



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**REFORMADO CON VAPOR DE BIO-OIL:
CONDICIONES PARA EL PROCESO EN DOS
ETAPAS Y MODELO CINÉTICO**

TESIS DOCTORAL

Borja Aramburu Ortega

Junio, 2016



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**REFORMADO CON VAPOR DE BIO-OIL:
CONDICIONES PARA EL PROCESO EN DOS
ETAPAS Y MODELO CINÉTICO**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

presenta

Don Borja Aramburu Ortega

Leioa, Junio, 2016

Agradecimientos

Llegado este punto no puedo evitar mirar atrás y hacer un salto en el tiempo recordando todos los momentos que he pasado realizando esta Tesis, tanto los buenos como los malos, pero más concretamente me gustaría acordarme de todas aquellas personas que han estado junto a mí me han ayudado y apoyado a lo largo de esta etapa. En primer lugar me gustaría agradecer a mis Directoras, Dra. Ana G. Gayubo y Dra. Beatriz Valle, ya que sin ellas no hubiera sido posible realizar un trabajo como este. También me gustaría agradecer todo la ayuda prestada, además de todo lo que he aprendido junto a vosotras, tanto profesional como personalmente, que os aseguro que me será de gran provecho. Además, no querría olvidarme de otra persona a la cual estoy muy agradecido por todo lo que me ha enseñado y a supuesto a la hora de realizar este trabajo, tus “Aguayadas” nunca las olvidaré Dr. Andrés T. Aguayo.

Son muchas las personas que me he encontrado a lo largo de este camino (Lide, Aingero, Carolina, Aitor, Claudia (Steam Reforming Team), María, Pedro, Mikel, Monica, Rober, Eva, Jon, Aitziber,...), que me han ayudado y han contribuido en la realización de esta Tesis. Pero he de decir que, como todas las historias, siempre existen personas con las que verdaderamente existe algo más. Efectivamente hay personas como Alvaro Ibarra, Ainara Ateka, Idoia Hita y Jorge Vicente con las que he disfrutado de momentos inolvidables. “Zape” nunca podré olvidar todos los grandes momentos que hemos pasado juntos, toda la ayuda que me has ofrecido y todos los consejos que me has podido llegar a dar, estar junto a ti realizando esta Tesis ha sido un honor. Que puedo decir de Aina que ella ya no sepa tras todos los años que hemos pasado juntos. Empezamos juntos en el curso cero que se impartía previo a comenzar en la universidad y han sido muchos buenos momentos los que hemos compartido, no cambies nunca y muchas gracias por todo. Ido, mi primera compañera de mesa, con la que he compartido grandes momentos y hemos reído a más no poder, agradecerte cómo has sido conmigo y todo lo que me has enseñado. Y Koke, gran compañero de todos y gran persona, te estoy muy agradecido por todo lo que me enseñaste y por la paciencia que tuviste conmigo cuando entre en el laboratorio. Tus consejos y explicaciones no solo eran una receta que se seguía al pie de la letra, tenían un sentido (de ahí que conservara tu cuaderno una vez marchaste), y gracias a eso aprendí muchas cosas que no solo me ayudaron a entender cosas del laboratorio, también buscar y entender situaciones del día a día. Nunca dejéis de ser ninguno de vosotros tal y como sois.

Gracias a toda mi “kuadrilla” de amigos, los “Solomo Gazta Asamblada” y amig@s, por todo el apoyo que he recibido por vuestra parte durante estos años, por ayudarme a desconectar en esos momentos en los que la cabeza me podría haber llegado a estallar, y simplemente por estar ahí siempre que lo he necesitado. También me gustaría hacer mención a un nuevo grupo de personas que hace poco empezó a formar parte de mi vida, que son mis compañeros de PID Eng. & Tech., que me han apoyado constantemente desde que empecé a trabajar con ellos durante el final de esta Tesis.

Y, obviamente, muchas gracias a ti Paula. Nos conocimos en los laboratorios y ese fue el comienzo de una relación junto a ti que espero perdure para siempre. Gracias por lo que me aguantas, tus ánimos en esos momentos bajos, tus comentarios con tal de sacarme una sonrisa, gracias por todo el apoyo que me das constantemente, tus abrazos, tu risas y sobre todo gracias por estar conmigo en todo momento y ser tal y como eres, sinceramente no creo poder encontrar una palabra que describa lo feliz que me siento y lo afortunado que soy de poder estar junto a ti. Muchas gracias.

Por último, no me gustaría finalizar estos agradecimientos sin poder dedicar unas palabras a mi Ama y mi hermana, que junto a Paula, son lo mejor que tengo en la vida y a las que nunca podré agradecer todo lo que me han dado. También, finalmente, me gustaría dedicar esta Tesis a mi padre, que aunque físicamente no estés junto a mí siempre te llevo a mi lado, en mis pensamientos y recuerdos.

Borja Aramburu

Madrid, Junio 2016.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos CTQ 2009-13428/PPQ y CTQ 2012-35263/PPQ), del Gobierno Vasco (proyecto GIC 07/24-IT-220-07) y de la Beca Predoctoral de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU/2011).

OBJETIVOS.....	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO	9
1.2. LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA (BIO-OIL).....	11
1.2.1. Obtención.....	11
1.2.2. Composición y propiedades	13
1.2.3. Estabilidad.....	15
1.3. RUTAS DE VALORIZACIÓN DEL BIO-OIL.....	16
1.3.1. Estabilización previa del bio-oil.....	17
1.3.2. Extracción de componentes.....	18
1.3.3. Utilización directa como combustible	18
1.3.4. Transformación catalítica (bio-refinería).....	19
1.3.4.1. Craqueo catalítico	20
1.3.4.2. Hidrodesoxigenación (HDO).....	22
1.3.4.3. Esterificación	25
1.4. BIO-OIL COMO FUENTE DE H₂ (REFORMADO CON VAPOR)	27
1.4.1. Reformado con vapor de compuestos modelo	28
1.4.2. Reformado de la fracción acuosa.....	30
1.4.3. Reformado del bio-oil completo.....	34
1.4.4. Reformado de mezclas bio-oil/bio-etanol.....	36
1.5. HIDRÓGENO DESDE BIO-ETANOL	38
1.5.1. Producción de bio-etanol.....	38
1.5.2. Reformado con vapor de etanol	40
1.5.2.1. Etapas de reacción	41
1.5.2.2. Catalizadores.....	42

2. EXPERIMENTAL	49
2.1. BIO-OIL	49
2.1.1. Obtención	49
2.1.2. Alimentaciones utilizadas en el reformado	52
2.1.3. Técnicas de caracterización del bio-oil	53
2.1.3.1. Técnicas físico-químicas	53
2.1.3.2. Análisis elemental	53
2.1.3.3. Técnicas termogravimétricas (TG/DTG)	54
2.1.3.4. Técnicas espectroscópicas	55
2.1.3.5. Técnicas cromatográficas	56
2.1.4. Propiedades y composición	58
2.1.4.1. Propiedades físico-químicas	58
2.1.4.2. Análisis elemental	58
2.1.4.3. Propiedades termogravimétricas	59
2.1.4.4. Análisis espectroscópicos	60
2.1.4.5. Análisis cromatográficos	63
2.1.5. Composición de la mezcla bio-oil/etanol	69
2.2. CATALIZADORES	71
2.2.1. Preparación y caracterización de la dolomita	71
2.2.2. Síntesis del catalizador Ni/La ₂ O ₃ - α -Al ₂ O ₃	71
2.2.3. Técnicas de caracterización	72
2.2.3.1. Adsorción-desorción de N ₂	73
2.2.3.2. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	73
2.2.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)	74
2.2.3.4. Quimisorción de H ₂	74
2.2.3.5. Difracción de Rayos X (XRD)	75

2.2.3.6. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	75
2.2.4. Análisis del contenido y naturaleza del coque	76
2.3. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS	77
2.3.1. Equipo de reacción	77
2.3.2. Condiciones de operación	82
2.3.3. Análisis de productos	84
2.3.3.1. <i>Gases</i>	84
2.3.3.2. <i>Líquidos</i>	87
2.3.3.3. <i>Sólidos (lignina pirolítica)</i>	87
3. ETAPA DE TRATAMIENTO TÉRMICO DEL BIO-OIL	91
3.1. COMPOSICIÓN DE LA CORRIENTE DE BIO-OIL TRATADA	92
3.2. DEPOSICIÓN DE LA LIGNINA PIROLÍTICA	95
3.2.1. Propiedades de la lignina pirolítica	96
3.2.1.1. <i>Composición</i>	96
3.2.1.2. <i>Morfología</i>	106
3.2.1.3. <i>Análisis térmico</i>	108
3.2.2. Interés de la lignina pirolítica	111
3.2.2.1. <i>Estructura</i>	111
3.2.2.2. <i>Vías de valorización posibles</i>	111
4. CONDICIONES ADECUADAS DE SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	119
4.1. ÍNDICES DE REACCIÓN	120
4.2. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	122
4.2.1. Propiedades físicas	122
4.2.2. Propiedades metálicas.....	122
4.2.3. Morfología.....	127

4.3. COMPORTAMIENTO CINÉTICO	130
4.3.1. Actividad y estabilidad.....	130
4.3.2. Origen de la desactivación.....	134
5. REFORMADO DE LA MEZCLA BIO-OIL/ETANOL.....	139
5.1. DOLOMITA COMO CATALIZADOR	141
5.1.1. Rendimiento y composición de productos	142
5.1.1.1. <i>Composición del producto gaseoso</i>	148
5.1.1.2. <i>Composición del producto líquido (bio-oil valorizado)</i>	149
5.1.2. Mecanismos de transformación de los oxigenados del bio-oil.....	156
5.1.2.1. <i>Reactividad de ácidos carboxílicos</i>	156
5.1.2.2. <i>Reactividad de fenoles</i>	157
5.1.3. Interés de la valorización con dolomita.....	159
5.2. CATALIZADOR DE Ni/La₂O₃-αAl₂O₃.....	161
5.2.1. Reformado directo.....	161
5.2.2. Pre-reformado con dolomita.....	164
5.2.3. Comparación de estrategias con y sin pre-reformado.....	167
6. REFORMADO DE BIO-OIL EN UNA ETAPA	177
6.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	178
6.1.1. Temperatura.....	179
6.1.2. Relación S/C.....	185
6.1.3. Tiempo espacial.....	189
6.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	196
6.2.1. Efecto de la temperatura de reacción	196
6.2.2. Relación S/C.....	199
6.2.3. Tiempo espacial.....	203
6.3. DEPOSICIÓN DE COQUE.....	206
6.3.1. Efecto de la temperatura de reacción	207

6.3.2. Efecto de la relación S/C.....	215
6.3.3. Efecto del tiempo espacial.....	220
6.3.4. Observaciones del efecto sobre la desactivación	225
7. MODELO CINÉTICO DEL REFORMADO DE BIO-OIL	229
7.1. MODELO CINÉTICO A TIEMPO CERO	231
7.1.1. Antecedentes bibliográficos.....	231
7.1.2. Metodología de análisis de datos	233
7.1.3. Modelo cinético propuesto.....	239
7.1.3.1. Contribución de las rutas térmicas	241
7.1.3.2. Modelo cinético completo (térmico + catalítico).....	243
7.2. CINÉTICA DE LA DESACTIVACIÓN.....	254
7.2.1. Ecuaciones cinéticas alternativas	254
7.2.2. Metodología de análisis de datos	256
7.2.3. Discriminación de las ecuaciones cinéticas	258
7.2.4. Ajuste del modelo cinético considerando la desactivación.....	262
8. RESUMEN.....	273
9. CONCLUSIONES	279
10. NOMENCLATURA.....	291
11. BIBLIOGRAFÍA.....	299
ANEXO A. ADECUACIÓN DE LA RELACIÓN MÁSCA DOLOMITA/CATALIZADOR	327
ANEXO B. MODELO CINÉTICO PARA LAS RUTAS TÉRMICAS EN EL REFORMADO DE BIO-OIL.....	337
ANEXO C. MEJORAS DEL MODELO CINÉTICO DE LA CONTRIBUCIÓN CATALÍTICA	345
ANEXO D. DIFUSIÓN DE RESULTADOS	353

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis es contribuir al desarrollo del proceso de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor (SR) del bio-oil, proceso que es considerado como una de las rutas más prometedoras de obtención de H₂ desde biomasa. Este objetivo se enmarca en una línea de investigación que desarrolla el grupo de investigación ProCat-Vares (Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos) desde hace más de una década, sobre el desarrollo de procesos catalíticos para la valorización de compuestos oxigenados derivados de biomasa, como DME (obtenido desde biomasa vía gas de síntesis), etanol (mediante hidrólisis-fermentación) o bio-oil (producto líquido de la pirólisis *flash* de biomasa lignocelulósica), con objeto de obtener materias primas de la industria petroquímica, combustibles líquidos e H₂. Esta línea de investigación, en el campo de la Bio-refinería, se ha llevado a cabo mediante proyectos financiados en sucesivas convocatorias del Plan Nacional de I+D+i, el primero (PPQ2003-05645) enfocado en la valorización de compuestos oxigenados para obtención selectiva de olefinas o de aromáticos, y los siguientes en la obtención de H₂ (CTQ2006-12005/PPQ, CTQ2009-13428/PPQ, CTQ2012-35263/PPQ y CTQ2015-68883/PPQ, en realización). Como resultados se han defendido 4 Tesis Doctorales sobre obtención de H₂ (Vicente, 2012; Remiro, 2012; Oar-Arteta, 2014 y Montero, 2015).

El bio-oil es considerado un intermedio clave en el desarrollo de la Bio-refinería, dado que se puede obtener de forma deslocalizada y a pequeña escala, con plantas de tecnología sencilla, poco inmovilizado y ambientalmente respetuosas. El bio-oil así obtenido puede ser transportado a otras plantas que operen a mayor escala, para su conversión en combustibles, productos químicos de interés (como olefinas o aromáticos), o H₂, mediante procesos catalíticos (hidrodesoxigenación, craqueo, reformado). Esta valorización es compatible con la extracción de los compuestos fenólicos del bio-oil para la producción de resinas.

El grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta Tesis tiene una dilatada experiencia en la obtención de bio-oil mediante pirólisis rápida, habiendo contribuido al diseño y puesta a punto de una planta de demostración en el centro tecnológico Ikerlan-IK4, que ha suministrado el bio-oil utilizado en esta Tesis. En base a la experiencia en la caracterización y manejo del bio-oil, se ha desarrollado un original sistema de reacción de laboratorio, con dos etapas en serie (Valle, 2008), que permite la valorización continua del bio-oil completo. En la primera etapa, de tratamiento térmico, tiene lugar la deposición controlada de la lignina pirolítica,

formada por re-polimerización de los componentes fenólicos derivados de la pirolisis de la lignina. En la segunda etapa tiene lugar la transformación catalítica de la corriente de volátiles remanente, utilizando catalizadores ácidos o de reformado, de acuerdo con los objetivos.

En la Tesis Doctoral de Remiro (2012) se utilizó este sistema de reacción con dos etapas para llevar a cabo los primeros estudios del grupo sobre SR del bio-oil. Se trabajó principalmente con la fracción acuosa del bio-oil (de más fácil manejo que el bio-oil completo), y se hicieron los primeros estudios (pioneros en la bibliografía) con el bio-oil completo. Entre los resultados relevantes caben destacar: i) la constatación del importante efecto de la temperatura de la etapa de tratamiento térmico sobre el rendimiento y composición de los productos (volátiles que serán reformados y lignina pirolítica); ii) las buenas prestaciones del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃; iii) la viabilidad de una estrategia de co-alimentación de bio-etanol junto con el bio-oil, con una notable atenuación de la desactivación del catalizador; iv) las condiciones de operación adecuadas para un buen compromiso de conversión- rendimiento de H₂-estabilidad del catalizador en el reformado de la fracción acuosa y del bio-oil completo; v) las condiciones para el reformado con captura *in situ* de CO₂ bajo las cuales es positiva la sinergia de reformado y captura, con el fin de mejorar el rendimiento y selectividad de H₂, y la estabilidad del catalizador.

En esta Tesis, para profundizar en algunos aspectos de interés señalados por Remiro (2012) y también para abordar nuevos aspectos que suponen un avance hacia la implantación del reformado con vapor del bio-oil, se han planteado los siguientes objetivos concretos:

- i) Profundizar, mediante adecuadas técnicas de caracterización, en el conocimiento de la composición y propiedades de la lignina pirolítica depositada en la etapa de tratamiento térmico, con objeto de proponer rutas de valorización de este subproducto y facilitar así la intensificación de la valorización de todos los oxigenados del bio-oil completo.
 - ii) Mejorar la preparación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃, determinando la temperatura adecuada de etapas clave (calcínación y reducción) para optimizar su comportamiento cinético (compromiso de conversión- rendimiento de H₂-estabilidad del catalizador).
 - iii) Explorar las posibles ventajas de una estrategia de operación con dos etapas catalíticas en serie, consistentes en un pre-reformado con catalizador de
-

bajo coste (dolomita) y un reformado en línea con el catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃. En este estudio se analizará por separado, el reformado con cada catalizador (dolomita o catalizador de Ni), con objeto de poder cuantificar las sinergias de las etapas catalíticas.

- iv) Proponer un modelo cinético para el reformado con vapor del bio-oil que contempla la desactivación del catalizador, herramienta necesaria para poder abordar el diseño del reactor operando con diferentes diseños y estrategias.

Este último objetivo persigue cubrir una importante laguna en la bibliografía. Para ser de utilidad, el modelo para la reacción principal (a tiempo cero) deberá describir el efecto de las condiciones de operación (temperatura, composición de la alimentación, tiempo espacial) sobre de la concentración de todos los componentes del medio de reacción, lo que requerirá la obtención de datos cinéticos en amplios intervalos de estas variables de operación. Además, deberá combinarse con un modelo cinético para la desactivación, que permita cuantificar la evolución con el tiempo de las concentraciones individuales, considerando el efecto en la desactivación de las condiciones de operación (temperatura y concentración de los precursores del coque, que es la principal causa de la desactivación). Por consiguiente, será necesario identificar esos precursores, mediante el análisis del contenido y naturaleza del coque, relacionando estas características con el deterioro de las propiedades del catalizador y con la composición del medio.

Con el objetivo de facilitar la valorización del bio-oil completo (que es estabilizado con bio-etanol), y por el interés de una estrategia de valorización conjunta de dos alimentaciones derivadas de la biomasa, los tres primeros objetivos serán abordados con una mezcla de bio-oil y un 20 % en peso de etanol. El modelado cinético del reformado se abordará sin embargo para una alimentación de únicamente el bio-oil completo, lo que ya es un difícil reto dada su heterogénea composición. El modelo cinético a obtener, se imbricará en un estudio posterior con el de reformado de etanol (Montero, 2015), para obtener el modelo correspondiente al reformado de mezclas de bio-oil/etanol.

Capítulo

1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Como señala la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2013), la demanda mundial de energía continuará creciendo al menos hasta 2050, con el contrasentido de que alrededor de 880 millones de personas en el mundo continúan sin acceso a la energía.

Esta tendencia ha de condicionar la transición energética en las próximas décadas, siempre sujeta a la viabilidad económica e influenciada por la presión social derivada del impacto medioambiental de las alternativas energéticas que en cada momento se planteen. En este escenario, se estima que con el desarrollo de tecnologías que maximicen el aprovechamiento de la energía derivada de fuentes renovables, se podría suplir hasta 3000 veces la demanda energética actual (Ellabban y cols., 2014).

La creciente demanda de energía exige, por tanto, la valorización de fuentes alternativas al petróleo (como carbón, gas natural y biomasa) para la obtención de combustibles (especialmente de automoción) y de materias primas de la industria petroquímica. El desarrollo tecnológico de diferentes rutas de valorización de biomasa ha adquirido un fuerte protagonismo en los últimos años, promovido tanto por las crecientes necesidades energéticas, como por las políticas medioambientales de los países desarrollados, que exigen minimizar el impacto ambiental reduciendo la emisión de CO₂, VOC, CO y NO_x. Para los países en vías de desarrollo y sin implantación de la industria petroquímica, la valorización de biomasa es además una oportunidad para coordinar su política energética y agraria, desarrollando una tecnología propia.

Está previsto que para 2035 el consumo de biocombustibles se triplicará hasta los 4.5 millones de barriles de petróleo equivalente por día (frente a los 1.3 consumidos en 2010) y que, si bien casi todos los biocombustibles se utilizan en el transporte terrestre, el consumo para aviación empezaría en el año 2035 (Ellabban y cols., 2014). Diferentes iniciativas de desarrollo tecnológico se han agrupado en plataformas temáticas (*Biorefinería*, *Refinería Sostenible*, *Refinería de Residuos*, etc.) en las que el hidrógeno desempeña un papel crucial como combustible y como reactante, utilizado bien directamente o mediante un intermedio hidrogenado (portador de H₂) que puede ser transformado *in situ* en hidrógeno, en las condiciones adecuadas para su utilización.

Con estas perspectivas surge el concepto de la “economía del hidrógeno”, en la cual el H_2 juega un papel fundamental como vector energético para generar electricidad (p.ej., en turbinas accionadas con la energía desprendida de la hidrólisis del agua) y como combustible de automoción, por combustión directa y/o por medio de celdas de combustible (Figura 1.1). Además de ser un potencial combustible, el hidrógeno es una materia prima de creciente demanda en la industria petroquímica y agroquímica.

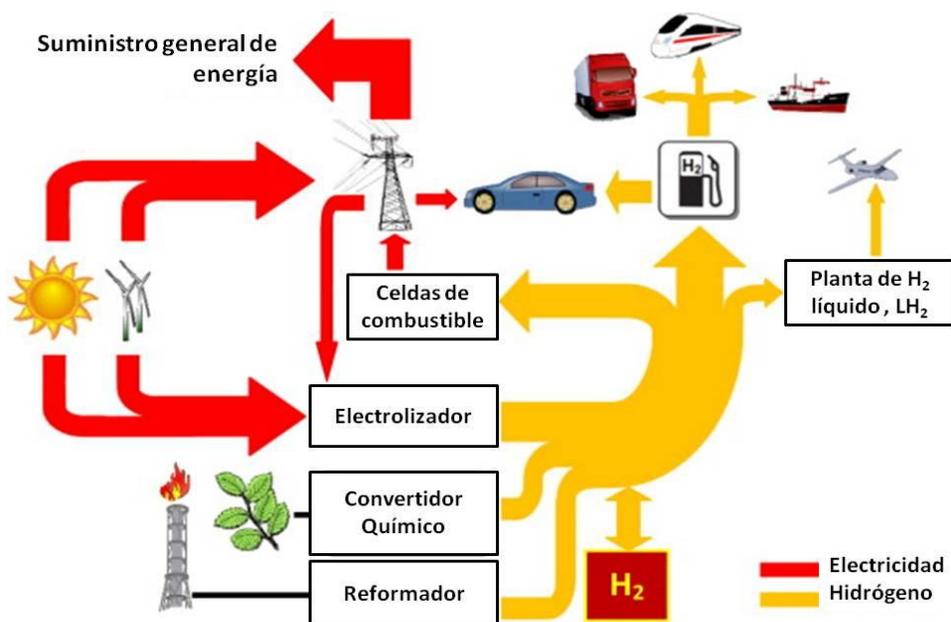


Figura 1.1. Rutas para la obtención y valorización del H_2 como combustible (Andrews y Shabani, 2012).

En este contexto, el desarrollo tecnológico para la producción sostenible de H_2 mediante valorización de compuestos oxigenados derivados de la biomasa, ha adquirido un interés estratégico prioritario.

1.1. PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE HIDRÓGENO

Desde el punto de vista energético, el H₂ es un combustible limpio, con una potencia calorífica neta de 122 MJ/kg (frente a los 47 MJ/kg del gas natural, 43 MJ/kg de la gasolina, 29 MJ/kg del DME, 26 MJ/kg del etanol, etc.). Además, tiene la ventaja de que el único producto de su combustión es el vapor de agua, mientras que otros combustibles generan CO₂ y NO_x. Tiene una rápida velocidad de combustión y valores elevados del índice de octano efectivo y del intervalo del límite de inflamabilidad en aire (4-75 % en volumen), no es tóxico, ni tiene capacidad de formación de ozono (Balat, 2008).

El mercado mundial del H₂ supera los 35 millones de euros y se reparte en los siguientes sectores (Konieczny y cols., 2008): producción de amoníaco (para la industria de fertilizantes) (49 %); refinado (hidrotratamiento e hidrocrackeo) de fracciones del petróleo (37 %); síntesis de metanol (8 %) y aplicaciones menores en industrias como la alimentaria, electrónica y metalúrgica (6 %). El consumo mundial de H₂ al inicio de la actual década (400-500 billones de Nm³) corresponde al 3 % del consumo total de energía, y se estima un aumento anual del 5-10 %, en gran parte debido al futuro mercado del H₂ como un recurso energético sostenible (Kirtay, 2011). Si bien en el 2008 el 80 % del consumo total de energía (500 EJ) tuvo su origen en fuentes fósiles (petróleo, gas natural y carbón), la previsión de consumo de fuentes fósiles para el año 2050 es del 40 %, y de H₂ del 30 %, para un consumo total de 1000 EJ (IEA, 2011).

Los métodos de obtención de H₂ son variados y en función de la materia prima pueden clasificarse en: i) reformado de fuentes fósiles (gas natural, derivados de petróleo, carbón); ii) rutas desde biomasa, y; iii) separación electroquímica del agua. La producción actual de H₂ corresponde mayoritariamente al reformado con vapor de gas natural (48 %), de derivados del petróleo (30 %) y de carbón (19 %), correspondiendo a la electrolisis el 4 %.

La evolución hacia la sostenibilidad genera un escenario de transición desde la obtención de H₂ a partir de gas natural y de agua (electrolisis), cuya tecnología no se espera que alcance a corto y medio plazo la viabilidad deseada para la obtención de H₂ a gran escala. En esta transición, la materia prima emergente es la biomasa lignocelulósica, con un indiscutible interés para la obtención de H₂ a gran escala debido a su carácter de fuente renovable, disponibilidad universal, generación neta nula de CO₂, y para la cual la tecnología de valorización tiene un buen grado de desarrollo tecnológico (Holladay y cols., 2009). Algunos autores, considerando

crecientes tasas de emisión de CO₂, junto con una proyección optimista de la evolución de la tecnología de producción de H₂, adelantan al 2020 la transición entre la economía del petróleo y la del H₂, obtenido a partir de materias primas y fuentes de energía renovables (solar, eólica, hidráulica) con un coste estimado de 4.5 euros/GJ (Nowotny y Veziroglu, 2011). Sin embargo, estas previsiones están siendo afectadas por factores socioeconómicos, como la actual caída del precio del petróleo, que retrasan la implantación de tecnologías de valorización de fuentes alternativas.

Las rutas de obtención de H₂ a partir de biomasa lignocelulósica pueden agruparse en:

- Rutas directas, como gasificación, pirólisis a alta temperatura, pirólisis catalítica y procesos biológicos (Tanksale y cols., 2010).
 - Rutas indirectas, con etapas intermedias de obtención de oxigenados (etanol, metanol, dimetil éter, bio-oil, etc.) para su posterior reformado (Nahar y Dupont, 2012). Entre los oxigenados valorizables para la obtención de H₂ a gran escala mediante reformado, el interés se ha centrado principalmente en el metanol, el DME, el bio-etanol obtenido mediante hidrólisis-fermentación, y en el glicerol como subproducto de la obtención de bio-diesel.
-

1.2. LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA (BIO-OIL)

1.2.1. Obtención

El bio-oil es el producto líquido que se puede obtener a partir de biomasa lignocelulósica mediante diferentes estrategias que, en general, se pueden clasificar en métodos físico-químicos, bioquímicos, y termoquímicos. Estos últimos se clasifican a su vez en pirólisis, gasificación y licuefacción (Goyal y cols., 2008).

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición térmica de los componentes orgánicos de la biomasa en ausencia de aire/oxígeno, en la cual las largas cadenas de carbono unido al hidrógeno y/o al oxígeno se rompen en otras más pequeñas en forma de gases (CH_4 , H_2 , CO y CO_2), vapores condensables y sólido ó bio-char (Asadullah y cols., 2007). El grado de descomposición y la velocidad de reacción dependen de los parámetros del proceso (alimentación, configuración del reactor, temperatura de reacción, presión, etc.).

El método más utilizado para la producción de bio-oil es la pirólisis rápida (o flash), que se lleva a cabo a bajas temperaturas (450-550 °C), con una elevada velocidad de calentamiento y un corto tiempo de residencia de los volátiles (< 1 s), que son rápidamente enfriados y condensados al abandonar el reactor, constituyendo el producto líquido (bio-oil). Los rendimientos convencionales de la pirólisis rápida son: 60-75 % en masa de bio-oil, 15-25 % de char y 10-20 % de gases. Tanto el char como los gases, que pueden ser parcialmente recirculados, pueden utilizarse como combustibles en el propio proceso (Bridgwater, 2012). Según Bridgwater (2010), la pirólisis rápida tiene un menor impacto sobre el medio ambiente que otras rutas de valorización de biomasa con etapas de transformación química y biológica.

Las tecnologías de pirólisis rápida propuestas actualmente están en un estado incipiente de comercialización, aunque muy extendidas en la geografía mundial, gracias al trabajo de diferentes compañías, como *Ensyn Technologies*, *Dinamotive*, *Agritherm*, *KIT*, *BTG*, *Wellman Engineering*, (Bridgwater, 2010, Butler y cols., 2011). Éstas son tecnologías versátiles, que permiten tratar diferentes tipos de biomasa lignocelulósica y otras formas de biomasa, como lignina, lodos de depuradora (Kim y Parker, 2008; Ben y Ragauskas, 2011), macro- y microalgas y residuos orgánicos (Bae y cols., 2011). Además, son tecnologías sencillas y de bajo coste del inmovilizado, lo que permite su instalación deslocalizada y transportable a regiones

que dispongan de la materia prima (Balat y cols., 2009; Anex y cols., 2010; Bridgwater, 2012).

Los aspectos más generales sobre la tecnología de la pirólisis rápida han sido recogidos en sucesivas revisiones, que permiten analizar el progreso en el tema (Meier y Faix, 1999; Bridgwater y Peacocke, 2000; Mohan y cols., 2006; Butler y cols., 2011; Bridgwater, 2012). Se han propuesto diferentes reactores, que pueden clasificarse en: de lecho fluidizado burbujeante, de lecho fluidizado circulante y de arrastre (fases densa o diluida), ablativos (de pared plana, rotatorios y ciclónicos), a vacío, de tornillo, de spouted bed cónico.

A nivel de planta piloto, se ha comprobado el buen comportamiento del reactor spouted bed cónico (Figura 1.2) para la pirólisis rápida de serrín y residuos agroforestales, tanto en régimen discontinuo (Aguado y cols., 2000; Olazar y cols., 2001) como en régimen continuo (Amutio y cols., 2011; Amutio y cols., 2012b). Este tipo de reactor es especialmente adecuado para aplicaciones que requieran tratamiento físico o químico de la biomasa (Cui y Grace, 2008) y presenta algunas ventajas respecto al reactor de lecho fluidizado: i) diseño sencillo y económico (Olazar y cols., 1992; Olazar y cols., 1993a); ii) versatilidad en las condiciones de proceso en régimen continuo (Olazar y cols., 1999); iii) permite tratar materiales de biomasa con diferente textura y granulometría sin problemas de segregación (Olazar y cols., 1993b; Olazar y cols., 1994); iv) reducida relación arena/biomasa; v) elevada capacidad de transmisión de calor gas-sólido, lo que permite un rápido calentamiento de la biomasa alimentada (Makibar y cols., 2011); vi) reducido tiempo de residencia de los volátiles, lo que minimiza la formación de PAHs; vii) mínimos problemas de segregación con sólidos de diferente densidad, lo que facilita utilizar un catalizador in situ (Olazar y cols., 2000; Atutxa y cols., 2005).

El máximo rendimiento de bio-oil se obtiene entre 440 y 460 °C (Aguado y cols., 2000). Calonaci y cols. (2010) comparan los resultados obtenidos en la bibliografía con diferentes tecnologías, y según las predicciones de su modelo macrocinético, el rendimiento de bio-oil que se obtiene en el spouted bed cónico a 450 °C ($\approx 67\%$ en masa) está próximo al valor máximo alcanzable.

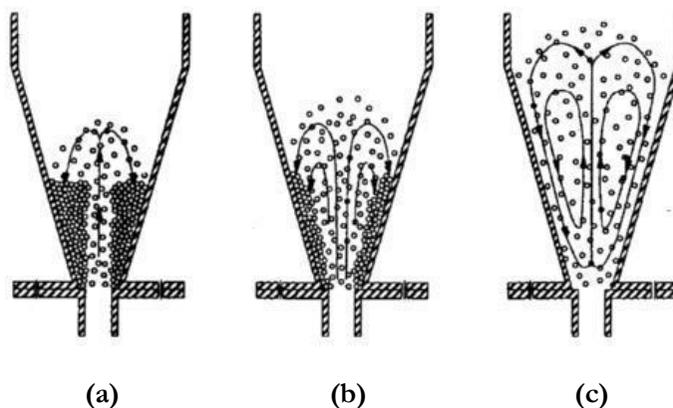


Figura 1.2. Movimiento de las partículas en un spouted bed cónico: (a) Régimen spouted bed; (b) Régimen de transición; (c) Régimen jet spouted bed.

Algunas dificultades de la pirólisis rápida en spouted bed cónico están asociadas con el elevado caudal de gas inerte requerido. La operación a vacío permite disminuir el caudal molar de N_2 , disminuyendo el requerimiento de aporte de energía y favoreciendo la recogida del bio-oil (Amutio y cols., 2011). Por otro lado, el proceso puede realizarse en régimen auto-térmico, sin que pierda calidad el bio-oil obtenido (Amutio y cols., 2012a). Gracias a la colaboración del grupo PROCAT-VARES de la UPV/EHU, en el centro tecnológico Ikerlan/IK-4 (Miñano, Álava) se desarrolló una planta para producir 25 kg/h de bio-oil, con reactor de spouted bed cónico (Makibar y cols., 2011). En esta planta se ha obtenido el bio-oil utilizado en el desarrollo de esta Tesis, tal como se explicará en el Apartado 2.1.1.

1.2.2. Composición y propiedades

El bio-oil obtenido mediante pirólisis de biomasa es un líquido marrón, polar e hidrofílico, constituido por los productos de despolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina contenidas en la biomasa lignocelulósica. Es una mezcla compleja de agua y compuestos oxigenados con diferentes grupos funcionales en el que se han identificado más de 300 componentes individuales mediante GC/MS (ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, siringoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados diversos), estando su peso molecular medio en el intervalo 37-1000 g/mol. La reactividad de estos compuestos confiere al bio-oil su carácter ácido, corrosivo e inestable.

El bajo pH del bio-oil ($\text{pH} \approx 2\text{-}3$) es debido al contenido de ácidos carboxílicos, principalmente ácido fórmico y acético. La presencia de oligómeros fenólicos, procedentes de la lignina contenida en la biomasa, y las reacciones tipo *aldol*, promovidas por los ácidos, provocan la tendencia del bio-oil a polimerizar con el tiempo (envejecimiento).

El contenido de agua del bio-oil (entre 21-27 % en masa para la madera, y entre 39-51 % para residuos agrícolas herbáceos) contribuye a su elevado contenido de oxígeno (en torno a 35-40 %). Este agua proviene, por un lado, del agua libre contenida en la biomasa, que juega un papel importante al vaporizar explosivamente y favorecer la transmisión de calor durante la pirólisis (Cai y Liu, 2007) y, por otro lado, del agua liberada por la descomposición de la celulosa y hemicelulosa.

Los sólidos presentes en el bio-oil son el *char* y materiales utilizados como coadyuvantes de la fluidización, que deben ser separados en los ciclones. El contenido de cenizas (residuo que queda tras la combustión) varía en el intervalo 0.004-0.30 % en masa (Gollakota y cols., 2016). La norma *ASTM D 7544* sugiere que el contenido en cenizas del bio-oil no exceda el 0.25 %, ya que un contenido elevado puede causar problemas en bombas e inyectores y problemas de corrosión y deposición en los equipos de combustión, debido a los metales alcalinos contenidos en las cenizas. La filtración de los vapores de pirólisis resulta eficaz para disminuir el contenido de cenizas en el bio-oil por debajo del 0.01 % y el de metales por debajo de 10 ppm (Lu y cols., 2009).

La viscosidad del bio-oil varía en el intervalo 10-100 cP a 40 °C, dependiendo de la biomasa utilizada, las condiciones de pirólisis y el contenido de agua (Mohan y cols., 2006). Esta viscosidad puede reducirse mediante un precalentamiento moderado (< 80 °C) con objeto de facilitar su bombeo y atomización. En el intervalo de 20-60 °C, la conductividad térmica del bio-oil es de 0.35-0.4 W/(m K) y su calor específico de 2.5-3.5 kJ/(kg K), superior al de los gasóleos. Además, tiene menor toxicidad y el doble de velocidad de biodegradabilidad que los combustibles derivados del petróleo (Zhang y cols., 2013).

Recientemente, Gollakota y cols. (2016) han publicado una extensa revisión bibliográfica en la que se muestra un resumen de las propiedades del bio-oil (contenido de agua, viscosidad, densidad, composición elemental y cenizas) obtenido a partir de varios tipos de biomasa. Estos autores calculan además los valores de poder calorífico superior (HHV) y del poder calorífico inferior (LHV) de

cada bio-oil, a partir del análisis elemental y utilizando las correlaciones desarrolladas por Milne y cols. (1989) y Oasmaa y cols. (1997), respectivamente:

$$\text{HHV} = 0.3382 (\text{C}) + 1.4428 [(\text{H}) - 0.145 (\text{O})] \quad (1.1)$$

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 0.2183 (\text{H}) \quad (1.2)$$

1.2.3. Estabilidad

El bio-oil puede considerarse una microemulsión, estabilizada por enlaces de hidrógeno y por la formación de nanomicelas y micromicelas, en la cual la fase continua (solución acuosa de productos derivados principalmente de la descomposición de la celulosa y hemicelulosa) estabiliza una fase discontinua (compuesta principalmente por macromoléculas derivadas de la lignina) (Fratini y cols., 2005). La presencia de ácidos favorece las reacciones de condensación-polimerización de estos oligómeros fenólicos y de varios grupos funcionales reactivos presentes en el bio-oil, causando la tendencia al aumento de viscosidad y envejecimiento del bio-oil durante el almacenamiento. Durante este proceso de degradación que sufre el bio-oil aumenta su contenido de agua, llegando incluso a la separación de dos fases, acuosa y orgánica. Disminuye además su volatilidad, por ruptura de la microemulsión y debido a reacciones *vía* condensaciones aldol, para formar moléculas mayores (Hiltén y Das, 2010), siendo la temperatura la principal variable en estas reacciones, lo que exige la refrigeración durante el almacenamiento.

La adición de alcohol (principalmente metanol y etanol) ha demostrado tener un notable efecto de estabilización del bio-oil durante su almacenamiento: una adición baja de alcohol (< 5 %) previene las reacciones de envejecimiento durante unos meses, mientras que mayores cantidades (≥ 10 %) las retarda durante al menos un año y se consigue que el aumento de la viscosidad sea 20 veces menor (Diebold y Czernik, 1997). Este efecto es consecuencia de: 1) dilución física; 2) dilución molecular y cambio en la microestructura de la emulsión, y; 3) reacciones de los componentes del bio-oil con el alcohol (esterificación y acetilación), que limitan posteriores crecimientos de cadena. Estas reacciones del bio-oil con alcoholes presentan un potencial interés para la obtención de productos comerciales (Radlein y cols., 1996).

Previamente a su utilización como combustible o a su valorización catalítica, el bio-oil puede ser sometido a tratamientos (físicos, térmicos o catalíticos) dirigidos a aumentar su estabilidad. Los principales pre-tratamientos estudiados en la bibliografía se comentarán brevemente en el Apartado 1.3.1.

1.3. RUTAS DE VALORIZACIÓN DEL BIO-OIL

La utilización directa de bio-oil como combustible está limitada por su elevada viscosidad, su alto contenido de agua y de oxígeno, y por su elevada corrosividad e inestabilidad térmica, que hacen también que su almacenamiento a largo plazo sea problemático.

Las rutas de valorización del bio-oil están enfocadas hacia la obtención de compuestos de interés (mediante extracción y/o transformación catalítica) y hacia la adecuación de la composición para su uso como combustible. El éxito o la viabilidad de cada ruta de valorización dependen de que su objetivo sea adecuado al entorno geográfico.

En la Figura 1.3 se muestra la evolución a lo largo de los años de las diferentes técnicas que se utilizan para valorizar el bio-oil (Gollakota y cols., 2016), que se explicarán brevemente en los siguientes apartados. Se prestará especial atención al proceso de reformado con vapor (Apartado 1.4).

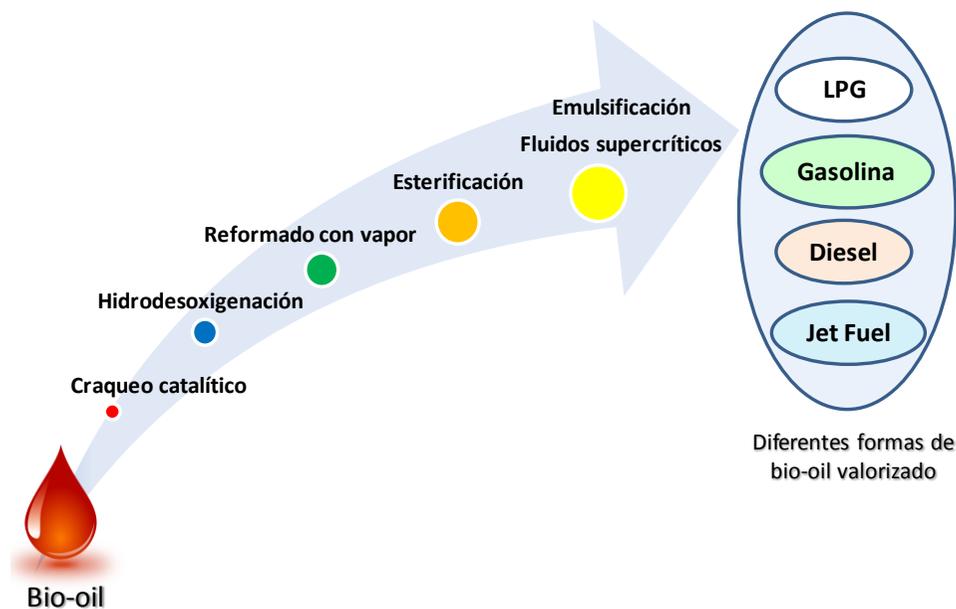


Figura 1.3. Evolución a lo largo de los años de las técnicas de valorización de bio-oil como combustible (Gollakota y cols., 2016).

