiciones de operación para la producción de hidrógeno mediante refromado con vapor de dimetil éter y etanol. Tesis Doctoral, *Univeridad del País Vasco (UPV/EHU)* **2012**.

- Vicente, J, Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M. J., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**; 39, 12586–12596.
- Vitasari, C.R., Meindersma, G.W., de Haan, A.B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresour. Technol.* **2011**; 102, 7204–7210.
- Wagenaar, B., Kuipers, H.A.M., Prins, W., van Swaij, W. *The rotating cone flash pyrolysis reactor*. En: Birdgwater, A. V. *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. 1ª edición. Birmingham (UK): Springer, Dordrecht, **1993**, 1122–1133. ISBN 978-0-7514-0171-4.
- Wagenaar, B.M., Venderbosch, R.H., Carrasco, J., Strenziok, R., van der Aa, B.J. *Rotating cone bio-oil production and applications*. En: Birdgwater, A. V. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. 1ª edición. Online: Wiley Online Library, **2008**; 1268–1280. ISBN: 9780470694954.
- Wang, C., Ding, H., Zhang, Y., Zhu, X. Analysis of property variation and stability on the aging of bio-oil from fractional condensation. *Renew. Energ.* **2020**; 148, 720–728.
- Wang, C., Wang, Y., Chen, M., Hu, J., Liang, D., Tang, Z., Yang, Z., Wang, J., Zhang, H. Comparison of the regenerability of Co/sepiolite and Co/Al₂O₃ catalysts containing the spinel phase in simulated bio-oil steam reforming. *Energy* **2021**; 214, 118971.
- Wang, D., Czernik, S., Chornet, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energy Fuels* **1998**; 12, 19–24.
- Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., He, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**; 89, 171–177.
- Wang, S., Wang, Y., Cai, Q., Wang, X., Jin, H., Luo, Z. Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. *Sep. Purif. Technol.* **2014**; 122, 248–255.

- Wang, X.B., Yang, S. Q., Xu, C., Ma, H. D., Zhang, Z. H., Du, Z. Y., Li, Wen Y. Effect of boron doping on the performance of Ni/Biochar catalysts for steam reforming of toluene as a tar model compound. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2021**; 155, 105033.
- Wang, Y., Jiang, L., Hu, S., Su, S., Zhou, Y., Xiang, J., Zhang, S., Li, C. Z. Evolution of structure and activity of char-supported iron catalysts prepared for steam reforming of bio-oil. *Fuel Process. Technol.* **2017**; 158, 180–190.
- Wang, Y., Wang, C., Chen, M., Hu, J., Tang, Z., Liang, D., Cheng, W., Yang, Z. Influence of CoAl₂O₄ spinel and Co-phyllsilicate structures derived from Co/sepiolite catalysts on steam reforming of bio-oil for hydrogen production. *Fuel* **2020**; 279, 118449.
- Wang, Y., Memon, M. Z., Seelro, M. A., Fu, W., Gao, Y., Dong, Y., Ji, G. A review of CO₂ sorbents for promoting hydrogen production in the sorption-enhanced steam reforming process. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**; 46, 23358-23379.
- Weale, G. *EU 2030 Emissions target-a reality check*. Ruhr Universität Bochum, **2020**.
- Weber, J., Thompson, A., Wilmoth, J., Batra, V. S., Janulaitis, N., Kastner, J. R. Effect of metal oxide redox state in red mud catalysts on ketonization of fast pyrolysis oil derived oxygenates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**; 241, 430-441.
- Wilson, K., Lee, A.F., Dacquin, J.P. *Chapter 7: Heterogeneous catalysts for converting renewable feedstocks to fuels and chemicals*. En: Guzzi, L., Erdöhelyi, A. *Catalysis for Alternative Energy Generation* 1^a edición. New York (EEUU): Springer Verlag New York, **2012**; 263–304. ISBN 978-1-4614-0343-2.
- Wu, C., Sui, M., Yan, Y.. A comparison of steam reforming of two model bio-oil fractions. *Chem. Eng. Technol.* **2008a**; 31, 1748–1753.
- Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y., Wang, F. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. *Fuel Process. Technol.* **2008b**; 89, 1306–1316.
- Wu, C., Dong, L., Huang, J., Williams, P.T. Optimising the sustainability of crude bio-oil via reforming to hydrogen and valuable by-product carbon nanotubes. *RSC Advances* **2013**; 3, 19239–19242.

- Xiao, K., Li, X., Santoso, J., Wang, H., Zhang, K., Wu, J., Zhang, D. Synergistic effect of dielectric barrier discharge plasma and Mn catalyst on CO₂ reforming of toluene. *Fuel* **2021**; 285, 119057.
- Xie, H., Yu, Q., Zuo, Z., Han, Z., Yao, X., Qin, Q. Hydrogen production via sorption-enhanced catalytic steam reforming of bio-oil **2016**; 41, 2345-2353.
- Xie, H., Li, R., Yu, Z., Wang, Z., Yu, Q., Qin, Q. Combined steam/dry reforming of bio-oil for H₂/CO syngas production with blast furnace slag as heat carrier. *Energy* **2020**; 200, 117481.
- Yang, X., Zhang, J., Zhu, X. Decomposition and calcination characteristics of calcium-enriched bio-oil. *Energy Fuels* **2008**; 22, 2598–2603.
- Yang, Z., Cao, J. P., Liu, T. L., Zhu, C., Feng, X. B., Zhao, X. Y., Zhao, Y. P., Bai, H. C. Controllable hollow HZSM-5 for high shape-selectivity to light aromatics from catalytic reforming of lignite pyrolysis volatiles. *Fuel* **2021**; 294, 120427.
- Yao, D., Wu, C., Yang, H., Hu, Q., Nahil, M. A., Chen, H., Williams, P. T. Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**; 39, 14642–14652.
- Yi, L., Liu, H., Xiao, K., Wang, G., Zhang, Q., Hu, H., Yao, H. In situ upgrading of bio-oil via CaO catalyst derived from organic precursors. *Proc. Combust. Inst.* **2019**; 37, 3119–3126.
- Yu, N., Rahman, M. M., Chen, J., Sun, J., Engelhard, M., Hernandez Pereira, X. I. Wang, Y. Steam reforming of simulated bio-oil on K-Ni-Cu-Mg-Ce-O/Al₂O₃: The effect of K. *Catal. Today* **2019**; 323, 183–190.
- Yung, M.M., Jablonski, W.S., Magrini-Bair, K.A. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energy Fuels* **2009**; 23, 1874–1887.
- Zhang, S., Xu, J., Cai, Q., Cui, Y. Production of aromatic hydrocarbons by hydrogenation-cocacking of bio-oil and methanol. *Fuel Process. Technol.* **2017a**; 161, 232–239.
- Zhang, S., Lu, J., Li, M., Cai, Q. Efficient production of furfural from corncob by an integrated mineral-organic-lewis acid catalytic process. *BioResources* **2017b**; 12, 2965–2981.

- Zhang, X., Sun, L., Chen, L., Xie, X., Zhao, B., Si, H., Meng, G. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**; 108, 35–40.
- Zhang, Z., Zhang, L., Wang, Y., Li, X., Zhang, S., Liu, Q., Wei, T. Gao, G. Steam reforming of guaiacol over Ni/SiO₂ catalyst modified with basic oxides: Impacts of alkalinity on properties of coke. *Energy Convers. Manag.* **2020**; 205, 112301.
- Zhao, X., Xue, Y., Lu, Z., Huang, Y., Guo, C., Yan, C. Encapsulating Ni/CeO₂-ZrO₂ with SiO₂ layer to improve its catalytic activity for steam reforming of toluene. *Catal. Commun.* **2017**; 101, 138–141.
- Zhao, Z., Situmorang, Y. A., An, P., Chaihad, N., Wang, J., Hao, X., Xu, G., Abudula, A. Hydrogen production from catalytic steam reforming of bio-oils: A Critical Review. *Chem. Eng. Technol.* **2020**; 43, 625–640.
- Zheng, Y., Tao, L., Huang, Y., Liu, C., Wang, Z., Zheng, Z. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**; 140, 355–366.
- Zheng, Y., Marek, E.J., Scott, S.A. H₂ production from a plasma-assisted chemical looping system from the partial oxidation of CH₄ at mild temperatures. *Chem. Eng. J.* **2020**; 379, 122197.
- Zhou, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhang, T., Ye, M., Liu, Z. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review. *Chin. J. Catal.* **2020**; 41, 1048–1061.
- Zhou, M., Li, J., Wang, K., Xia, H., Xu, J., Jiang, J. Selective conversion of furfural to cyclopentanone over CNT-supported Cu based catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil. *Fuel* **2017**; 202, 1–11.

A nexos

ANEXO I. EFECTO DE LA EXTRACCIÓN DE FENOLES EN LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

El estudio de la influencia de la extracción de fenoles en la alimentación de bio-oil sobre la estabilidad y la regenerabilidad del catalizador en el SR también se ha llevado a cabo con un catalizador soportado de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ calcinado a 550 °C, denominado NiLaAl₅₅₀.