1.3.1. Estabilización previa del bio-oil

Entre los diferentes tratamientos que se han utilizado en la bibliografía para estabilizar el bio-oil de cara a su utilización como combustible y/o a su valorización catalítica cabe mencionar los siguientes:

- i) Fraccionamiento mediante destilación molecular a 80 °C y 100 Pa (Guo y cols., 2010), en el que el bio-oil se separa en tres fracciones. La separación de la fracción ligera (con alto contenido agua y ácidos) aumenta la combustibilidad y disminuye la capacidad de corrosión del bio-oil.
- ii) Tratamiento a elevada presión (200 bar) y a temperaturas moderadas 200-300 °C (De Miguel Mercader y cols., 2010), para disminuir el contenido de oxígeno y de agua.
- iii) Tratamiento térmico a presión atmosférica en el intervalo 350-550 °C, para disminuir la concentración de compuestos fenólicos y otros componentes de elevado peso molecular, necesario de cara al co-procesamiento de bio-oil en unidades de refinería convencionales (Bertero y cols., 2011; Bertero y cols., 2012; Bertero y Sedran, 2013).
- iv) Esterificación con alcoholes de bajo coste (metanol, etanol, butanol), de manera que los ácidos carboxílicos y compuestos carbonilo reactivos del bio-oil se convierten en sus correspondientes ésteres y acetales (Moens y cols., 2009), mejorando así la calidad del bio-oil (acidez, viscosidad, corrosividad) (Hilten y cols., 2014).
- v) Envejecimiento térmico, que disminuye entre un 20 % y un 50 % en peso el contenido de fenoles (principalmente éteres fenólicos), y entre un 50 % y un 65 % el de compuestos de alto peso molecular. Como consecuencia, el índice de *Conradson Carbon Residue* (CCR) disminuye desde un 4.8 % en peso a aproximadamente un 1.5 %, aumentando el índice de hidrógeno efectivo en un 30 % (Bertero y cols., 2011). Este tratamiento se ha utilizado como paso previo de procesos catalíticos para la obtención de olefinas (Gayubo y cols., 2010a,b), de compuestos aromáticos (Graça y cols., 2009; Valle y cols., 2010a) y de H₂ (Remiro y cols., 2013a, b; Remiro y cols., 2014). En estos trabajos, los compuestos fenólicos (derivados de la lignina contenida en la biomasa) se separan en forma de sólido (lignina pirolítica) en la etapa de envejecimiento térmico.

- vi) Deshidratación-craqueo, utilizando un catalizador ácido *in situ* en el reactor de pirólisis, con el objetivo de disminuir selectivamente la concentración de algunos componentes, como metoxi-fenoles (Atutxa y cols., 2005; Zhang y cols., 2009).
- vii) Transformación “en línea” de la corriente de volátiles producto de la pirólisis, mediante esterificación (con etanol atomizado) de los ácidos del bio-oil (Hilten y cols., 2010), y mediante deshidratación-craqueo con catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferentes modificaciones (French y Czernik, 2010).

1.3.2. Extracción de componentes

Los progresos en las técnicas de separación pueden hacer económicamente viable la extracción de diferentes componentes del bio-oil, para su uso en diversas aplicaciones:

- i) Compuestos fenólicos, para la síntesis de adhesivos para madera (Effendi y cols., 2008) y para la formulación de resinas fenol-formaldehído (Himmelblau, 1991; Chum y cols., 1989), lo que puede suponer un ahorro en el consumo de fenol del 50 % (Himmelblau y Grozdits, 1999).
- ii) Levoglucosano (1,6-anhidro- β -D-glucopiranos), que puede ser hidrolizado a glucosa, dando lugar a una ruta para la obtención rápida de bio-etanol (Bennett y cols., 2009). También puede usarse como materia prima para la obtención de reactivos de “chiral”, de polisacáridos y de antibióticos.
- iii) Aglomerantes para la fabricación de briquetas de desechos orgánicos combustibles (Goyal y cols., 2008).
- iv) Hidroxiacetaldehído y otros aditivos para la industria farmacéutica, industria maderera (conservantes), síntesis de fertilizantes, etc. (Effendi y cols., 2008; Uzun y cols., 2010). Se puede utilizar para la producción de “humo líquido”, que se aplica como aromatizante (ahumado) en la industria de alimentación (Khor y cols., 2009).

1.3.3. Utilización directa como combustible

Como ya se ha comentado, el bio-oil presenta serios inconvenientes para su utilización directa como combustible debido a su elevado contenido de agua, bajo poder calorífico, elevada viscosidad, acidez e inestabilidad. Sin embargo, la emisión neutra de CO₂ y las bajas o nulas emisiones de gases contaminantes (SO_x, NO_x, etc.)

confieren al bio-oil ventajas como combustible limpio frente a otros combustibles fósiles (Pütün, 2002).

El bio-oil, con reducido poder calorífico y bajo índice de cetano para su uso directo en automoción, puede ser mezclado con diesel derivado del petróleo, utilizando un surfactante de bajo coste, hasta contenidos de bio-oil del 75 %. La emulsión permite alcanzar valores de viscosidad, densidad y corrosividad aceptables (Ikura y cols., 2003; Chiaramonti y cols., 2003a). Para evitar un motor diesel con dos dispositivos de inyección, Chiaramonti y cols. (2003b) han estudiado las limitaciones de los inyectores y de las bombas de combustible para la alimentación de la emulsión bio-oil/diesel, aconsejando la mejora de materiales para ambos componentes.

La combustión de la emulsión bio-oil/diesel ofrece la ventaja de la reducción de emisiones de material particulado y de NO_x respecto de las correspondientes a la combustión de diesel. La principal causa es el favorable efecto del agua sobre la temperatura de la llama y sobre la composición de intermedios reactivos en el medio de reacción, con formación de radicales OH (Samec y cols., 2002). Otro efecto beneficioso del agua presente en el bio-oil es la reducción de la viscosidad, facilitando el bombeo y la atomización en el inyector.

García-Pérez y cols. (2007a) han estudiado la mezcla (por agitación a 60 °C durante 30 min sin emulsificante) y posterior estabilización a 20 °C, de hasta el 50 % en masa de bio-oil en bio-diesel, obtenido por transesterificación de triglicéridos. Recomiendan utilizar la fracción orgánica del bio-oil y neutralizar su acidez con Na₂CO₃ para eliminar los orgánicos solubles en bio-diesel. Jiang y Ellis (2010) utilizan octanol para la mezcla de bio-oil con bio-diesel con una relación 4/6 en volumen, mediante agitación (1200 rpm) a 30 °C durante 15 min.

1.3.4. Transformación catalítica (bio-refinería)

En el esquema de una bio-refinería, el bio-oil adopta un papel fundamental como materia prima junto con otros combustibles o materias primas intermedias (como el bio-etanol, bio-gas, gas de síntesis) también derivados de la biomasa. La valorización por transformación catalítica del bio-oil ha sido abordada en la bibliografía a través de tres rutas principales: el craqueo catalítico, la hidrodeshidrogenación (HDO) y el reformado con vapor. El proceso de esterificación del bio-oil con catalizadores ácidos también ha adquirido importancia en los últimos años.

1.3.4.1. Craqueo catalítico

En el craqueo catalítico la desoxigenación del bio-oil se lleva a cabo con catalizadores ácidos, a través de reacciones simultáneas de deshidratación, decarbonilación y descarboxilación, obteniéndose como productos H₂O, CO, CO₂, hidrocarburos y coque. Durante el craqueo tienen lugar cinco etapas (Domine y cols., 2008b): 1) reacción de deshidratación; 2) craqueo de hidrocarburos; 3) producción de hidrógeno; 4) consumo de hidrógeno; y 5) formación de moléculas más grandes mediante enlaces C-C.

Este proceso se presenta como una estrategia versátil para mejorar la calidad del bio-oil (Graça y cols., 2009; Gayubo y cols., 2010b; Hew y cols., 2010; Bertero y cols., 2012; Bertero y Sedran, 2013) y para producir compuestos de mayor valor añadido, como olefinas (Gayubo y cols., 2010a; Gong y cols., 2011; Hong y cols., 2013) y aromáticos BTX (Valle y cols., 2010a; Rezaei y cols., 2014). El proceso se puede llevar a cabo bien en unidades diseñadas para objetivos concretos de producción, o bien en unidades existentes de refinería (como unidades FCC), co-alimentando el bio-oil junto con la alimentación habitual. Esta última estrategia resulta más interesante para la viabilidad a gran escala.

El craqueo catalítico de bio-oil también puede ser realizado mediante craqueo *in situ* de los compuestos volátiles en el propio reactor de pirólisis (pirólisis catalítica), obteniéndose líquidos parcialmente desoxigenados, con un mayor contenido de compuestos aromáticos y fenoles (Carlson y cols., 2009; Mullen y cols., 2011; Park y cols., 2012).

En la bibliografía se ha comparado el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos en el craqueo del bio-oil. Adjaye y Bakhshi (1994, 1995b), trabajando en un reactor de lecho fijo en el intervalo 330-410 °C, comprobaron el siguiente orden de la actividad: HZSM-5 > H-modernita > HY > sílice - alúmina > silicato. Los catalizadores de zeolitas HZSM-5 y HY en el intervalo 290-500 °C producen rendimientos de hidrocarburos entre un 6 % y un 26 %, mayoritariamente aromáticos con la zeolita HZSM-5 y parafínicos con la HY (Adjaye y Bakhshi, 1995a; Williams y Horne, 1994). El rendimiento de oxigenados (fenoles, alcoholes, ácidos, cetonas y furanos, como productos mayoritarios) está en el intervalo 6-18 %, y el rendimiento de coque es muy elevado (10-30 %), siendo mayor para la zeolita HY.

En estos trabajos y en otros en los que se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos durante el craqueo de bio-oil y de

mezclas de compuestos modelo con zeolitas HZSM-5 y HY (Samolada y cols., 2000; Srinivas y cols., 2000), se ha comprobado que al aumentar la temperatura las reacciones de desoxigenación más importantes son, sucesivamente, las de deshidratación, craqueo y, en particular por encima de 500 °C, las de descarboxilación y decarbonilación. La descarboxilación consiste en la eliminación de los grupos carboxilo en forma de CO₂, mientras que los compuestos oxigenados con grupos carbonilo experimentan la ruptura del grupo funcional generando CO (decarbonilación). La reactividad de los componentes del bio-oil es diferente, siendo en general los aldehídos más reactivos para la decarbonilación que las cetonas.

Gayubo y cols. (2010a) hacen hincapié en la similitud del esquema cinético del craqueo de la fracción acuosa del bio-oil con catalizador HZSM-5 en el intervalo 400-500 °C, con los de la transformación de metanol y etanol (con formación de olefinas, parafinas y aromáticos), apuntando el interés de co-alimentar esta fracción del bio-oil junto con el metanol en el proceso MTO. También destacan las dificultades añadidas de: i) una elevada deposición de coque, con un contenido en el catalizador por encima del 9 % (mayoritariamente externo y de origen térmico); y ii) la desactivación irreversible de la zeolita HZSM-5 por desaluminización (> 450 °C), debido al elevado contenido de agua en el medio de reacción, lo que exige una estabilización más eficaz del catalizador.

El esfuerzo para craquear el bio-oil completo, evitando el problema de deposición de coque en el lecho catalítico y la consiguiente rápida desactivación del catalizador, llevó a Valle (2008) a proponer un proceso con dos etapas (térmica-catalítica) en línea (Figura 1.4). En la primera etapa térmica (sin catalizador) se deposita la lignina pirolítica y los volátiles remanentes son transformados catalíticamente en línea en la segunda etapa, consistente en un reactor de lecho fluidizado con catalizador de zeolita HZSM-5. La composición y propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5 desempeñan un importante papel en la selectividad de productos, que puede estar orientada a la obtención de aromáticos BTX (Valle y cols., 2010a) o de olefinas C₂-C₄ (Valle y cols., 2010b; Gayubo y cols., 2010a), moderando en este caso la acidez de la zeolita para atenuar el avance del esquema cinético, en el que las olefinas ligeras son productos primarios.

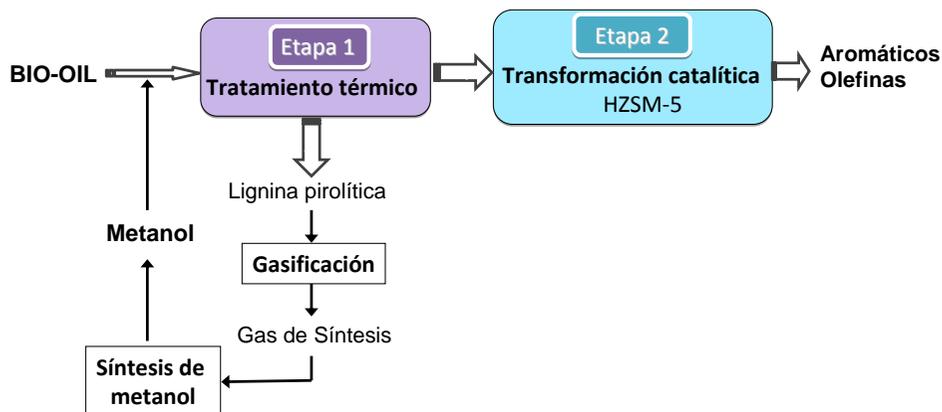


Figura 1.4. Proceso de dos etapas para la valorización mediante craqueo catalítico del bio-oil completo (Valle, 2008).

En este esquema se considera la posible integración en el proceso de la valorización de la lignina pirolítica (vía gasificación y síntesis de metanol). El metanol es, como se ha indicado anteriormente, un agente estabilizante del bio-oil en su almacenamiento, en un contenido en torno al 10 %. Además, Gayubo y cols. (2009) han comprobado que la co-alimentación de metanol con el bio-oil contribuye eficazmente a disminuir la deposición de coque sobre el catalizador, lo que se explica por el aumento de la relación H/C en la alimentación. La utilización de un reactor de lecho fluidizado también contribuye a atenuar la desactivación del catalizador respecto al lecho fijo, al homogeneizarse la actividad del catalizador en el lecho.

1.3.4.2. Hidrodesoxigenación (HDO)

En el proceso HDO la mejora de las propiedades del bio-oil para su uso como combustible se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores metálicos a altas presiones (≥ 70 bar) y temperaturas moderadas (300 - 600 °C), con un consumo de H_2 en torno a 490-710 l/l_{bio-oil} (Zacher y cols., 2014). El oxígeno del bio-oil es eliminado en forma de agua, CO_2 y CO , a través de reacciones de: i) deshidratación; ii) descarboxilación; iii) decarbonilación; iv) hidrogenación de los compuestos insaturados; v) hidrogenólisis, con ruptura de los enlaces C-O y liberación de H_2O ; vi) hidrocrqueo, con ruptura de enlaces C-C de los componentes de alto peso molecular (Mortensen y cols., 2011). El resultado es un producto líquido altamente desoxigenado, llegando incluso a valores de 0.2 % en peso de oxígeno total (Elliott y cols., 2012).

Algunos de los resultados y conclusiones más relevantes extraídos de la bibliografía sobre el proceso HDO son:

- El grupo cetona es hidrogenado a grupo metileno fácil y selectivamente por encima de 200 °C (Laurent y Delmon, 1994a).
- El grupo carboxilo sufre reacciones paralelas de hidrogenación y descarboxilación, a una velocidad similar y que dan lugar a la formación de alcanos (Laurent y Delmon, 1994a).
- El guayacol provoca desactivación del catalizador por formación de coque (González-Borja y Resasco, 2011).
- Contenidos elevados de agua pueden reducir hasta a un tercio la actividad inicial del catalizador (González-Borja y Resasco, 2011).

Disponer de un catalizador activo y estable es un requerimiento clave para el proceso HDO. Los catalizadores de Ni, Co, Ni-Co y Co-Mo soportado sobre SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃, en forma de sulfuros (Co-MoS₂, Ni-MoS₂), han sido los más utilizados en la bibliografía (Mortensen y cols., 2011), aunque se han estudiado también una gran variedad de catalizadores de metales de transición en forma de carburos, nitruros TiN, VN, Cr₂N, CrN (Ramanathan y Oyama, 1995; Lippitz y Hubert, 2005), y también metales nobles soportados en carbón activo, como Ru/C, Pt/C, Pd/C (Wildschut y cols., 2009).

Los catalizadores HDO convencionales son poco adecuados para el proceso con bio-oil, debido a la posible contaminación del producto y a una pobre estabilidad catalítica en presencia de agua. Por lo tanto, para la valorización del bio-oil es más conveniente el desarrollo de catalizadores estables, libres de azufre, y más respetuosos con el medio ambiente (Gollakota y cols., 2016). Los catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pt y Pd) soportados sobre Al₂O₃ y SiO₂ han mostrado ser más activos y estables en un medio de reacción con alto contenido de agua (Laurent y Delmon, 1994b; Wildschut y cols., 2009, 2010).

En la bibliografía se ha estudiado mayoritariamente la hidrodeseoxigenación de alimentaciones de compuestos fenólicos (fenol, guayacol, o-m-p-cresol, alquil-fenoles, etc.), mientras que son más escasos los trabajos sobre HDO de bio-oil. En una revisión reciente, Gollakota y cols. (2016) recopilan información sobre numerosas publicaciones (alimentación, condiciones de operación, tipo de reactor, etc.), indicando además los principales resultados o conclusiones que se extraen de ellas. En todos ellos se aprecia la existencia de ciertos inconvenientes, como son la

rápida desactivación del catalizador por deposición de coque y el elevado consumo de H_2 que, junto con los bajos rendimientos de productos, hacen que el proceso HDO sea demasiado caro para la obtención de combustibles a gran escala (Holmgren y cols., 2008).

En este sentido, Zacher y cols. (2014) indican que la investigación futura debe dirigirse hacia la reducción del coste del proceso HDO, mediante el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos que permitan disminuir la presión necesaria en el proceso e incluso la eliminación de unidades de operación. Arbogast y cols. (2012, 2013) sugieren que los costes de hidrot ratamiento podrían reducirse considerablemente a través de un proceso de valorización parcial (menos severo), obteniéndose un bio-oil parcialmente desoxigenado. Este bio-oil podría ser valorizado posteriormente como co-alimentación en unidades de refinería existentes (Bertero y cols., 2012, 2013; Bertero y Sedran, 2013) y también puede ser integrado directamente en los *pools* de gasolina y diesel. En la Figura 1.5 se muestra un esquema de las estrategias posibles de mezcla y co-procesamiento del bio-oil derivado de un proceso de valorización parcial.

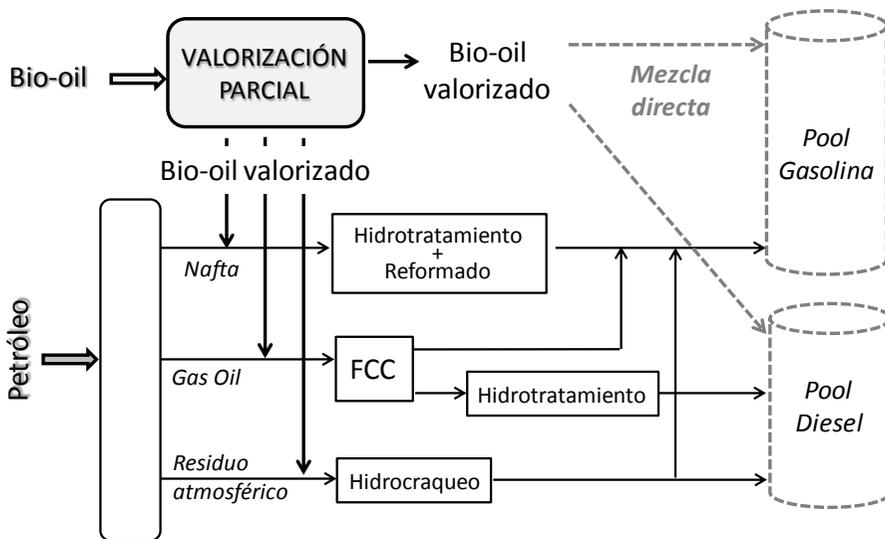
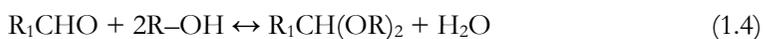


Figura 1.5. Estrategia de valorización parcial combinada con la integración de los líquidos valorizados en unidades existentes de refinería y/o en la formulación de combustibles diesel y gasolina.

En base a esto, en el Capítulo 5 de esta Tesis se abordará el estudio de la viabilidad de un proceso de desoxigenación (valorización parcial) de bio-oil en una unidad con una configuración simple, que opera en régimen continuo, a presión atmosférica y sin suministro externo de H₂. Como catalizador se utilizará dolomita calcinada, mucho más barata que los catalizadores que se utilizan habitualmente en el proceso HDO. Esta dolomita es un material disponible en la naturaleza y de bajo coste, con un comportamiento bien conocido para el craqueo catalítico/reformado de alquitranes contenidos en gases de pirólisis de biomasa (Devi y cols., 2005; Myrén y cols., 2002), para la gasificación de biomasa (Corella y cols., 2004; Delgado y cols., 1997), y para la captura de CO₂ (Chen y cols., 2011; Gallucci y cols., 2008; Remiro y cols., 2013c). El bio-oil valorizado (parcialmente desoxigenado) tiene interés como combustible y/o materia prima en unidades de refinería (Fogassy y cols., 2011; Fogassy y cols., 2010; Graça y cols., 2011).

1.3.4.3. Esterificación

La esterificación de los componentes ácidos corrosivos del bio-oil es un pre-tratamiento sencillo para mejorar la estabilidad del bio-oil durante su almacenamiento y transporte. Como se ha indicado en el Apartado 1.2.3., la adición de pequeñas concentraciones de etanol o metanol (< 10 %) mejora la estabilidad del bio-oil, reduciendo notablemente la viscosidad y la velocidad de envejecimiento (Diebold y Czernik, 1997; Boucher y cols., 2000; Chen y cols., 2014), a través de la formación de ésteres, Ec. (1.3), y acetales, Ec. (1.4), al reaccionar con ácidos carboxílicos y aldehídos, respectivamente.



Aunque el uso de ácidos minerales fuertes, como H₂SO₄, es eficaz para catalizar la esterificación, no es recomendable debido a la naturaleza corrosiva y peligrosa del ácido, que requiere de posterior neutralización. El uso de catalizadores ácidos sólidos evita estos problemas (Ciddor y cols., 2015).

Yu y cols. (2009) estudian la esterificación de ácido acético con etanol (en relación molar 2:1 y a 67 °C) sobre catalizadores de zirconia SO₄²⁻/ZrO₂ (SZ) promovidos con alúmina y óxidos (La₂O₃, CeO₂ y Yb₂O₃), obteniendo que el número y la fuerza de los centros ácidos favorecen el rendimiento de acetato de etilo, siendo éste máximo (≈ 60 %) para el catalizador Yb₂O₃-Al₂O₃SZ.

Sin embargo, este catalizador muestra una considerable desactivación por envenenamiento con azufre. Peters y cols. (2006) comparan el comportamiento de catalizadores ácidos (zirconia sulfatada, Nb_2O_5 y zeolitas H-USY-20, H-BETA-12.5, H-MOR-45 y H-ZSM-5) para la esterificación de ácido acético con butanol a 75 °C. Los catalizadores de zirconia sulfatada mostraron la mayor actividad. Sin embargo, la adsorción de agua y el envenenamiento con azufre bloquean y envenenan el catalizador, respectivamente.

Ciddor y cols. (2015) describen los recientes avances en el diseño y aplicación de diferentes catalizadores ácidos (zirconias sulfatadas, zeolitas, sílices mesoporosas, carbones activos funcionalizados, etc.) en la valorización del bio-oil mediante esterificación. La principal conclusión es que, en vista del alto contenido de agua del bio-oil, se requieren catalizadores ácidos que exhiban una buena estabilidad hidrotérmica y que tengan reducidas constantes de equilibrio de adsorción de agua.

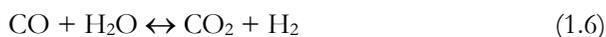
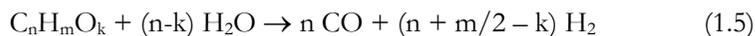
Por otro lado, las reacciones de esterificación de ácidos orgánicos están limitadas por su equilibrio termodinámico, de manera que la eliminación de agua del medio de reacción es un factor clave del proceso para aumentar la conversión del ácido, desplazando el equilibrio. En este sentido, se han propuesto estrategias para capturar el agua, como el uso de tamices moleculares (adsorción reactiva, Radlein y cols., 1996a), o la separación de agua y/o éster mediante destilación reactiva. Estas estrategias aumentan la conversión de ácido debido a la continua eliminación de los productos y reducen los costes de operación, al llevarse a cabo la separación y la reacción en la misma unidad (Prapainainar y cols., 2014).

La aplicación de la destilación reactiva para la esterificación de bio-oil con etanol se ha estudiado utilizando catalizadores de ZrO_2 , TiO_2 y SnO_2 sulfatados (Junming y cols., 2008), mostrando el catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ una mayor actividad catalítica. El formiato de etilo y el acetato de etilo tienen puntos de ebullición más bajos que sus ácidos correspondientes, lo que hace que la destilación reactiva sea un método interesante para permitir la separación de los ésteres formados a partir de bio-oil. El intervalo entre 47 °C y 55 °C es adecuado para tener una buena conversión de ácido, junto con una fase orgánica ligera que contiene éster eliminado. El bio-oil esterificado resultante tiene una menor viscosidad dinámica y una mayor fluidez que el original, que se mantuvieron después de 3 meses de almacenamiento en condiciones ambientales.

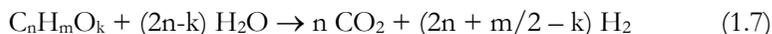
1.4. BIO-OIL COMO FUENTE DE H₂ (REFORMADO CON VAPOR)

La disponibilidad de la biomasa lignocelulósica y las ventajas que ofrece la obtención del bio-oil mediante pirólisis respecto a la obtención de otros oxigenados derivados de la biomasa (metanol, DME, etanol), presenta al bio-oil como un vector interesante para la producción de H₂ a gran escala (Remiro, 2012). El interés de su valorización se fundamenta además en una estrategia de deslocalización de los puntos geográficos donde se lleve a cabo la pirólisis de biomasa, con una posterior valorización del bio-oil, centralizada y a gran escala.

Si bien pueden emplearse diferentes procesos para producir H₂ a partir de bio-oil, el reformado con vapor es el proceso que ha recibido mayor atención en la bibliografía (Chattananathan y cols., 2012). La reacción de reformado con vapor del bio-oil sigue la estequiometría general de reformado de los compuestos orgánicos oxigenados (C_nH_mO_k):



Considerando la reacción de gas de agua o water-gas-shift (WGS), Ec. (1.6), la estequiometría de la reacción completa de reformado con vapor de bio-oil es:



Además, tienen lugar una serie de reacciones secundarias:

Craqueo y descomposición:



Reacciones de interconversión:



Reacciones de metanación:



Reacción de Boudouard:



Los estudios sobre obtención de H₂ mediante reformado con vapor de bio-oil han estado muy condicionados por su complejidad e inestabilidad. Así, la presencia en el bio-oil de los componentes derivados de la pirólisis de la lignina genera los problemas antes comentados, asociados a su polimerización cuando es calentado (Bai y cols., 2014), y que afectan a la alimentación al reactor, a su operatividad y a la desactivación del catalizador. En consecuencia, como se pone de manifiesto en sendas revisiones de 2012 (Chattanathan y cols., 2012; Trane y cols., 2012), la mayoría de antecedentes bibliográficos se refieren al reformado con vapor de compuestos oxigenados modelo, en menor medida al reformado de la fracción acuosa y, aún menor, al reformado del bio-oil completo (a pesar de tener un mayor interés para mejorar la eficacia de valorización del H₂ contenido).

1.4.1. Reformado con vapor de compuestos modelo

En la bibliografía se ha estudiado el reformado de numerosos compuestos modelo, componentes de la compleja e inestable estructura oxigenada del bio-oil. La reacción más estudiada ha sido el reformado de ácido acético, principalmente con catalizadores de Ni, generalmente con La como promotor (Wang y cols., 1997; Galdámez y cols., 2005; Basagiannis y Verykios, 2006; Bimbela y cols., 2007; Medrano y cols., 2009; Nabgan y cols. 2016).

También se han utilizado catalizadores de Ni para el reformado de acetona (Braga y cols., 2016), fenol (Rioche y cols., 2005), acetol (Ramos y cols., 2007;), n-butanol (Bimbela y cols., 2009), glicerol (Kousi y cols., 2016; Dieuzeide, 2016), y el reformado de compuestos modelo representativos del *tar*, como benceno (Gao y cols. 2016), m-cresol (Mei y cols. 2016) y tolueno (Bona y cols., 2008; Yoon y cols., 2010; Zhao y cols., 2010; Heo y cols., 2016). El reformado de este último con catalizadores de Ni y/o Co, soportados sobre óxidos mixtos tipo perovskita, ha sido estudiado recientemente utilizando un reactor de lecho fijo (Takise y cols., 2016) y un reactor de membrana (Wang y cols., 2016), obteniéndose durante 50 h de reacción a 700 °C una producción estable de gas, con H₂ y CO como componentes mayoritarios, una conversión de tolueno del 60 % y una baja deposición de coque.

En la bibliografía se ha estudiado también el reformado de diferentes mezclas de compuestos modelo, como ácido acético, acetona y etilenglicol (Kechagiopoulos y

cols., 2006); 1-butanol, m-xileno y furfural (Bizkarra y cols., 2016). Recientemente, Xing y cols. (2016) han comparado el comportamiento de varios metales (Rh, Pt, Ru, Ir, Ni y Co) soportados sobre MgAl_2O_4 , en el reformado con vapor de una mezcla de ácido acético, fenol, etilenglicol, propilenglicol, tetrahidrofurano, 1,4-butanodiol, butírolactona y ácido fórmico.

En el reformado de ácido acético y otros compuesto modelo (glicerol, acetona, fenol, n-butanol) se han utilizado también catalizadores de metales de transición (Mo, Pt, Pd, Rh, Ru), soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2 (Rioche y cols., 2005; Takanabe y cols., 2006a,b; Bossola y cols., 2016; Harju y cols., 2016; Mitran y cols. 2016; Gallegos-Suárez, 2016). Iwasa y cols. (2011) compararon catalizadores de Ni modificados con diferentes metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) en el reformado de ácido acético, obteniendo el mejor comportamiento con el catalizador sin modificar a 700 °C y una relación vapor/carbono (S/C) de 3.3. En estas condiciones la desactivación es muy reducida, la conversión del 90 % y la concentración de H_2 en la corriente de productos en torno al 80 %.

Desde la perspectiva de la estabilidad (mínima deposición de coque), Thaicharoensutcharittham y cols. (2011) han determinado que un soporte de $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ aporta al catalizador de Ni una mayor estabilidad que otros soportes (como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO), lo que se explica por su capacidad de ruptura de enlaces C-C y sus propiedades redox, que minimizan la formación de coque.

Con el objetivo de optimizar la producción de H_2 a partir de glicerol y mejorar la eficiencia del proceso, Remón y cols. (2016) proponen un proceso en dos etapas, que consiste en una primera purificación del glicerol con ácido acético, seguido del reformado catalítico de la disolución producida. El método de purificación de glicerol se basa en la separación física de los ésteres metílicos y la eliminación de los jabones presentes en la solución mediante acidificación, junto con una posterior extracción líquido-líquido si fuera necesario.

En los últimos años, han adquirido importancia los estudios sobre el reformado catalítico combinado con adsorción *in situ* de CO_2 (*sorption enhanced steam reforming, SESR*) para aumentar el rendimiento de H_2 obtenido en el reformado de etanol (López Ortiz y cols., 2015), ácido acético (Gil y cols., 2016), glicerol (Dang y cols., 2016) y tolueno (Kuba y cols., 2016), entre otros, utilizando adsorbentes basados en Na_2ZrO_3 , hidrotalcita y CaO , respectivamente.

1.4.2. Reformado de la fracción acuosa

El reformado de la fracción acuosa del bio-oil, obtenida mediante la separación de fases al añadir agua al bio-oil, presenta menos dificultades que el reformado del bio-oil completo. Los primeros estudios se realizaron en lecho fijo (Wang y cols., 1998), si bien los problemas de bloqueo del lecho se atenúan con el uso de un reactor de lecho fluidizado, que es el generalmente utilizado (Czernik y cols., 2002; Medrano y cols., 2011; Zhang y cols., 2011). Kechagiopoulos y cols. (2006) y Basagiannis y Verykios (2007) hacen hincapié en las dificultades de operación debido a la deposición de coque de origen térmico en las paredes del reactor, lo que ha dado lugar a la utilización del reactor de spouted bed (Kechagiopoulos y cols., 2009). Como resultado estándar de estos trabajos puede considerarse un rendimiento de H₂ de alrededor del 65 % (potencial del 78 % con la reacción WGS), a una temperatura en torno a 800 °C, una relación S/C superior a 10 y una velocidad espacial WHSV en torno a 1.0 h⁻¹. El aumento de la temperatura y de la relación S/C favorece la gasificación del coque, lo que atenúa la desactivación del catalizador.

En estos trabajos se utilizaron catalizadores de Ni, tanto comerciales para el reformado de nafta (Wang y cols., 1998; Czernik y cols., 2002), como de Ni/Al₂O₃ modificados con Ca o Mg (Medrano y cols., 2011), de Ni/dolomita y de Ni/MgO (Zhang y cols., 2011). También se han utilizado catalizadores que incorporan metales nobles en la fase activa, como la de Ru-Mg-Al₂O₃ soportada en monolitos, materiales cerámicos porosos y γ -Al₂O₃ (Basagiannis y Verykios, 2007). En cualquier caso, es necesario atenuar la pérdida de material por atrición que sufre el catalizador en lecho fluidizado, en torno a un 5 % según Czernik y cols. (2002), lo que condiciona la selección de los soportes de los catalizadores.

Para minimizar la desactivación Remiro y cols. (2013a,b) y Valle y cols. (2014) han desarrollado una estrategia con dos etapas para el reformado con vapor en régimen continuo, tanto de la fracción acuosa del bio-oil como del bio-oil completo (Figura 1.6). En la primera etapa polimeriza y se deposita la lignina pirolítica, y los volátiles remanentes son reformados en la segunda etapa, en un reactor catalítico de lecho fluidizado.

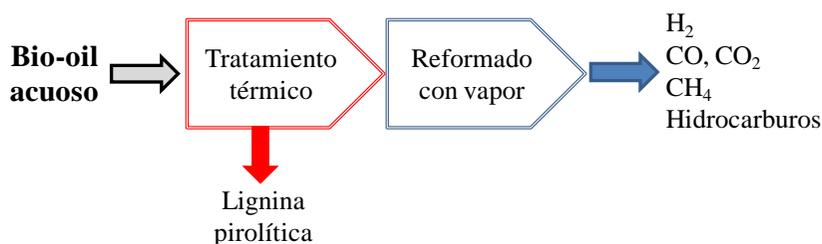


Figura 1.6. Proceso de dos etapas para el reformado con vapor de la fracción acuosa de bio-oil.

En la Tabla 1.1 se comparan los resultados de producción de H_2 obtenidos en el reformado de la fracción acuosa del bio-oil utilizando la estrategia de operación en dos etapas con los mostrados en la bibliografía para otros catalizadores y equipos de reacción, como lecho fijo, fluidizado y spouted bed (Remiro y cols., 2013a). La comparación está dificultada por las diferentes condiciones de operación utilizadas en los trabajos. No obstante, los resultados indican que, además del mayor rendimiento de H_2 , el proceso en dos etapas tiene como principales ventajas: i) evitar los problemas causados por la deposición de lignina pirolítica en el reactor, y; ii) atenuar la desactivación del catalizador en condiciones apropiadas. La principal diferencia respecto al sistema de una etapa es que una fracción significativa de los oxigenados del bio-oil se transforma en lignina pirolítica (en torno a un 30 % en peso, debido a la baja temperatura de 200 °C utilizada en la etapa térmica), con lo que la producción de H_2 es de 42 mol/kg_{bio-oil}. Medrano y cols. (2011) obtuvieron 60 mol/kg_{bio-oil} en una reacción en una etapa, lo que aconseja estudiar la valorización de la lignina pirolítica para mejorar la viabilidad del proceso en dos etapas.

La utilización de adsorbentes, como la dolomita calcinada (Figura 1.7), junto con el catalizador en el reactor de reformado permite el secuestro *in situ* del CO_2 , lo que además del interés medioambiental, genera una relevante sinergia al desplazar el equilibrio termodinámico de las reacciones de reformado y de la WGS, aumentando el rendimiento de H_2 . Así, en el reformado de bio-oil acuoso utilizando un catalizador comercial Z417 junto con dolomita calcinada, Yan y cols. (2010) obtuvieron un rendimiento de H_2 del 75 % a 600 °C (no encontrando gran influencia de la relación S/C en los resultados). Por su parte, Remiro y cols. (2013c), utilizando catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ y dolomita encontraron que la relación catalizador/dolomita juega un papel importante en el proceso, porque tanto el catalizador como la dolomita son activos para las reacciones de reformado y craqueo, de modo que la presencia de dolomita (además de influir en el

desplazamiento de la reacción WGS) afecta al comportamiento cinético del catalizador. A 600 °C y con relación másica catalizador/dolomita superior a 0.17 se obtiene un adecuado equilibrio entre las reacciones de reformado+WGS, de craqueo y de formación de coque, de modo que con tiempo espacial de 0.45 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} se obtienen conversión completa y el rendimiento de H₂ es cercano al 99 %, durante el tiempo que se mantiene la captura de CO₂.

En una revisión reciente, Dou y cols. (2016) muestran una visión global de las alternativas de adsorbentes sólidos para la captura *in situ* de CO₂ encaminadas a la producción de H₂ de alta pureza, analizando el comportamiento en el reformado con vapor de adsorbentes basados en CaO, MgO, hidrotalcita y Li₂ZrO₃ y de materiales híbridos catalizador-adsorbente.

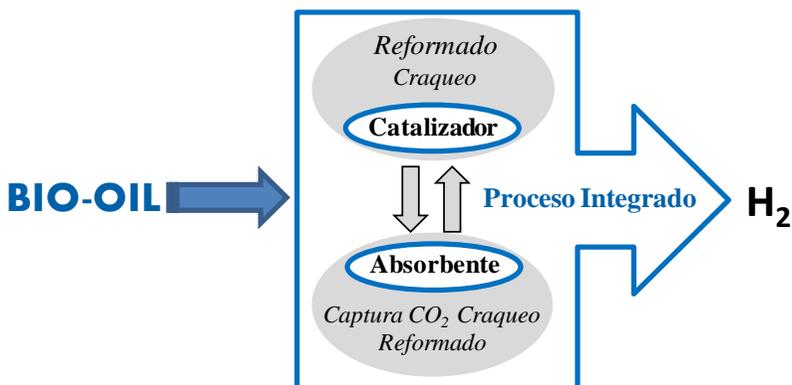


Figura 1.7. Integración de las etapas de reformado del bio-oil y captura de CO₂, con dolomita en el reactor (Remiro y cols., 2013c).

Tabla 1.1. Producción de hidrógeno mediante reformado de la fracción acuosa de bio-oil con diferentes catalizadores y tecnologías (Remiro y cols., 2013^a).

Referencia	Reactor	Metal	Soporte	T, °C	S/C	GHSV, h ⁻¹	C _{H₂} , % vol	P _{H₂} , mmol/g _{bio-oil}	R _{H₂} , %
Sehested y cols. (2004)	Lecho fijo (microreactor)	Ni-K-Mg	Al ₂ O ₃ -CaO ^(d)	825	4.92	126000	-	-	87
		Ni (15 %) Co (5 %)	MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	825	4.92	62300	-	-	90
Van Rossum y cols. (2007)	Lecho fluidizado	Ni-K-Mg	Al ₂ O ₃ -CaO ^(d)	850	9.0	830	-	15	89
Kechagiopoulos y cols. (2009)	Spouted bed	Ni (5 %)	Olivina	850	5.37	-	48	-	43
Li y cols. (2009)	Lecho fluidizado	Ni (20 %)	Dolomita ^(b)	800	5	1.5 ^(c)	-	-	72
García y cols. (2000)	Lecho fluidizado	Ni (7.2 %)	MgO	700	17	0.4 ^(c)	60	-	56
Czernik y cols. (2002)	Lecho fijo	Ni (12 %)	CeO ₂ -ZrO ₂	800	4.9	-	61.9	-	69.7
		Ni	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	800	4.9	-	59.8	-	60
Medrano y cols. (2011)	Lecho fluidizado	Ni (28 %) Mg (3 %)	Al ₂ O ₃	650	7.64	5411	67.4	60	70
Chen y cols. (2011)	Lecho fijo	Ni	-- ^(e)	850	15	0.3 ^(c)	-	-	45.3
Zhang y cols. (2011)	Lecho fluidizado	Ni (7.2 %)	MgO	800	10	1.0 ^(c)	-	-	64.6
Remiro y cols. (2013a)	Lecho fluidizado	Ni (10 %)	La ₂ O ₃ -α-Al ₂ O ₃	700	12	4700/14 ^(c)	71	41.8	95 ^(f) /84 ^(g)

(a) C11-NiK, catalizador comercial para reformado de nafta

(b) Dolomita modificada con Mg(NO₃)₂

(c) WHSV, h⁻¹

(d) Catalizador comercial de Ni, ZrO₂

(e) Catalizador comercial de Ni

(f) Rendimiento en el reactor de reformado

(g) Rendimiento total en sistema de dos etapas

1.4.3. Reformado del bio-oil completo

El reformado con vapor de bio-oil completo en una etapa catalítica está condicionado por las limitaciones del bloqueo del lecho y la elevada desactivación del catalizador, por lo que su estudio ha sido abordado por pocos autores de la bibliografía. Para la resolución de estos problemas se han propuesto diferentes estrategias, aunque su solución satisfactoria y escalable es un reto aún pendiente.

La alimentación del bio-oil completo suele exigir de boquillas de atomización enfriadas para evitar su bloqueo. La utilización de un reactor de lecho fluidizado burbujeante o aún mejor de lecho circulante, evita la aglomeración de las partículas recubiertas de coque y el bloqueo del lecho que se da inevitablemente en lecho fijo y en lecho móvil. Además, el movimiento vigoroso de las partículas de catalizador, la homogeneidad e isotermicidad del lecho favorecen la gasificación del coque (Trane y cols., 2012).

Syedeyn-Azad y cols. (2011) obtuvieron en un reactor de lecho fijo y con un catalizador de Ni/Al₂O₃ un rendimiento potencial de H₂ del 73 % a 950 °C, con una relación S/C = 5 y una velocidad espacial, WHSV = 13 h⁻¹, tratando un bio-oil de composición media CH_{1.87}O_{0.754}. Estos mismos autores comprobaron la mayor actividad del catalizador de Ni/Zr₂O₃, con el que se alcanza un rendimiento potencial de H₂ del 80 % (Syedeyn-Azad y cols., 2012), y de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ con Ru como promotor, alcanzando en este caso un rendimiento potencial del H₂ del 85 % (Salehi y cols., 2011). Ahora bien, con los diferentes catalizadores, el contenido de C del coque depositado en el reactor corresponde al 30 % del C alimentado.

En el proceso de reformado con vapor de bio-oil, la desactivación del catalizador es atenuada por el elevado contenido de vapor de agua en el medio y por una elevada temperatura de reacción, que favorecen la gasificación del coque. En cualquier caso, la deposición de material carbonoso es considerable, lo que ha motivado que se estudien diferentes estrategias para resolver el problema, entre las que destacan las siguientes:

- i) *Operación en ciclos de reformado-craqueo.* Esta estrategia consiste en la realización secuencial de ciclos con dos etapas (Iojoiu y cols., 2007; Domine y cols., 2008a). La primera es el reformado del bio-oil (de composición CH_{1.32}O_{0.54}) con catalizadores de Pt o Rh soportados en Ce_{0.5}ZrO_{0.5}O₂, que se utiliza directamente o soportado en monolitos de cordierita. Cuando el catalizador está desactivado, se lleva a cabo la segunda etapa de regeneración del catalizador por combustión
-

del coque. La coordinación de ambas etapas endotérmica (reformado) y exotérmica (combustión del coque) permite alcanzar un régimen pseudo-autotérmico.

- ii) *Co-alimentación de metanol.* Acorde con la exigencia de la estabilización del bio-oil con un 10 % de metanol al menos. Con un catalizador de Ni (comercial para el reformado de nafta) se obtiene una corriente de gases con el 70 % en volumen de H₂, correspondiente a un rendimiento de H₂ del 90 %, y que disminuye hasta el 70 % en 10 h, debido a la desactivación por coque y a la atrición del catalizador (Czernik y cols., 2007).
- iii) *Separación previa de la lignina pirolítica.* Wang y cols. (2007) vaporizan el bio-oil completo (CH_{2.33}O_{0.95} 0.56 H₂O) de forma que en el vaporizador re-polimerizan los derivados de la pirólisis de la lignina, mientras que los volátiles (con fórmula general CH_{2.70}O_{0.50} 0.79 H₂O) son reformados en un reactor de lecho fijo, con catalizadores de C₁₂A₇O/M (M= Mg, K, Ce). Estos autores destacan la capacidad de regeneración de los catalizadores por gasificación del coque. Igualmente, Remiro y cols. (2013b) utilizaron un sistema en dos etapas (térmica+catalítica) para la separación previa de la lignina pirolítica y el reformado en línea (en un lecho fluidizado) de los volátiles que abandonan la etapa térmica. Bajo condiciones adecuadas (700 °C, S/C = 9 y velocidad espacial = 8000 h⁻¹), los rendimientos de H₂ y CO fueron de 95 % y 6 %, respectivamente, con una lenta desactivación del catalizador, de modo que el rendimiento de H₂ disminuyó solo un 2 % en 100 min de reacción. Van Rossum y cols. (2009) disponen en primer lugar un lecho fluidizado con arena (sin catalizador) en el que por encima de 500 °C tiene lugar la evaporación y gasificación “primaria”. Los volátiles son reformados en línea en un reactor de lecho fijo catalítico, a una temperatura superior a 700 °C, para minimizar la deposición de coque. Entre ambos reactores se dispone un lecho de esferas de vidrio para contribuir a la retención de la lignina pirolítica y los componentes pesados del *tar*.
- iv) *Reformado en dos etapas catalíticas en serie.* Wu y cols. (2008) realizaron el reformado en dos etapas catalíticas con sendos lechos fijos en serie, utilizando en primer lugar dolomita, que sufre la principal deposición de coque, y a continuación un catalizador de Ni/MgO. Se requería operar por encima de 850 °C y con una relación S/C mayor de 12 en la primera etapa para tener una conversión de bio-oil elevada. Esta estrategia de operación también ha sido utilizada más recientemente por Lónyí y cols. (2013) con dolomita y catalizador de

Ni/ γ -Al₂O₃, a temperaturas de 800 y 700-750 °C, respectivamente, relación S/C=5, y una velocidad espacial en el lecho de dolomita 10 veces inferior a la utilizada en el lecho de catalizador de Ni (WHSV = 4-9 h⁻¹). Con estas condiciones consiguen evitar la rápida desactivación que sufre el catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃ sin la utilización del lecho previo de dolomita.

1.4.4. Reformado de mezclas bio-oil/bio-etanol

Una planta de valorización de biomasa (bio-refinería) permitiría combinar e integrar diversos procesos de conversión de biomasa en productos químicos, energía y materias primas, con el fin de maximizar los beneficios económicos y ambientales, y al tiempo minimizar los residuos y la contaminación (Luo y cols., 2010; Sultana y Kumar, 2011). Por otro lado, la valorización conjunta de compuestos oxigenados derivados de diferentes tipos de biomasa, como son el bio-oil y el bio-etanol, facilita el desarrollo del concepto de bio-refinería. El bio-oil es producido mediante pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica (Meier y cols., 2013) y el bio-etanol se puede obtener de manera sostenible mediante hidrólisis/fermentación de biomasa lignocelulósica agrícola (FitzPatrick y cols., 2010; Hasunuma y cols., 2013).

La co-alimentación de etanol con bio-oil completo en un proceso de reformado con vapor es una estrategia interesante ya que el etanol, además de estabilizar el bio-oil durante su almacenamiento, contribuye a aumentar la relación H/C de la alimentación, por lo que previsiblemente atenúa tanto la deposición de lignina pirolítica como la desactivación del catalizador. Además, en un reciente estudio termodinámico que compara el efecto de las condiciones de operación sobre los rendimientos de productos del reformado con vapor de etanol y de una mezcla simulada de bio-oil (formada por compuestos modelo representativos de las diferentes familias del bio-oil) se concluye que se requieren prácticamente las mismas condiciones de operación (temperatura y relación S/C) para maximizar el rendimiento de H₂ en el reformado de ambas alimentaciones (Montero y cols., 2015a).

Remiro y cols. (2014) han estudiado el reformado con vapor de mezclas de fracción acuosa de bio-oil (con un 82 % en peso de agua) y bio-etanol, en un proceso continuo con dos etapas en línea: una etapa térmica a 300 °C (para deposición controlada de lignina pirolítica), seguida del reformado con vapor en reactor de lecho fluidizado, con catalizador de Ni/ α -Al₂O₃. Estos autores analizaron el efecto del contenido de bio-etanol en la alimentación, comprobando que la

adición de bio-etanol a la fracción acuosa del bio-oil atenúa ligeramente la deposición de lignina pirolítica en la etapa térmica (sin afectar significativamente a su composición). Igualmente la adición de etanol tiene un efecto favorable en el reformado, al atenuar la desactivación del catalizador por deposición de coque. Los mismos autores estudiaron el intervalo adecuado de las condiciones de operación para obtener un rendimiento de H₂ elevado con la mezcla al 50 % en peso de bio-oil acuoso y bio-etanol, obteniendo que 700 °C y tiempos espaciales superiores a 0.23 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH} son condiciones adecuadas para alcanzar prácticamente conversión completa (de bio-oil y de etanol) y rendimientos de H₂ superiores a 93 %, con una baja desactivación (manteniendo un rendimiento de H₂ superior al 85 % tras 5 h de reacción).

En el siguiente Capítulo se analiza de manera resumida la importancia del bio-etanol como fuente de H₂, y se describe brevemente el proceso de obtención de bio-etanol a partir de biomasa lignocelulósica, así como los aspectos fundamentales de la obtención de H₂ a partir de etanol mediante reformado con vapor.

1.5. HIDRÓGENO DESDE BIO-ETANOL

El bio-etanol es una de las materias primas que presentan mayor interés para la producción de H₂ para pilas de combustible, a medio-largo plazo (Ni y cols., 2007). Entre las características que hacen del etanol uno de los bio-combustibles con mejor perspectiva de valorización, destacan:

- i) Posee un contenido de hidrógeno relativamente alto ($H/C = 3$).
- ii) El proceso de reformado con vapor es termodinámicamente factible y se puede alcanzar una alta conversión a temperatura moderada (más baja que para combustibles fósiles).
- iii) Tiene baja toxicidad (menor que la de otros alcoholes, como el metanol) y mayor facilidad para el manejo y almacenamiento.
- iv) La infraestructura necesaria para su distribución no requiere grandes modificaciones de las actuales estaciones de servicio.
- v) La valorización directa del bio-etanol evita los costosos tratamientos de deshidratación.
- vi) Se estima que la producción de 1000 kg de etanol derivado de caña de azúcar genera 309 kg de CO₂ (desde la preparación del suelo hasta la llegada al consumidor final), mientras que en el ciclo de producción de gasolina se generan 3368 kg de CO₂ (Silveira y cols., 2009), lo cual evidencia también una gran ventaja medioambiental del etanol sobre los combustibles fósiles.

Además de para pilas de combustible, la utilización de bio-etanol para la producción de H₂ a gran escala tiene interés en determinadas regiones industrializadas, para dar respuesta a la fabricación sostenible de amoníaco y metanol y a los requerimientos de H₂ de las refinerías y de las industrias de alimentación y acerías (Oakley y Hoadley, 2010), así como para su utilización como combustible de automoción (Balat, 2005, 2008).

1.5.1. Producción de bio-etanol

El bio-etanol es el biocombustible con mayor producción mundial, superando en 2013 los 104,000 millones de litros y, según las proyecciones presentadas por la FAO en su informe “*OECD-FAO Agricultural Outlook 2014-2023*”, este valor se incrementará en un 50 % para el año 2023.

Entre los principales productores de bio-etanol se encuentran Estados Unidos y Brasil, que sumaron el 85 % de la producción mundial en 2013 (*Renewables Global Status Report 2014*). Esta producción corresponde principalmente a la fermentación de la sacarosa, la cual es obtenida a partir de caña de azúcar en Brasil, de almidón de maíz en Estados Unidos, de trigo en Europa, de yuca en China y, en menor medida, de otras fuentes como la remolacha, cebada y el centeno. Sin embargo, estos materiales son de consumo alimentario lo que exige materias primas alternativas, por consiguiente, el futuro de la obtención de bio-etanol requiere de la viabilidad de su producción desde biomasa lignocelulósica (bio-combustible de segunda generación). Las razones que soportan la prioridad de esta ruta son:

- i) Evitar la injerencia en el mercado de alimentos para el consumo humano y de animales.
- ii) La disponibilidad de biomasa lignocelulósica, con un potencial estimado de producción de bio-etanol de unas dieciséis veces la producción mundial actual (Kim y Dale, 2004).
- iii) El menor coste de la materia prima, cuya contribución al coste total de producción de bio-etanol disminuye en el orden: caña de azúcar (50 %) > grano de maíz (40 %) > lignocelulosa (30 %).
- iv) La mayor eficacia en la contribución a la mitigación de gases de efecto invernadero, con la adecuada intensificación de la reforestación (Kalinci y cols., 2009).

La obtención de bio-etanol desde biomasa lignocelulósica es más compleja que desde azúcares fermentables. El proceso de producción consta principalmente de tres etapas:

- *Pre-tratamiento*: Es la etapa más exigente del proceso (Gupta y Verma, 2015) en la cual se solubilizan o separan la celulosa, hemicelulosa y lignina. Para que este tratamiento sea viable, además de tener un coste asumible, debe ser efectivo para promover la formación de azúcares hidrolizables, evitar la pérdida o degradación de estos azúcares, evitar la formación de productos inhibidores y facilitar la retirada de la lignina.
- *Hidrólisis enzimática*: Consiste en la conversión de la celulosa y hemicelulosa en azúcares solubles fermentables mediante la acción de enzimas, principalmente celulasas (*endoglucanasas*, *exoglucanasas* y *B-glucosidasas*) y hemicelulasas (*endoxilanasas* y *endomannasas*), que son sintetizadas por diferentes microorganismos, como

hongos, bacterias y microplantas. La celulosa se hidroliza a glucosa, mientras que la hemicelulosa es hidrolizada a pentosas y hexosas. Para que el proceso sea efectivo, debe garantizarse que en el pre-tratamiento sea separada la lignina, ya que ésta puede bloquear el acceso de las enzimas a la celulosa, disminuyendo la velocidad de hidrólisis.

- *Fermentación*: Consiste en fermentar los azúcares (pentosas y hexosas) obtenidos en la hidrólisis (método *Simultaneous Hydrolysis Fermentation-SHF*) utilizando microorganismos o levaduras del tipo *Saccharomices*, *Kluveriomices*, *Debariomices*, *Zimomomas* y combinaciones de éstas. Se estima que aplicando esta metodología con *Saccharomices cerevisiae*, tras un pre-tratamiento físico-químico de la biomasa (de tipo explosión fibrilar *AFEX*), se puede obtener un rendimiento de 178 g de etanol/kg de biomasa (pasto), con una concentración de etanol de 34.6 g/l (Jin y cols., 2010).

1.5.2. Reformado con vapor de etanol

En la Figura 1.8 se muestra un esquema con las diferentes alternativas para el reformado de etanol: reformado con vapor (SR), oxidación parcial (PO), reformado oxidativo (OSR), con su caso particular de régimen auto-térmico (ATR) y reformado seco (DR). Estos procesos están ordenados de acuerdo con sus requerimientos energéticos, orden contrario al del rendimiento de H₂.

Como se observa en el esquema, los procesos de reformado que utilizan la adición de vapor de agua son endotérmicos y de mayor rendimiento de H₂, mientras que los que utilizan aire y/o O₂ son de carácter exotérmico y producen menos H₂, aunque pueden ser una alternativa interesante ya que disminuyen la cantidad de coque depositado.

Por otro lado, cabe destacar que el reformado con vapor de etanol (SER), que es la alternativa con un mayor requerimiento energético y un mayor rendimiento de H₂, permite la valorización directa del bio-etanol (~ 86 % de H₂O), evitando el elevado coste de su deshidratación para ser utilizado como combustible (etanol anhidro), que se estima que es el 50 % del coste total del producto (Subramani y Song, 2007).

Debido a la presencia de subproductos (CO y CH₄), la utilización del H₂ producido mediante SRE para pilas de combustible tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) requiere procesos de purificación del gas, como separación con membranas, reactores WGS y COPROX (*CO Preferential Oxidation*), con el consiguiente aumento del coste de operación. Sin embargo, el producto gaseoso

obtenido en el proceso SRE puede alimentarse directamente a una pila de combustible tipo *SOFC* (*Solid Oxide Fuel Cell*) de alta temperatura (Jamsak y cols., 2006).

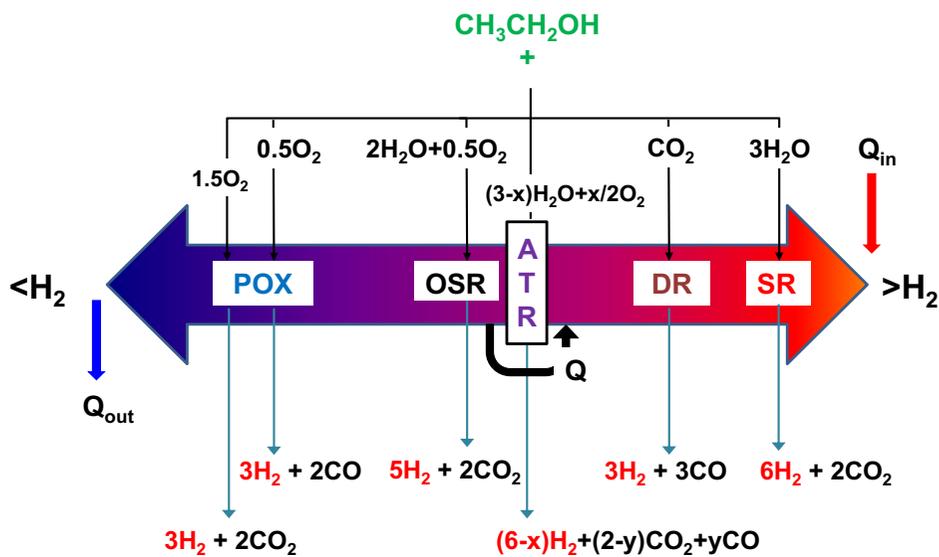


Figura 1.8. Rutas de reformado para producción de H_2 a partir de etanol.

1.5.2.1. Etapas de reacción

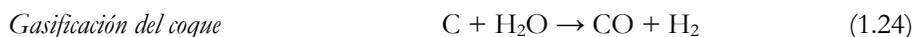
El SRE es un proceso endotérmico, termodinámicamente posible a temperaturas relativamente bajas (entre 300 y 800 °C), cuya reacción global se rige por la siguiente estequiometría:



Si bien la estequiometría de la reacción exige una relación molar de vapor de agua/etanol (S/E) de 3, la alimentación de bio-etanol acuoso corresponde a una mayor relación, con las consiguientes ventajas de aumentar la selectividad de H_2 y atenuar la formación de coque.

Estudios termodinámicos predicen un rendimiento de H_2 del 85 %, para una relación S/E = 6 a 700 °C (Sun y cols., 2012) y valores superiores al 92 % para S/C > 9 a 600 °C (Montero y cols., 2015a). Sin embargo, el mecanismo de reacción es complejo y pueden tener lugar numerosas reacciones secundarias, como las

indicadas por las Ecs. (1.14)-(1.24), lo que conlleva la generación de subproductos y productos intermedios, que reducen el rendimiento de H₂ y pueden ser precursores de la formación de coque.



La importancia relativa de las etapas del mecanismo de reacción está fuertemente influenciada tanto por las condiciones de reacción (temperatura, relación molar vapor/etanol, tiempo espacial) como por la composición del catalizador, al favorecer determinadas rutas de reacción.

1.5.2.2. Catalizadores

La viabilidad tecnológica y económica del proceso SRE requiere el desarrollo de catalizadores que sean muy activos y selectivos para la formación de H₂, minimizando las reacciones secundarias, y que además sean estables y poco afectados por la formación de coque. Los catalizadores más estudiados han sido los de metales de transición, en particular de Ni y de Co, aunque también se han estudiado catalizadores de metales nobles, que presentan un mejor comportamiento, en particular el de Rh por su elevada actividad para la ruptura del enlace C-C (Le

Valant y cols., 2010; He y cols., 2012), si bien con un coste más elevado. El comportamiento de catalizadores, tanto de metales nobles como no nobles, y soportados en diferentes óxidos (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}$, SiO_2 , MgO , CeO_2 , ZnO , TiO_2) se analiza en varias revisiones bibliográficas (Haryanto y cols., 2005; Ni y cols., 2007; Bshish y cols., 2011; Nahar y Dupont, 2012; Contreras y cols., 2014).

La estabilidad del catalizador es un factor clave para la viabilidad de su utilización y, además de las condiciones de operación, la selección del soporte es importante para minimizar la desactivación del catalizador por deposición de coque. Se ha establecido la necesidad de evitar soportes ácidos, que favorecen las reacciones de deshidratación a etileno y seguida polimerización del mismo para formar coque. Por otro lado, los soportes básicos favorecen la deshidrogenación del etanol, así como reacciones de condensación para producir acetaldehído y acetona (Montero y cols., 2015b).

En la Figura 1.9 se muestra un esquema de las etapas del mecanismo de reformado de etanol sobre un catalizador de Ni/SiO_2 (Vicente y cols., 2014a). Este esquema se ha establecido a partir del conocimiento de la distribución de los productos para un amplio intervalo de las condiciones de operación (temperatura, relación molar S/E, presión parcial y temperatura de reacción). El sentido de la flecha indica las reacciones que se potencian al aumentar la temperatura de reacción. En el esquema se diferencia la formación de dos tipos de coque de diferente naturaleza (encapsulante y fibrilar). Se han identificado como los precursores del coque encapsulante a los compuestos intermedios: etileno, acetaldehído, acetona y etanol (adsorbido como iones etoxi). Los precursores del coque fibrilar son el CO y el CH_4 , por medio de la reacción de Boudouard y la descomposición, respectivamente.

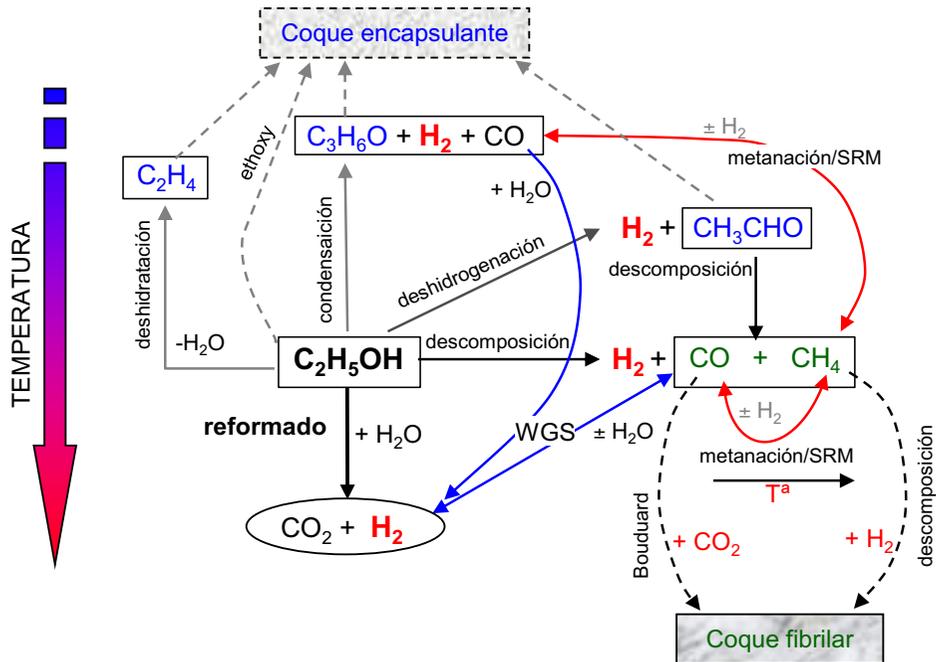


Figura 1.9. Esquema cinético para el reformado con vapor de etanol, con un catalizador de Ni/SiO₂ (Vicente y cols., 2014a).

Esta diferenciación de dos tipos de coque tiene una importancia relevante por la diferente incidencia en la desactivación del catalizador. Vicente y cols. (2014b) comprobaron que la principal causa de la pérdida de actividad es el bloqueo de los centros metálicos por coque amorfo encapsulante, formado por la transformación de subproductos (etileno, acetaldehído). Sin embargo, el coque de estructura filamentosa (coque fibrilar), formado por descomposición de CH₄ y de CO (reacción de Boudouard), tiene una notable porosidad y no impide la adsorción del etanol en los centros metálicos, por lo que su formación es menos perjudicial que la del coque encapsulante, especialmente en catalizadores de elevada superficie específica. La desactivación solo es importante cuando el crecimiento de los filamentos es muy elevado y llega a bloquear el acceso de etanol y agua a los poros del catalizador (Wang y cols., 2009; Karim y cols., 2010; Djinovic y cols., 2012). Por otro lado, una baja dispersión metálica favorece el bloqueo de los centros metálicos, lo que explica porqué los catalizadores de Co son menos estables que los de Ni (Vicente y cols., 2014b).

Montero y cols. (2015b) han profundizado en el estudio de la desactivación por coque del catalizador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el proceso SRE a 500 °C, identificando tres etapas diferentes en el proceso, cuya duración depende de las condiciones de operación: i) una primera etapa en la que el catalizador tiene un comportamiento casi estable, seguida de; ii) una severa disminución en la conversión de etanol, y finalmente; iii) una continuada y lenta disminución de la conversión de etanol hasta alcanzar la desactivación total del catalizador. La diferente desactivación en cada etapa se explica por la formación de coque de diferente naturaleza (filamentoso y amorfo) y su diferente papel sobre el bloqueo de los centros activos de Ni.

Estos autores propusieron el esquema que se muestra en la Figura 1.10 para describir los cambios morfológicos del Ni y del coque que tienen lugar en las diferentes etapas delimitadas. Se considera que la velocidad de formación de coque y su naturaleza dependen de la composición del medio de reacción. Así, condiciones de operación con baja concentración de etanol (alta conversión y alta concentración de CO y CH_4) conducen a una elevada velocidad de formación de coque filamentoso, el cual tiene poca incidencia en la desactivación. Cuando el catalizador está muy desactivado la concentración de etanol es alta, y tiene lugar la formación de un coque no-filamentoso desactivante (principalmente debido a la evolución del coque filamentoso). El análisis de XRD de las partículas de Ni en los diferentes estados de desactivación mostró que una fracción de los cristales de Ni son arrastrados por los filamentos de coque, mientras que la fracción de cristalitas de Ni que permanece soportada son bloqueadas parcialmente por el coque no-filamentoso.

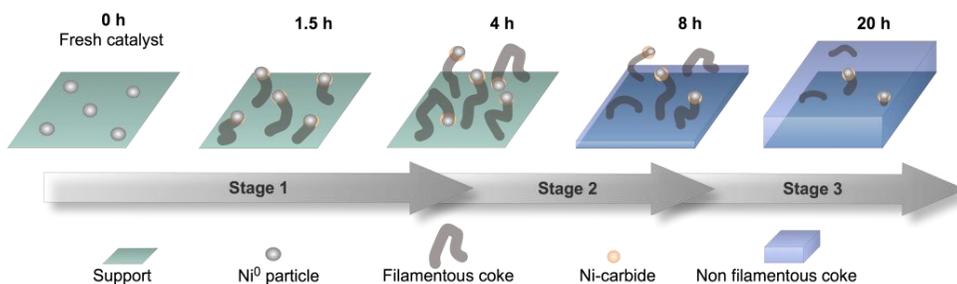


Figura 1.10. Evolución del Ni^0 y del coque y de las etapas de desactivación del catalizador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el reformado con vapor de etanol (Montero y cols., 2015b).

C a p í t u l o

2

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

2.1. BIO-OIL

El bio-oil es una mezcla compleja de compuestos oxigenados de diferentes familias o grupos funcionales, cuya composición y contenido de agua varían en función del tipo de biomasa utilizada para su obtención, de las condiciones del proceso, y del tiempo y modo de almacenamiento.

En este apartado se explica, en primer lugar, la planta de pirólisis en la que se obtiene el bio-oil a partir de biomasa vegetal (Apartado 2.1.1). A continuación, se definen las alimentaciones que se han reformado (Apartado 2.1.2), y las técnicas utilizadas para su caracterización (Apartado 2.1.3).

2.1.1. Obtención

El bio-oil ha sido proporcionado por el centro tecnológico *Ikerlan/IK-4* (Miñano, Álava). La biomasa de la cual se obtiene es serrín de pino (*Pinus Insignis*), un tipo de vegetación representativa del País Vasco, y en general del norte de España. La producción se realiza en una planta semi-industrial de pirólisis rápida, cuyo diagrama de flujo e instrumentación principal se muestra en la Figura 2.1. Esta planta fue diseñada para operar en continuo con una capacidad de 25 kg/h de biomasa (Fernandez-Akarregi y cols., 2013) y consta de las siguientes secciones:

- Sistema de alimentación de biomasa.
- Zona de precalentamiento de gases (N₂).
- Reactor de *spouted bed* cónico.
- Sistema de limpieza de la corriente de gases (2 ciclones).
- Zona de condensación, recogida del bio-oil y filtración de sólidos.
- Antorcha para quemar el gas de purga.

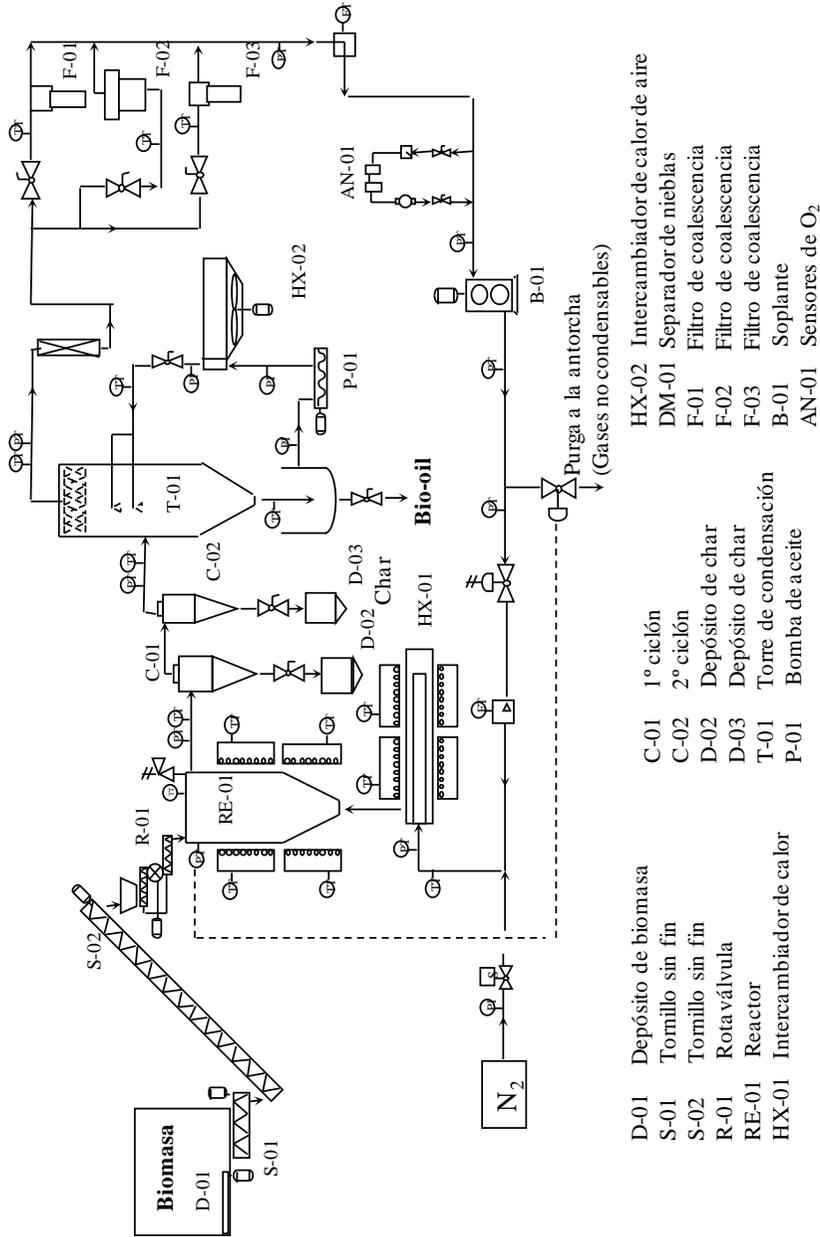


Figura 2.1. Esquema de la planta semi-industrial de pirólisis de biomasa *Ikerlan/IK-4* para obtener bio-oil.

El componente central de la instalación es un reactor de *spouted bed* cónico (Figura 2.2), que fue diseñado en base a estudios fluidodinámicos previos (Olazar y cols., 1992) y a la experiencia adquirida con plantas piloto a escala de laboratorio en la pirólisis de diferentes residuos agroforestales, tanto en régimen discontinuo (Aguado, 1999) como continuo (Amutio, 2012). El reactor de *spouted bed* cónico presenta ventajas respecto al reactor fluidizado para el tratamiento de partículas heterogéneas y de textura irregular, como son los residuos de biomasa. El material del reactor y del tubo central es acero inoxidable 316L, adecuado para temperaturas de hasta 800 °C. El reactor dispone de un tubo central para estabilizar el régimen fluidodinámico (regulando la anchura de la zona de spout y altura de la fuente).

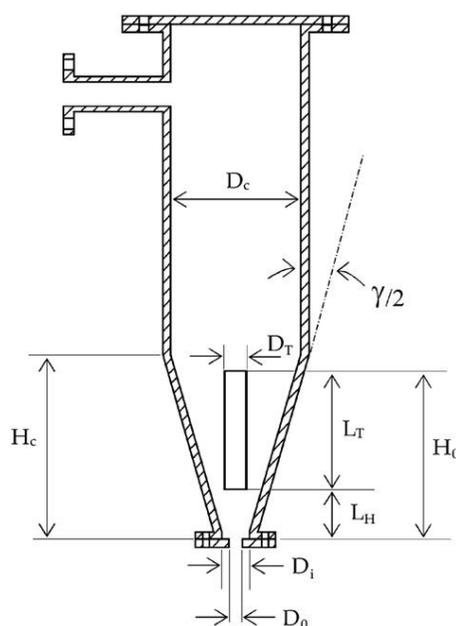


Figura 2.2. Factores geométricos del reactor de *spouted bed* cónico de la planta *Ikerlan/IK-4* para pirólisis rápida de biomasa.

Los factores geométricos del reactor (diámetro superior (D_c), diámetro de la base (D_i), diámetro de entrada del N_2 (D_0), ángulo del cono (γ), altura del cono (H_c) y altura total) y del tubo central (diámetro interno (D_T), la altura de arrastre (L_H), y la altura del tubo (L_T)) se establecen buscando la estabilidad del lecho en un amplio intervalo de condiciones de operación (Makibar y cols., 2011; Makibar y cols., 2012). Las dimensiones correspondientes al reactor de *spouted bed* y tubo central son: altura

total = 1030 mm, $D_C = 242$ mm, $D_i = 52$ mm, $D_0 = 25$ mm, $\gamma = 32^\circ$, $H_C = 330$ mm, $D_T = 36$ mm; $L_H = 80$ mm y $L_T = 280$ mm.

Para el desarrollo de esta Tesis se han suministrado dos tandas diferentes de bio-oil, obtenidas en la planta de pirólisis en condiciones de máximo rendimiento de líquido: bio-oil *IK-1* (480 °C y 12 kg/h de serrín alimentado) y bio-oil *IK-2* (495 °C y 12 kg/h de serrín alimentado).

2.1.2. Alimentaciones utilizadas en el reformado

Se ha estudiado el reformado con vapor del bio-oil de dos alimentaciones diferentes: bio-oil *IK-1* estabilizado con un 20 % en peso de etanol (96 % vol., *Panreac*) y bio-oil *IK-2*. En concreto, la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol se ha utilizado como alimentación para el estudio de: i) las condiciones óptimas de síntesis del catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ (Capítulo 4); ii) El reformado con dolomita y en dos etapas (Capítulo 5). El bio-oil *IK-2* se utiliza como alimentación para: i) el estudio paramétrico del reformado con vapor con el catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ (Capítulo 6), y; ii) el modelado cinético del proceso (Capítulo 7).

Por otro lado, con ambas alimentaciones se ha estudiado también la influencia del tratamiento térmico sobre la composición de la corriente tratada térmicamente (alimentación al reactor catalítico) y sobre la cantidad y propiedades de la lignina pirolítica depositada (Capítulo 3).

La inestabilidad del bio-oil durante su almacenamiento es atenuada por la adición de un alcohol, y por ello, resulta interesante estudiar la transformación conjunta de la mezcla bio-oil/alcohol. Además, se ha determinado que la co-alimentación de metanol en la transformación de bio-oil en hidrocarburos genera interesantes sinergias, aumentando el rendimiento de hidrocarburos y atenuando la desactivación del catalizador (Gayubo y cols., 2009). A pesar de que el etanol es menos eficaz que el metanol para estabilizar el bio-oil (Diebold y Czernik, 1997; Oasmaa y cols., 2004), el interés de su utilización radica en: i) las buenas perspectivas para la obtención sostenible de bio-etanol, que además puede ser valorizado evitando los costes de deshidratación; ii) Se dispone de un amplio conocimiento del reformado con vapor de etanol, adquirido con el desarrollo de dos Tesis anteriores (Vicente, 2012 y Montero, 2015).

2.1.3. Técnicas de caracterización del bio-oil

La caracterización del bio-oil ha requerido la utilización de varias técnicas analíticas: i) técnicas físico-químicas, para cuantificar propiedades físicas como contenido de agua y de sólidos suspendidos, pH, viscosidad y densidad; ii) análisis elemental, para determinar el contenido de C, H, O y N; iii) técnicas termogravimétricas, para determinar perfiles de combustión y contenido de cenizas; iv) técnicas espectroscópicas (RMN y FTIR), que permiten identificar las familias de componentes; v) técnicas cromatográficas (destilación simulada, GC/MS, GCxGC/MS), para determinar la concentración de los componentes individuales.

2.1.3.1. Técnicas físico-químicas

Contenido de agua y pH

El contenido de agua se ha determinado mediante valoración volumétrica de Karl Fischer en condiciones constantes de presión y temperatura, en un equipo *KF Titrino Plus 870*, que es la técnica recomendada por Oasmaa y Meier (2005) para determinar el contenido de agua en líquidos de pirólisis.

El pH se determina con un pH-metro *Hanna Instruments* modelo 8417, tras una calibración previa con disoluciones patrón de pH conocido y siguiendo las instrucciones suministradas por el fabricante.

Viscosidad, densidad y sólidos suspendidos

La medida de la viscosidad se ha llevado a cabo mediante un viscosímetro capilar *Ubbelohde* a 40 °C. La medida de la densidad se ha realizado mediante picnometría.

La filtración de muestras de bio-oil diluidas en acetona y el posterior pesaje de la torta secada a 105 °C determina el contenido de sólidos en suspensión. Se ha utilizado un embudo *Buchner* acoplado a una bomba de vacío para mejorar la filtración (Feng y cols., 2016).

2.1.3.2. Análisis elemental

La determinación de la composición elemental C, H, N y O se ha llevado a cabo con un analizador *LECO TruSpec CHN Macro*. El análisis se realiza en tres etapas: purga, combustión y análisis. Tras la purga, la combustión completa de la muestra se realiza en un horno a 950 °C en atmósfera de O₂. Los productos gaseosos de combustión pasan a través de un horno secundario a 850 °C, para asegurar una

completa oxidación y para la eliminación de partículas, y se recogen en un reservorio, desde donde se envían hacia los detectores de infrarrojo de alta selectividad (*IR*). El C se mide como CO_2 y el contenido de H se mide en el detector de H_2O . Una alícuota de los gases generados es barrida por un flujo de He y se contacta con Cu calentado para transformar los NO_x en N_2 , cuyo contenido se mide con una celda de conductividad térmica (*TCD*). El contenido de oxígeno se calcula por diferencia.

A partir de la composición elemental (en base seca) se ha calculado el poder calorífico superior (*High Heating Value*, HHV) mediante la fórmula de *Dulong* (Scholze y Meier, 2001):

$$\text{HHV (MJ kg}_{\text{base seca}}^{-1}) = \left[338.2 \times \text{C \%} + 1442.8 \times \left(\text{H \%} - \frac{\text{O \%}}{8} \right) \right] \times 0.001 \quad (2.1)$$

2.1.3.3. Técnicas termogravimétricas (TG/DTG)

Esta técnica proporciona información de la composición aproximada del bio-oil, dado que los picos de las curvas DTG se pueden asociar a diferentes familias de compuestos (García-Perez y cols., 2007b):

- Compuestos volátiles, que se evaporan entre 50 y 220 °C.
- Monolignoles, entre 100 y 300 °C.
- Compuestos polares con moderada volatilidad (sacáridos), que se evaporan y/o craquean entre 235 y 300 °C.
- Derivados extraíbles, que se descomponen entre 255 y 296 °C.
- Pesados no polares que se descomponen cerca de 350 °C.
- Pesados polares, con un máximo de descomposición entre 340 y 365 °C.

El equipo utilizado es una termobalanza *TA Instruments* modelo *TGA Q5000IR* y los análisis se han llevado a cabo en condiciones de pirólisis y de combustión. Las muestras se cargan en un carrusel controlado mediante el software *TA Instruments Explorer* y se calientan a 10 °C/min hasta 800 °C, en una corriente de 32 cm³/min de N_2 inerte (para el análisis de pirólisis) y en una corriente de N_2/O_2 con 10 % de O_2 (para el análisis de combustión).

El contenido de cenizas del bio-oil se atribuye a la pérdida de masa observada a partir de 550 °C en el perfil TG de combustión (Vítolo y cols., 2001).

2.1.3.4. Técnicas espectroscópicas

Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica, si bien no permite un análisis detallado y cuantitativo de cada componente, resulta útil para identificar los principales grupos de componentes presentes en el bio-oil. La abundancia relativa de cada grupo se determina a partir de la intensidad relativa de cada banda del espectro FTIR. La Tabla 2.1 resume la asignación de bandas del bio-oil.

El espectro *FTIR* se ha obtenido en un espectrofotómetro *FTIR Nicolet 6700*, usando una celda de transmisión con 60 *scans* y una resolución de 4 cm^{-1} . El procedimiento consiste en la preparación de una pastilla de KBr a modo de soporte (aproximadamente 300 mg), aplicando una fuerza equivalente a 10 t/cm^2 durante 10 min, que posteriormente se impregna de bio-oil. La pastilla se introduce en la celda, y se recogen espectros hasta obtener una señal constante.

Tabla 2.1. Asignación de las bandas FTIR del bio-oil.