El catalizador se ha sintetizado por impregnación con un 10 % de Ni y un 9 % de La siguiendo el método descrito por (Valle y cols., 2014b). El soporte de La₂O₃- α -Al₂O₃ se ha obtenido por impregnación de α -Al₂O₃ (suministrada por *Derivados del Flúor*) con una disolución acuosa de La(NO₃)₃·6H₂O (*Alfa Aesar*, 99 %) en vacío a 70 °C. El soporte modificado con lantano se ha secado a 110 °C durante 24 h y, posteriormente, se ha calcinado a 900 °C durante 3 h. Seguidamente, se ha incorporado el níquel por impregnación con Ni(NO₃)₂·6H₂O y secado a 110 °C durante 24 h. El catalizador final se ha calcinado a 550 °C durante 3 h. Previamente a cada reacción, el catalizador de NiLaAl₅₅₀ se ha reducido durante 2 h a 700 °C utilizando un flujo de H₂/He, con un 10 % en volumen de H₂, para obtener la especie activa de Ni⁰ metálico. Estas condiciones de síntesis fueron establecidas como las más apropiadas para la obtención de un alto rendimiento de H₂ y un comportamiento estable del catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ para la reacción de reformado con vapor de una mezcla de bio-oil/bio-etanol (Valle y cols., 2014b)

Las condiciones de operación han sido las mismas que las utilizadas en el Capítulo 4 para el catalizador derivado de espinela: temperatura de la etapa térmica, 500 °C; temperatura de la etapa de reformado, 700 °C; relación molar vapor-carbono (S/C) en la alimentación, 6; tiempo espacial, 0.75 g_{NiLaAl550}h/g_{bio-oil} (que corresponde al mismo tiempo espacial respecto al contenido de níquel utilizado con el catalizador derivado de espinela, 0.048 g_{Ni}h/g_{bio-oil}).

Para analizar si el acondicionamiento del bio-oil afecta la recuperación de la actividad después de la regeneración del catalizador (regenerabilidad), se han llevado a cabo varios ciclos de reacción-regeneración, de la misma manera que para el catalizador de espinela de NiAl₂O₄. En este caso, la regeneración se ha llevado a cabo por combustión con aire a 700 °C, durante 2 h. Esta temperatura de combustión, establecida en base a los perfiles de TPO obtenidos en estudios previos de SR de bio-oil (Valle y cols. 2018a; b), supone un compromiso para, por un lado, garantizar la completa eliminación del coque, y por otro, mantener la estructura metálica del

catalizador fresco, que contiene principalmente especies de óxidos de níquel (NiO_x) (Valle y cols., 2014b).

I.1. COMPORTAMIENTO CINÉTICO

La Figura I.1. muestra la evolución con el tiempo de los índices de reacción (conversión de oxigenados y rendimiento de productos) en etapas sucesivos de reacción con regeneración intermedia, para una alimentación de bio-oil completo (a) y bio-oil acondicionado (b). Los resultados corresponden a la 1ª etapa de reacción (catalizador fresco), 2ª y 3ª etapas (con regeneración entre etapas *in situ* en el propio reactor).

Los resultados de la Figura I.1 muestran una alta actividad del catalizador NiLaAl_{550} a tiempo cero, con conversión de oxigenados completa y con rendimientos iniciales de H_2 , CO_2 y CO similares (alrededor del 95 %, 90 % y 10 %, respectivamente) en el SR de bio-oil completo (Figura I.1) y bio-oil acondicionado (Figura I.2), siendo con ambas alimentaciones insignificante los rendimientos de metano e hidrocarburos ligeros. Comparando los resultados de las Figuras I.1a y I.2a, con los correspondientes a la primera etapa de reacción en las Figuras 4.1 y 4.2, es destacable la mayor estabilidad del catalizador NiLaAl_{550} comparada con el catalizador de espinela NiAl_2O_4 . Al igual que se observó con este último catalizador en el Capítulo 4, el acondicionamiento de bio-oil mediante extracción de fenoles afecta a la estabilidad del catalizador a lo largo de la reacción, de modo la desactivación es ligeramente más lenta en el SR del bio-oil acondicionado. Cabe indicar que la mejora en la estabilidad para el bio-oil acondicionado es algo menor para el catalizador NiLaAl_{550} que la observada previamente en el Capítulo 4 para el catalizador de espinela NiAl_2O_4 , especialmente cuanto se comparan los resultados para la primera etapa de reacción.

Por otro lado, es destacable la notable mayor pérdida irreversible de actividad que sufre el catalizador NiLaAl_{550} en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración, en comparación al catalizador de espinela NiAl_2O_4 (Figuras 4.1 y 4.2). Así, en el SR de bio-oil, la conversión de oxigenados al principio del 2º ciclo de reacción (Figura I.1b), que es tan sólo un poco más alta que al final del 1º ciclo, decrece rápidamente con el tiempo, y los rendimientos iniciales de H_2 y CO_2 en la 2ª etapa de reacción son incluso más bajos que al final de la 1ª etapa de reacción, mientras que el CO , CH_4 e HCs son más altos. Un comportamiento similar se observa en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración con el bio-oil acondicionado (Figura I.1a-c), lo cual revela que la

eliminación de fenoles del bio-oil no tiene un efecto significativo en la regenerabilidad de este catalizador de NiLaAl₅₅₀.

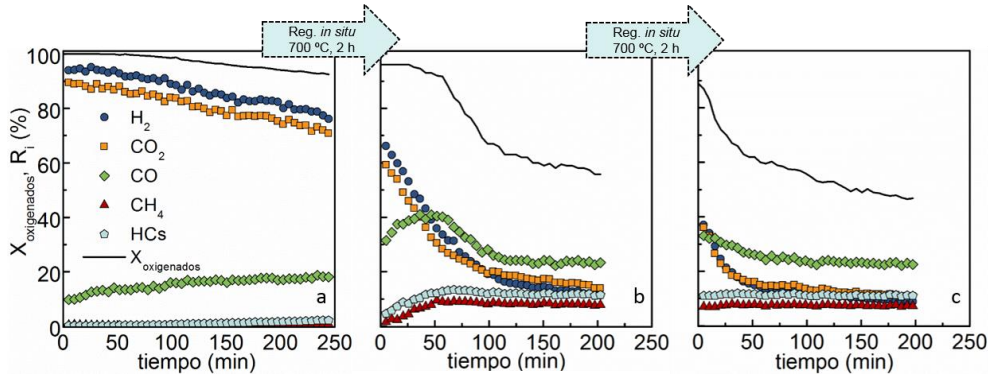


Figura I.1. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y del rendimiento de productos en 3 etapas sucesivas de reacción, con regeneración intermedia, alimentado bio-oil completo. Condiciones de reacción: 700 °C, 0.75 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}, S/C = 6. Condiciones de regeneración: *in situ* con aire 700 °C durante 2 h.

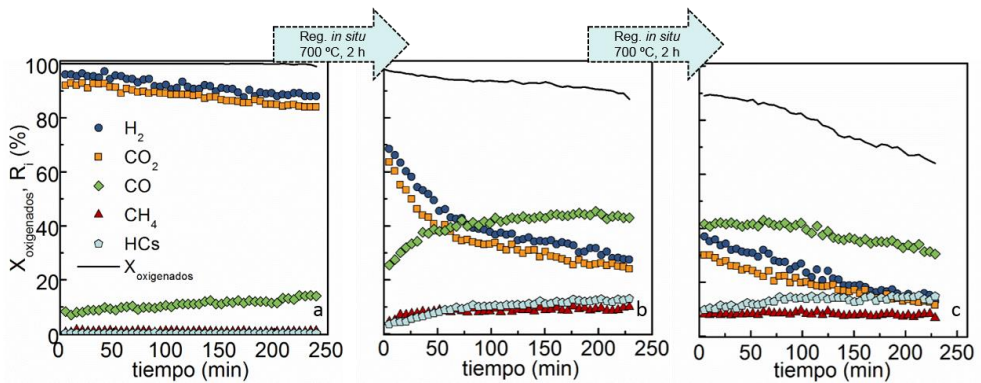


Figura I.2. Evolución con el tiempo de la conversión de oxigenados y del rendimiento de productos en 3 etapas sucesivas de reacción, con regeneración intermedia, alimentado bio-oil acondicionado. Condiciones de reacción: 700 °C, 0.75 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}, S/C = 6. Condiciones de regeneración: *in situ* con aire 700 °C durante 2 h.

Estos resultados muestran que la eliminación completa del coque (por combustión a 700 °C) no es suficiente para la recuperación de la actividad del catalizador NiLaAl₅₅₀. De hecho, los resultados sugieren que se ha producido un deterioro de las propiedades metálicas y/o cambio estructural adverso durante la etapa de regeneración, el cual tiene un rol relevante en la pérdida irreversible de actividad para este catalizador. La pérdida irreversible de actividad se va acumulando en los ciclos de reacción-regeneración, y aunque se va atenuando en los sucesivos ciclos, el

catalizador NiLaAl₅₅₀ tiende a un estado altamente desactivado, lo que es un hándicap para el uso de este catalizador a gran escala.