Nº de onda, cm^{-1}	Vibración del enlace	Grupo Funcional
3400	O-H tensión	Alcoholes, Fenoles, Ácidos
2950	C-H tensión	Alcanos, Cicloalcanos
1717	C=O tensión	Ácidos, Aldehídos, Cetonas, Ésteres
1652	C=C tensión	Alquenos
1590	C _{ar} -C tensión	Aromáticos
1460	C-H deformación asimétrica	Grupo Alquilo
1253	C _{ar} -H deformación en el plano	Aromáticos
1090	C-O tensión	Alcoholes, Fenoles
610	O-H flexión fuera del plano	Alcoholes, Fenoles

Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN)

Esta técnica permite igualmente una identificación de los principales grupos funcionales en el bio-oil. Los análisis se han llevado a cabo en un espectrómetro *Bruker AV500*, equipado con una sonda *BBI* de 5 mm y gradientes en el eje Z, operando a 500 MHz para ^1H y 125.77 MHz para ^{13}C . La adquisición y procesado de datos se ha realizado con el *software TOPSPIN 1.3 (Bruker)* y las secuencias de pulsos fueron las estándar de *Bruker*.

2.1.3.5. Técnicas cromatográficas

Destilación simulada

Esta técnica permite determinar las diferentes fracciones (en porcentaje en masa) correspondientes a diferentes puntos de ebullición. El equipo utilizado es un cromatógrafo de gases *Agilent 6890 GC*, previamente calibrado con patrones de punto de ebullición conocido, provisto de una columna *Simdis D2887 Fast/Ext.* (10 m x 0.53 mm x 0.88 μm) y detector FID. Las condiciones del análisis se indican en la Tabla 2.2.

El tratamiento de los resultados se realiza mediante un programa de cálculo desarrollado en MATLAB, obteniéndose los valores de temperatura de ebullición y porcentaje en masa de destilado, a partir de los cuales se representa la curva de destilación simulada (Apartado 2.1.4.5), y se pueden estimar los porcentajes equivalentes a las fracciones de gasolina, aceite de ciclo ligero (LCO) y de ciclo pesado (HCO).

Tabla 2.2. Condiciones del análisis de destilación simulada del bio-oil.

Split ratio	2.5
Temperatura de inyector:	350 °C
Temperatura de detector:	320 °C
Gas portador:	H ₂
Programa del horno :	
Inicial	40 °C, 5 min
Rampa 1	10 °C/min hasta 125 °C
Rampa 2	5 °C/min hasta 155 °C
Rampa 3	10 °C/min hasta 300 °C
Final	300 °C, 30 min

Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (GC/MS)

Esta técnica combina la separación de los componentes volátiles individuales del bio-oil mediante cromatografía de gases, con su identificación mediante espectrometría de masas. El equipo utilizado es un *GC/MS-2010S* de *Shimadzu*, provisto de una columna tipo *BPX-5* de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor. El programa de calentamiento del GC *HP 5890 II* se muestra en la Figura 2.3.

La identificación de los componentes se ha llevado a cabo mediante comparación con los respectivos espectros de la librería *NIST 147*. Para determinar el contenido de cada compuesto se ha tenido en cuenta su factor de calibrado, determinado a partir de muestras patrón de compuestos presentes en el bio-oil con concentraciones conocidas.

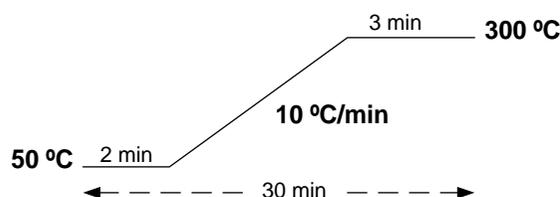


Figura 2.3. Programa de calentamiento del *GC HP 5890 II (GC/MS-2010S)* para la separación de los compuestos volátiles del bio-oil.

Cabe señalar que, debido a la limitación de esta técnica de análisis, existe una fracción del bio-oil (en torno al 30 % en peso) que no puede ser identificada mediante GC-MS, compuesta principalmente por compuestos oxigenados pesados con un peso molecular mayor que 320 g/mol (Mohan y cols., 2006).

Cromatografía GCxGC/MS

La información obtenida mediante técnicas GC/MS convencionales es limitada debido a la complejidad de la composición del bio-oil, con gran cantidad de componentes, cuya separación está condicionada por similitudes en sus propiedades físico-químicas. Por este motivo, el análisis GCxGC/MS, con una columna no-polar y otra polar, ofrece mayor información.

La identificación de los compuestos se ha llevado a cabo con un espectrómetro de masas *5975C Agilent Technologies*, que está acoplado a un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A*. Las columnas utilizadas han sido una no polar *DB-5 ms J&W 122-5532* y una polar *TRB-50 HT*.

2.1.4. Propiedades y composición

2.1.4.1. Propiedades físico-químicas

En la Tabla 2.3 se muestran los resultados de las propiedades físico-químicas de los dos tipos de bio-oil utilizados. Los resultados están en consonancia con las propiedades características de los bio-oils obtenidos por pirólisis rápida: elevado contenido de agua, acidez considerable y viscosidad relativamente alta (Czernik y Bridgwater, 2004; Guo y cols., 2011; Stedile y cols., 2015). Destaca que el bio-oil *IK-2* tiene un mayor contenido de agua (fue producido en invierno), lo que pone de manifiesto la importancia de la humedad de la biomasa en el contenido de agua en el bio-oil y, en consecuencia, en las propiedades físico-químicas del mismo.

Tabla 2.3. Propiedades físico-químicas del bio-oil.

	Bio-oil <i>IK-1</i>	Bio-oil <i>IK-2</i>
Contenido de agua (%)	35	48
pH	3.5	4
Viscosidad (cP) (40 °C)	6.4	4.4
Densidad (g/ml)(25 °C)	1.10	1.08
Densidad (g/ml)(40 °C)	1.09	1.07
Sólidos suspendidos (%)	0.40	0.36

2.1.4.2. Análisis elemental

En la Tabla 2.4 se muestran los resultados del análisis elemental, así como la fórmula molecular general estimada a partir de este análisis. El contenido de C y de O de ambos tipos de bio-oil es sensiblemente menor y mayor, respectivamente, que los valores promedio de C (59.7 ± 14.2) y de O (29.7 ± 15.2) estimados por Stedile y cols. (2015) para bio-oils obtenidos de diferentes tipos de biomasa lignocelulósica. No obstante, estos valores son similares a los obtenidos por Bertero y cols. (2012) para un bio-oil obtenido por pirólisis de serrín de pino (C = O= 45.3 %), y por Zheng (2008) para un bio-oil obtenido por pirólisis de cáscara de arroz (C = 41.7 % y O = 50.3 %) y de tallos de maíz (C = 44.3 % y O = 47.5 %).

Tabla 2.4. Análisis elemental del bio-oil.

Análisis elemental, %	Bio-oil <i>IK-1</i>	Bio-oil <i>IK-2</i>
C	41.4	48.1
H	6.1	6.0
O	52.5	45.9
N	n.d.	n.d.
Fórmula empírica	$C_{3.5}H_{6.1}O_{3.3}$	$C_{4.0}H_{6.0}O_{2.9}$

2.1.4.3. Propiedades termogravimétricas

En la Figura 2.4 se muestran los perfiles TG y DTG obtenidos en los análisis termogravimétricos en condiciones de pirólisis y de combustión del bio-oil *IK-1*. Las curvas presentan una tendencia típica del bio-oil (Vitolo y Ghetti, 1994; Vitolo y cols., 2001; Remiro, 2012; Ren y cols., 2014). La pérdida de masa en zona inicial de las curvas de pirólisis (líneas discontinuas) hasta 150 °C, se atribuye a la eliminación de agua y compuestos orgánicos ligeros, mientras que la pérdida en el rango 150-250 °C indica la evaporación de compuestos orgánicos pesados. Por encima de esta temperatura tiene lugar el craqueo del residuo pesado (degradación lenta y continua), de forma que a 800 °C se ha volatilizado el 88 % del bio-oil.

Los perfiles de combustión con aire (líneas continuas) son similares a los de pirólisis hasta 250 °C (volatilización del agua y componentes orgánicos ligeros). Entre 250 °C y 450 °C la pérdida de masa es menor, en comparación con las condiciones de pirólisis, probablemente debido a la oxidación de compuestos orgánicos residuales. Finalmente, la combustión del residuo tiene lugar en el intervalo 450-550 °C, siendo completa a 550 °C.

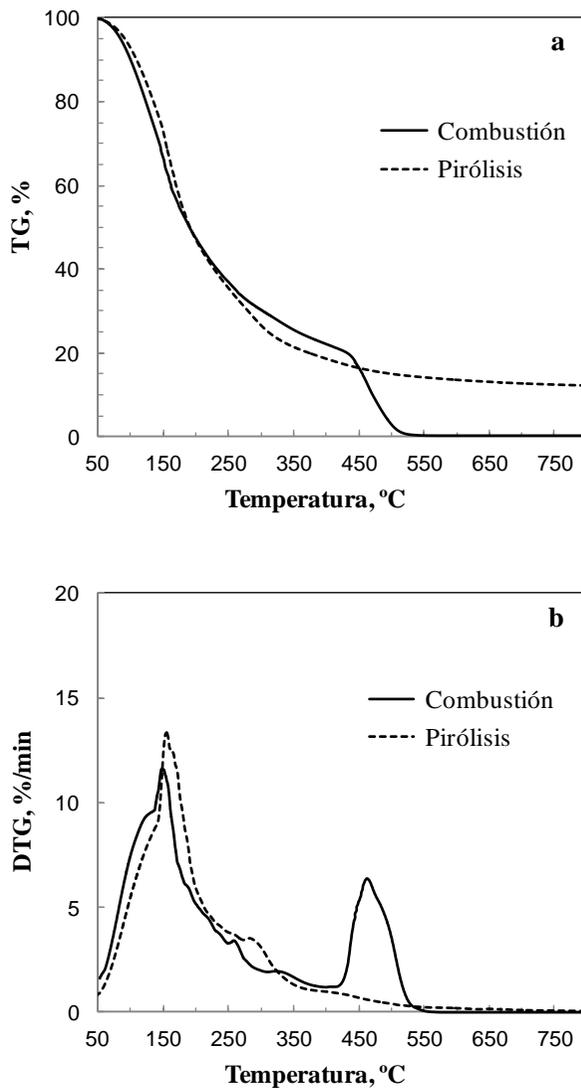


Figura 2.4. Perfiles TG (a) y DTG (b) de la combustión y pirólisis del bio-oil *IK-1*.

2.1.4.4. Análisis espectroscópicos

Los espectros FTIR de las dos tandas de bio-oil se muestran en la Figura 2.5, donde se puede apreciar su composición altamente oxigenada. La presencia de compuestos insaturados viene determinada por la banda de absorción a 1717 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces C=O, y por la banda de absorción a 1652 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión de los enlaces C=C. En cuanto a otros tipos de compuestos oxigenados, en el espectro se pueden

observar diversos grupos funcionales. Se confirma la presencia de alcoholes y fenoles (vibraciones de tensión O-H en 3400 cm^{-1} , de flexión fuera del plano en 610 cm^{-1} y de tensión C-O en 1090 cm^{-1}); y la presencia de grupos funcionales de cetonas (vibraciones de tensión C=O en 1717 cm^{-1} y C-(C=O)-C en 1218 cm^{-1}).

En la Figura 2.6 se muestra el espectro de RMN de ^1H correspondientes al bio-oil IK-2, que es similar a los obtenidos por Durange y cols. (2013), con un notable solapamiento de las resonancias de los diferentes tipos de protón, debido al pequeño intervalo de desplazamientos químicos. La Tabla 2.5 recoge los valores de integración obtenidos para las regiones predominantes en este espectro.

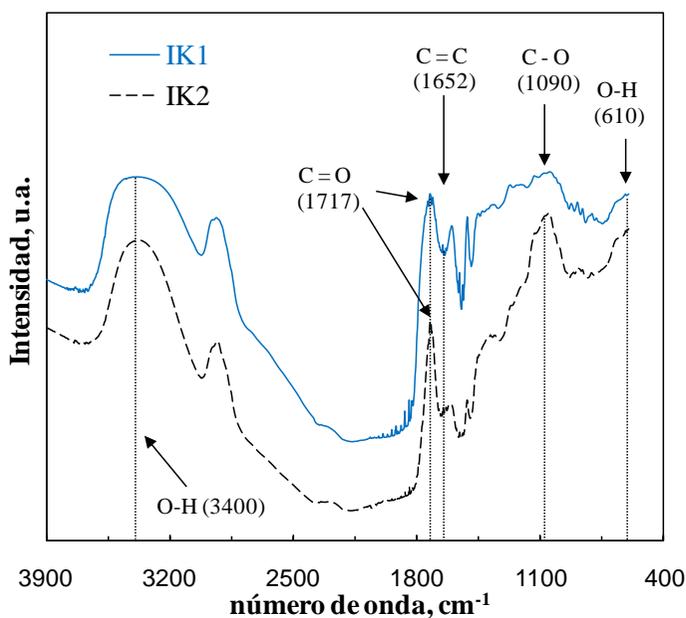


Figura 2.5. Espectro *FTIR* de las dos tandas de bio-oil.

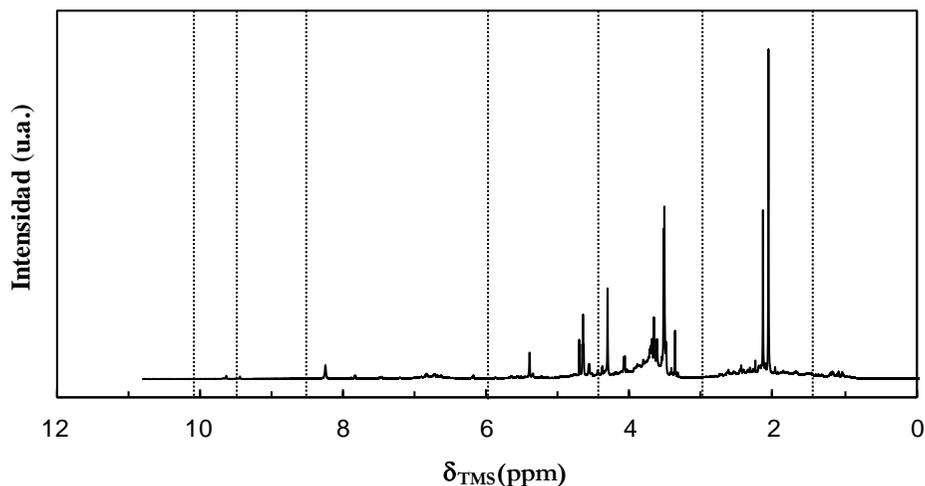


Figura 2.6. Espectro ^1H RMN del bio-oil *IK-2*.

Tabla 2.5. Intensidad de las bandas del espectro ^1H RMN del bio-oil *IK-2* correspondientes a diferentes componentes.

Desplazamiento, ppm	Asignaciones H^+	Valor
10.1-9.5	Aldehídos	0.33
8.5-6.0	Hetero-aromáticos	3.42
6.0-4.4	=CHO-, OH fenólicos	11.29
4.4-3.0	Metoxi, carbohidratos	47.46
3.0-1.5	Alifáticos a heteroátomos, o insaturaciones	33.13
1.5-0.5	Alcanos	4.7

La Figura 2.7 muestra el espectro de RMN de ^{13}C correspondiente al mismo bio-oil *IK-2*, en el cual se pueden observar señales en diferentes regiones (Tabla 2.6). Los resultados ponen de manifiesto la importancia de los protones característicos de los grupos alifáticos, metoxi ($-\text{CH}_2\text{O}-$), aromáticos, y cetonas y aldehídos en los aromáticos y en los grupos metoxi e hidroxilo.

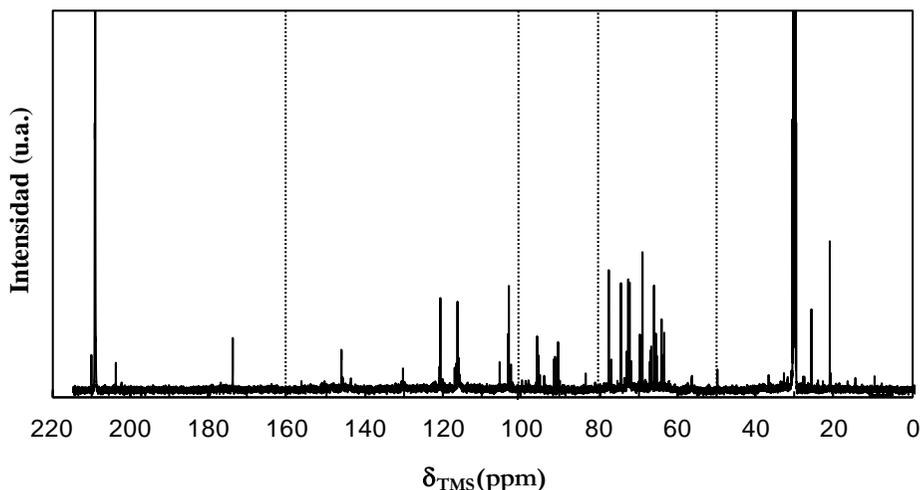


Figura 2.7. Espectros ^{13}C RMN del bio-oil *IK-2*.

Tabla 2.6. Intensidad de las bandas del espectro ^{13}C RMN del bio-oil *IK-2* correspondientes a diferentes componentes.

Desplazamiento, ppm	Asignaciones ^{13}C	Valor
215-180	Cetonas + Aldehídos	20.00
215-163	Total Carbonilo	20.44
163-125	Aromáticos general	1.92
125-112	Aromáticos (guayacol)	6.24
112-100	Aromáticos (siringol)	2.23
163-100	Total Aromáticos	10.39
100-84	Carbohidratos	0.04
84-54	Grupos Metoxi/Hidroxi	12.51
54-36	Alifáticos largos/ramificados	3.38
36-1	Alifáticos cortos	53.24
54-1	Total carbonos alquílicos	56.62

2.1.4.5. Análisis cromatográficos

Las curvas de destilación simulada de las dos tandas de bio-oil se muestran en la Figura 2.8. Si bien para ambos tipos de bio-oil se destila el 50 % de la muestra en torno a 200 °C, el bio-oil *IK-1* es más ligero, con un punto de ebullición inicial en torno a 32 °C y un punto final a 450 °C, mientras que el punto de ebullición inicial para el bio-oil *IK-2* está en torno a 52 °C y el punto final a 570 °C. Igualmente, el contenido equivalente de gasolina es similar en ambos, el bio-oil *IK-1* tiene un mayor contenido de LCO (37 %) que el bio-oil *IK-2* (29 %), y un menor contenido de

HCO (15 %). Esta diferencia se explica por la mayor humedad de la biomasa con la que se ha obtenido el bio-oil IK-2, lo que pone de manifiesto la importancia de esta variable en la composición del bio-oil obtenido por pirólisis rápida.

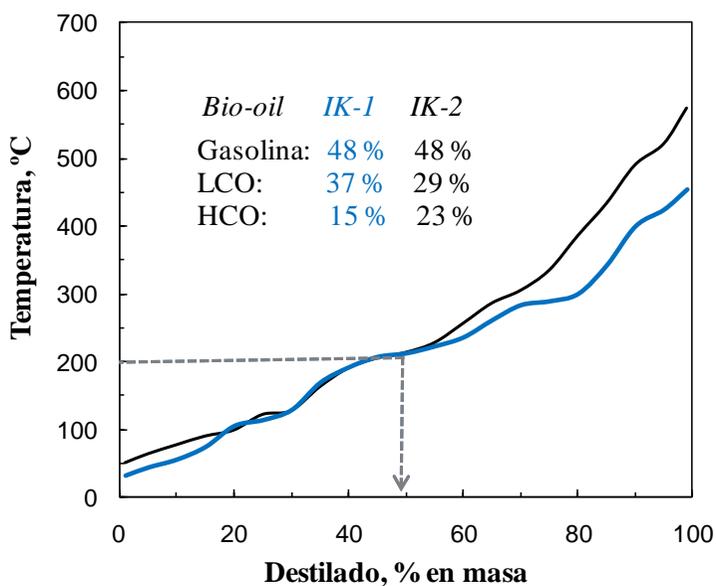


Figura 2.8. Curvas de destilación simulada de los dos tipos de bio-oil.

La complejidad de la composición del bio-oil se pone claramente de manifiesto en los análisis cromatográficos GC/MS (Figura 2.9) y GCxGC/MS (Figura 2.10), que muestra el cromatograma 3D para el bio-oil IK-2. La Figura 2.11 compara el cromatograma bidimensional GCxGC/MS para ambas tandas de bio-oil, donde se identifican las diferentes familias de compuestos caracterizadas.

En la Tabla 2.7 se muestra la composición detallada de los compuestos mayoritarios del bio-oil IK-1, agrupados en cetonas, ácidos, ésteres, aldehídos, fenoles, alcoholes y éteres, determinada mediante GC/MS. En la Tabla 2.8 se compara la composición de las principales familias de componentes para los dos tipos de bio-oil completo.

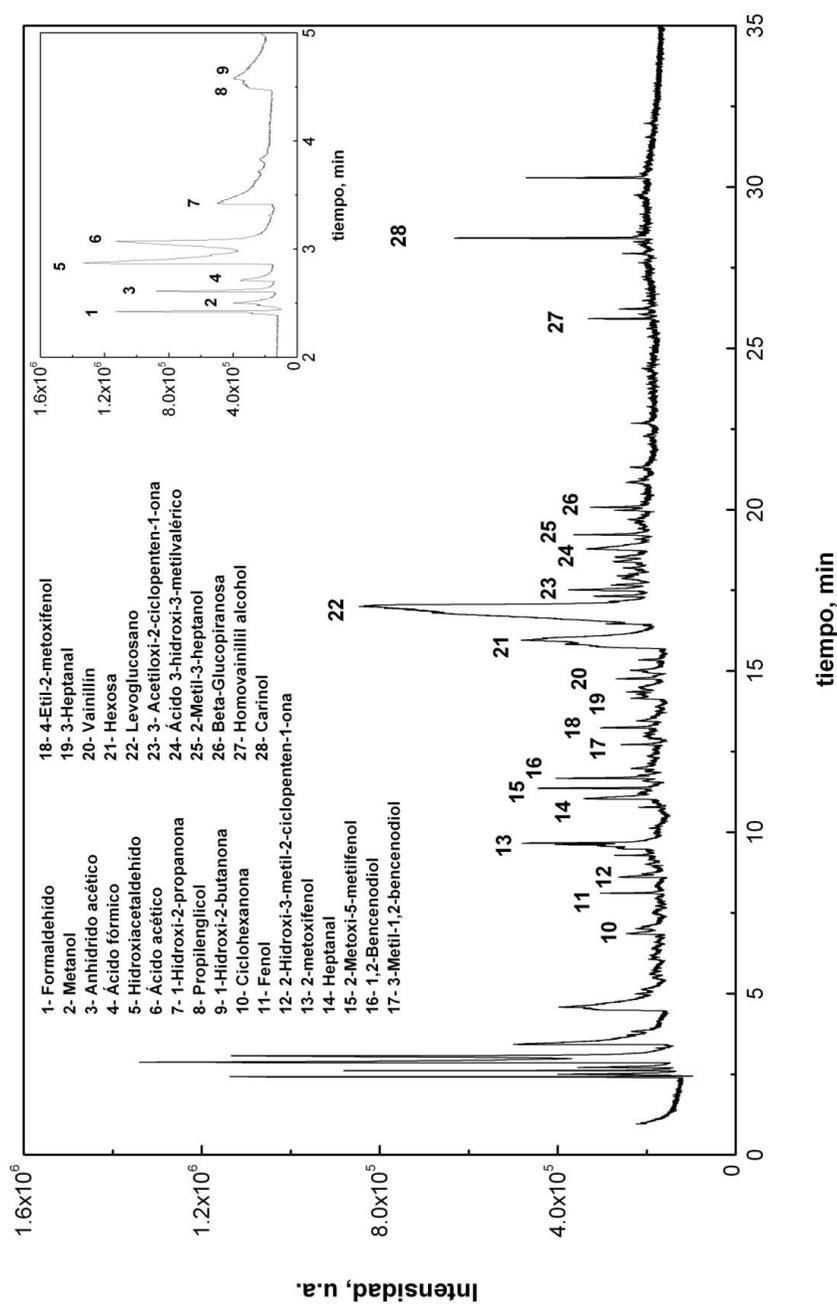


Figura 2.9. Cromatograma del bio-oil completo obtenido en el equipo GC/MS-QP 2010S de SHIMAZU.

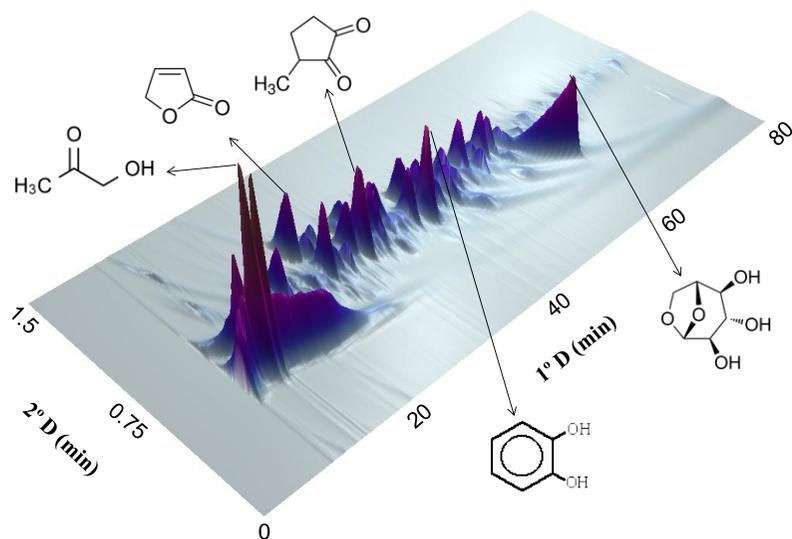


Figura 2.10. Cromatograma 3D de la muestra bio-oil *IK-2*.

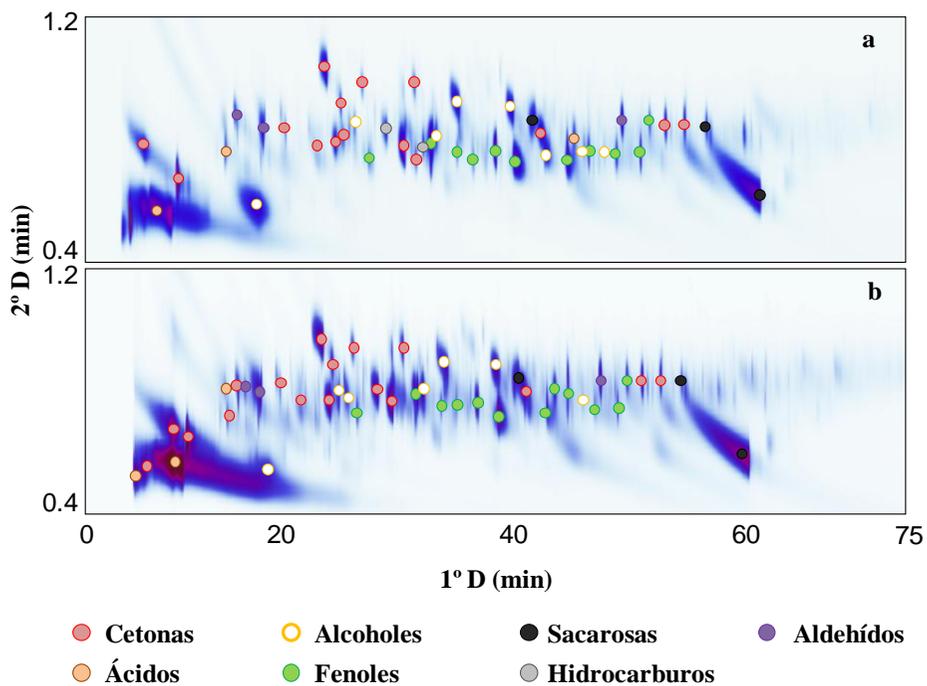


Figura 2.11. Cromatograma bidimensional del bio-oil *IK-1* (a) y bio-oil *IK-2* (b).

Tabla 2.7. Concentración del bio-oil *IK-1*.

Grupo funcional/compuesto		% masa	
Cetonas		Total	7.37
Acetona	0.45	2-metil-ciclopentanona	0.21
1-hidroxi-2-propanona	3.38	2-metil-3-pentanona	0.04
3-hidroxi-2-butanona	0.03	1-(acetiloxi)-2-butanona	0.03
1-hidroxi-2-butanona	0.92	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0.05
1-Hidroxi-2-pentanona	0.01	2,3-Butanodiona	0.05
2-butanona	0.12	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0.07
1-acetiloxi-2-Propanona	0.12	3-metil-1,2-cyclopentanodiona	0.82
4-hidroxi-3-metil-2-butanona	0.05	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0.03
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	0.03	4-hidroxi-ciclohexanona	0.03
1-(2-furanil)-etanona	0.04	3,4-dihidroxi-acetofenona	0.27
4-metil-2-hexanona	0.01	3-acetiloxi-2-ciclopenten-1-ona	0.12
Maltol	0.10	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanona	0.23
		1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	0.12
Acidos		Total	16.95
Acético	11.09	2-Furancarboxílico	0.10
Fórmico	3.54	2-oxopentanodioico	0.28
Hidroxi-acético	0.53	Hexanoico	0.18
Propanoico	0.23	3-hidroxi-4-metoxibenzoico	0.12
Butanoico	0.25	4-oxo-pentanoico	0.26
3-butenico	0.07	3-hidroxi-3-metilvalerico	0.03
Crotónico	0.03	4-hidroxi-3-metoxi-benzoico	0.15
4-pentenoico	0.10		
Alcoholes		Total	5.50
Metanol	0.38	4-metoxi-2-butanol	0.35
Isopropílico	0.06	3-heptanol	0.44
1,2-etanodiol	0.88	ciclopropilcarbinol	0.89
Propilenglicol	0.88	2-buten-1,4-diol	0.19
Glicidol	0.38	3-metil-1-pentanol	0.24
3-metil-1-butanol	0.01	1-(2-propeniloxi)-2-propanol	0.37
2-furanmetanol	0.06	2,3-dimetil-1-butanol	0.04
Ciclobutanol	0.08	2,4-dimetil-1-heptanol	0.03
2-penten-1-ol	0.16		
Aldehídos		Total	12.69
Hidroxiacetaldehído	8.79	Heptanal	1.11
Formaldehído	0.12	5-hidroxi-2-furancarboxaldehído	1.10
Butanodial	0.37	3-hidroxi-butanal	0.09
Furfural	0.25	Vanillin	0.46
2,4-dihidroxi-benzaldehído	0.03	4-hidroxi-2-metoxi-cinamaldehído	0.21

Tabla 2.7. Concentración del bio-oil *IK-1* (Continuación).

Grupo funcional/compuesto		% masa	
Ésteres		Total	2.48
Acetato de 1,2-etanodiol	0.20	2-metilpropil éster de ác. 2-propenoico	0.04
Etenil éster de ácido fórmico	0.13	3-metil-2(5H)-Furanona	0.17
2(5H)-Furanona	0.89	Dihidro-3-metil-2,5-furandiona	0.08
5-metil-2(5H)-Furanona	0.08	4-dihidroxi-dihidro-2(3H)-furanona	0.33
3-metil-2,5-Furandiona	0.26	Diacetato de 2-propen-1,1-diol	0.27
Fenoles		Total	3.44
Fenol	0.15	2-metoxi-4-vinilfenol	0.22
2-metilfenol	0.21	2-metil-1,4-bencenodiol	0.05
2-metoxifenol (guayacol)	0.31	2-metoxi-5-(1-propenil)fenol	0.06
2,6-dimetilfenol	0.01	4-etilcatecol	0.08
2-metoxi-4-metilfenol	0.29	2-metoxi-4-propilfenol	0.12
1,2-bencenodiol	0.56	2-metoxi-4-(1-propenil)fenol	0.12
3-metil-1,2-bencenodiol	0.26	4(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	0.18
4-metil-1,2-bencenodiol	0.25	4-etoximetil-2-metoxifenol	0.36
4-propil-2-metoxifenol	0.21		
Éteres		Total	2.05
3-metilfurano	0.24	2-acetil-2-metil-tetrahidrofurano	0.03
2-etil-4-metil-1,3-dioxolano	0.26	Butoximetil-oxirano	0.38
2-metil-1,3-dioxano	0.14	4-metil-1,3-dioxano	0.47
2,5-dihidrofurano	0.24	Etilenglicol diglicidil éter	0.07
[1,4,7]trioxonano	0.06	4-metil-1,3-dioxano	0.14
2-metilpropil-oxirano	0.24		
Sacáridos		Total	19.51
Levoglucosano	15.95	1,4:3,6-dianhidro- α -d-glucopiranososa	0.26
3,4-anhidro-d-galactosan	0.11	Metil-3,6-anhidro- β -d-glucopiranosida	0.29
Hexosa	2.38	1,6-anhidro- β -d-talopiranososa	0.19
Pentosa	0.04	2-deoxi-d-galactosa	0.28
Sin identificar			30.01

Tabla 2.8. Concentración (% masa) del bio-oil completo.

Grupo/compuesto	Bio-oil <i>IK-1</i>	Bio-oil <i>IK-2</i>
Cetonas	7.37	8.23
Acetona	0.45	0.27
1-hidroxi-2-propanona	3.38	4.48
Ácidos	16.95	18.07
Acético	11.09	10.72
Fórmico	3.54	3.37
Alcoholes	5.50	4.95
Metanol	0.38	0.85
Etanol	--	0.08
1,2-etanodiol	0.88	0.7
Aldehídos	12.69	9.49
Hidroxiacetaldehído	8.79	5.76
Ésteres	2.48	5.13
Fenoles	3.44	3.88
Guayacol	0.31	0.36
1,2-bencenodiol	0.56	0.38
4-etoximetil-guayacol	0.36	0.17
Éteres	2.05	1.19
Sacáridos	19.51	19.06
Levoglucosano	15.95	17.04
Hexosa	2.38	1.09
Sin identificar	30.01	30.00

En los resultados se pueden apreciar diferencias notables entre la concentración de los dos tipos de bio-oil (p.ej., en el contenido de hidroxiacetaldehído y ésteres) a pesar de que ambos se obtienen a partir de la misma materia prima (serrín de pino) y en la misma planta de pirólisis, lo que pone de manifiesto la dificultad de reproducir el bio-oil.

2.1.5. Composición de la mezcla bio-oil/etanol

En la Tabla 2.9 se muestra la composición detallada, determinada mediante GC/MS, de la mezcla bio-oil *IK-1* y etanol, en relación másica 80/20 (en base libre de agua).

Comparando estos resultados con los mostrados en la Tabla 2.8 para el bio-oil *IK-1* se pone de manifiesto que la adición de etanol supone principalmente una dilución del bio-oil, dado que la concentración de la mayoría de las familias de componentes disminuye en una proporción cercana al 20 % respecto a su

concentración en el bio-oil. No obstante, se observa que la composición de ésteres y éteres disminuye en menor proporción que la correspondiente a la dilución en un 20 % con etanol, probablemente debido a la formación de ésteres y éteres etílicos, lo que es coherente con la mayor disminución de la concentración de otras familias de componentes, como ácidos (especialmente ácido fórmico), que dan lugar a reacciones de esterificación y eterificación con el etanol.

Tabla 2.9. Composición de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol (20 % masa de etanol).

Grupo /compuesto	% masa
Cetonas	5.89
Acetona	0.53
1-hidroxi-2-propanona	2.84
Ácidos	13.66
Acético	10.31
Fórmico	2.38
Alcoholes	24.35
Metanol	0.25
Etanol	20.47
1,2-etanodiol	0.64
Aldehídos	11.95
Hidroxiacetaldehído	9.39
Esteres	2.34
Fenoles	2.09
Guayacol	0.20
1,2-bencenodiol	0.45
4-etoximetil-guayacol	0.18
Éteres	2.01
Sacáridos	13.72
Levoglucosano	11.04
Hexosa	1.82
Sin identificar	24.00

2.2. CATALIZADORES

2.2.1. Preparación y caracterización de la dolomita

Se ha utilizado dolomita como catalizador de reformado de bajo coste y en una etapa de pre-reformado en el sistema en dos etapas (Capítulo 5). Previamente a su utilización, la dolomita fresca, suministrada por *Calcinor S.A.*, se ha tamizado (90-150 μm) y calcinado con aire a 850 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 h. En la Tabla 2.10 se muestra la composición de la dolomita fresca y sus propiedades físicas (superficie BET, tamaño y volumen de poros), una vez calcinada, determinadas mediante adsorción-desorción de N_2 en un equipo *Quantachrome IQ2* (siguiendo el método descrito en el Apartado 2.2.3.1).

Tabla 2.10. Composición y propiedades de la dolomita (*Calcinor S.A.*).

Composición	% peso
CaCO_3	58
MgCO_3	36
S	0.07
Fe_2O_3	0.3
Propiedades físicas	
S_{BET} , m^2/g	10.4
V_{poro} , cm^3/g	0.29
d_{poro} , Å	31.5

2.2.2. Síntesis del catalizador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

El catalizador de $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente, utilizando $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ como soporte (suministrada por *Derivados del Fluor S.A.*). La $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha modificado con La_2O_3 mediante impregnación con una solución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Alfa Aesar*, 99 %), llevada a cabo en un rotavapor *Buchi R-114* a vacío y 70 $^{\circ}\text{C}$. El soporte modificado se seca a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h y se calcina a 900 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 h. Posteriormente, se incorpora el Ni mediante impregnación con una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en las mismas condiciones. Después de secar 24 h a 110 $^{\circ}\text{C}$, el catalizador final se ha calcinado durante 3 h a tres temperaturas diferentes (550, 700 y 850 $^{\circ}\text{C}$), con el objetivo de

analizar el efecto de esta variable en las propiedades del catalizador y en su comportamiento cinético (Capítulo 4).

El contenido nominal de Ni y La₂O₃ en el catalizador es de 10 % y 9 % en peso, respectivamente. Este contenido de Ni se determinó como óptimo en una Tesis anterior (Vicente, 2012), en la que se estudió el efecto del contenido de Ni sobre la actividad y estabilidad del catalizador para el reformado con vapor de etanol. El contenido de La₂O₃ fue seleccionado teniendo en cuenta estudios previos sobre el reformado con vapor de compuestos oxigenados puros (Galdámez y cols., 2005; Davidian y cols., 2007; Iriondo y cols., 2011), de la fracción acuosa de bio-oil (Valle y cols., 2013), de bio-oil puro (Davidian y cols., 2007, Remiro y cols., 2013b), de etanol (Sánchez-Sánchez y cols., 2007a; Torres y cols., 2007; Carrera Cerritos y cols., 2011) y de sus mezclas con glicerol (El Doukkali y cols., 2012) y glicerina (Iriondo y cols., 2012).

El catalizador calcinado a diferentes temperaturas, se tamiza (150-250 μm) y se mezcla con un sólido inerte (carborundo CSi, 37 μm), con el fin de mantener la misma altura de lecho catalítico en todos los experimentos (en torno al doble del diámetro interno del reactor). Antes de cada reacción, el catalizador se reduce *in situ* en el reactor, bajo una corriente de H₂/He (con un 5 % vol. de H₂) durante 2 h, bien a 700 °C o a 850 °C. El objetivo de utilizar diferentes condiciones de calcinación y reducción es poder establecer las condiciones adecuadas de síntesis del catalizador para obtener el mejor comportamiento cinético en el reformado con vapor del bio-oil.

Los catalizadores preparados siguiendo esta metodología se denominarán de aquí en adelante como NiLaAl_{T1-T2}, donde T1 y T2 son la temperatura de calcinación y de reducción, respectivamente.

2.2.3. Técnicas de caracterización

La Tabla 2.11 muestra un resumen las diferentes técnicas que se han utilizado para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores NiLaAl_{T1-T2}, que se describirán brevemente en los siguientes apartados.

Tabla 2.11. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores.

Técnica y equipo	Aplicación
Adsorción-desorción de N ₂ <i>Quantachrome IQ2 analyzer</i>	Determinar el área específica, volumen, tamaño y distribución de poros
Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) <i>Espectrómetro de masas Q-ICP-MS Thermo X7-II</i>	Determinar cuantitativamente la composición química
Reducción a temperatura programada (TPR) <i>AUTOCHEM II 2920 Micromeritics</i>	Determinar especies metálicas reducibles y su temperatura de reducción
Quimisorción de H ₂ <i>Quantachrome IQ2 analyzer</i>	Determinar la dispersión metálica
Difracción de rayos X (XRD) <i>Bruker D8 Advance</i>	Identificar las fases cristalinas presentes y determinar el tamaño de cristal
Microscopía electrónica de barrido (SEM) <i>Microscopio JEOL JSM-7000F</i>	Determinar la morfología de la superficie del catalizador y del coque depositado en él
Termogravimetría - TG/DTG <i>Termobalanza TGA Q5000IR TA Instruments</i>	Determinar el contenido de coque en los catalizadores desactivados

2.2.3.1. Adsorción-desorción de N₂

La determinación de la superficie específica BET y el volumen de poros se ha realizado con un equipo de adsorción-desorción de gases *Quantachrome IQ2*. El procedimiento experimental consiste en una desgasificación de la muestra a 150 °C durante 8 h para eliminar posibles impurezas, seguida de una adsorción-desorción de N₂ en múltiples etapas de equilibrio, hasta saturación de la muestra a temperatura del N₂ líquido.

2.2.3.2. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Esta técnica, utilizada para cuantificar la composición química del catalizador, permite analizar la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza en muestras disgregadas en una solución acuosa. Se ha utilizado un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) *Thermo modelo XSeries-II*, equipado con una interface X_i, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico.

La disgregación se realizó mediante un ataque multi-ácido (proporción 1:2 de HNO₃: HF) sobre una muestra de 50 mg en recipiente cerrado, que se mantiene en placa calefactora a 90 °C durante 24 h. Posteriormente se procede a la adición de HClO₄ y evaporación, seguida de una adición de HCl, calentamiento a 90 °C durante

24 h más y evaporación del HCl. Previamente al análisis, la muestra ha sido diluida hasta un factor de dilución de 1:2500.

2.2.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los análisis para determinar la temperatura de reducción, el tipo y capacidad de reducción de las diferentes especies metálicas presentes en el catalizador se han llevado a cabo en un equipo *AUTOCHEM II 2920* de *Micromeritics*.