I.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR NiLaAl₅₅₀ DESACTIVADO Y REGENERADO

El catalizador en diferentes estados de desactivación y regeneración se ha caracterizado mediante análisis TPO (para cuantificar el coque), y mediante análisis XRD y TPR (para determinar las propiedades metálicas). Los perfiles TPO del coque depositado durante la 1ª y 3ª etapa de reacción para cada una de las alimentaciones se muestran en la Figura I.3. Los difractogramas de las diferentes muestras analizadas se muestran en la Figura I.4.

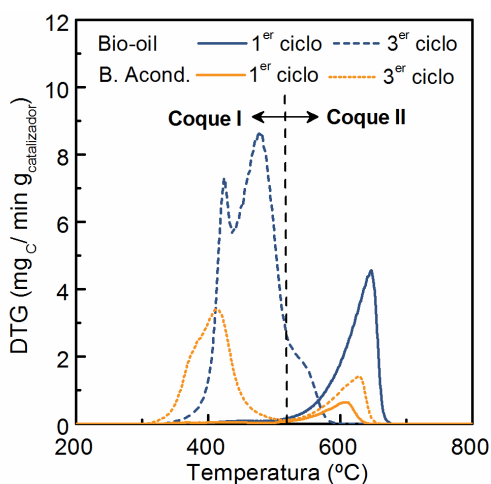


Figura I.3. Perfiles de TPO de coque depositado en el catalizador NiLaAl₅₅₀ en la 1ª y 3ª etapa de reacción (con regeneración *in situ*) en el SR de bio-oil completo y bio-oil acondicionado.

Los resultados de contenido de coque (determinados a partir de los análisis TPO) para el catalizador desactivado después de la 1ª y 3ª etapa de reacción se muestran en la Tabla I.1, junto con el tamaño promedio de cristal de Ni⁰ del catalizador fresco, desactivado y regenerado (determinado mediante la ecuación de Scherrer aplicada al pico de difracción de Ni⁰ en el plano (2 0 0), $2\theta = 52^\circ$).

Los contenidos de coque (Tabla I.1) y los perfiles TPO del catalizador desactivado en la 1ª etapa de reacción (Figura I.3) revelan una mayor deposición de coque en el SR de bio-oil completo. Para ambas alimentaciones el coque es mayoritariamente

coque II, con un máximo localizado a 600 °C para el bio-oil acondicionado y 650 °C para el bio-oil completo, lo que apunta a un coque ligeramente más estructurado (y que requiere, por tanto, mayor temperatura de combustión) para esta última alimentación. El origen de este coque no parece atribuible a los subproductos CH₄ e HCs, dados los insignificantes rendimientos de ambos durante las 4 h de reacción en el SR de ambas alimentaciones. También es improbable que el CO contribuya a su formación dado que la Reacción de Boudouard (o desproporcionamiento de CO) está termodinámicamente desfavorecida a esta elevada temperatura de reacción (700 °C). Por lo tanto, al igual que se ha concluido para el catalizador de NiAl₂O₄, el coque II en el catalizador NiLaAl₅₅₀ se forma presumiblemente por la degradación de compuestos oxigenados, que condensan en estructuras carbonosas preferiblemente depositadas encima del soporte.

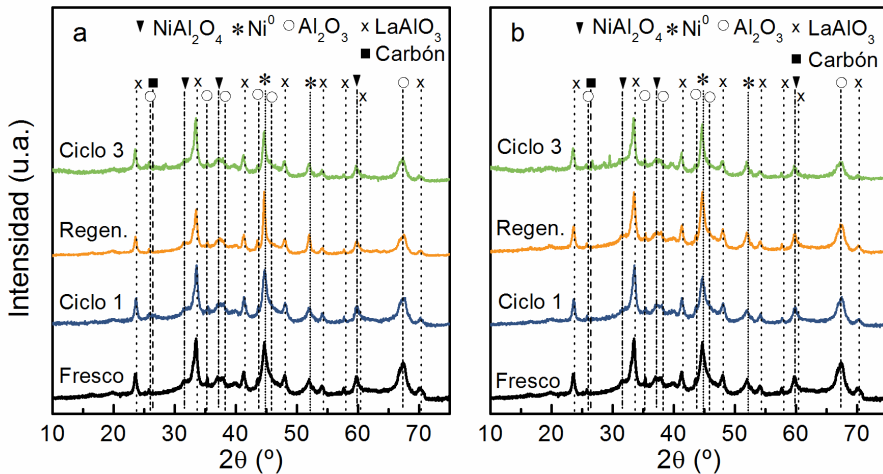


Figura I.4. Difractogramas de rayos X del catalizador NiLaAl₅₅₀ fresco-reducido, desactivado en la 1^a, 3^a etapas de reacción y tras regeneración (*in situ*)-reducción, en el SR de bio-oil (a) y bio-oil acondicionado (b).