El procedimiento experimental consiste en una estabilización inicial de la muestra (100-200 mg) a temperatura ambiente y en una corriente reductora H₂-Ar (10 % vol.). A continuación, se calienta la muestra hasta 950 °C a una velocidad de 10 °C/min (Akande y cols., 2005; Alberton y cols., 2007). El consumo de H₂ se ha determinado mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y los datos se han recogido cada segundo. El H₂O formada durante la reducción es retenida por una trampa fría, localizada entre la muestra y el detector para evitar interferencias en la señal del TCD. Previamente al análisis, diversos autores (Li y Chen, 1995; Alberton y cols., 2007) recomiendan un pre-tratamiento de la muestra, que se ha llevado a cabo mediante un barrido de la muestra con una corriente de 40 ml/min de He a 400 °C durante 1 h.

2.2.3.4. Quimisorción de H₂

El análisis de las isothermas de adsorción selectiva de moléculas sonda, como el H₂, sobre catalizadores metálicos o bifuncionales es un método que se utiliza para la determinación de la superficie metálica, cuantificando la dispersión metálica (fracción de átomos metálicos superficiales) y el diámetro de partícula, así como el área metálica específica ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}$) y el área metálica total ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{catalizador}}$), que corresponden a la superficie ocupada por los centros metálicos por unidad de masa de metal y por unidad de masa de catalizador, respectivamente.

Considerando una adsorción irreversible en la fase metal y reversible en el soporte, la cantidad de H₂ consumido en el proceso de quimisorción se puede calcular mediante el método de la doble isoterma, por diferencia entre el primer y segundo análisis, y a partir de este dato se pueden calcular los parámetros anteriores, conociendo el área del adsorbato y la estequiometría de la adsorción (n° de átomos metálicos por molécula adsorbida).

El equipo utilizado ha sido el *Quantachrome IQ2* descrito anteriormente y el procedimiento experimental consiste en una etapa inicial de evacuación, tras la cual

la fase metálica se reduce durante 6 h en corriente de H₂, siguiendo una rampa de calentamiento hasta 700 °C ó 850 °C. Después, se eliminan las posibles impurezas de la superficie del catalizador (evacuación con corriente de He) y a continuación se lleva a cabo el análisis a 35 °C. El H₂ quimisorbido en la superficie metálica se ha determinado por el método de doble isoterma asumiendo la estequiometría de adsorción H/Ni=1 (Ibrahim y Idem, 2008).

2.2.3.5. Difracción de Rayos X (XRD)

Los análisis se han llevado a cabo en los Servicios Generales de la UPV/EHU (*SGIker*), utilizando un difractómetro *Bruker D8 Advance* equipado con monocromador primario de Germanio, geometría Bragg-Brentano y con una longitud de onda CuK_{α1} de 1.5406 (Å). Se ha empleado un detector de energía dispersiva Sol-X con una ventana optimizada para CuK_{α1} limitando la radiación de fluorescencia. La toma de datos se ha realizado en modo continuo, de 10 a 80°, paso de 0.04° en 2θ y tiempo de medida por paso de 12 s.

El tamaño medio de partícula NiO (para los catalizadores calcinados) y el tamaño medio de partícula Ni⁰ (para los catalizadores calcinados y reducidos) se ha determinado mediante la aplicación de la fórmula de Scherrer a sus correspondientes picos de difracción (θ).

$$d_M = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

Donde d_M es el tamaño medio de partícula; k, la constante de Scherrer cuyo valor general es de 0.9; λ, la longitud de onda de la radiación utilizada; β, la anchura media del pico de difracción de la muestra, el cual debe corregirse teniendo en cuenta la contribución del equipo de medida (0.08 °).

2.2.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis se han llevado a cabo en los Servicios Generales de la UPV/EHU (*SGIker*), usando un microscopio *JEOL JSM-7000F* con un filamento de tungsteno (3.5 nm de resolución), equipado con un analizador *Oxford Pentafet EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)* (133 eV de resolución). Las muestras de catalizador se han soportado en una cinta de grafito y metalizado con una capa de Cr de 5 nm de espesor, y los análisis se han llevado a cabo a vacío (9.65 10⁻⁵ bar) y con 1.85 10⁻¹⁰ A de intensidad.

2.2.4. Análisis del contenido y naturaleza del coque

El contenido de coque depositado sobre los catalizadores desactivados tras las reacciones se ha determinado mediante combustión con aire (oxidación a temperatura programada–TPO) en una termobalanza *TGA Q5000 IR-TA Instruments*, acoplada en línea a un espectrómetro de masas *Thermostar de Balzers Instrument* para el seguimiento de las señales de CO₂ y H₂O.

El procedimiento experimental consiste en un barrido inicial con 60 ml/min de N₂ a 300 °C, con objeto de homogenizar la muestra y garantizar la inertización de la cámara hasta la introducción de la mezcla oxidante. Posteriormente, se sustituye la alimentación de inerte por 60 ml/min de O₂ y se inicia el proceso de calentamiento de la muestra, con una secuencia de 10 °C/min hasta 700 °C, que se mantiene constante durante 30 min. Durante el calentamiento se registran los datos de las señales de CO₂ y H₂O, que son tratados teniendo en cuenta sus correspondientes factores (determinados con una calibración previa), obteniéndose así los perfiles TPO. Debe indicarse que la obtención de los perfiles TPO para catalizadores de Ni no es posible a partir de la señal termogravimétrica porque la oxidación del Ni que tiene lugar en paralelo a la combustión enmascarada la pérdida de masa debida a la eliminación del coque.

2.3. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

En el Apartado 2.3.1 se describe brevemente el equipo de reacción. En el Apartado 2.3.2 se muestran las condiciones de operación y en el Apartado 2.3.3 se describen los dispositivos utilizados para el análisis de los diferentes productos de reacción obtenidos (gas, líquido y sólido).

2.3.1. Equipo de reacción

Se ha utilizado un equipo automatizado de reacción *Microactivity Reference (PID Eng & Tech)* con reactor isoterma de lecho fluidizado. El equipo permite operar a alta presión (hasta 100 bar) y alta temperatura (hasta 800 °C), tanto con alimentaciones gaseosas como líquidas. Tiene un alto grado de automatización (posibilidad de operar con secuencias de variables de operación, y en sucesivos ciclos de reacción-regeneración) y un alto nivel de seguridad (con sistema anti-fallo de la corriente eléctrica, sistema de alarmas de temperatura, presión, nivel y flujo, y sesión de interrupción del experimento que se activa al saltar alguna de las alarmas).

En la Figura 2.12 se muestra un esquema del equipo de reacción, tal como es utilizado en los Capítulos 6 y 7, que consta de dos etapas en serie: (tratamiento térmico) + (reactor de lecho fluidizado). La etapa de tratamiento térmico del bio-oil tiene por objetivo retener el sólido carbonoso (lignina pirolítica) que se forma por la re-polimerización de algunos componentes del bio-oil (principalmente los de naturaleza fenólica derivados de la despolimerización de la lignina presente en la biomasa) durante su calentamiento por encima de 120 °C.

El bio-oil térmicamente tratado (esto es, la corriente volátil que abandona la unidad térmica) pasa a través de una línea calorifugada y accede al reactor catalítico de lecho fluidizado donde tiene lugar el reformado con vapor.

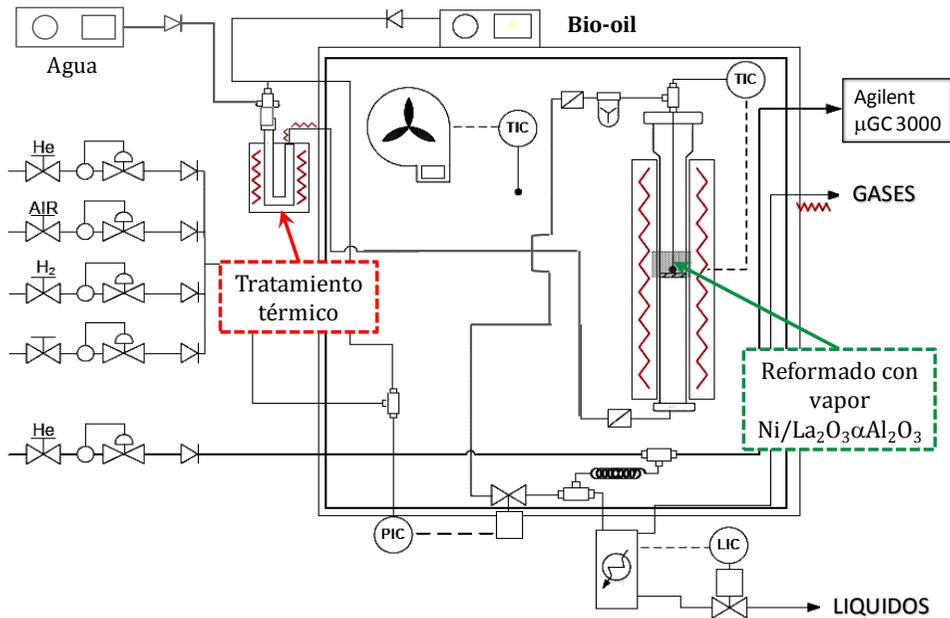


Figura 2.12. Esquema del equipo de reacción para el reformado con vapor del bio-oil (Capítulos 6 y 7).

A continuación se describen cada una de las secciones que constituyen el equipo:

- Sección de alimentación. Consta de una zona de alimentación de gases, con cuatro líneas para gas inerte (He), gas oxidante (aire), gas reductor (H₂) y gas auxiliar (He), controlados por medidores de flujo másico *Bronkhorst High-Tech*, y una zona de alimentación de líquidos. Las líneas de alimentación de gases, excepto la del gas auxiliar, se unen en un distribuidor, del que sale una única línea que entra en la zona de precalentado. La alimentación líquida consta de un depósito (Jeringa *Harvard Apparatus* de 100 ml y 34.9 mm de diámetro interno) y una bomba de pistón *Harvard Apparatus Holliston MA 01746*. Este sistema permite la alimentación de un caudal desde 0.003 a 47.6 mL/min. El agua adicional (necesaria para ajustar la relación S/C deseada) se alimenta por separado mediante una bomba *Gilson 307 HPLC*.
- Precalentamiento de gases. Los gases reactivos y el gas auxiliar se precalientan en una caja caliente, provista de una turbina con cartuchos calefactores, y controlada mediante lectura de termopar. La resistencia calienta el aire propulsado por el ventilador, con el objeto de mejorar la transferencia de calor

- en el interior del horno. El termopar, de tipo K, mide la temperatura en tiempo real y se encuentra conectado al controlador de temperatura *PID digital Toba TTM-005 Series*, que actúa en la intensidad de la resistencia para alcanzar el punto consigna.
- Mezcla y tratamiento térmico. Los gases precalentados que salen de la caja caliente se mezclan con el líquido, de manera que las gotas de la alimentación líquida son arrastradas por la corriente de gas precalentada. La mezcla entra en la unidad de tratamiento térmico, que consiste en un tubo de acero en forma de “U” (de acero inoxidable S-316 y 15.9 mm de diámetro interno), en cuya rama de entrada tiene lugar la volatilización del bio-oil y deposición controlada de la lignina pirolítica. La corriente gaseosa que sale de esta unidad se introduce de nuevo a la caja caliente, mediante una línea calorifugada para evitar la condensación.
 - Zona catalítica. El reactor es un cilindro vertical de acero inoxidable S316 de 22 mm de diámetro interno y 460 mm de longitud, de los cuales 116 mm corresponden a la zona de reacción propiamente dicha. El lecho fluidizado de catalizador+sólido inerte (añadido este último para mejorar la fluidodinámica del lecho) está soportado sobre una placa porosa, que permite una adecuada distribución del flujo de gases, que entran por la parte inferior. La temperatura en el interior del reactor se mide con un termopar tipo K, en contacto con el lecho de catalizador, y se controla mediante un controlador digital *Toba TTM-005 Series*. La carga y descarga del catalizador se realiza manualmente desde la parte superior del reactor.
 - Muestreo. Los productos de reacción abandonan el reactor de lecho fluidizado y pasan por dos filtros en serie (el primero para partículas de hasta 20 μm y el segundo de alta eficacia para partículas de hasta 2 μm), para evitar el arrastre de finos de catalizador o inerte (debidos a la atrición). A continuación pasan por una válvula de aguja micrométrica controlada por un controlador de presión digital *Toba TTM-005 Series*, que recibe la medida de presión de un transductor Technik-Wiedemann situado en la entrada de gases para un control de todo el sistema hasta dicha válvula. Un pequeño caudal de la corriente de salida se separa y se arrastra mediante el gas auxiliar de dilución, siendo enviado de forma continua al sistema de análisis de productos gaseosos a través de una línea calorifugada (para evitar una posible condensación). De este modo, la muestra es más representativa y estable que en un muestreo discontinuo.

- Salida de productos. La corriente principal de productos de reacción, que no pasa al equipo de análisis, se enfría en un separador de fases líquido/gas (3 °C), para la condensación de los compuestos condensables. El nivel de líquido en el condensador está controlado por un controlador *digital TOHO TTM-005 Series* que recibe la señal de un sensor capacitivo. Los líquidos que condensan se recogen en un depósito, mientras que los gases no condensables continúan junto con la salida sistema de análisis de gases para medición del caudal y posteriormente se envían a venteo.

La supervisión y control del equipo de reacción, así como la adquisición automática de datos cada 10 segundos, se lleva a cabo mediante el software de control de procesos *Process@ versión 2.0*. La conexión de la unidad al PC se realiza mediante un cable de red, permitiendo la comunicación entre ambos equipos de forma bilateral, el envío de valores de punto consigna a los dispositivos de control y la lectura de los valores actuales del proceso. El control de las variables de proceso se realiza mediante los dispositivos correspondientes (controladores, variadores de frecuencia, etc.), cuyos parámetros pueden ser modificados manual y automáticamente. El equipo cuenta con un sistema de seguridad que consta de un microprocesador integrado independiente del ordenador, donde se centralizan las señales de alarma de los diferentes lazos de control, y actuando frente a los diferentes contratiempos del sistema.

Para llevar a cabo los experimentos, el software permite diseñar una tabla de sesiones que se corresponden con las diferentes etapas: arranque del equipo y establecimiento de comunicación, calentamiento-reducción, barrido, reacción, regeneración, enfriamiento y desconexión.

En el desarrollo de esta Tesis, además de analizar el reformado con vapor del bio-oil con catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el equipo descrito (Figura 2.12), se ha adaptado el equipo de reacción para realizar estudios utilizando dolomita como catalizador de bajo coste, con dos configuraciones alternativas: i) una única etapa de reacción con dolomita (Figura 2.13); ii) dos etapas de reacción en serie (pre-reformado con dolomita+reformado con catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃) (Figura 2.14). Estos estudios se han llevado a cabo con la alimentación constituida por la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol.

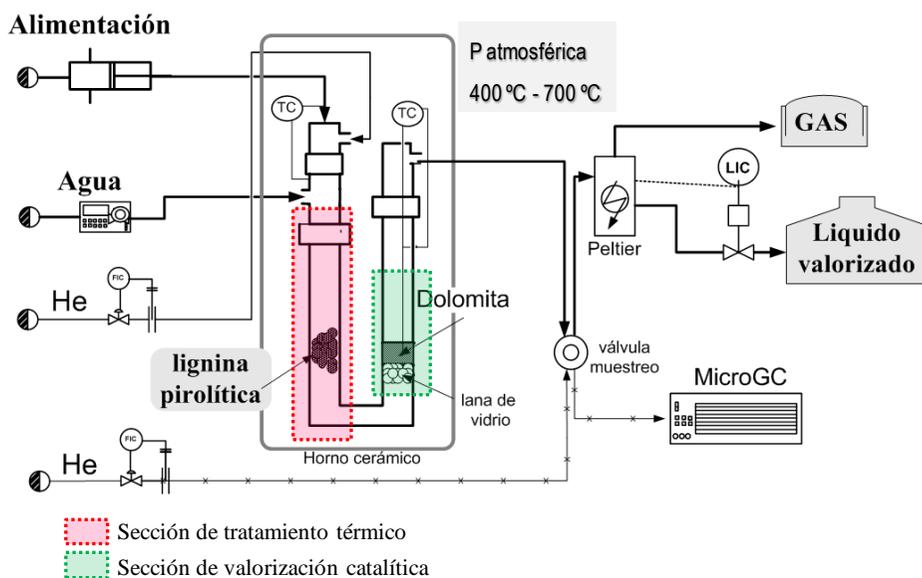


Figura 2.13. Esquema del equipo de reacción para la valorización parcial con dolomita (Apartado 5.1).

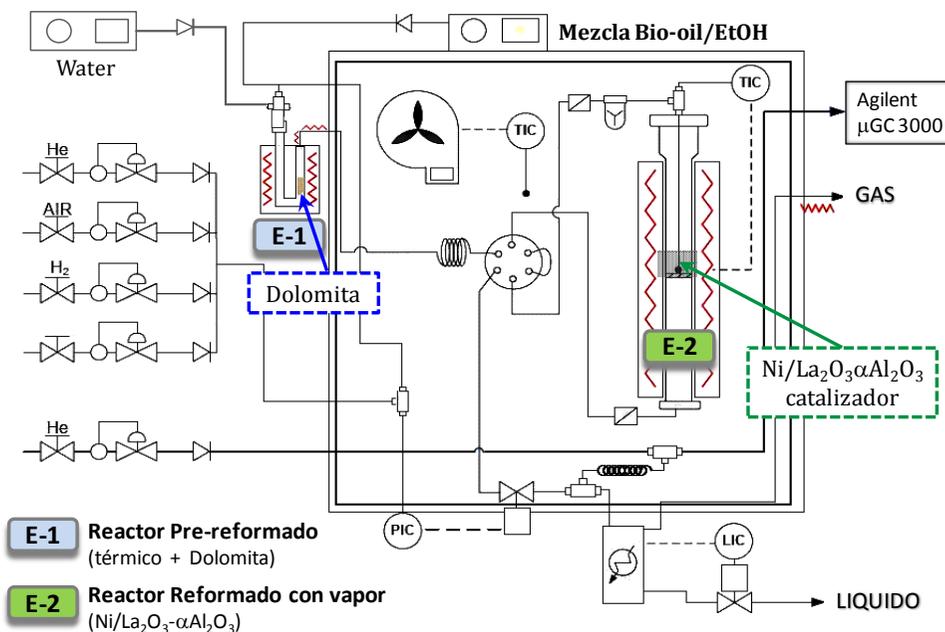


Figura 2.14. Esquema del equipo de reacción con dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado + reformado con vapor) (Apartado 5.2).

En la configuración del equipo utilizada para el estudio del reformado de la mezcla bio-oil/etanol con dolomita, ésta se sitúa en la rama de salida del tubo en U de la unidad de tratamiento térmico (Figura 2.12), soportada sobre lana de vidrio. Por tanto, con esta configuración la unidad de tratamiento térmico tiene la doble función de tratamiento térmico (rama de entrada) y reactor catalítico (rama de salida).

En la configuración del equipo utilizada para estudiar el proceso con dos etapas catalíticas en serie (Figura 2.14), la corriente gaseosa producto del pre-reformado con dolomita en el reactor (E-1), descrito en la Figura 2.13, pasa a través de una línea calorifugada al reactor de lecho fluidizado con catalizador de reformado Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ (E-2).

2.3.2. Condiciones de operación

La utilización de un reactor de lecho fluidizado tiene como principal ventaja minimizar los gradientes de temperatura en el lecho catalítico, logrando mantener la isothermicidad, así como minimizar la desactivación del catalizador por deposición de coque, en procesos en los que los principales responsables de su deposición son los reactantes (como se mostrará en un capítulo posterior). Para mantener una correcta fluidización (aproximando flujo ideal de pistón en el gas y de mezcla perfecta en el sólido), evitando zonas muertas y formación de burbujas (*slugs*), es necesario utilizar valores apropiados de los caudales de gases, así como del tamaño de partícula y de la masa de sólido en el lecho.

En trabajos previos (Remiro, 2012; Vicente, 2012) se estableció la necesidad de utilizar un tamaño de partícula del catalizador de 150-250 μm , para evitar la limitación de la difusión interna. Además la correcta fluidización del lecho requiere diluir el catalizador con un sólido inerte de buenas propiedades fluidodinámicas (CSi, con tamaño de partícula de 37 μm), en relación CSi/catalizador mayor de 4/1, lo que evita la necesidad de utilizar una elevada cantidad de catalizador para tener una altura suficiente de lecho catalítico. El tamaño de partícula de CSi, inferior al del catalizador, facilita su separación por medio de tamizado, para el posterior estudio y reutilización de los dos sólidos. La velocidad mínima de fluidización para las mezclas catalizador/inerte utilizadas es de ~ 0.4 cm/s (Vicente, 2012).

En esta Tesis se ha trabajado con las siguientes condiciones fluidodinámicas:

- Caudal de fluidización mínima: 1.81 cm³/s.
-

- Velocidad lineal de gases/velocidad mínima de fluidización: ~9-10.
- Altura del lecho/diámetro del lecho: 2.
- Masa de catalizador: 0.1-1.3 g.

Para la realización de los ensayos cinéticos se han considerado los siguientes intervalos de las variables de operación:

- *Reformado con vapor del bio-oil con el catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃*
 - Caudal de bio-oil: 0.08-0.1 ml/min.
 - Temperatura de reacción: 550-700 °C.
 - Tiempo-espacial: 0.04-0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.
 - Relación S/C: 1.5, 3.5 y 6.0.
 - Tiempo de reacción: hasta 7.5 h.
- *Reformado de la mezcla bio-oil/etanol con dolomita*
 - Caudal de bio-oil/etanol: 0.1 ml/min.
 - Temperatura de reacción: 400-700 °C.
 - Tiempo-espacial: 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} (11 g de dolomita).
 - Relación S/C: 6.0 (para promover la capacidad de la dolomita para las reacciones de craqueo/reformado con vapor, Remiro y cols., 2013b).
 - Tiempo de reacción: 4 h.
- *Reformado en dos etapas catalíticas*
 - Reactor de pre-reformado (E-1):
 - Caudal de mezcla bio-oil/etanol: 0.1 ml/min.
 - Temperatura: 400-700 °C.
 - Tiempo-espacial: 2.4, 1.3 y 0.6 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+etanol} (correspondiente a 11, 6 y 3 g de dolomita, respectivamente).
 - Reactor de reformado (E-2):
 - Temperatura: 700 °C.
 - Tiempo-espacial: 0.1 y 0.27 g_{catalizador} h/g_{bio-oil+etanol} (correspondiente a 0.5 y 1.3 g de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃, respectivamente).

2.3.3. Análisis de productos

La configuración de los equipos de reacción utilizados permite obtener separadamente tres tipos de productos: gases, líquidos y sólidos (lignina pirolítica). El análisis de los productos volátiles se ha llevado a cabo de manera continua mediante micro-cromatografía de gases en línea. Además, durante cada reacción se recogen muestras de líquido que se han analizado posteriormente mediante GC/MS y valoración Karl Fisher. Las muestras de lignina pirolítica recogidas en la unidad de tratamiento térmico una vez finalizada cada reacción, han sido analizadas mediante diversas técnicas de caracterización.

2.3.3.1. Gases

La toma automática de muestras de la corriente de volátiles se lleva cabo cada 5 min y el muestreo se lleva a cabo en continuo, de modo que una pequeña parte del caudal total de gases que salen del reactor es arrastrada y diluida con He continuamente. Se ha utilizado un micro-cromatógrafo de gases *MicroGC Agilent 3000*, que consta de cuatro módulos analíticos, que incluyen inyector fijo, columna y detector TCD:

- Canal analítico 1: Provisto de columna capilar tipo *tamix molecular 5A* (MS-5, de 10 m x 0.32 mm) y configurado para el análisis de gases permanentes (O₂, N₂, H₂, CO, CH₄).
- Canal analítico 2: Provisto de columna capilar tipo *Plot Q* (PPQ, de 8 m x 0.32 mm), configurado para el análisis de compuestos oxigenados ligeros (MeOH, dimetil éter, CO₂), olefinas ligeras (C₂-C₃) y agua.
- Canal analítico 3: Provisto de columna capilar tipo *PLOT alúmina* (de 10 m x 0.32 mm), configurado para el análisis de hidrocarburos ligeros hasta C₆ (incluyendo los isómeros de butenos y pentenos).
- Canal analítico 4: Provisto de columna tipo *Stabilwax* (DB de 10 m x 0.5 mm), configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y de componentes oxigenados.

Los canales cromatográficos 1, 2 y 3 están constituidos por un módulo de micro-inyector con reflujo (*Backflush*) con volumen de inyección variable. El sistema de backflush automático (Figura 2.15), permite la programación de flujos así como la inversión de flujo en cada columna para evitar la entrada en la misma de

compuestos no deseados. Consiste en una pre-columna y una columna analítica, ambas acopladas a un punto de presión, que hace posible invertir la dirección del flujo del gas portador a través de la pre-columna a un tiempo prefijado, denominado *tiempo de backflush*. Cuando los compuestos deseados son transferidos a la columna analítica, en la que se lleva a cabo la separación de componentes, la válvula de backflush se acciona. Esto invierte el flujo en la pre-columna, con lo que los componentes que permanecen en ella son enviados a venteo.

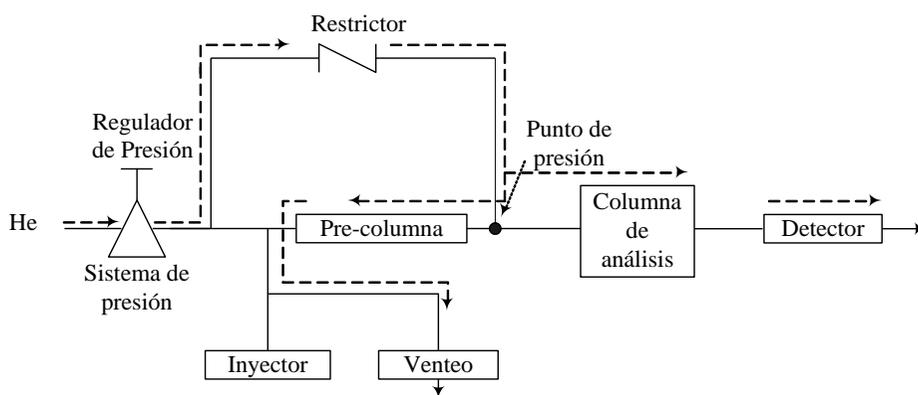


Figura 2.15. Sistema de backflush del *MicroGC 3000 de Agilent*.

La adquisición y tratamiento de los datos recogidos se realiza a mediante un software de análisis cromatográfico *Soprane versión 2.4.0b*, que permite definir el método de análisis (Tabla 2.12) y el método de integración. El área de cada pico cromatográfico se relaciona con la concentración molar del compuesto correspondiente en la muestra, considerando su factor específico de calibrado (Tabla 2.13). Estos factores se han obtenido a partir del análisis de diferentes mezclas patrón, con concentraciones conocidas y tomando como referencia la señal de CO_2 .

A partir de las áreas cromatográficas integradas y los factores de la Tabla 2.13 se calcula la fracción molar de cada compuesto, X_i :

$$x_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum f_i \cdot A_i} \quad (2.3)$$

siendo f_i el factor para el componente i y A_i , su área cromatográfica.

Tabla 2.12. Método de análisis utilizado en el *microGC Agilent 3000*.

Módulo	MS5	PPQ	Alúmina	Stabilwax
Temperatura entrada (°C)	140	140	140	140
Temperatura inyector (°C)	100	100	100	100
Temperatura columna (°C)	100	100	130	75
Tiempo de muestreo (s)	3	3	10	10
Tiempo de inyección (ms)	20	10	20	30
Tiempo de Backflush (s)	4	12	5	-
Tiempo de análisis (s)	180	180	180	180
Presión (psi)	33	40	40	25

Tabla 2.13. Factores de calibrado del cromatógrafo *microGC Agilent 3000*.

Canal	Compuesto	Factor
TDC 1		
	H ₂	69
	CH ₄	0.77
	CO	0.61
TDC 2		
	CO ₂	1.00
	agua	2.70
TDC 3		
	etano	0.62
	eteno	0.67
	propano	0.43
	propeno	0.44
	iso-butano	0.64
	n-butano	0.64
	trans-buteno	0.64
	cis-buteno	0.64
	1-buteno	0.66
	iso-buteno	0.66
	ciclopentano	0.66
	iso-pentano	0.66
	n-pentano	0.66
	C ₅	0.66
TDC 4		
	acetaldehído	0.76
	acetona	0.16
	metanol	0.16
	etanol	0.12
	Otros oxigenados	1.50

2.3.3.2. Líquidos

Los productos líquidos de reacción se separan por condensación y se recogen en un depósito a la salida del reactor. Su contenido de agua se determina por valoración volumétrica Karl Fischer en el equipo *KF Titrino Plus 870*. La identificación de sus componentes se ha realizado en el equipo GC/MS-QP2010S de Shimadzu, según el procedimiento descrito en el Apartado 2.1.3.5.

2.3.3.3. Sólidos (*lignina pirolítica*)

Las muestras de lignina pirolítica recogidas en la etapa de tratamiento térmico tras cada reacción se han caracterizado mediante análisis espectroscópicos, morfológicos y térmicos, realizados en Servicios Generales *SGIker* de la UPV/EHU, y que se describen a continuación.

Análisis elemental

Los análisis se han llevado a cabo en un equipo *Eurovector EA3000 Elemental Analyzer* (CHNS). La muestra homogeneizada, seca y pulverizada se introduce en capsulas de estaño. Los análisis han sido realizados con un caudal de arrastre 115 ml/min, siendo el volumen de O₂ de 15 ml, el tiempo de oxidación de 6.6 s y la temperatura del horno de 980 °C. El poder calorífico de las ligninas se ha calculado a partir de la composición elemental, utilizando la Ec. (2.1).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los análisis RMN de ¹³C CP-MAS se han realizado en un equipo *AVANCE III 400 WB PLUS (9.47T)* equipado con una sonda doble de resonancia CP-MAS, haciéndose girar a 10 KHz en rotores de 4 mm. Se ha utilizado la secuencia de pulsos ¹³C CP-MAS Standard de *Bruker* a la frecuencia de 100.63 MHz, anchura espectral de 30 KHz, tiempo de contacto de 2000 μs y tiempo de espera de 5 s.

Espectroscopía Raman

Los espectros se han obtenido en un equipo compuesto por un espectrómetro y dos láseres acoplados a un microscopio óptico Leica, utilizando dos longitudes de onda de excitación, 514 nm y 785 nm, sustrayendo la fluorescencia causada por la muestra. Las medidas se han realizado en atmósfera de N₂, para evitar degradación,

direccionando el laser sobre diferentes puntos representativos en un microscopio óptico.

Espectroscopía fotoeléctrica de Rayos X (XPS)

Las medidas se han realizado en un sistema *SPECS*, equipado con un analizador *Phoibos 1501D-DLD* y fuente de radiación monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV), con un ángulo de salida de electrones de 90 °. El análisis se ha realizado con un espectro de alta resolución (energía de paso, 1 eV; tiempo de permanencia, 0.1 s; energía de paso, 40 eV) y se ha utilizado el software *XPS 2.3.16* para el ajuste de los espectros obtenidos, que modeliza las contribuciones de Gauss y Lorentz después de una substracción de la línea base.

Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Al igual que los análisis de los líquidos, la espectroscopia FTIR ha sido efectuada en un espectrofotómetro *FTIR Thermo-Nicolet 6700* en modo de transmisión. Las muestras molidas y soportadas sobre una pastilla de KBr (Aldrich, pureza > 99 %) han sido pre-tratadas *in-situ* a vacío durante 1 h a 100 °C para la eliminación de posibles impurezas y humedad.

Termogravimetría y calorimetría

Los ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) se han llevado a cabo en la termobalanza *TA Instruments TGA Q5000IR*. La rampa utilizada en la combustión (50 ml/min de aire) ha sido de 5 °C/min, desde 100 °C hasta 850 °C y manteniendo una isoterma final de 30 min para una total oxidación del material.

Los análisis calorimétricos se ha llevado a cabo en un calorímetro *Setaram TG-DSC 111* utilizando una rampa de 5 °C/min desde 100 °C hasta 800 °C en una atmosfera oxidante (30 ml/min de aire y 30 ml/min de He).

**ETAPA DE TRATAMIENTO
TÉRMICO DEL BIO-OIL**

3. ETAPA DE TRATAMIENTO TÉRMICO DEL BIO-OIL

Como se ha descrito en el Capítulo 2, en todas las estrategias de reformado del bio-oil estudiadas en esta Tesis se utiliza una etapa previa de tratamiento térmico, en la que tiene lugar la deposición controlada de lignina pirolítica, y que afecta a la cantidad y composición de la corriente de volátiles que accede al reactor catalítico dispuesto en serie.

El estudio de la influencia de las condiciones del tratamiento térmico sobre la composición de las corrientes de salida, tiene por tanto como objetivo conocer la composición de la alimentación al reactor o reactores de reformado catalítico. Este estudio se ha realizado utilizando únicamente CSi inerte (carborundo) en el reactor (ensayos “en blanco”, sin catalizador). El análisis en línea de los productos volátiles y el análisis de las muestras líquidas recogidas se ha realizado siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2 (Apartados 2.3.3.1 y 2.3.3.2), y los resultados se muestran en el Apartado 3.1.

Se ha analizado además el efecto de las condiciones del tratamiento térmico sobre la cantidad, características y composición de la lignina pirolítica depositada, con el objetivo de analizar las posibles vías de aprovechamiento de este material, lo que permitiría una valorización integral del bio-oil. Los resultados de caracterización de la lignina pirolítica se recogen en el Apartado 3.2.

3.1. COMPOSICIÓN DE LA CORRIENTE DE BIO-OIL TRATADA

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestra el efecto de la temperatura y de la relación molar S/C de la alimentación sobre el rendimiento de las fracciones de productos de la corriente volátil (compuesta de productos gaseosos y condensables) que sale de la etapa térmica. En la Tabla 3.1, para la alimentación de la mezcla bio-oil IK-1/etanol, se observa un crecimiento casi exponencial del rendimiento de gas al aumentar la temperatura del tratamiento térmico desde 400 hasta 800 °C, siendo CO y CO₂ los productos mayoritarios. Estos compuestos provienen de las reacciones de descarbonilación/descarboxilación de los oxigenados, que se favorecen al aumentar la temperatura. Además, las reacciones de craqueo/descomposición, que conllevan la formación de H₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros (principalmente eteno), adquieren una importancia considerable por encima de 600 °C.

En cuanto al efecto de la relación S/C, en la Tabla 3.2 para el bio-oil IK-2, se observa que el aumento de S/C desde 1.5 hasta 3.5 promueve las reacciones WGS y/o de reformado en el tratamiento térmico a 500 °C, como sugiere el aumento del contenido de H₂ y CO₂ y la disminución del rendimiento de CO, si bien se obtiene prácticamente el mismo rendimiento de gases en ambos casos. Sin embargo, un posterior aumento de la relación S/C hasta 6 conlleva una drástica atenuación del rendimiento de gases y con ello disminuye notablemente el rendimiento de gases.

Tabla 3.1. Efecto de la temperatura en el rendimiento (en % en masa) de los componentes a la salida de la etapa de tratamiento térmico. Alimentación, mezcla bio-oil IK-1/etanol; S/C, 6.

T, °C	400	500	600	700	800
H ₂	--	--	0.3	0.7	1.0
CH ₄	0.1	0.3	0.8	1.9	2.1
CO	0.7	1.7	4.4	7.3	7.0
CO ₂	2.6	4.0	3.5	6.7	10.2
C ₂ -C ₄ parafinas	--	--	0.2	0.3	0.1
C ₂ -C ₄ olefinas	0.1	0.2	0.9	1.6	1.2
GASES	3.5	6.2	10.1	18.5	21.6
Agua	84.5	81.3	79.3	77.0	77.0
Compuestos Orgánicos	12.06	12.5	10.6	4.5	1.4
LÍQUIDO	96.5	93.8	89.9	81.5	78.4

Tabla 3.2. Efecto de la relación S/C en el rendimiento de las fracciones de los componentes a la salida del tratamiento térmico. Alimentación, bio-oil *IK-2*; 500 °C.

S/C	1.5	3.5	6.0
H ₂	0.4	0.8	0.2
CH ₄	1.7	1.3	0.4
CO	16.3	12.7	3.7
CO ₂	11.9	15.9	4.0
C ₂ -C ₄ parafinas	0.4	0.3	0.1
C ₂ -C ₄ olefinas	1.6	1.8	0.3
GASES	32.2	32.8	8.7
Agua	44.1	52.1	78.0
Compuestos Orgánicos	23.7	15.1	13.3
LÍQUIDO	67.8	67.2	91.3

En las Tablas 3.3 y 3.4 se muestra el efecto de la temperatura de la etapa térmica sobre la composición de la fracción líquida de la corriente volátil recogida por condensación, para las alimentaciones de bio-oil *IK-1*/etanol y bio-oil *IK-2*, respectivamente.

Se puede apreciar el efecto significativo que tiene el aumento de la temperatura, sobre todo por encima de 650 °C, siendo particularmente notable el aumento del contenido de compuestos fenólicos y la disminución del contenido de levoglucosano. Se observa además un aumento notable del contenido de ácidos carboxílicos (principalmente acético) y de acetaldehído, al aumentar la temperatura hasta 700 °C.

Teniendo en cuenta que estos resultados corresponden a experimentos sin catalizador, deben ser consecuencia de las reacciones de craqueo térmico y de las posibles reacciones entre compuestos oxigenados, que se ven favorecidas al aumentar la temperatura. Es de esperar que el cambio en la composición de la corriente de volátiles al variar la temperatura de tratamiento térmico del bio-oil, tenga una notable influencia en los resultados de la posterior etapa de reformado, como se mostrará en capítulos posteriores.

Tabla 3.3. Efecto de la temperatura en la concentración (% en masa) de componentes de la fracción líquida de la corriente de salida del tratamiento térmico. Alimentación, mezcla bio-oil IK-1/etanol.

T, °C	400	500	600	700	800
Cetonas	6.9	6.2	7.3	7.5	8.4
<i>1-hidroxi-2-propanona</i>	1.1	1.9	1.6	3.4	--
<i>acetona</i>	--	--	1.5	2.4	8.4
Ácidos carboxílicos	8.8	15.4	19.5	35.8	6.6
<i>ácido acético</i>	3.9	11.1	17.4	33.8	6.6
Ésteres	3.6	4.1	1.9	2.5	--
Aldehídos	4.5	5.9	5.4	10.5	--
<i>acetaldehído</i>	0.2	1.3	3.1	10.2	--
Fenoles	2.7	4.7	5.5	28.3	85.1
Éteres	1.4	1.1	1.2	2.0	--
Alcoholes	33.3	27.6	26.3	12.8	--
<i>etanol</i>	28.5	28.3	22.8	9.3	--
Sacáridos	38.8	35.0	32.9	0.6	--
<i>levoglucosano</i>	35.5	26.2	32.7	0.6	--

Tabla 3.4. Efecto de la temperatura en la concentración (% en masa) de componentes de la fracción líquida de la corriente de salida del tratamiento térmico. Alimentación, mezcla bio-oil IK-2.

T, °C	500	550	600	650	700
Cetonas	10.1	12.8	12.7	20.4	10.8
<i>1-hidroxi-2-propanona</i>	4.2	6.1	6.8	13.1	6.8
<i>acetona</i>	0.3	0.5	1.0	2.3	2.6
Ácidos carboxílicos	18.5	17.3	23.3	41.1	60.8
<i>ácido acético</i>	11.3	13.5	21.1	36.1	55.8
Ésteres	4.3	5.5	4.4	2.8	1.7
Aldehídos	4.9	4.9	5.8	9.5	5.2
<i>acetaldehído</i>	0.4	0.9	1.9	5.0	4.7
Fenoles	4.8	5.2	5.7	13.0	15.3
Éteres	0.7	0.4	0.5	1.1	1.0
Alcoholes	3.9	3.6	2.9	2.9	1.6
<i>etanol</i>	--	--	0.1	0.2	0.3
Sacáridos	52.9	50.3	44.8	9.2	3.5
<i>levoglucosano</i>	47.7	46.0	41.8	8.3	3.2

3.2. DEPOSICIÓN DE LA LIGNINA PIROLÍTICA

En la Tabla 3.5 se muestra el efecto de la temperatura de la etapa térmica sobre el rendimiento y la composición (formula molecular deducida del análisis elemental) de la lignina pirolítica que se deposita al alimentar la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol con una relación S/C = 6. El efecto de la relación S/C al alimentar el bio-oil *IK-2* a 500 °C se muestra en la Tabla 3.6. El rendimiento de lignina pirolítica depositada (en base libre de agua) se calcula con la expresión:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{LPT depositada(g)}}{\text{bio-oil alimentado(g)}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Tabla 3.5. Efecto de la temperatura en el rendimiento y composición de la lignina pirolítica depositada en la etapa de tratamiento térmico. Alimentación, mezcla bio-oil *IK-1*/etanol; S/C, 6.

Temperatura	Rendimiento, % masa	Composición
400 °C	12.6	C _{6,7} H _{3,8} O _{1,0}
500 °C	4.5	C _{7,5} H _{2,8} O _{0,5}
600 °C	3.5	C _{7,6} H _{1,9} O _{0,4}
700 °C	2.0	C _{7,8} H _{1,0} O _{0,3}

Tabla 3.6. Efecto de la temperatura en el rendimiento y composición de la lignina pirolítica depositada en la etapa de tratamiento térmico. Alimentación, mezcla bio-oil *IK-2*; 500 °C.

S/C	Rendimiento, % peso	Composición
1.5	5.2	C _{7,1} H _{2,8} O _{0,7}
3.5	4.4	C _{7,1} H _{2,8} O _{0,7}
6.0	4.2	C _{7,1} H _{2,8} O _{0,7}

Estos resultados revelan que la cantidad de LPT retenida y su composición elemental dependen en mayor medida de la temperatura de operación que de la relación S/C utilizada. Así, el rendimiento disminuye notablemente desde el 12.6 % al 2 % al aumentar la temperatura desde 400 hasta 700 °C, y la composición tiende a ser menos hidrogenada (Tabla 3.5). Sin embargo, la deposición de lignina apenas se ve atenuada con el aumento de S/C de 1.5 a 6.0 (a 500 °C), y no se aprecia cambio en su composición elemental (Tabla 3.6).