Cabe resaltar que el contenido de coque II depositado en el SR de bio-oil completo con catalizador de NiLaAl₅₅₀ es notablemente menor que el depositado sobre el catalizador de espinela NiAl₂O₄. Esta menor deposición de coque puede atribuirse a la presencia de La₂O₃, el cual puede favorecer la gasificación de los depósitos carbonosos, via formación de oxicarbonato de lantano (La₂O₂CO₃), que es activo para reaccionar con el coque (Yung y cols., 2009; Chowdhury y cols., 2011; Serrano-Lotina y cols., 2011; Valle y cols., 2013). La menor deposición de coque II conlleva una más lenta desactivación del catalizador y, por tanto, un menor contenido de

compuestos oxigenados en el medio, al mantenerse muy elevada la conversión a lo largo de toda la reacción, lo que justifica el contenido sumamente bajo de coque I depositado en la 1ª etapa de reacción sobre el catalizador NiLaAl₅₅₀ no solo al alimentar el bio-oil acondicionado, sino también cuando se alimenta bio-oil completo.

Tabla I.1. Contenido de coque (C_C) y tamaño de cristal de Ni⁰ del catalizador NiLaAl₅₅₀ fresco-reducido, desactivado y regenerado-reducido, en el SR de bio-oil completo y acondicionado por extracción de fenoles.

Alimentación	Estado del catalizador	C _C (% en masa)	Ni ⁰ (nm)
	Fresco		8
Bio-oil	1 ^{er} ciclo - Desactivado	5.1	11
	Regenerado <i>in situ</i>		15
	3 ^{er} ciclo - Desactivado	16.5	17
Bio-oil acondicionado	1 ^{er} ciclo - Desactivado	1.0	9
	Regenerado <i>in situ</i>		13
	3 ^{er} ciclo - Desactivado	6.7	15

Sin embargo, tras la 3ª etapa de reacción se observa un aumento muy significativo del coque I especialmente en el SR de bio-oil completo, al igual que se observó para el catalizador de espinela NiAl₂O₄. Esta elevada deposición de coque I es atribuible al elevado contenido de oxigenados (incluyendo fenoles), durante toda la reacción, como revela la baja conversión de oxigenados de la Figura I.1. En este caso, la presencia de coque I es también importante en la 3ª etapa de reacción al alimentar bio-oil acondicionado, si bien su contenido es notablemente menor que el depositado en el SR de bio-oil completo, y también es de naturaleza diferente (probablemente con un mayor contenido oxigenado, que favorece su más rápida combustión) debido a la diferente composición de oxigenados del bio-oil alimentado. Esta menor deposición de coque I es coherente con la más lenta desactivación del catalizador durante la 3ª etapa de reacción en el SR de bio-oil acondicionado (Figura I.2) que en el SR de bio-oil completo (Figura I.1), y ratifica también para este catalizador el efecto beneficioso de la extracción de compuestos fenólicos para atenuar la deposición de coque I (depositado sobre los centros metálicos) y, por tanto, para atenuar la desactivación del catalizador.

Además, el tamaño promedio de cristales de Ni⁰ evidencia una ligera sinterización del metal durante la reacción de SR para ambas alimentaciones, bio-oil completo y acondicionado (Tabla I.1.), siendo este efecto más moderado con la alimentación de

bio-oil acondicionado, lo que sugiere que la composición del medio puede afectar al crecimiento de las partículas metálicas en las reacciones de reformado, como se observó en los resultados del Capítulo 4 para el catalizador derivado de espinela NiAl₂O₄. Es más significativo el aumento del tamaño de las partículas metálicas del catalizador tras el tratamiento de regeneración, y que puede atribuirse a un cambio en las especies metálicas presentes en la superficie del catalizador inducido por la regeneración a una temperatura (700 °C) sensiblemente mayor que la temperatura de calcinación utilizada en la síntesis del catalizador (550 °C). Para el catalizador NiLaAl₅₅₀, la sinterización sí parece tener un efecto más relevante sobre la desactivación que en el caso del catalizador de espinela NiAl₂O₄.

El cambio en la composición de las especies metálicas se pone de manifiesto al comparar los perfiles de TPR del catalizador fresco y del catalizador regenerado tras la reacción de SR con bio-oil completo y acondicionado (Figura I.5). Como se observa, el catalizador fresco sólo tiene especies de NiO_x, bien óxidos superficiales fácilmente reducibles (entre 300-350 °C), o bien especies más fuertemente enlazadas con el soporte y que requieren mayor temperatura de reducción (entre 400-550 °C). Sin embargo, en el catalizador regenerado se observa, además, la presencia de una fase de espinela NiAl₂O₄, que requiere una mayor temperatura de reducción (con máximo alrededor de 770 °C).

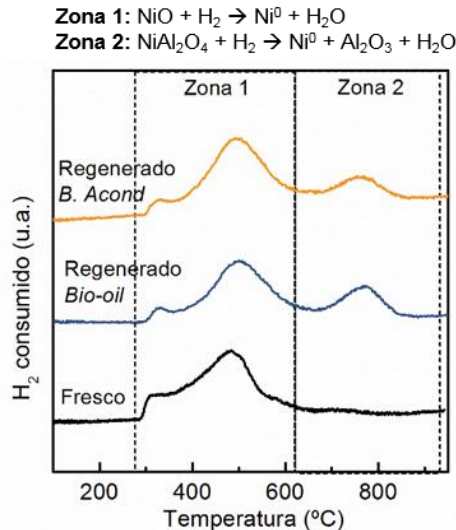


Figura I.5. Perfiles TPR del catalizador fresco y regenerado (NiLaAl₅₅₀) después de reacción alimentando bio-oil completo y acondicionado.

La diferencia en las especies oxidadas de Ni presentes en el catalizador puede explicar el aumento del tamaño promedio de las partículas de Ni⁰ tras la reducción de los catalizadores regenerados respecto del catalizador fresco. Además, el porcentaje de partículas de Ni reducidas en el catalizador regenerado será menor que en el fresco, dado que las especies de NiAl₂O₄ requieren una temperatura de reducción superior a los 700 °C usados para reducir el catalizador en los ensayos en ciclos de reacción-regeneración. Esta menor cantidad de especies reducidas puede explicar también la pérdida irreversible de actividad del catalizador a lo largo de las sucesivas etapas de reacción, si bien dicha pérdida se atenúa notablemente en los sucesivos ciclos.

La estrategia de regeneración debe implicar la completa eliminación del coque y la efectiva re-dispersión del níquel con el fin de recuperar la actividad del catalizador. En este estudio se ha observado un deterioro de las propiedades metálicas y un cambio estructural adverso en el catalizador NiLaAl₅₅₀ durante la etapa de regeneración por combustión del coque a 700 °C. Por lo tanto, la deposición de coque, la sinterización de las partículas de níquel y el menor contenido de partículas reducidas en el catalizador regenerado han contribuido a la disminución de actividad del catalizador de NiLaAl₅₅₀ en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

ANEXO II. DIFUSIÓN DE RESULTADOS

II.1. PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

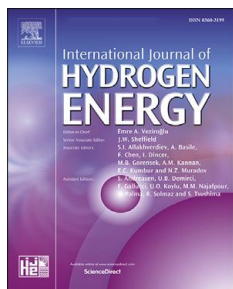


Autores/as: Beatriz Valle, Aingeru Remiro, Naiara García-Gómez, Ana G. Gayubo, Javier Bilbao

Título: Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review

J. Chem. Technol. Biotechnol. **2018**; 94, 670–689.

Índice de impacto (JCR 2020): 2.750

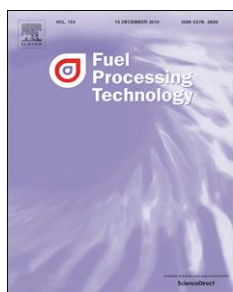


Autores/as: Beatriz Valle, Naiara García-Gómez, Aitor Arandia, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Título: Effect of phenols extraction on the behavior of Ni-spinel derived catalyst for raw bio-oil setam reforming

Int. J. Hydrog. Energy **2019**; 44, 12593–12603.

Índice de impacto (JCR 2020): 5.816

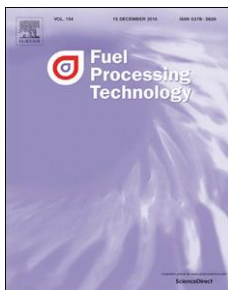


Autores/as: Beatriz Valle, Naiara García-Gómez, Aingeru Remiro, Ana G. Gayubo, Javier Bilbao

Título: Cost-effective upgrading of biomass pyrolysis oil using activated dolomite as a basic catalyst

Fuel Process. Technol. **2019**; 195, 106142.