En vista de la notable influencia de la temperatura sobre el contenido y características de la lignina pirolítica depositada, en el siguiente apartado se ha profundizado en el estudio de su composición, morfología y propiedades térmicas utilizando diferentes técnicas de caracterización (descritas en el Apartado 2.3.3.3.), y los resultados se han comparado con los de una lignina comercial *organosolv* tomada como referencia.

3.2.1. Propiedades de la lignina pirolítica

Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para dilucidar la composición, morfología y propiedades térmicas de las ligninas pirolíticas obtenidas en la unidad de tratamiento térmico (denominadas LPTX, siendo X la temperatura utilizada en esta etapa). Cada técnica de análisis es sensible a un tipo de funcionalidad, y la combinación de todas ellas permite obtener una caracterización completa y útil de cara a su valorización. Así, el análisis elemental es una técnica sencilla para determinar la composición y, a partir de ésta, se puede hacer una estimación del poder calorífico. Las técnicas espectroscópicas ^{13}C RMN y Raman proporcionan información sobre la estructura y aromaticidad de los dominios de carbono. Además, las técnicas espectroscópicas de FTIR y XPS proporcionan información acerca de los grupos funcionales (especialmente con respecto a enlaces oxigenados). Las imágenes de SEM son útiles para evaluar diferencias morfológicas, mientras que el análisis de TPO (usando DSC) permite evaluar sus propiedades térmicas (calor de combustión).

3.2.1.1. Composición

Análisis elemental y TG-TPO

Los resultados de composición elemental y contenido de cenizas (en base seca) de las ligninas pirolíticas se presentan en la Tabla 3.7, junto con los resultados para lignina comercial. El contenido de cenizas (% en masa) se cuantifica a partir de la cantidad residual después de la combustión en el experimento TG-TPO.

Se observa que todas las LPTs tienen mayores contenidos de carbono y de cenizas y menores contenidos de hidrógeno y oxígeno que la lignina comercial (LC), resultando en relaciones H/C más bajas, lo que indica un mayor número de insaturaciones (Quin y Kadla, 2012). Tanto el análisis elemental como los resultados de contenido de cenizas de LC son acordes con los obtenidos para otras ligninas

(Mansouri y Salvadó, 2006), con valores medios de: C, 60-64 %; H, 5-6 %; O, 30 a 33 % y cenizas, 1-3 %.

Tabla 3.7. Efecto de la temperatura en la composición (% en masa) y contenido de cenizas de la lignina depositada en la etapa térmica (LPT). Alimentación; mezcla bio-oil *IK-1*/etanol; S/C, 6.0; LC = lignina comercial.

	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
C (%) ^a	65.06	79.63	89.56	91.20	93.69
H (%) ^a	5.85	3.79	2.84	1.91	1.07
O (%) ^a	29.09	16.58	7.60	6.89	5.24
H/C ^a	0.09	0.05	0.03	0.02	0.01
O/C ^a	0.45	0.21	0.08	0.07	0.06
O/C ^a	0.33	0.16	0.06	0.06	0.04
Cenizas ^b	1.89	2.32	2.99	2.27	4.06

^a Análisis elemental.

^b TG-TPO.

Sin embargo, los resultados del análisis elemental de las LPTs difieren significativamente de resultados publicados por otros autores para ligninas pirolíticas obtenidas a partir de bio-oil (Scholze y Meier, 2001; Gayubo y cols., 2010b): C, 58-71 %; H, 5-7 %; O, 22-36 %; H/C, 0.08 a 0.11 y la relación O/C, 0.36 a 0.62. Estas diferencias se explican por el hecho de que no existe un método normalizado para la producción de lignina pirolítica y, por consiguiente, su composición depende de muchos factores, tales como el sistema experimental de pirólisis, el procedimiento de separación, la utilización de un disolvente para estabilizar el bio-oil (Diebold y Czernik, 1997) (metanol, etanol, acetona o acetato de etilo, entre otros) y la temperatura de deposición.

Los resultados revelan que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico conduce a menores contenidos de H y O, correspondiente a un material más carbonoso e insaturado. Los contenidos de ceniza son bajos y similares a los encontrados en bibliografía (Gayubo y cols., 2010b) (0.8 a 2 %), ya que los compuestos inorgánicos de biomasa son retenidos principalmente en la fracción de char durante el proceso de pirólisis, de forma que el bio-oil contiene poco material inorgánico.

Espectroscopía de ^{13}C RMN

Los perfiles normalizados de ^{13}C RMN para la lignina comercial y las LPTs se muestran en la Figura 3.1. Los espectros se han deconvolucionado en varios picos por medio del software *MestReNova*. Estos picos agrupan una serie de bandas que se pueden atribuir a tres tipos de enlaces (Scholze y cols., 2001; Pretsch y cols., 2009; Qin y Kadla, 2012): i) carbonos alifáticos no oxigenados, 5-50 ppm; ii) enlaces oxigenados, que incluyen grupos metoxi unidos a un grupo aromático (55-58 ppm), carbonos alifáticos oxigenados (60-100 ppm) y los grupos carbonilo/carboxilo (175-205 ppm); y iii) carbonos aromáticos (100-154 ppm). Los resultados numéricos de la deconvolución se muestran en la Tabla 3.8.

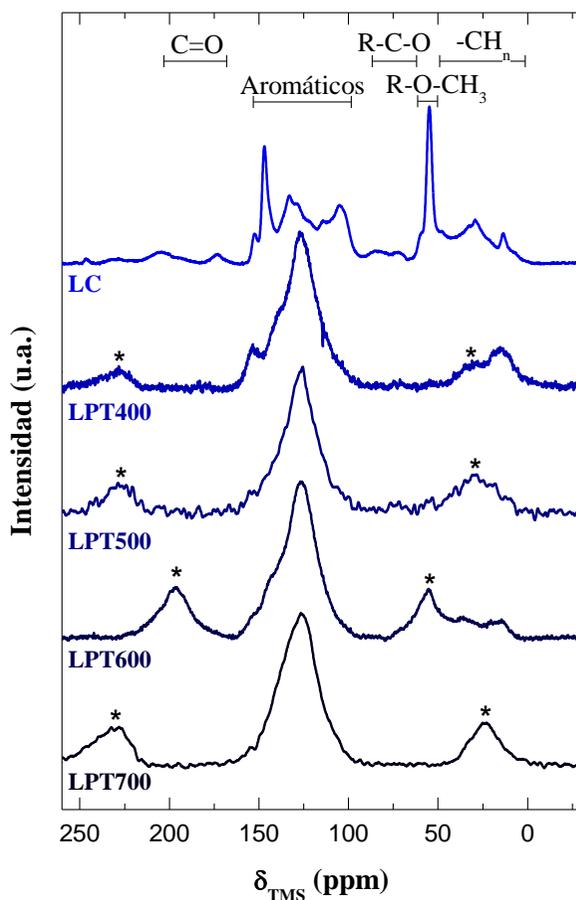


Figura 3.1. Perfiles normalizados de CP-MAS RMN de ^{13}C de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial (* bandas laterales de giro).

Tabla 3.8. Distribución de los grupos funcionales determinados mediante espectroscopia ^{13}C NMR de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Región	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
<i>Alifáticos no oxigenados (5-50 ppm)</i>	22.99	16.36	13.14	10.37	5.58
<i>Oxigenados (50-100, 170-205 ppm)</i>	21.89	3.32	2.59	1.39	0.00
55-58 ppm: $-\text{OCH}_3$	13.49	2.37	1.73	0.92	-
60-61 ppm: C- γ	1.02	-	-	-	-
71.5-76 ppm: C- α	1.19	0.95	0.86	0.47	-
83.6-84.1 ppm: C- β	1.93	-	-	-	-
175-205 ppm: C=O y COOH	5.76	-	-	-	-
<i>Aromáticos (Ar, 103-154 ppm)</i>	55.12	80.32	84.27	88.24	94.42
103-122 ppm: $\text{C}_{\text{Ar-H}}$	19.16	16.80	17.17	17.96	18.07
122-140 ppm: $\text{C}_{\text{Ar-C}}$	21.28	55.08	58.45	63.17	70.17
144-154 ppm: $\text{C}_{\text{Ar-O}}$	14.67	8.44	8.65	7.11	6.18

La lignina comercial muestra las bandas características y una muy alta heterogeneidad de núcleos de carbono, mientras que las LPTs son más homogéneas debido a la mayor intensidad de aromáticos (103-154 ppm) respecto al resto de bandas. Estos resultados ponen de manifiesto que las LPTs tienen una mayor aromaticidad y estructuras más condensadas que la LC, causadas por su proceso de producción, consistente en dos etapas térmicas: pirólisis de biomasa y tratamiento térmico del bio-oil, que provocan cambios estructurales hacia la carbonización.

Del mismo modo, en las LPTs se observa una tendencia de carbonización al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, de modo que a 700 °C se obtiene un material aromático y carbonoso. La presencia de enlaces oxigenados, aromáticos y no aromáticos, disminuye al aumentar la temperatura de operación. Estos resultados son coherentes con las tendencias de las relaciones H/C y O/C obtenidas mediante análisis elemental (Tabla 3.7), y similares a los publicados por Sharma y cols. (2004).

Por otro lado, los resultados mostrados en la Tabla 3.8 sugieren que los grupos oxigenados en las LPTs están vinculados principalmente a los carbonos aromáticos (144-154 ppm), y que la presencia de enlaces oxigenados no aromáticos es pequeña o incluso insignificante. Por lo tanto, se considera que los grupos oxigenados predominantes en las LPTs son fenoles y que los grupos metoxilo tienen poca presencia.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman normalizados (Figura 3.2) se han deconvolucionado en dos picos lorencianos (Robertson, 2002; Ferrari, 2007): la banda D (1350 cm^{-1}) se atribuye a la presencia de grupos aromáticos poco estructurados; y la banda G ($1580\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$) es característica de carbonos aromáticos ordenados. La Tabla 3.9 resume los resultados de la espectroscopía Raman: posición y anchura de la banda G, área de las bandas D y G, y relación de bandas D/G. Las longitudes de correlación en el plano (L_a) se han determinado utilizando las correlaciones de Lespade y cols. (1982) y Schwan y cols. (1996).

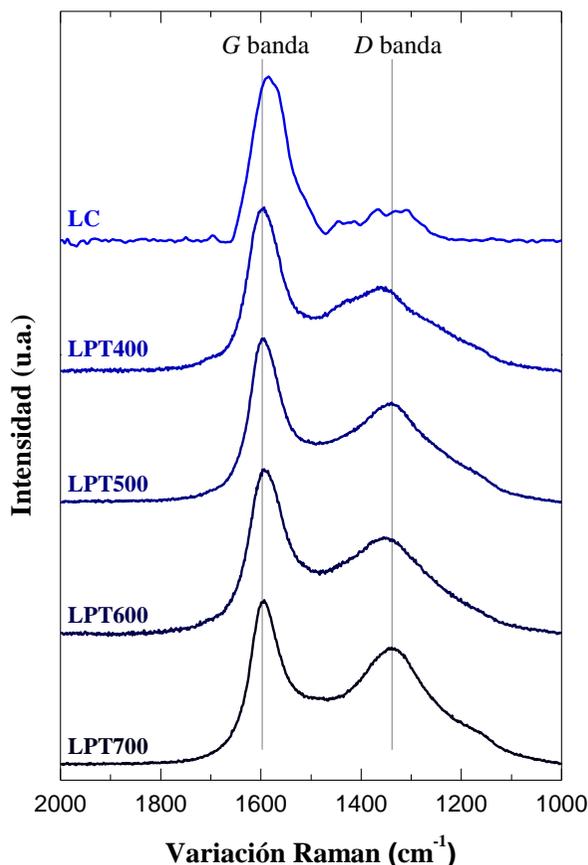


Figura 3.2. Espectro Raman normalizado de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Tabla 3.9. Resultados de la deconvolución del espectro Raman de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
Posición de la banda G (cm ⁻¹)	1581	1591	1592	1594	1596
Anchura de la banda G (cm ⁻¹)	78.5	77.3	75.4	75.0	65.6
Área de la banda D (%)	25.9	60.1	61.2	64.3	67.3
Área de la banda G (%)	74.1	39.9	38.8	35.7	32.7
Relación de área D/G	0.35	1.51	1.57	1.80	2.06
L _a (nm)	1.42	1.56	1.59	1.61	2.15

En la Figura 3.2 se observa que las bandas D y G son más estrechas para la LPT700, lo que sugiere un mayor grado de orden estructural. Además, la anchura de la banda G (Tabla 3.9) muestra el valor más alto para la lignina comercial, mientras que para las LPTs disminuye al aumentar la temperatura. En base a las propiedades de la banda G (posición y anchura), se puede establecer el siguiente orden de mayor condensación y cristalización: LC < LPT400 < LPT500 < LPT600 < LPT700.

Por otro lado, los valores de la relación D/G (en el intervalo 1.51-2.06) y la posición de la banda G sugieren que las características de las LPTs están entre las correspondientes a carbono amorfo (LPT400) y a grafito nano-cristalino (LPT700). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en el análisis elemental y RMN de ¹³C (Figura 3.1 y Tabla 3.8).

Espectrofotometría FTIR

Los resultados de análisis FTIR (en el intervalo 1000-3800 cm⁻¹) se muestran en la Figura 3.3. Las bandas correspondientes a H₂O y CO₂ atmosférico han sido restadas de los espectros para la mejora de la calidad. Las bandas de FTIR pueden asignarse a la vibración de los siguientes enlaces (Scholze y Meier, 2001; Robertson, 2002; Infante y cols., 2007; Pretsch y cols., 2009): grupos C-O en alcoholes primarios y secundarios y anillos siringil y guayacil, 1000-1260 cm⁻¹; C-O-C como en bandas β-O-4, 1000-1300 cm⁻¹; C-H en compuestos alifáticos, 1360-1390 cm⁻¹; grupo metoxilo o C-H en compuestos alifáticos, 1420-1490 cm⁻¹; C=C en aromáticos poco condensados, 1490-1515 cm⁻¹; C-H en compuestos aromáticos, 1505-1530 cm⁻¹; C=C en aromáticos muy condensados, 1570-1600 cm⁻¹; C=C en dienos muy condensados, 1610-1640 cm⁻¹; C=O en aldehídos y cetonas, 1650-1710 cm⁻¹; C=O en lactonas, aldehídos y ésteres, 1730-1780 cm⁻¹; C-H en -CH₂

grupos, 2855 cm^{-1} ; C-H en $-\text{CH}_3$ grupos, 2870 cm^{-1} ; C-H en $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$ grupos, 2900-2920 cm^{-1} ; C-H en $-\text{CH}_3$ grupos, 2955 cm^{-1} ; C-H en olefinas, 2975-3000 cm^{-1} (simétrica); C-H en olefinas, 3060-3085 cm^{-1} (asimétrico); grupos O-H, 3200-3600 cm^{-1} . La abundancia relativa de cada grupo se ha calculado a partir de la intensidad relativa de las bandas de FTIR y los resultados se muestran en la Tabla 3.10.

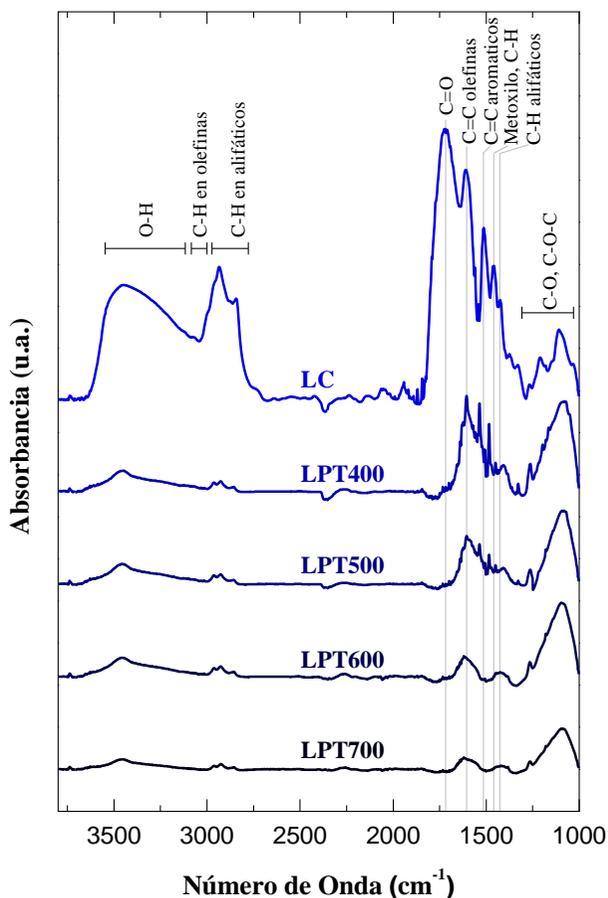


Figura 3.3. Espectros FTIR en la región 1000-3800 cm^{-1} de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

La intensidad de la absorbancia disminuye en el siguiente orden: $\text{LC} < \text{LPT400} < \text{LPT500} < \text{LPT600} < \text{LPT700}$. Cabe señalar que las LPTs muestran valores de absorbancia relativos más bajos en las bandas asignadas a grupos metoxilo, C-H en compuestos alifáticos, C=C en aromáticos poco condensados, C-H en compuestos aromáticos, grupos carbonilo, C-H en compuestos alifáticos, C-H en olefinas y, en

menor medida en la banda asignada a los grupos hidroxilo (Tabla 3.10). Por otro lado, debe apuntarse que la intensidad global y la relación de las bandas no están directamente relacionadas con la concentración, debido a que algunos enlaces (especialmente C-O) son más polares que los demás, y por lo tanto, causan una señal más fuerte para el mismo nivel de concentración.

Tabla 3.10. Asignación de bandas FTIR y abundancia relativa (%) de cada grupo funcional de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Grupo	Región	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
C-O, C-O-C	1000-1300	13.0	51.2	52.8	52.9	56.6
C-H en alifáticos	1360-1390	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
Metoxilos, C-H en alifáticos	1420-1490	3.5	1.8	0.7	0.9	0.8
C=C ^a , C-H en aromáticos	1490-1530	4.1	1.6	0.8	0.0	0.0
C=C ^b	1570-1640	7.3	9.7	9.6	10.1	11.4
C=O	1650-1780	23.2	0.4	0.3	0.1	0.0
C-H en alifáticos	2800-2970	12.6	4.2	4.3	4.9	3.8
C-H en olefinas	2975-3000	3.4	0.9	1.0	0.9	0.0
C-H en olefinas	3060-3085	2.3	1.4	0.8	1.2	0.2
O-H	3200-3600	30.4	28.5	29.5	28.8	27.0

^a C=C en aromáticos poco condensados.

^b C=C en aromáticos y dienos muy condensados.

Los resultados de la Tabla 3.10 ponen de manifiesto que las LPTs muestran mayor abundancia relativa de los grupos C=C aromáticos policondensados y dienos que la LC. Estos resultados, que son coherentes con los resultados anteriores de ¹³C RMN y Raman, también sugieren que las LPTs tienen una mayor homogeneidad de grupos funcionales que la LC.

Además, los resultados muestran una tendencia de disminución de la funcionalidad con el aumento de la temperatura. Xie y cols. (2009) obtuvieron resultados similares cuando se aumentaba la temperatura de carbonización para la obtención de las LPTs, justificando esta tendencia por la eliminación de varios grupos que contienen hidrógeno y oxígeno. Del mismo modo, Sharma y cols. (2004) encontraron un mayor contenido de estructuras aromáticas y menores contenidos de grupos metoxilo, hidroxilo y alifáticos al aumentar la temperatura de obtención

de bio-char. Scholze y Meier (2001) correlacionaron las bandas de absorción FTIR de grupos C=O con el contenido de carbono y de oxígeno de varias ligninas pirolíticas obtenidas por fraccionamiento del bio-oil con agua y llegaron a la conclusión de que un mayor contenido de oxígeno afecta principalmente a la intensidad de las bandas C=O, mientras que otras bandas que contiene O- (tales como hidroxilo y metoxilo) se ven menos afectadas. Atribuyen el contenido de oxígeno de las LPTs principalmente a su contenido de grupos hidroxilo, en lugar de a grupos metoxilo o carbonilo (Scholze y Meier, 2001). Nsimba y cols. (2013) obtuvieron un mayor contenido de grupos hidroxilo y menores contenidos de metoxilo y enlaces C-H en las ligninas pirolíticas obtenidas por fraccionamiento del bio-oil con disolvente respecto a la biomasa inicial no alterada térmicamente, lo que se atribuyó a la formación de compuestos fenólicos en el proceso de pirólisis de la biomasa.

Espectroscopía XPS

Los espectros XPS en la región de C1s y O1s de las ligninas pirolíticas se muestran en la Figura 3.4. Estos espectros se han deconvolucionado en varios picos, asignados a diferentes grupos funcionales. La Tabla 3.11 muestra la energía de enlace (en eV) de cada grupo, las concentraciones atómicas (calculadas a partir del área de cada banda con respecto a los espectros globales) y la relación atómica O/C.

Los resultados XPS de la región C1s (Figura 3.4a y Tabla 3.11) muestran varios picos deconvolucionados, cuya posición se recoge en la Tabla 3.11 y que corresponden a (Kocafe y cols., 1996): Efectos de la carga (Rjeb y cols., 2000; Massey y cols., 2004), C enlazado con otro átomo de C ($\underline{\text{C}}\text{-C}$) o de H ($\underline{\text{C}}\text{-H}$); C enlazado con un átomo de O ($\underline{\text{C}}\text{-O}$) o defectos; C unido mediante doble enlace con O en carbonilos ($\underline{\text{C}}\text{=O}$) y con 2 átomos de O en fracciones no-carbonilo ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{-O}$); C unido con tres enlace a átomos de O ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$); transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (Estrade-Szwarczkopf, 2004). El efecto de las cargas no homogéneas se ha observado en la LC y LPT400-600, mientras que en la LPT700 desaparece. La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ corresponde a un carbón grafitico y solo se observa en la LPT700. Esta última observación implica que, en este ejemplo en particular, la banda observada a 285,9 eV corresponde a defectos en su estructura (Estrade-Szwarczkopf, 2004).

Los espectros XPS de la región O1s (Figura 3.4b y Tabla 3.11) se han deconvolucionado en 4 picos, que corresponden a los siguientes grupos funcionales (Zielke y cols., 1996; Burg y cols., 2002): O de carbonilo en carboxilos ($\text{O-C=}\underline{\text{O}}$), en

anhídridos ($(RC(O))_2O$), en hidroxilos ($O-H$) y en éteres ($C-O-C$); O de éter en carboxilos ($O-C=O$), en anhídridos ($(RC(O))_2O$) y el oxígeno en hidroxilos fenólicos ($O-H$); oxígeno en ácidos carboxílicos ($COOH$); agua adsorbida en la superficie. Rosenthal y cols. (2010) indica que la banda O1s a 535 eV puede atribuirse a fracciones de carbonato o especies térmicamente inestables.

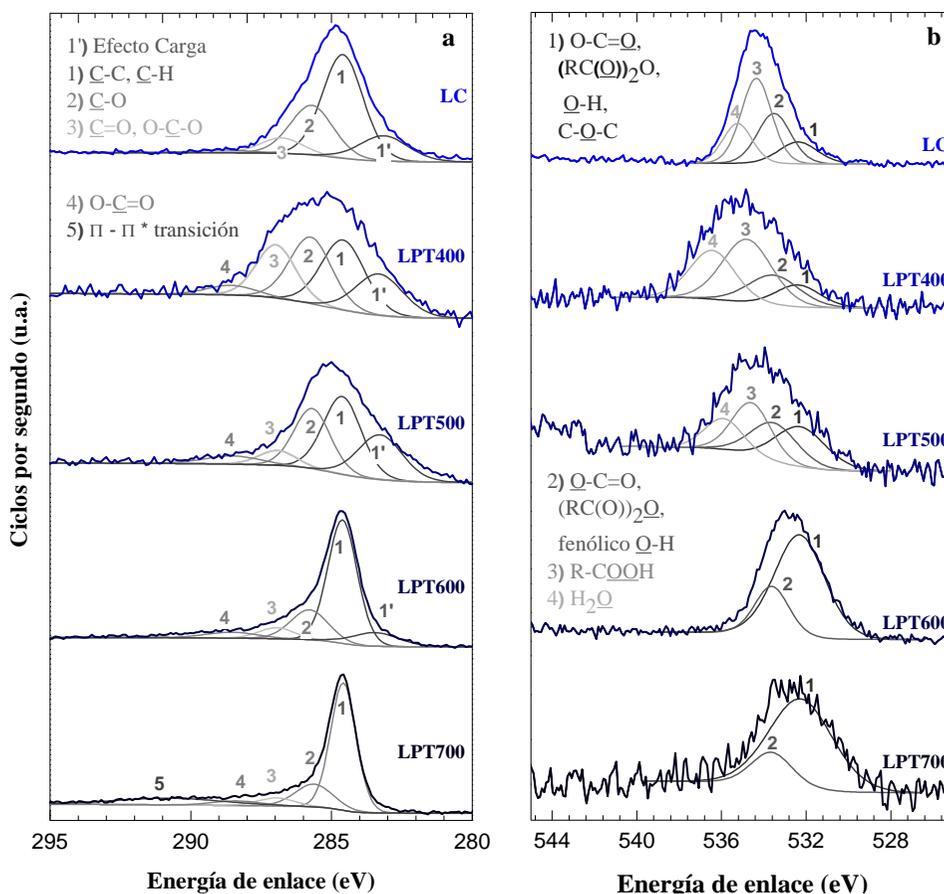


Figura 3.4. Espectros XPS en la región C1s (a) y O1s (b) de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Cabe señalar que la relación atómica O/C de las LPT determinada por análisis XPS (Tabla 3.11) tiene la misma tendencia (disminuye al aumentar la temperatura) que la relación molar O/C determinada por análisis elemental (Tabla 3.7), aunque los valores son más altos. Esto sugiere que hay una mayor concentración de grupos oxigenados en la superficie que en el interior de las ligninas. A medida que aumenta la temperatura para obtener la LPT, la heterogeneidad de los grupos funcionales

disminuye significativamente, y la presencia de enlaces C-C y C-H aumenta (284.6 eV, en la Figura 3.4a). El oxígeno contenido en carboxilo, carbonilo, hidroxilo y grupos éter también aumenta (532.3 eV, en la Figura 3.4b), mientras que el oxígeno en grupos fenólicos disminuye (533.5 eV).

Tabla 3.11. Concentración (abundancia (%)) de los grupos funcionales y relación atómica O/C determinadas mediante XPS para las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Grupo	Position (eV)	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
Efectos de carga ^a	283.4 ± 0.2					
C-C, C-H	284.6 ± 0.0	52.11	36.26	53.01	66.51	74.40
C-O o defectos	285.9 ± 0.1	38.55	33.25	30.52	20.68	14.14 ^b
C=O, O-C-O	287.1 ± 0.4	9.34	24.98	11.05	8.22	5.71
O-C=O	288.7 ± 0.4		5.51	5.42	4.59	2.18
$\pi \rightarrow \pi^*$ transición	290.8 ± 0.5					3.56
O-C=O, (RC(O)) ₂ O, O-H, C-O-C	532.3 ± 0.1	13.45	10.35	28.53	75.82	81.16
O-C=O, (RC(O)) ₂ O, OH fenolico	533.5 ± 0.1	26.70	26.55	25.31	24.18	18.16
R-COOH	534.6 ± 0.2	41.33	35.92	28.99	-	-
H ₂ O	535.9 ± 0.5	18.52	28.18	17.18	-	-
O/C ^c		0.273	0.254	0.221	0.200	0.090

^a No utilizado para el cálculo de concentración.

^b Considerado como defecto.

^c Relación de áreas de las regiones O1s C1s.

Estos resultados XPS, que son coherentes con los obtenidos mediante los análisis ¹³C RMN, Raman y FTIR, también sugieren que las LPTs tienen menor heterogeneidad de grupos funcionales que la LC, viéndose esta tendencia reforzada con el aumento de la temperatura en la obtención de las LPT.

3.2.1.2. Morfología

La morfología de la superficie de las ligninas pirolíticas y la lignina comercial se ha analizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) y las imágenes se muestran en la Figura 3.5. Se puede observar la presencia de surcos (de alrededor de 10 μm) en la imagen SEM de la LPT400 (Figura 3.5c), siendo éstos más abundantes al aumentar la temperatura de tratamiento térmico (Figura 3.5d-f). La temperatura

más alta también favorece la formación de poros pequeños ($< 10 \mu\text{m}$), resultando una lignina con mayor área superficial.

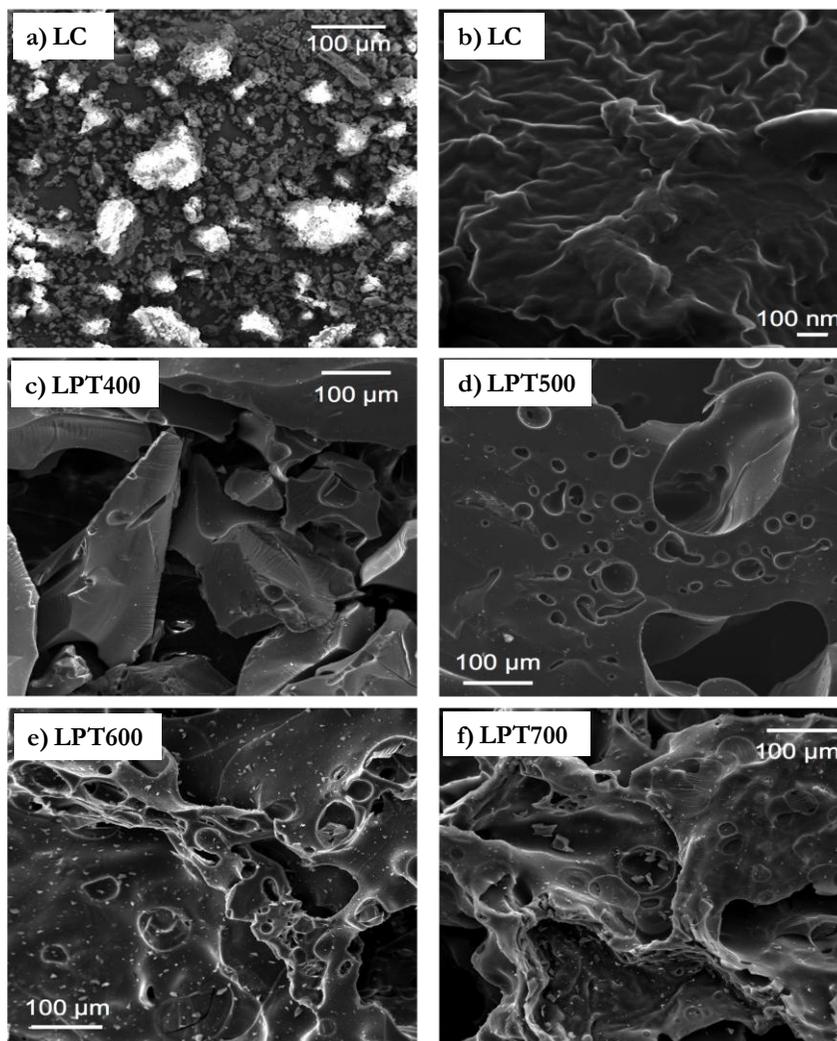


Figura 3.5. Imágenes SEM de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial: a-b) LC, c) LPT400, d) LPT500, e) LPT600 y f) LPT700.

La morfología de la superficie de LC (Figura 5a,b) es muy diferente de las LPTs, con granos ($< 1 \mu\text{m}$) que se unen en dominios más grandes (más o menos esféricos) de 50-100 μm . La presencia de puntos brillantes es consecuencia del efecto de carga eléctrica, debido a la presencia de Na_2O , K_2O , SiO_2 o Al_2O_3 en la lignina (Scholze y

cols., 2001; Scholze y Meier, 2001; Gayubo y cols., 2010b; Jiang y cols., 2010; Jiang y cols., 2011; Nsimba y cols., 2013). Por otro lado, las LPTs obtenidas aquí son más porosas que las obtenidas por otros métodos y son morfológicamente similares a los chars pirolíticos obtenidos por pirólisis de lignina (Sharma y cols., 2004).

3.2.1.3. Análisis térmico

La Figura 3.6 muestra los perfiles de combustión (DTG-TPO) correspondientes a la LC y LPTs, junto con los resultados de la deconvolución gaussiana convencional aplicada a cada señal de DTG. En la Tabla 3.12 se recoge la ubicación (temperatura del máximo, T_{\max}), la anchura y la fracción de cada pico.

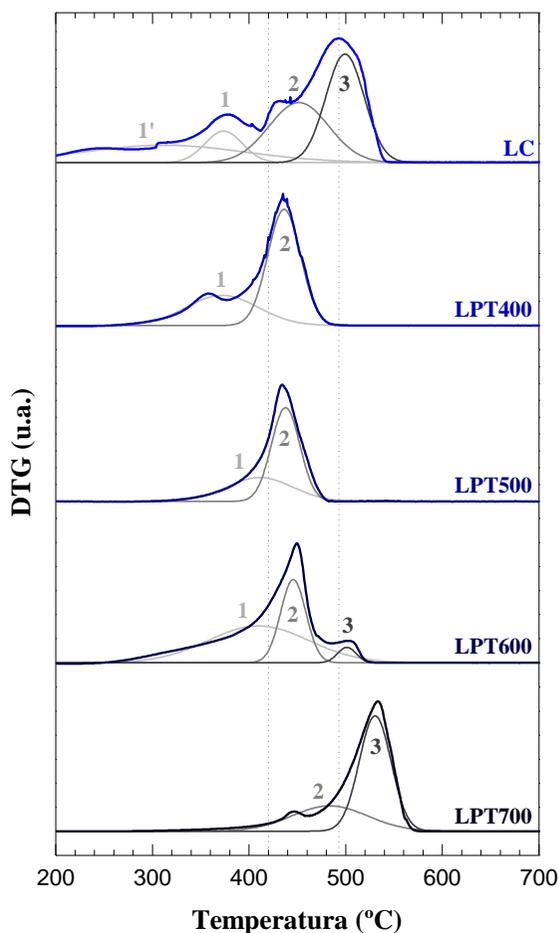


Figura 3.6. Deconvolución gaussiana de los picos obtenidos en la DTG-TPO de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

La LC muestra una curva DTG más amplia, característica de un material más heterogéneo, y puede observarse la presencia de al menos 3 picos: 1) $T_{\max} < 420$ °C; 2) $420 < T_{\max} < 490$ °C; 3) $T_{\max} > 490$ °C. Cada pico corresponde con una fracción diferente de lignina. El primer pico (anchura ≈ 168 °C) se puede atribuir a un material de tipo char, que quema a baja temperatura (Shen y cols., 2013).

Los picos 2 y 3 se pueden atribuir a la combustión de fracciones de lignina correspondientes a polímeros resultantes de la re-polimerización del bio-oil y cuya composición depende de la temperatura de operación. Se observa que la fracción del pico 2 disminuye al aumentar la temperatura, desde el 64 % a 400 °C hasta el 34 % a 700 °C, mientras que la fracción del pico 3 (correspondiente a polímero más condensado) aumenta (Tabla 3.12). El pico 1 parece estar menos afectado por la temperatura de tratamiento térmico. Además, se observa que la combustión de todos los picos se desplaza hacia temperaturas más altas cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico, lo que indica una mayor condensación de la fracción de lignina correspondiente.

Tabla 3.12. Resultados de la deconvolución gaussiana de los picos de DTG-TPO de las ligninas pirolíticas depositadas a diferente temperatura y de la lignina comercial.

Pico	Propiedad	LC	LPT400	LPT500	LPT600	LPT700
1'	T_{\max} , °C	312	-	-	-	-
	Ancho, °C	168	-	-	-	-
	Fracción, %	24	-	-	-	-
1	T_{\max} , °C	374	372	411	410	-
	Ancho, °C	39	74	67	104	-
	Fracción, %	10	36	37	61	-
2	T_{\max} , °C	452	436	438	446	483
	Ancho, °C	62	34	29	26	78
	Fracción, %	31	64	63	35	34
3	T_{\max} , °C	499	-	-	501	530
	Ancho, °C	40	-	-	19	33
	Fracción, %	35	-	-	5	66

Se ha determinado el calor de combustión total o poder calorífico superior para cada lignina a partir de los resultados de DSC-TPO (HHV_1) y de la composición elemental (HHV_2), en este caso mediante el uso de la fórmula de Dulong (Ec. (2.1), Scholze y Meier, 2001). Los resultados se muestran en la Figura 3.7.

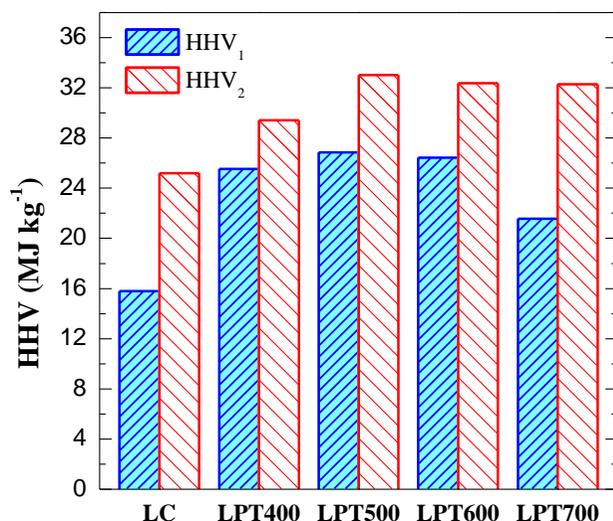


Figura 3.7. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico del bio-oil en los valores de calor de combustión determinados mediante DSC-TPO (HHV_1) y análisis elemental (HHV_2) de las ligninas pirolíticas.

La lignina comercial (LC) muestra los valores más bajos de HHV, debido a su mayor relación H/C y O/C (Tabla 3.7), que promueven la formación de vapor de agua y de humo en la combustión. Las LPTs obtenidas en la etapa de tratamiento térmico del bio-oil tienen valores más altos del calor de combustión. También son significativamente más elevados que el de la biomasa (15 a 18 MJ kg⁻¹) y que los publicados para LPs obtenidas por fraccionamiento del bio-oil con disolventes (~20-30 MJ kg⁻¹) (Scholze y Meier, 2001; Nsimba y cols., 2013). El calor de combustión máximo se obtiene para el tratamiento térmico a 500 °C (LPT500, $\text{HHV}_2 \approx 33$ MJ kg⁻¹).

3.2.2. Interés de la lignina pirolítica

3.2.2.1. Estructura

Los resultados de la caracterización comentados revelan que la lignina comercial (LC) tiene una mayor cantidad y heterogeneidad de grupos oxigenados, así como una mayor presencia de grupos alifáticos y olefínicos (dominios carbonáceos ramificados). También sugieren que las LPTs tienen mayor aromaticidad (dominios de carbono estructurados de mayor tamaño) y menos grupos funcionales que la LC. Por otro lado, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, se liberan gran parte de los enlaces de hidrógeno y de oxígeno de las LPTs, y se produce la condensación del carbono amorfo para formar mayores estructuras grafiticas.

En la Figura 3.8 se muestra la estructura química propuesta para cada lignina considerando los resultados de caracterización anteriores.

Ante las diferencias de composición de las LPTs, el enfoque de esta Tesis ha sido el de establecer unas condiciones de obtención a temperatura homogénea y controlable, a fin de obtener LPTs con composición y propiedades reproducibles.

3.2.2.2. Vías de valorización posibles

En la Figura 3.9, en un diagrama de poder calorífico superior en función de la relación H/C, se comparan las ligninas estudiadas en esta Tesis (LC, LPT400-700) con otras ligninas pirolíticas de la bibliografía (Sanna y cols., 2009; Gayubo y cols., 2010b; Jiang y cols., 2011; Mullen y Boateng, 2011; Qin y Kadla, 2012), chars pirolíticos (pychars) (Onay y Koçkar, 2004; Onay, 2007; Guerrero y cols., 2008; Liu y cols., 2010; Kong y cols., 2013), carbón bituminoso, lignito (Sanna y cols., 2009) y con el bio-oil *IK-2* y con serrín de pino (materia prima original). El tamaño de cada círculo en la Figura 3.9 es proporcional a su relación O/C (multiplicada por el factor que se muestra en la leyenda). Considerando su composición intrínseca y valores de HHV, se puede proponer la ruta de valorización más adecuada y eficiente para cada material (activación, combustión, valorización catalítica o térmica), tal como se indica en la Figura.

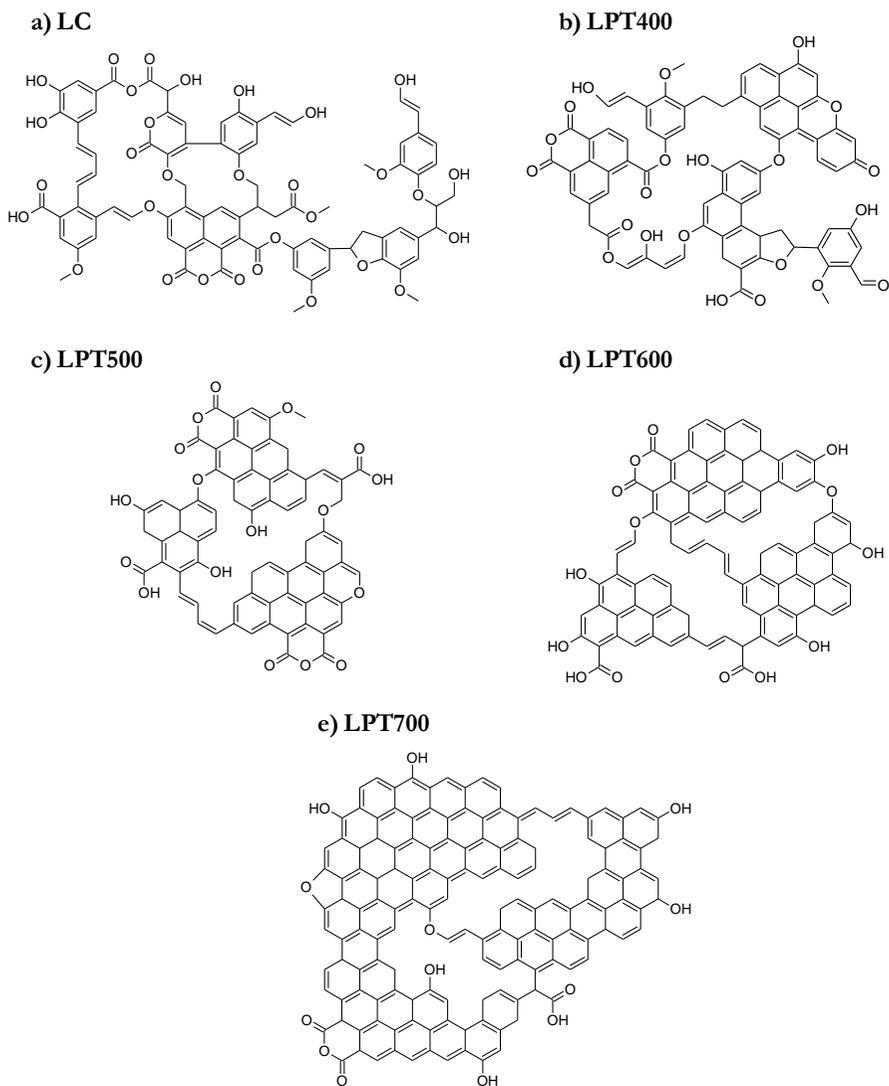


Figura 3.8. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico del bio-oil en la estructura química de la lignina pirolítica depositada.