Índice de impacto (JCR 2020): 4.982

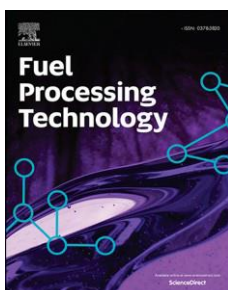


Autores/as: Beatriz Valle, Naiara García-Gómez, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Título: Dual catalyst sorbent-role of dolomite in the steam reforming of raw bio-oil for producing H₂-rich syngas

Fuel Process. Technol. **2020**; 200, 106316.

Índice de impacto (JCR 2020): 7.033



Autores/as: Naiara García-Gómez, Beatriz Valle, José Valecillos, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Título: Feasibility of online pre-reforming step with dolomite for improving Ni spinel catalyst stability in the steam reforming of raw bio-oil

Fuel Process. Technol. **2021**; 215, 106769.

Índice de impacto (JCR 2020): 7.033



Autores/as: Naiara García-Gómez, José Valecillos, Aingeru Remiro, Beatriz Valle, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Título: Effect of reaction conditions on the deactivation by coke of a NiAl₂O₄ spinel derived catalyst in the steam reforming of bio-oil

Appl. Catal. B: Environ. **2021**; 297, 120445.

Índice de impacto (JCR 2020): 19.503

II.2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS



European Hydrogen Energy Conference, EHEC2018

Málaga; 14-18 marzo 2018.

Effect bio-oil conditioning by phenols extraction on the activity of Ni-based catalyst for the setam reforming process

Autores/as: B. Valle, N. García-Gómez, A. Arandia, A. Remiro, J. Bilbao, A. G. Gayubo

Effect of the steam to carbon molar ratio (S/C) on Ni-Al spinel activity in the oxidative steam reforming

Autores/as: A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, N. García-Gómez, J. Bilbao, A. G. Gayubo

Deactivation causes of Rh-based catalyst in the bio-oil steam reforming

Autores/as: A. Remiro, A. Arandia, B. Valle, A. Ochoa, N. García-Gómez, J. Bilbao, A. G. Gayubo



25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, ISCRE25

Florenca; 20-23 marzo 2018.

Effect of operating conditions in oxidative steam reforming of raw bio-oil with Ni spinel catalyst

Autores/as: A. Remiro, A. Arandia, B. Valle, N. García-Gómez, J. Bilbao, A. G. Gayubo



2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment

Mieres; 25-27 julio 2018.

Dolomite as a low cost catalyst for pre-reforming of bio-oil

Autores/as: B. Valle, N. García-Gómez, A. Remiro, J. Bilbao, A. G. Gayubo



XXVI Congresso Ibero-americano de Catálise

Coimbra; 9-14 septiembre 2018.

Desactivación de catalizadores de espinela NiAl_2O_4 en el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil

Autores/as: A. Arandía, B. Valle, A. Remiro, N. García-Gómez, J. Bilbao, A. G. Gayubo



3rd ANQUE-ICCE International Congress of Chemical Engineering

Santander; 19-21 junio 2019.

Operating conditions in bio-oil steam reforming on a NiAl_2O_4 catalyst

Autores/as: A. Remiro, N. García-Gómez, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo

The effect of the support in the deactivation and regeneration of Rh catalysts used in the steam reforming of bio-oil

Autores/as: N. García-Gómez, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A. G. Gayubo

Effect of the preparation method on the stability of NiAl_2O_4 catalyst for bio-oil reforming

Autores/as: A. Remiro, A. Arandía, N. García-Gómez, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo



**SECAT2019. Catálisis para el Futuro:
Avances en Estructuras, Procesos y
Aplicaciones**

Córdoba; 24-26 junio 2019.

Reformado con vapor de bio-oil completo sobre catalizadores de Rh soportados.

Autores/as: N. García-Gómez, B. Valle,
A. Remiro, J. Bilbao, A. G. Gayubo



**XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis
2020**

Modalidad virtual; 26-28 octubre 2020.

Pre-reformado con dolomita para mejorar la estabilidad del catalizador NiAl_2O_4 en el reformado con vapor de bio-oil

Autores/as: N. García-Gómez, B. Valle, L.
Landa, A. Remiro, G. Elordi, J. Bilbao,
A. G. Gayubo