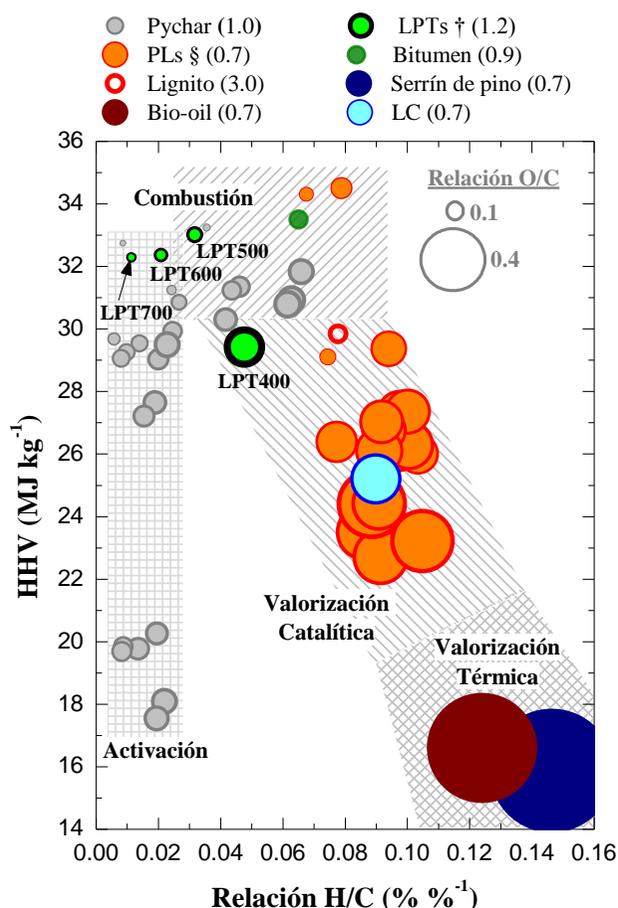


Figura 3.9. Vías de valorización propuestas en función de la correlación entre HHV y las relaciones H/C y O/C de cada material

La activación, o producción de carbones activos, se considera una vía de valorización adecuada para los materiales más refractarios, con las relaciones más bajas de H/C. La combustión, o generación de energía, para los materiales con los valores más altos de HHV, correspondientes a LPT500 y LPT600. La LPT700 tiene un valor relativamente alto de HHV pero, debido a su composición y elevado contenido de cenizas (Tabla 3.7), su combustión puede producir cantidades significativas de material particulado y alquitranes fenólicos (Estrade-Szwarckopf, 2004), por lo que se propone la ruta de activación para este material. Las vías de valorización catalítica y térmica podrían ser más adecuadas para materiales con mayores relaciones H/C y O/C, dado que su aromaticidad es menor y la funcionalización es mayor. Las ligninas pirolíticas (LPs) obtenidas mediante

fraccionamiento del bio-oil (círculos de color naranja en la Figura 3.9) tienen valores más altos de O/C y H/C que las LPTs obtenidas en esta Tesis y, de hecho, tienen propiedades similares a la lignina comercial LC.

Por otro lado, para estos materiales (principalmente renovables) los valores de HHV son más bajos que los de algunos combustibles convencionales (Abedin y cols., 2013): diesel, ~45 MJ/kg; gasolina, ~47 MJ/kg; gases licuados de petróleo (LPGs), ~50 MJ/kg; metano, ~56 MJ/kg) y hidrógeno, ~142 MJ kg⁻¹. Sin embargo, la LPT500 tiene un valor muy atractivo para ser utilizado como combustible sólido alternativo.

En la Figura 3.10 se muestra un esquema simplificado de una bio-refinería basada en la conversión de biomasa lignocelulósica en combustibles y productos químicos, en la que se presta especial atención en las posibles vías de conversión o valorización de la lignina. La biomasa es procesada mediante pirólisis o hidrólisis para obtener bio-oil y azúcares (Wyman y Hinman, 1990), cuya fermentación produce etanol (Wyman, 1999). El bio-oil se puede transformar en LPTs y la fracción volátil en aromáticos y olefinas mediante craqueo catalítico (Valle y cols., 2010a) o en gas de síntesis mediante reformado con vapor (Chen y He, 2011; Valle y cols., 2013). La LPT obtenida por tratamiento térmico a 500 °C podría ser valorizada para la producción de electricidad y las LPTs obtenida por tratamiento térmico a 600 y 700 °C podrían ser valorizadas mediante activación para producir materiales adsorbentes o soportes catalíticos (Bedia y cols., 2010; Guillén y cols., 2009). Por otro lado, la LPT obtenida a 400 °C tiene una composición más similar a la LC, lo que permitiría su valorización junto con LPs y la lignina comercial.

Las ligninas han sido conocidas como un material refractario y de poco interés, sin embargo su valorización es un campo de estudio que se está desarrollando rápidamente, ya que actualmente son consideradas una fuente renovable de productos químicos y combustibles (Calvo y Dobado, 2010). Para la lignina (LC, LPs y LPTs), en la Figura 3.10 se contemplan la gasificación y la pirólisis, seguida de hidrodeshidrogenación (HDO) (Olcese y cols., 2013; Yan y cols., 2008), o de catálisis oxidativa para la obtención de compuestos funcionales aromáticos o ácidos (Stärk y cols., 2010; Ma y cols., 2014).

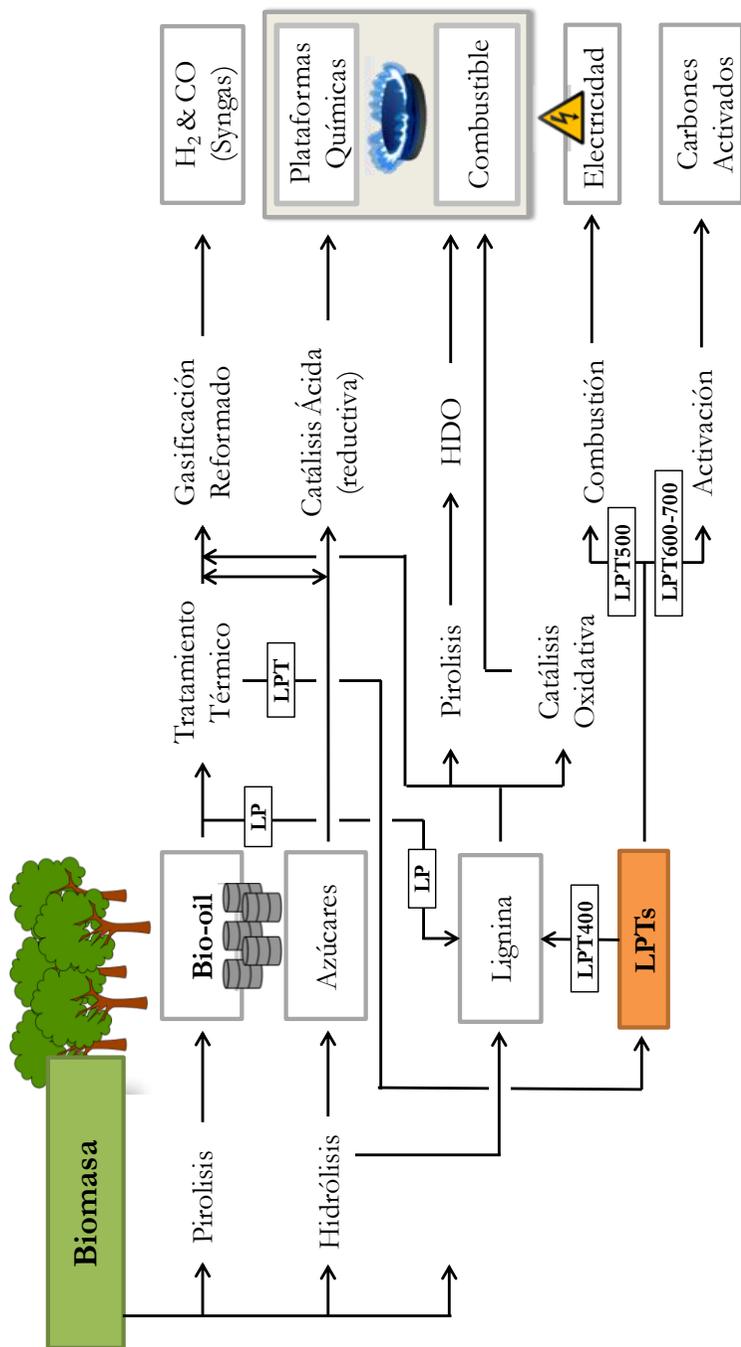


Figura 3.10. Esquema simplificado de bio-refinería con énfasis en las rutas de valorización de corrientes líquidas y de lignina obtenidas a partir de biomasa lignocelulósica.

**CONDICIONES ADECUADAS DE
SÍNTESIS DEL CATALIZADOR**

4. CONDICIONES ADECUADAS DE SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

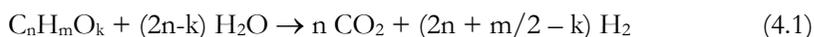
En este Capítulo se estudia la influencia que tienen la temperatura de calcinación y de reducción utilizadas en la preparación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ sobre sus propiedades físicas y comportamiento cinético. El objetivo es definir las condiciones de preparación óptimas, de cara a tener una buena actividad y estabilidad del catalizador para el proceso de reformado con vapor del bio-oil.

El catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ se prepara siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.2.1. Tras el secado a 110 °C (24 h), la calcinación final se ha llevado a cabo durante a tres temperaturas diferentes: 550 °C, 700 °C y 850 °C. Después de la calcinación, el catalizador se reduce *in situ* en el reactor a 700 °C ó a 850 °C. Los diferentes catalizadores preparados se denominarán en adelante NiLaAl_{T1-T2}, donde T1 y T2 son la temperatura de calcinación y de reducción, respectivamente.

En el Apartado 4.1 se definen los índices de reacción necesarios para evaluar el comportamiento cinético del catalizador. El Apartado 4.2 recoge los resultados de caracterización de las propiedades físicas y metálicas de cada catalizador. En el Apartado 4.3 se compara el comportamiento cinético de los diferentes catalizadores para la reacción de reformado de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol en unas condiciones de reacción dadas y tras tratamiento térmico a 500 °C. Como se muestra en Capítulos posteriores, estas condiciones de tratamiento térmico y de reformado son las más adecuadas para maximizar el rendimiento de H₂ y obtener un comportamiento estable del catalizador.

4.1. ÍNDICES DE REACCIÓN

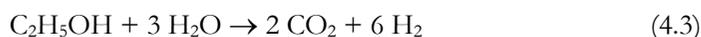
Las reacciones de reformado con vapor de bio-oil y de etanol transcurren siguiendo la estequiometría general:



Considerando que la fórmula del bio-oil *IK-1* es $C_{3.5}H_{6.1}O_{3.3}$ (Tabla 2.4) y que para 500 °C en la etapa térmica se deposita alrededor de un 4.5 % del bio-oil alimentado, como lignina pirolítica, cuya composición es $C_{7.5}H_{2.8}O_{0.5}$ (Tabla 3.5), la reacción de reformado del bio-oil que accede al reactor catalítico tiene la siguiente estequiometría:



Por su parte, la reacción de reformado de etanol (SRE) es:



Las conversiones de bio-oil y de etanol se calculan individualmente a partir de los caudales molares a la entrada y salida (bio-oil o etanol sin reaccionar) del reactor catalítico, de acuerdo con:

$$X_i = \frac{F_{i,in} - F_{i,out}}{F_{i,in}} \quad (4.4)$$

donde los caudales, F_i , están referidos a moles de C contenidos.

El caudal molar de bio-oil que accede al reactor catalítico ($F_{bio-oil,in}$) se cuantifica mediante un balance de materia, teniendo en cuenta que el 4.5 % de los oxigenados del bio-oil son retenidos en la etapa térmica. El caudal molar de bio-oil a la salida del reactor ($F_{bio-oil,out}$) se determina a partir de la fracción molar de compuestos oxigenados (analizada mediante μ GC y GC/MS) y del caudal molar total, cuantificado mediante un balance de materia en el reactor catalítico.

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción (Ec. 4.2), el rendimiento máximo de H_2 que se puede obtener es 1.89 moles H_2 /mol C (1.93 moles H_2 /mol C respecto al bio-oil alimentado al sistema de reacción). Esto evidencia que el tratamiento térmico, si bien facilita la reacción de reformado, tiene la desventaja de reducir en un 2.1 % el rendimiento máximo de H_2 (estequiométrico). Sin embargo,

cabe indicar que la lignina pirolítica depositada puede ser valorizada mediante diferentes tratamientos, como se explicó en el Capítulo 3.

El rendimiento potencial de H₂ del reformado de la mezcla se calcula teniendo en cuenta la contribución de ambos reactantes (bio-oil y etanol):

$$R_{H_2} = \frac{\text{Moles de H}_2 \text{ obtenidos}}{1.89 \cdot F_{\text{bio-oil,in}} + 3 \cdot F_{\text{EtOH,in}}} \times 100 \quad (4.5)$$

El rendimiento de cada producto que contiene carbono (CO, CO₂, CH₄ y los hidrocarburos ligeros C₂-C₄) se cuantifica mediante la expresión:

$$R_i = \frac{\text{Moles de } i \text{ (CO, CO}_2, \text{CH}_4, \text{HCs)}}{F_{\text{bio-oil,in}} + F_{\text{EtOH,in}}} \times 100 \quad (4.6)$$

4.2. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

4.2.1. Propiedades físicas

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de superficie BET y volumen de poros del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ tras su calcinación a diferentes temperaturas, junto con los resultados del tamaño medio del clúster de NiO (determinado mediante XRD) y de la composición química del catalizador (determinada mediante ICP).

Se observa que el catalizador calcinado a 550 °C (NiLaAl₅₅₀) tiene el menor tamaño medio de NiO, lo que sugiere una mayor dispersión metálica, mientras que en el catalizador calcinado a 850 °C no se detecta la presencia de NiO, lo que sugiere que el Ni se encuentra en forma de NiAl₂O₄.

No se observa un efecto importante de la temperatura de calcinación sobre la estructura porosa, apreciándose solo un ligero aumento de la superficie BET con la temperatura, desde 33.9 m²/g a 550 °C hasta 36.2 m²/g a 850 °C, lo que conlleva un aumento del volumen de poros desde 0.167 cm³/g hasta 0.181 cm³/g. Este efecto puede ser explicado por los cambios estructurales del Ni y de su interacción con el soporte al aumentar la temperatura de calcinación.

Tabla 4.1. Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades físicas del catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃.

Catalizador	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Tamaño NiO (nm) ^(a)	Contenido Ni (%)	Contenido La (%)
NiLaAl ₅₅₀	33.9	0.167	10.0	9.17	6.96
NiLaAl ₇₀₀	34.8	0.171	18.6	10.84	7.10
NiLaAl ₈₅₀	36.2	0.181	--	9.51	6.15

(a) Línea de difracción XRD correspondiente a NiO (2 0 0) a 43.3°.

4.2.2. Propiedades metálicas

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores calcinados a 550, 700 y 850 °C. El perfil TPR del catalizador NiLaAl₅₅₀ muestra un pico ancho asimétrico desde 300 hasta 800 °C (con máximo a 570 °C), lo que sugiere que existe más de una especie metálica que contribuye a la reducción de este catalizador y además, pone de manifiesto que se

requieren temperaturas en torno a 800 °C para reducir completamente estas especies.

Los resultados revelan que temperaturas de calcinación elevadas favorecen la distribución de las especies reducibles (perfiles TPR más homogéneos), aunque el pico se desplaza a temperaturas más altas, lo que también sugiere presencia de fases metálicas de Ni que son menos reducibles (un solo pico a 840 °C para el catalizador calcinado a 850 °C). Wang y cols. (2006) obtuvieron resultados similares al aumentar la temperatura de calcinación para catalizadores de Ni/La₂O₃-Al₂O₃ preparados mediante el método de co-precipitación.

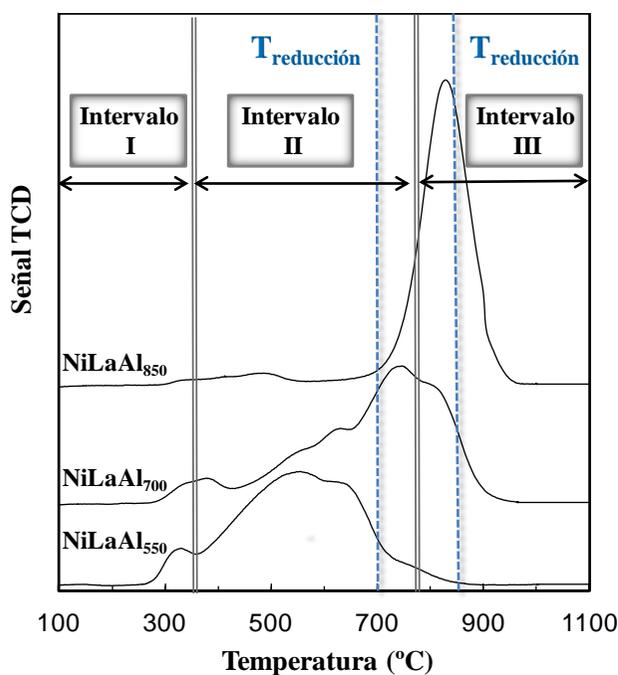


Figura 4.1. Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ en el perfil TPR.

Los perfiles TPR también sugieren que los óxidos de Ni están presentes en los catalizadores en tres fases diferentes, que se reducen en intervalos de temperatura específicos (I, II y III, en la Figura 4.1). En general, el consumo de H₂ en el intervalo I (280 °C-350 °C) se atribuye a la reducción de NiO *bulk* (Vos y cols., 2001; Vogelaar y cols., 2011). Los picos en el intervalo II (350 °C a 780 °C) se atribuyen a la reducción de la fase NiO_x superficial, que está altamente dispersa y que interactúa fuertemente con el soporte (Hoffer y cols., 2000; Vos y cols., 2001). Vogelaar y cols.

(2011) determinaron una estequiometría de $x = 1.6$ para esta fase NiO_x , lo que indica un exceso de oxígeno en estos compuestos superficiales. El intervalo III (> 780 °C) se atribuye a los átomos de Ni que han migrado al soporte de Al_2O_3 para formar NiAl_2O_4 (Clause y cols., 1992; Richardson y cols., 1996). De acuerdo con Jin y cols. (1999), esta fase metálica de tipo espinela es muy resistente a la reducción y es estable incluso a 900 °C.

Los resultados revelan, por tanto, que en todos los catalizadores existen pequeñas cantidades de NiO *bulk* en la superficie del soporte, y que para el catalizador NiLaAl_{550} (con un máximo a 570 °C) las especies de NiO_x amorfas (intervalo II) son las fases metálicas mayoritarias. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta también la cantidad de especies menos reducibles, siendo la espinela NiAl_2O_4 (que reduce a temperaturas superiores a 780 °C) la fase metálica mayoritaria en el catalizador NiLaAl_{850} .

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores calcinados (Figura 4.2) ponen de manifiesto la presencia de las fases NiO (a $2\theta = 43^\circ$ y 63°) y NiAl_2O_4 (a $2\theta = 19^\circ$, 45° y 60°). Se observan también las líneas de difracción correspondientes a la fase de Al_2O_3 y la presencia de la fase LaAlO_3 (La_2O_3 combinado con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), lo que es coherente con resultados de otros autores (Chen y cols., 2001; Barrera y cols., 2007).

Las líneas de difracción correspondientes a la fase de NiO se vuelven más agudas al aumentar la temperatura de calcinación, lo que indica cierta sinterización de los cristales de NiO , con el consiguiente aumento del tamaño de partícula (Tabla 4.1). Vos y cols., 2001 explican este efecto por la presencia de vapor de agua y gases ácidos (procedentes de la descomposición de nitratos) durante la calcinación del catalizador, lo que genera partículas de NiO más grandes en condiciones de calcinación más severas.

En el catalizador NiLaAl_{850} no se detecta la presencia de la fase NiO y el pico correspondiente a la fase NiAl_2O_4 es más grande. Esto sugiere que el Ni se combina con la Al_2O_3 para formar la espinela a 850 °C, corroborando los resultados de TPR.

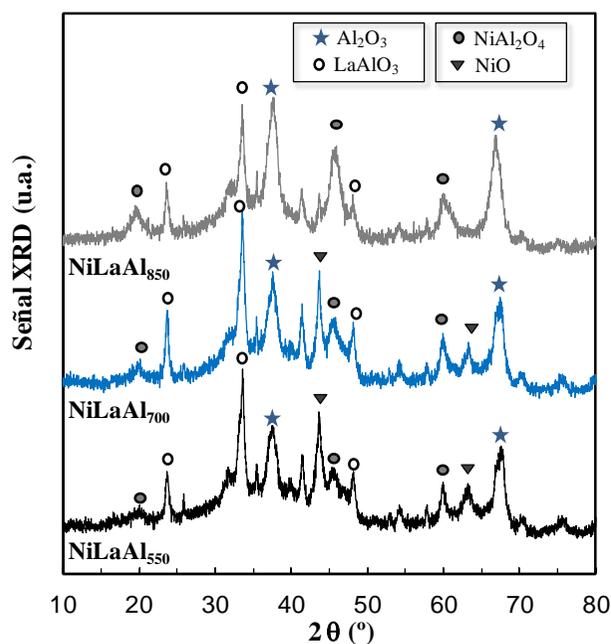


Figura 4.2. Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el espectro XRD.

Basándonos en los perfiles TPR (Figura 4.1), que proporcionan información sobre la temperatura necesaria para lograr la reducción completa de las fases metálicas, se han establecido las siguientes temperaturas de reducción: NiLaAl₅₅₀, a 700 °C; NiLaAl₇₀₀, a 700 y a 850 °C, con el fin de analizar cómo afecta la presencia de especies que no están totalmente reducidas al comportamiento catalítico; NiLaAl₈₅₀, a 850 °C.

La Figura 4.3 muestra los espectros XRD de los catalizadores calcinados y reducidos a diferentes temperaturas, y en ella se identifican los compuestos correspondientes a la fase Ni⁰, junto con las fases de NiAl₂O₄, LaAlO₃ y Al₂O₃, ya presentes en las muestras calcinadas. L

En la Tabla 4.2 se han relacionado los resultados de caracterización de las propiedades metálicas (tamaño de clúster, superficie de Ni y dispersión) de los catalizadores tras calcinación y reducción. El grado de reducción de los catalizadores (% de reducción) se ha cuantificado a partir de los perfiles TPR, de acuerdo con el método utilizado por Ibrahim y Idem (2008).

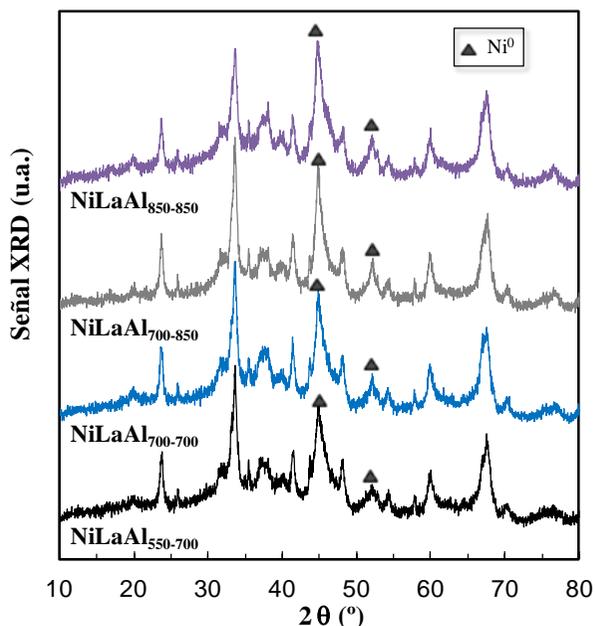


Figura 4.3. Efecto de las temperaturas de calcinación y reducción del catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el espectro XRD.

Tabla 4.2. Propiedades metálicas de los catalizadores de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ calcinados y reducidos a diferentes temperaturas.

Catalizador	Tamaño Ni ⁰ (nm) ^(a)	Superficie Ni ⁰ (m ² /g)	Dispersión Ni ⁰ (%)	Reducción (%) ^(b)
NiLaAl ₅₅₀₋₇₀₀	4.9	5.3	8.6	87
NiLaAl ₇₀₀₋₇₀₀	7.9	3.7	5.1	49
NiLaAl ₇₀₀₋₈₅₀	9.2	4.0	5.6	92
NiLaAl ₈₅₀₋₈₅₀	7.7	3.2	5.1	72

(a) Línea de difracción XRD correspondiente a Ni (2 0 0) a 51.6°.

(b) Fracción de área bajo la curva TPR a la T de reducción, con respecto al total.

Se observa que el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ tiene el tamaño de cristal de Ni⁰ más pequeño y los valores más altos de superficie metálica y dispersión. Los valores de superficie de Ni⁰ tienen, en general, la misma tendencia que la dispersión, mientras que el tamaño de cristal sigue una tendencia inversa con las temperaturas de calcinación y reducción.

Cabe destacar que, tras la reducción a 850 °C del catalizador calcinado a 700 °C ($\text{NiLaAl}_{700-850}$) se obtienen valores más altos de superficie metálica y dispersión que tras la reducción a 700 °C ($\text{NiLaAl}_{700-700}$), aunque el tamaño de partícula de Ni^0 es mayor. Este elevado valor de la dispersión en el catalizador $\text{NiLaAl}_{700-850}$ (mayor del esperado) se puede explicar por la elevada temperatura de reducción, ya que al reducirse una mayor fracción de óxidos metálicos (Figura 4.1) hay una mayor superficie de Ni^0 disponible, compensando la ligera sinterización del metal durante la reducción. Por otro lado, hay que señalar que la adición de La_2O_3 al soporte de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ mejora la reducción de NiO y atenúa la desactivación del catalizador (Remiro y cols., 2013a).

4.2.3. Morfología

La morfología de los catalizadores calcinados se aprecia en las imágenes SEM de la Figura 4.4, donde se identifican partículas de Ni de varios tamaños. Se observa que las partículas de NiO_x en el catalizador calcinado a 550 °C (Figura 4.4a) son más pequeñas que las de los catalizadores calcinados a 700 °C (Figura 4.4b) y a 850 °C (Figura 4.4c). Tras la reducción a 700 °C del catalizador calcinado a 550 °C (Figura 4.4d) se aprecian partículas de Ni^0 más pequeñas y con una dispersión más uniforme en la superficie, en comparación con el catalizador calcinado y reducido a 850 °C (Figura 4.4f). Estos resultados son coherentes con los resultados de XRD mostrados en la Tabla 4.2.

En base a los resultados comentados de las propiedades físicas y metálicas de los catalizadores, se puede concluir que el aumento de la temperatura de calcinación de 550 °C a 850 °C conduce a la formación de partículas o clústeres de NiO_x más grandes, con mayores interacciones con el soporte que, por lo tanto, requieren temperaturas más elevadas para su reducción. Las fases metálicas predominantes en el catalizador calcinado a 550 °C son óxidos superficiales (NiO_x) que, tras la reducción, dan como resultado un catalizador con una distribución homogénea de partículas de Ni^0 y una buena dispersión tras reducción a 700 °C.

Por lo tanto, con el fin de establecer las condiciones óptimas de calcinación/reducción, se puede establecer el siguiente orden en los catalizadores, teniendo en cuenta la superficie metálica disponible para la reacción de reformado (Figura 4.5): $\text{NiLaAl}_{550-700} > \text{NiLaAl}_{700-850} > \text{NiLaAl}_{700-700} > \text{NiLaAl}_{850-850}$.

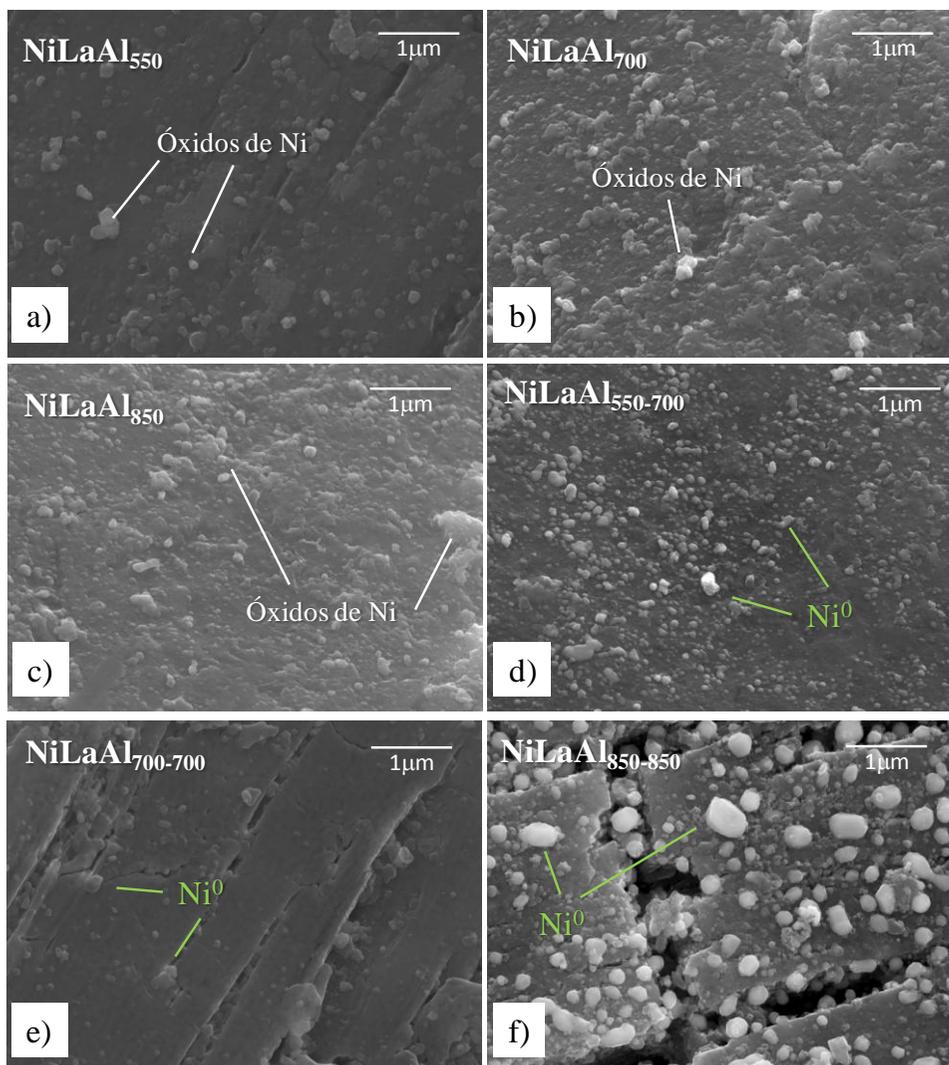


Figura 4.4. Imágenes SEM de los catalizadores de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ calcinados (a, b, c) y tras la reducción a 700°C (d, e) y a 850 °C (f).

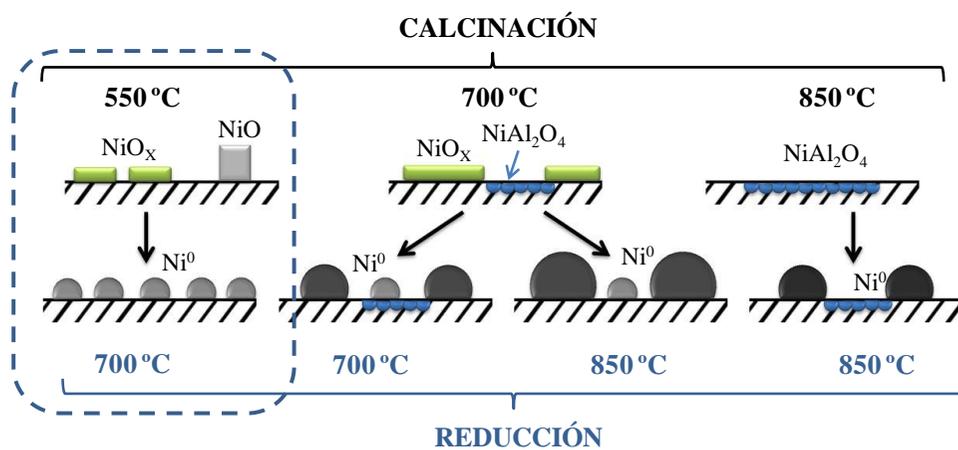


Figura 4.5. Esquema de la reducción del catalizador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ tras diferentes temperaturas de calcinación.

4.3. COMPORTAMIENTO CINÉTICO

En este apartado se compara el comportamiento cinético del catalizador calcinado y reducido a diferentes temperaturas en el reformado con vapor de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol, en las siguientes condiciones de reacción: 700 °C; relación S/C, 6.0; tiempo espacial W/F₀, 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}. Se ha utilizado el dispositivo experimental descrito en el Apartado 2.3.1 (Figura 2.12), realizándose la etapa térmica del bio-oil a 500 °C.

4.3.1. Actividad y estabilidad

En la Figura 4.6 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol para los diferentes catalizadores sintetizados. En la Figura 4.7 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos de productos: H₂ (Figura 4.7a), CO₂ (Figura 4.7b), CO (Figura 4.7c), CH₄ (Figura 4.7d) e hidrocarburos C₂-C₄ (Figura 4.7e).

El tiempo espacial utilizado en estos experimentos (0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}) es suficiente para alcanzar la conversión completa a tiempo cero (catalizador fresco) con todos los catalizadores, sin apreciarse efectos notables de las temperaturas de calcinación y reducción en las conversiones iniciales ni en los rendimientos iniciales de productos. Sin embargo, la diferente evolución con el tiempo de reacción de la conversión y de los rendimientos revela claras diferencias en la estabilidad de los catalizadores. El catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ muestra un comportamiento muy estable con una conversión casi completa en las 4 h de reacción, mientras que las conversiones de bio-oil y de etanol disminuyen hasta valores de 0.65 y 0.88, respectivamente, con el catalizador NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀. Los catalizadores calcinados a 700 °C (NiLaAl₇₀₀₋₇₀₀ y NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀) tienen una estabilidad intermedia entre los anteriores.

Comparando la disminución de las conversiones de bio-oil y de etanol con el tiempo de reacción, se puede apreciar que la desactivación tiene un mayor efecto sobre el reformado del bio-oil (Figura 4.6). Este hecho indica que la reacción de reformado con vapor del bio-oil es más lenta y requiere más centros activos que la de reformado de etanol.

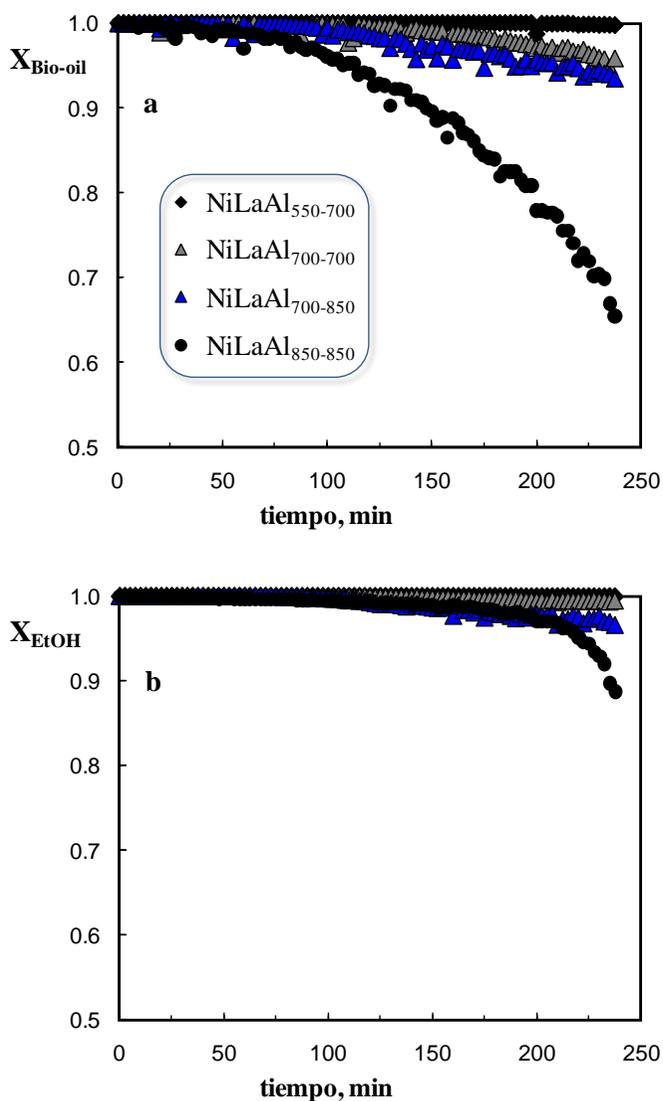


Figura 4.6. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b) en el reformado de la mezcla bio-oil (80)/etanol (20). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6.0, tiempo espacial, 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}.

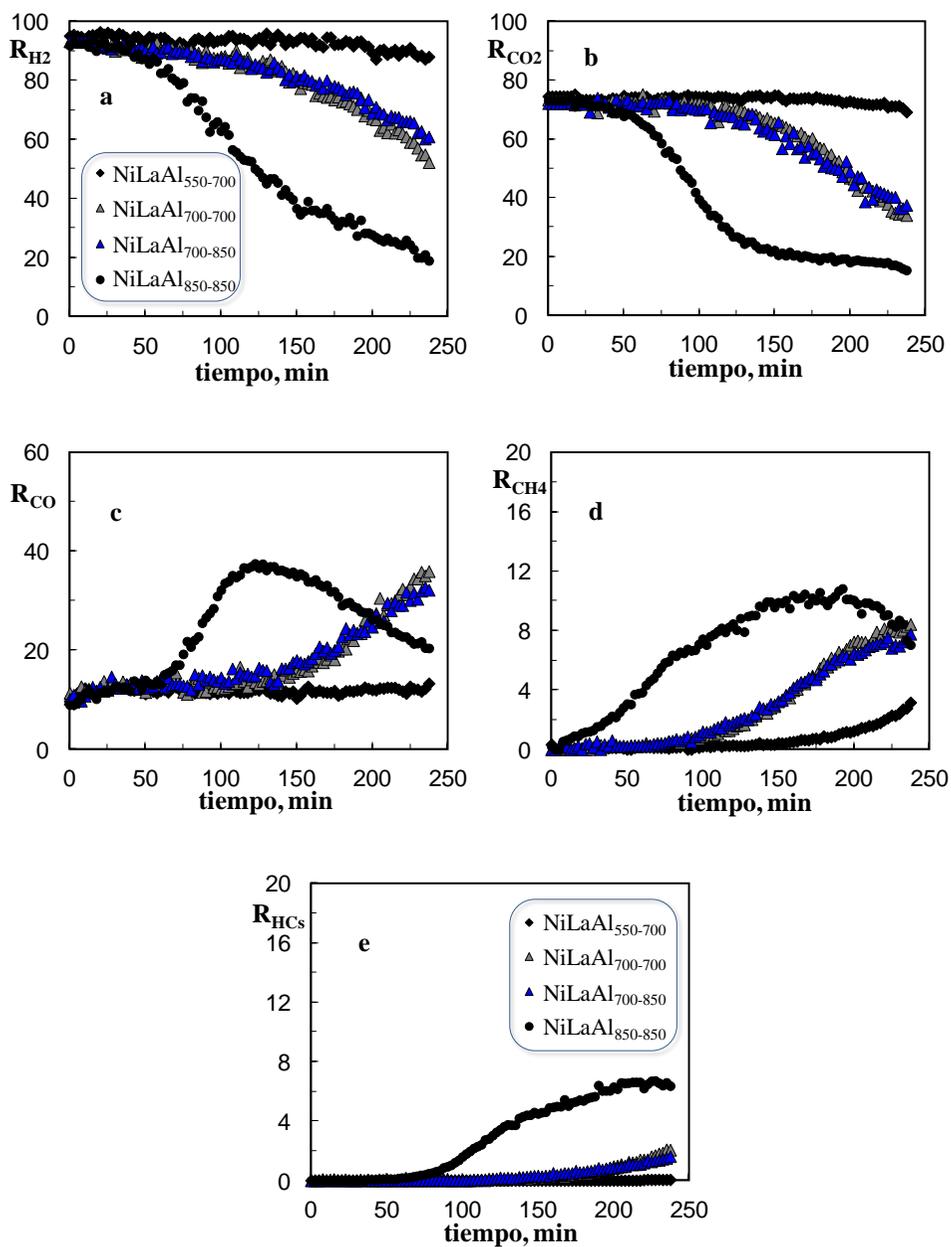


Figura 4.7. Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de H_2 (a), CO_2 (b), CO (c), CH_4 (d) y HCs (e) en el reformado de la mezcla bio-oil (80)/etanol (20). Condiciones: 700 °C; S/C, 6.0; tiempo espacial, 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}.

Los rendimientos de H₂ (Figura 4.7a) y de CO₂ (Figura 4.7b) disminuyen en paralelo a la conversión, cayendo el primero gradualmente desde el 90 % hasta el 18 % para el catalizador más inestable (NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀), mientras los rendimientos de CO, CH₄ e hidrocarburos aumentan (Figuras 4.7c-e). Este efecto se debe a la pérdida de actividad del catalizador para la reacción de reformado de CH₄ y para la reacción WGS, desde tiempo de reacción cero, mientras que la actividad para el reformado de hidrocarburos C₂-C₄ permanece constante durante unos 70 min (Figura 4.7e). El máximo observado en el rendimiento de CO (Figura 4.7c) y de CH₄ (Figura 4.7d) corresponde a un tiempo para el que es muy importante la desactivación del catalizador.

El catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ muestra un comportamiento muy estable, con una ligera disminución del rendimiento de H₂ (de 94 % a 87 %) y un ligero aumento de los rendimientos de CO y CH₄ en 4 h de reacción, mientras que el rendimiento de hidrocarburos C₂-C₄ es despreciable.

Los catalizadores calcinados a 700 °C (NiLaAl₇₀₀₋₇₀₀ y NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀) muestran un comportamiento intermedio al de los calcinados a 550 °C y a 850 °C. Se observa además que el rendimiento de H₂ obtenido con el catalizador NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀ es ligeramente superior al obtenido con el catalizador NiLaAl₇₀₀₋₇₀₀. Esto se puede justificar por la mayor y mejor dispersión de la superficie metálica disponible para la reacción de reformado (Tabla 4.2), como consecuencia de la reducción casi completa de las especies de Ni que se consigue a 850 °C. Sin embargo, si tenemos en cuenta estos valores más altos de dispersión, superficie metálica y grado de reducción en comparación con el catalizador NiLaAl₇₀₀₋₇₀₀, el rendimiento de H₂ obtenido con NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀ es menor del esperado. Este hecho sugiere que el Ni⁰ que proviene de la reducción de la espinela (NiAl₂O₄) es menos activo que el procedente de los óxidos de Ni. Esta hipótesis se confirma con los resultados obtenidos con el catalizador NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀, cuya fase metálica predominante es espinela y que sufre una fuerte desactivación con el tiempo de reacción. Cabe indicar que el catalizador NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀ se ve más afectado por ambas causas de desactivación (deposición de coque y sinterización de Ni), como se mostrará con detalle en el siguiente apartado.

En general, estos resultados confirman que una temperatura de calcinación en torno a 550 °C mejora el comportamiento del catalizador para la producción de H₂, debido principalmente a que se atenúa la formación de CO, CH₄ e hidrocarburos ligeros (consecuencia de la desactivación del catalizador para las reacciones de reformado y WGS).

4.3.2. Origen de la desactivación

Las posibles causas de la desactivación de los catalizadores estudiados son: i) la deposición de coque, que bloquea los centros activos de metal, y; ii) la sinterización del Ni, que aumenta el tamaño medio de las partículas metálicas. Ambos efectos reducen la superficie de metal accesible a los reactantes (Bengaard y cols., 2002).

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de contenido de coque depositado en los catalizadores (C_C , % en peso) y de rendimiento de coque (R_C , % por gramo de C alimentado). Además, cabe señalar que el contenido de coque depositado sobre el carborundo inerte (determinado mediante análisis TPO) es insignificante, lo que demuestra la eficacia de la etapa de tratamiento térmico para retener la lignina pirolítica, principal responsable del coque de origen térmico, por lo que debe atribuirse la formación de coque a un mecanismo catalítico. En la Tabla 4.3 se muestra también el tamaño medio de las partículas de Ni^0 (determinado por XRD) para los catalizadores frescos y desactivados (tras 4 h de reacción). Estos resultados de deposición de coque y de aumento del tamaño de partículas de Ni revelan que la causa de la desactivación es una combinación de ambos (sinterización y formación de coque).

Tabla 4.3. Efecto de las temperaturas de calcinación y reducción del catalizador de $Ni/La_2O_3-\alpha-Al_2O_3$ en la deposición de coque (Contenido, C_C , y rendimiento, R_C , en % en masa) y aumento del tamaño de partículas de Ni^0 . Condiciones: 700 °C; S/C, 6.0; 0.27 $g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}$; 4 h.

Catalizador	C_C (%)	R_C (%)	Tamaño Ni^0 (nm)	
			Fresco	Desactivado
NiLaAl ₅₅₀₋₇₀₀	1.1	0.19	4.9	12.3
NiLaAl ₇₀₀₋₇₀₀	2.4	0.40	7.9	22.7
NiLaAl ₇₀₀₋₈₅₀	5.6	0.94	9.2	25.3
NiLaAl ₈₅₀₋₈₅₀	4.1	0.79	7.7	30.5

En general se observa que al aumentar las temperaturas de calcinación y reducción se favorece la deposición de coque. Sin embargo, se aprecia que la deposición de coque en el catalizador calcinado y reducido a 850 °C (NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀) es menor que en el catalizador NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀, lo que sugiere que los centros activos del primero tienen una menor actividad, tanto para la reacción de reformado como para desarrollo de estructuras carbonosas a partir de precursores de coque.

En cuanto a la sinterización del metal, para todos los catalizadores se aprecia un aumento del tamaño de partícula de Ni después de 4 h de reacción, siendo este efecto más significativo para el catalizador NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀. Este resultado se debe a la presencia de partículas de espinela NiAl₂O₄ (predominante en este catalizador) que se reducen a especies de Ni⁰ que son más susceptibles de sinterización. Esta sinterización más severa se traduce en una notable desactivación (Figuras 4.6 y 4.7).

Los resultados de contenido de coque y tamaño de partícula de Ni⁰ de los catalizadores calcinados a 700 °C (NiLaAl₇₀₀₋₇₀₀ y NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀) revelan que la severidad de sinterización es similar en ambos, aunque el contenido de coque del catalizador NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀ es casi el doble. Este efecto es causado por la presencia de partículas de Ni⁰ más grandes, que favorecen la formación y crecimiento de fibras de carbono (Bengaard y cols., 2002).

Por otro lado, los catalizadores que han sido reducidos a 850 °C tras una calcinación a diferentes temperaturas (NiLaAl₇₀₀₋₈₅₀ y NiLaAl₈₅₀₋₈₅₀), que muestran un comportamiento muy diferente con el tiempo de reacción (Figuras 4.6 y 4.7), tienen contenidos de coque similares pero un grado de sinterización muy diferente. Este resultado evidencia que la sinterización del Ni tiene un efecto mayor que la deposición de coque sobre la pérdida de actividad de estos catalizadores.

El catalizador que sufre una menor deposición de coque y una sinterización más leve es el que se calcina a 550 °C y posteriormente se reduce a 700 °C (NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀), lo cual es coherente con la menor desactivación observada durante la reacción.

En base a todos los resultados mostrados en este capítulo, se puede concluir que las condiciones más adecuadas de preparación del catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃, de cara a obtener un mayor rendimiento de H₂ y con un comportamiento más estable del a lo largo de la reacción, corresponden a una temperatura de calcinación de 550 °C y una temperatura de reducción de 700 °C. Estas son las condiciones de síntesis del catalizador utilizadas para abordar el estudio del resto de objetivos planteados en esta Tesis, y cuyos resultados se recogen en los siguientes Capítulos.

**REFORMADO DE LA
MEZCLA BIO-OIL/ETANOL**

5. REFORMADO DE LA MEZCLA BIO-OIL/ETANOL

En este Capítulo se estudia la viabilidad de una estrategia de reformado con vapor de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol consistente en dos etapas catalíticas en serie: una primera etapa de pre-reformado, utilizando dolomita calcinada como catalizador, seguida del reformado catalítico de los productos del pre-reformado utilizando el catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. El objetivo de este estudio es determinar si esta estrategia de operación permite aportar alguna sinergia positiva para la producción de H₂ a partir de bio-oil, de forma similar a como se ha comprobado anteriormente para el reformado con vapor de bio-oil utilizando dolomita en el propio lecho catalítico, para la captura *in situ* de CO₂ (Remiro y cols., 2013c).

Para una correcta interpretación de los resultados, es importante conocer el efecto individual que produce cada etapa de reformado por separado. Por ello, antes de abordar el estudio del proceso en dos etapas (cuyos resultados se muestran en el Apartado 5.2), se ha analizado la etapa de pre-reformado con dolomita, determinando la conversión del bio-oil y los rendimientos y composición de la corriente de productos resultante en las diferentes condiciones experimentales utilizadas. Estos resultados se muestran en primer lugar en el Apartado 5.1.

El proceso de reformado con dos etapas catalíticas en serie, usando dolomita en la primera como catalizador de bajo coste, ha sido planteada en la bibliografía como un modo de proteger al catalizador de Ni de la rápida desactivación por coque que sufre en el reformado con vapor del bio-oil (Wu y cols., 2008; Lónyi y cols., 2013). El catalizador de dolomita en la primera etapa tiene un papel de “catalizador de guarda”.

Wu y cols. (2008) utilizaron dos lechos fijos en serie para el reformado con vapor de bio-oil de pirólisis de serrín, con dolomita en el primero, que sufría la principal deposición de coque, y catalizador de Ni/MgO en el segundo. Estos autores analizaron el efecto de algunas variables de operación, como la temperatura, relación S/C y velocidad espacial en ambas etapas, sobre la conversión del bio-oil y rendimientos de productos. Comprobaron la necesidad de operar por encima de 850 °C en la primera etapa con dolomita y con una relación S/C > 12 para tener una conversión de bio-oil notable, obteniendo así un rendimiento de H₂ del 50 % y una elevada concentración de CH₄ (el 50 % de los compuestos carbonados). Para aumentar el rendimiento de H₂ en la corriente de productos, utilizaron un segundo lecho con catalizador de Ni/MgO, con el que lograban convertir el 100 % del CH₄

utilizando elevadas temperaturas ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) y baja velocidad espacial ($\text{GHSV} < 3600\text{ h}^{-1}$). Se comprobó que la utilización de un primer lecho con dolomita conseguía atenuar la deposición de coque sobre el catalizador de Ni/MgO, pero no se compararon los resultados de rendimientos de productos con el sistema de dos etapas en serie con los correspondientes a un único lecho con el catalizador de Ni/MgO, lo que no permite cuantificar la eficacia de la etapa previa de dolomita para mejorar el rendimiento neto de H_2 .

Lónyi y cols. (2013) estudiaron el reformado con vapor de bio-oil obtenido por pirólisis de residuos alimentarios, utilizando dos reactores de lecho fijo en serie y con relación S/C de 5, con dolomita en el primer lecho y catalizador de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el segundo, y con temperaturas de 800 y 700-750 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. La velocidad espacial en el lecho de dolomita era 10 veces inferior a la correspondiente al lecho de catalizador de Ni ($\text{WHSV} = 4\text{-}9\text{ h}^{-1}$), y en estas condiciones consiguieron evitar la rápida desactivación que sufría el catalizador de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin la utilización del lecho previo de dolomita. La modificación del catalizador por incorporación de K o Ca (especialmente el K) mejoraba la vida del catalizador, y conseguía una distribución de productos del 55-60 % de H_2 , 5-6 % de CO, 17-20 % de CO_2 , 3-5 % de CH_4 y 13-25 de N_2 (procedente tanto del gas auxiliar como del bio-oil, que tenía N).

5.1. DOLOMITA COMO CATALIZADOR

El estudio de una etapa de pre-reformado con dolomita, además de ayudar a interpretar los resultados obtenidos en el sistema de dos etapas catalíticas en serie, tiene interés en sí mismo como posible ruta de valorización del bio-oil, alternativa a otras rutas más ampliamente estudiadas en la bibliografía, como son el craqueo catalítico, la hidrodesoxigenación (HDO) y el envejecimiento térmico. Diversos autores (Arbogast y cols., 2012, 2013; Zacher y cols., 2014) han apuntado la necesidad de reducir los costes de hidrotratamiento del bio-oil, mediante el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos. En este sentido, resulta interesante un proceso de valorización parcial menos severo que el HDO tradicional, en el que se obtenga un bio-oil parcialmente desoxigenado. Este bio-oil puede ser valorizado posteriormente como co-alimentación en unidades de refinería existentes y/o puede ser integrado directamente en los *pools* de gasolina y diesel. La dolomita calcinada puede considerarse un catalizador de bajo coste adecuado para este propósito de valorización parcial del bio-oil.

En este apartado se aborda el estudio de la viabilidad de un proceso de reformado de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol (Figura 5.1), utilizando dolomita calcinada como catalizador de bajo coste y determinando la conversión de la mezcla y los rendimientos y composición de productos (gas y líquido) en el intervalo 400-700 °C.

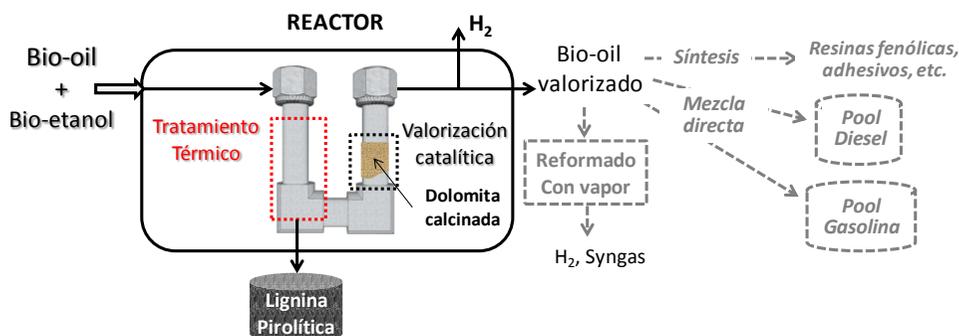


Figura 5.1. Esquema del reformado con dolomita de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol y posibles rutas de utilización y/o transformación del producto líquido.

La configuración del equipo de reacción, descrita en detalle en el Apartado 2.3.1, permite la deposición controlada y previa de la lignina pirolítica y ha sido utilizada con éxito para la estabilización del bio-oil, reduciéndose los problemas de atascos y de desactivación del catalizador en procesos de obtención de olefinas (Gayubo y cols., 2010a), aromáticos (Gayubo y cols., 2010b; Valle y cols., 2010a) y H₂ (Remiro y cols., 2013a, 2013b; Remiro y cols., 2014).

Este proceso propuesto tiene las siguientes ventajas desde la perspectiva de valorización del bio-oil:

- 1) Se lleva a cabo con una configuración simple y continua, a presión atmosférica y sin aporte externo de H₂.
- 2) El catalizador de dolomita es mucho más barato que los utilizados para la HDO.
- 3) Se produce H₂ y lignina pirolítica, que es un subproducto con interés como materia prima.

Además de las reacciones propiamente involucradas en el reformado del bio-oil y del etanol, debe tenerse en cuenta la capacidad de la dolomita para la captura de CO₂, por la carbonatación del CaO:



Esta reacción desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción WGS (Ec. 1.19), aumentando el rendimiento H₂. Remiro y cols. (2013c) observaron un efecto notable de la captura de CO₂ con dolomita en el reformado de la fracción acuosa de bio-oil a 600 °C.

5.1.1. Rendimiento y composición de productos

Se han estudiado los índices de reacción a tiempo cero y su evolución con el tiempo de reacción, para analizar la desactivación de la dolomita, por carbonatación (responsable también de la pérdida de la capacidad de captura de CO₂) y por deposición de coque. Ambas causas de desactivación son reversibles, ya que la dolomita carbonatada puede recuperar casi completamente su capacidad de captura y su actividad catalítica mediante calcinación (a 800 °C durante 2 h). Además de una gran resistencia mecánica, la dolomita es estable en ciclos de carbonatación-calcinación, estabilidad en la que tiene un importante papel la presencia de MgO y CaO (Chen y cols., 2009).

En la Figuras 5.2 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol y en la Figura 5.3 los de evolución de los rendimientos de H₂ y productos carbonados, para diferentes temperaturas de reacción. Estos índices de reacción se han calculado con las Ecs. (4.4)-(4.6) (Apartado 4.1).

Para el cálculo de los índices de reacción es importante tener en cuenta que previamente a la entrada al lecho de dolomita (rama de salida del tubo en “U”, Figura 5.1), la alimentación se ha sometido a un tratamiento térmico (rama de entrada del tubo en “U”, Figura 5.1), donde una parte de los oxigenados del bio-oil son retenidos en forma de lignina pirolítica, de manera que el caudal de oxigenados que es transformado en lecho de dolomita es menor que el que entra al sistema. Por tanto, la conversión del bio-oil y los rendimientos de productos son diferentes según se refieran a la alimentación de entrada al sistema (Global) o al lecho con dolomita, siendo estas diferencias menores cuanto mayor es la temperatura de reacción, dado que disminuye la deposición de lignina pirolítica (Tabla 3.5).

Estas diferencias se ponen de manifiesto en la Figura 5.2a, donde se muestran los valores de conversión del bio-oil referidos a la alimentación total al sistema (símbolos rellenos) y a la alimentación al lecho con dolomita (símbolos huecos). Como se observa, las diferencias son significativas cuando el tratamiento térmico y la reacción se llevan a cabo por debajo de 600 °C. En la Figura 5.3, los rendimientos de productos están referidos a la alimentación total que entra al sistema, que son obviamente menores que los rendimientos de reacción.

Como se observa en las Figuras 5.2 y 5.3, los índices de reacción y su evolución con el tiempo están muy influenciados por la temperatura de reacción, como consecuencia del efecto de ésta tanto sobre el comportamiento cinético de la dolomita, como sobre su capacidad de captura de CO₂.

Para facilitar la comparación de estos resultados con los correspondientes al efecto térmico de transformación del bio-oil (mostrados en el Apartado 3.1), en la Tabla 5.1 se recogen, para cada temperatura, los resultados correspondientes a tres tiempos de reacción (0.5 h, 2 h y 4 h), de la conversión de bio-oil y de etanol, y de los rendimientos (expresados como % en masa) de compuestos gaseosos y líquidos obtenidos en la corriente de salida.

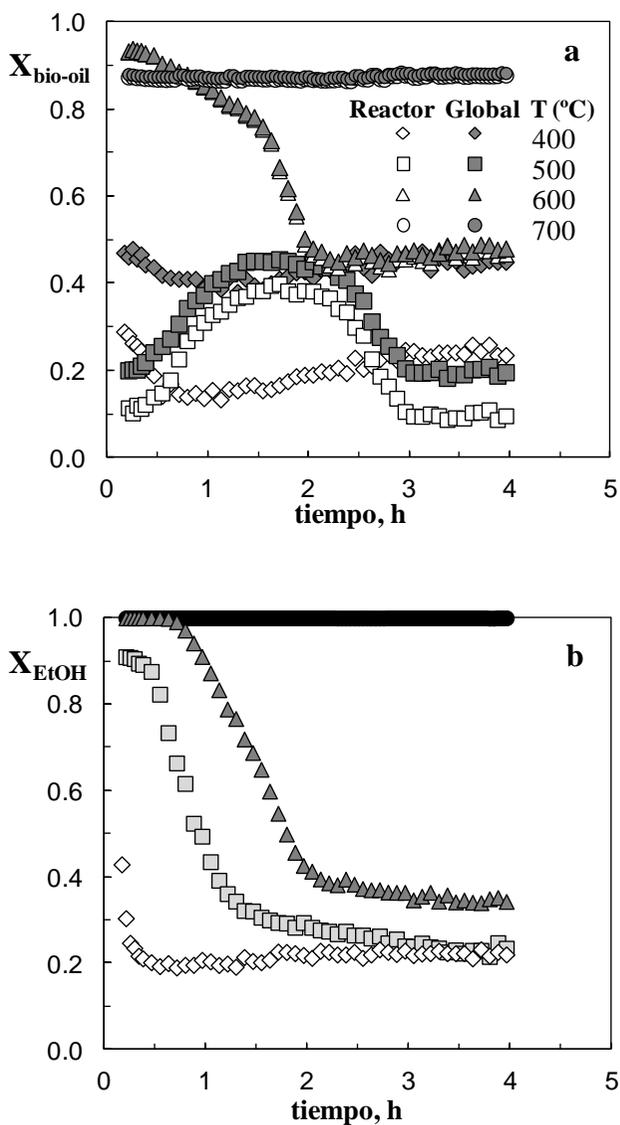


Figura 5.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución con el tiempo de la conversión (referente a la alimentación al equipo y al reactor) de bio-oil (a) y de etanol (b) utilizando dolomita como catalizador. Condiciones de reacción: mezcla bio-oil *IK-1*/etanol; S/C, 6; tiempo espacial, $2.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}+\text{EtOH}}$.

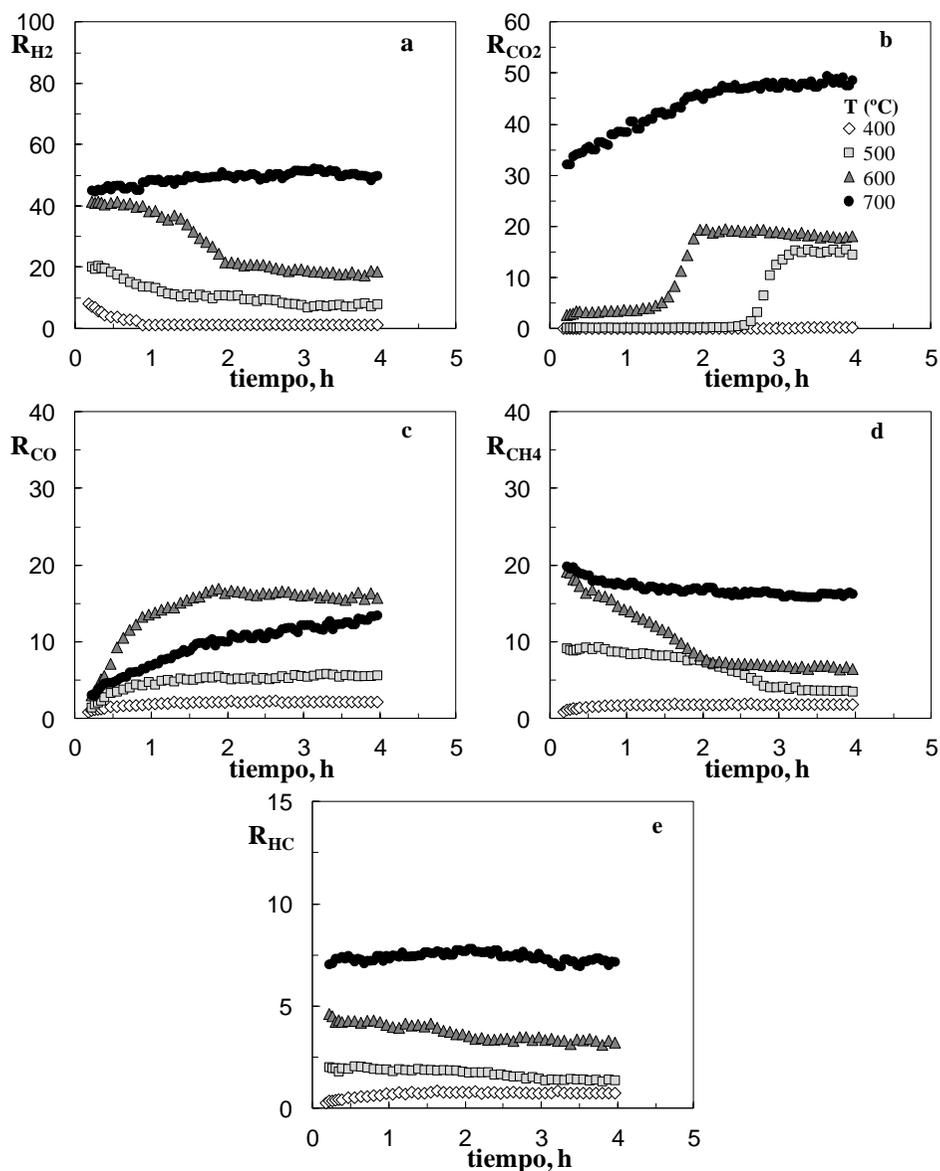


Figura 5.3. Efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución con el tiempo de los rendimientos de H_2 (a), CO_2 (b), CO (c), CH_4 (d) e hidrocarburos (e) utilizando dolomita como catalizador. Condiciones de reacción: mezcla bio-oil *IK-1*/etanol; S/C, 6; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}.

Tabla 5.1. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol, y de los rendimientos de gas y líquido a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: mezcla bio-oil *IK-1*/etanol; S/C, 6; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}.

Temperatura	400 °C			500 °C			600 °C			700 °C		
tiempo, h	0.5	2	4	0.5	2	4	0.5	2	4	0.5	2	4
Conversión (en el reactor), %												
X _{Bio-oil}	30	20	26	11	39	12	93	48	46	89	90	90
X _{EtOH}	22	21	21	82	28	21	100	40	34	100	100	100
Rendimientos de productos, % en masa												
GASES	2.0	2.9	2.6	3.0	3.7	8.5	6.7	7.8	12.7	19.0	22.8	28.4
LÍQUIDO	98.0	97.1	97.4	97.0	96.3	91.5	93.3	92.2	87.3	81.0	77.2	71.6
Agua	87.7	86.6	88.0	87.1	86.5	78.5	92.0	82.5	77.8	79.2	75.6	70.3
oxigenados	10.3	10.5	9.4	9.9	9.9	13.0	1.3	9.7	9.5	1.8	1.6	1.3

El rendimiento inicial del producto gaseoso (para un tiempo de 0.5 h) aumenta notablemente al aumentar la temperatura desde el 2 % en peso a 400 °C hasta 19 % a 700 °C, debido principalmente al mayor contenido de CO₂. Estos resultados se explican por las reacciones endotérmicas de craqueo/descomposición, que conllevan la formación de productos gaseosos (CH₄, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros) y que se favorecen a altas temperaturas, junto con la pérdida de capacidad de captura de CO₂ por parte de la dolomita, que está favorecida a temperaturas inferiores a 625 °C (Charitos y cols., 2010). Así, para el tiempo espacial utilizado (2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}), el CO₂ es eficazmente capturado durante toda la reacción a 400 °C, mientras que a 700 °C esta captura es casi insignificante.

La actividad catalítica de la dolomita es notable a 700 °C, obteniéndose una conversión prácticamente completa tanto del bio-oil como del etanol en las 4 h de reacción (Figura 5.2). A esta temperatura, se obtiene un rendimiento de gases ligeramente superior al obtenido por efecto exclusivamente térmico (Tabla 3.1), con un contenido casi doble de H₂ y CO₂ y más de 6 veces menor de CO (como se mostrará en la Tabla 5.2), lo que evidencia la actividad de la dolomita para las reacciones de reformado y de WGS. En cuanto a la evolución de los rendimientos con el tiempo de reacción a esta temperatura, se puede observar una clara tendencia creciente en los rendimientos de CO y CO₂ (Figura 5.3b-c) lo que sugiere que las reacciones de descarbonilación/descarboxilación de los compuestos oxigenados se

favorecen a medida que se desactiva la dolomita. Contribuye a este resultado el hecho de que la dolomita se va saturando de CO₂ a medida que progresa la reacción.

Durante la captura efectiva de CO₂ a 600 °C (\approx 1.5 h) se alcanza una elevada conversión de bio-oil (93 %, Figura 5.2a) y de etanol (100 %, Figura 5.2b). Sin embargo, tanto la conversión como el rendimiento de H₂ (Figura 5.3a) disminuyen de manera acusada tras la saturación de la dolomita, lo que sugiere que a esta temperatura la captura de CO₂ favorece las reacciones de reformado y de WGS. También se observa una notable formación de CH₄ (Figura 5.3d) que disminuye en paralelo con el aumento de CO (Figura 5.3c), lo que sugiere desactivación de la reacción de metanación. La desactivación de las reacciones de craqueo/descomposición también puede contribuir a esta menor formación de CH₄ con el tiempo, lo que es coherente con la ligera disminución de hidrocarburos C₂-C₄ (Figura 5.3e).

A 500 °C la conversión inicial de etanol (90 %) disminuye rápidamente en 2 h de reacción (Figura 5.2b). A esta temperatura, y para este tiempo espacial, la desactivación de la dolomita no está causada por la carbonatación, puesto que hay captura efectiva de CO₂ durante 2 h de reacción (Figura 5.3b). La desactivación se debe a la deposición de coque, que afecta principalmente a la reacción de reformado, así como a las reacciones WGS y de metanación, como sugiere la disminución de CH₄ (Figura 5.3d) y de H₂ (Figura 5.3a) en paralelo al aumento de CO (Figura 5.3c).

A 400 °C los rendimientos de CH₄, hidrocarburos y CO son muy bajos y la conversión del bio-oil y del etanol se mantiene en torno al 20 % durante casi toda la reacción. Este comportamiento sugiere que la dolomita tiene baja actividad para la reacciones de craqueo y reformado por debajo de 500 °C, a pesar de la captura efectiva de CO₂ (Figura 5.3b).

Cabe señalar que la conversión de bio-oil (Figura 5.2a) sigue una tendencia inusual a 400 °C (aumenta ligeramente con el tiempo) y a 500 °C (pasa a través de un máximo \approx 2 h). Este resultado puede ser debido a la transformación del etanol, que compite con los centros activos para la transformación de los compuestos oxigenados del bio-oil. Además, el etanol puede producir acetona (por descomposición) y acetaldehído (por deshidrogenación, Ec. (1.16)), que son compuestos contenidos originalmente en el bio-oil, y que no son evaluados por tanto en la conversión de éste. Por lo tanto, estos resultados sugieren que las

reacciones de interconversión de los compuestos oxigenados son importantes a estas bajas temperaturas.

Los líquidos recogidos están compuestos principalmente de agua (suma de la contenida originalmente en el bio-oil, el agua adicional alimentada para favorecer el reformado y la producida en las reacciones) y de una fracción orgánica (bio-oil valorizado). El máximo rendimiento de este líquido se obtiene a 400 °C (97.4-98 %, Tabla 5.1). Este elevado contenido de agua es suficiente para la separación de fases, lo que resulta en una fase acuosa sobrenadante y una fase orgánica no polar (Oasmaa y Czernik, 1999). Por lo tanto, la adición de agua junto con la alimentación al reactor de reformado parece ser un método efectivo para vencer la relativa dificultad que existe para separar el agua y los compuestos orgánicos en la fase condensada (Venderbosch y cols., 2010; Elliott y cols., 2012).

5.1.1.1. Composición del producto gaseoso

La composición detallada del gas obtenido se muestra en la Tabla 5.2. Un resultado llamativo es la baja concentración de CO₂ en la corriente gaseosa por debajo de 600 °C, debido a la captura efectiva de la dolomita. La concentración de CO₂ se mantiene en niveles muy bajos en todo el tiempo de reacción a 400 °C (2.7-9 %), y se hace significativa tras 4 h de reacción a 500 °C (\approx 69 %) y tras 2 h de reacción a 600 °C (\approx 51 %). Este resultado se debe a la disminución en la constante de equilibrio de la reacción de carbonatación al aumentar la temperatura, que reduce la capacidad de captura. Además, el aumento brusco de la concentración de CO₂ a 500 °C (\approx 4 h) y a 600 °C (\approx 2 h) indica la saturación completa de dolomita. Por otro lado, las reacciones de descarboxilación de los compuestos oxigenados, que se favorecen al aumentar la temperatura, también pueden contribuir al aumento de CO₂.

Además de la capacidad de captura de CO₂, la actividad de la dolomita para la reacción de metanación también se favorece termodinámicamente por debajo de 600 °C, obteniéndose un producto gaseoso con un contenido de CH₄ en torno al 25, 37 y 28 % a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

Tabla 5.2. Evolución con el tiempo de reacción de la composición del producto gaseoso (% en masa) obtenido a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: mezcla bio-oil IK-1/etanol; S/C, 6; dolomita, 11 g; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}.

Temperatura	400 °C			500 °C			600 °C			700 °C			
	tiempo, h	0.5	2	4	0.5	2	4	0.5	2	4	0.5	2	4
H ₂		7.8	4.5	4.2	19.9	12.3	3.5	19.3	5.7	4.3	8.3	7.1	6.6
CH ₄		24.9	22.7	22.1	36.9	31.1	6.0	28.1	7.7	6.9	11.7	8.4	8.1
CO		44.4	48.0	45.4	24.2	38.0	16.4	24.3	28.6	29.3	6.3	10.6	11.6
CO ₂		2.7	2.2	9.1	2.7	3.2	69.1	15.1	51.5	51.8	64.7	67.0	67.2
Parafinas C ₂ -C ₄		10.6	12.5	10.4	7.3	7.9	2.5	2.9	1.6	1.6	0.9	0.7	0.7
Olefinas C ₂ -C ₄		9.6	10.1	8.8	8.9	7.5	2.5	10.3	5.0	5.0	8.0	6.2	5.7

En consecuencia, el resultado más destacable es que por debajo de 600 °C y siempre que la dolomita no esté saturada (captura eficiente de CO₂), el producto gaseoso tiene una concentración muy baja de CO₂ y altas concentraciones de CH₄, H₂ y CO, lo que le hace interesante para su uso como combustible o como materia prima para la producción de gas de síntesis en aquellos procesos en los que el CH₄ sea inerte.

5.1.1.2. Composición del producto líquido (bio-oil valorizado)

En las Figuras 5.4 y 5.5 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la relación O/C (en base libre de agua) de la fracción orgánica del líquido recogido (bio-oil valorizado) para diferentes temperaturas. Se muestra también el contenido de ácidos carboxílicos y el contenido de oxígeno total (% en masa) en estos líquidos. Estos indicadores son factores clave de cara a un posterior procesado del bio-oil valorizado (como co-alimentación en refinería y/o formulación de gasolina y diesel). Se puede apreciar que a tiempo cero (efecto térmico) el contenido de ácidos carboxílicos aumenta con la temperatura, desde un 8.8 % a 400 °C hasta un 35.8 % a 700 °C, mientras que la relación O/C disminuye desde el 0.9 a 400 °C hasta el 0.67 a 700 °C.

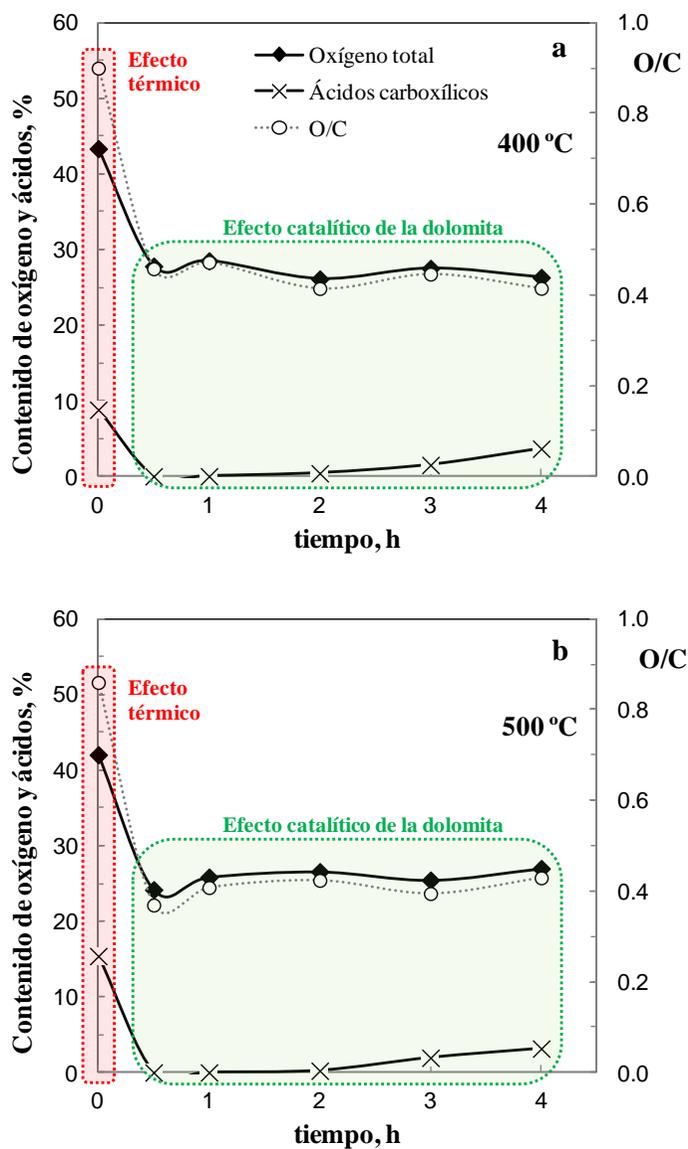


Figura 5.4. Evolución con el tiempo de reacción de los contenidos de oxígeno y ácidos carboxílicos, y de la relación O/C en la fracción orgánica del producto líquido (bio-oil valorizado) a 400 °C (a) y 500 °C (b).

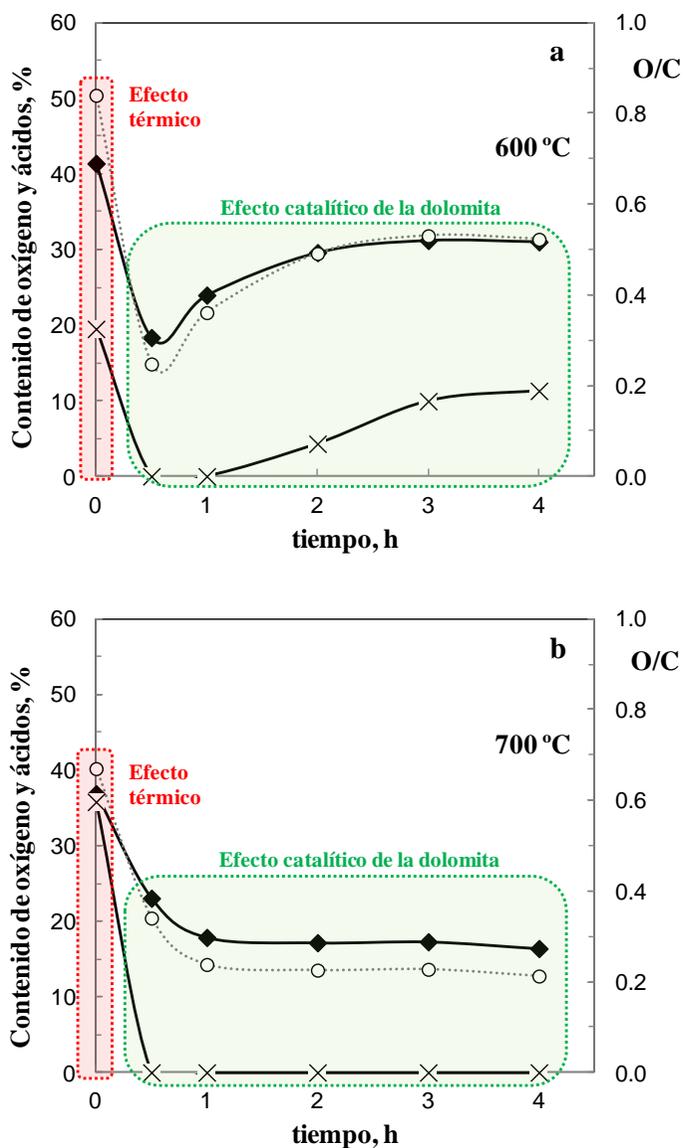


Figura 5.5. Evolución con el tiempo de reacción de los contenidos de oxígeno y ácidos carboxílicos, y de la relación O/C en la fracción orgánica del producto líquido (bio-oil valorizado) a 600 °C (a) y 700 °C (b).

Los resultados revelan que el comportamiento catalítico de la dolomita se ve afectado tanto por la temperatura como por el tiempo de reacción. Cuando la dolomita está fresca ($t = 0.5$ h), un aumento de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ disminuye el contenido de O y la relación O/C en el bio-oil valorizado (de 0.46 a 0.25). El oxígeno se elimina en forma de CO, CO₂ (que es capturado por la dolomita) y agua. El líquido obtenido tras 0.5 h de reacción a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiene una relación O/C ligeramente mayor que la obtenida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que sugiere que además de la eliminación de CO₂ del medio de reacción, la captura de CO₂ favorece las reacciones de reformado y craqueo por debajo de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado es coherente con la conversión de bio-oil mostrada en la Tabla 5.1, que es ligeramente mayor a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (93 %) que a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (90 %).

En cuanto al comportamiento catalítico de la dolomita a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, se puede observar que la desactivación afecta principalmente al contenido de ácidos carboxílicos, que aumenta ligeramente tras 2 h de reacción, mientras que la relación O/C se mantiene casi constante (Figura 5.4a). Este resultado es coherente con los valores de conversión mostrados en la Tabla 5.1, y sugiere que las reacciones de interconversión de oxigenados prevalecen sobre las de reformado, craqueo y descomposición a esta temperatura. Se observa una tendencia similar a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.4b), aunque con un ligero aumento en el contenido de O y la relación O/C con el tiempo de reacción.

A $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ la desactivación de la dolomita conlleva la atenuación de las reacciones de reformado, craqueo y descomposición, tal y como sugiere la disminución de la conversión de bio-oil (Tabla 5.1). Esto afecta tanto a la relación O/C como al contenido de ácidos carboxílicos, que aumentan notablemente con el tiempo (Figura 5.5a).

A $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual las reacciones de reformado, craqueo y descomposición están favorecidas, se obtiene una elevada conversión de bio-oil y etanol (Tabla 5.1) y la desoxigenación de la alimentación se favorece ligeramente con el tiempo de reacción, debido a las reacciones de decarbonilación/descarboxilación que producen CO y CO₂.

Como resultado del efecto de la temperatura y del tiempo en el complejo sistema de reacciones, el máximo grado de desoxigenación de la alimentación se consigue tras 0.5 h de reacción a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ la desoxigenación se favorece con el tiempo de reacción, obteniéndose la relación O/C más baja tras 4 h de reacción.

La tendencia de la relación O/C con la temperatura y el tiempo de reacción es coherente con los valores de conversión mostrados en la Tabla 5.1, de manera que para una mayor conversión de la alimentación, la relación O/C es menor. Para el tiempo espacial utilizado ($2.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$), el contenido de ácidos carboxílicos en el bio-oil valorizado aumenta ligeramente tras 2 h de reacción a temperaturas inferiores a 500 °C, aumenta considerablemente tras 1 h de reacción a 600 °C, y es despreciable a lo largo de 4 h de reacción a 700 °C.

A continuación, en las Tablas 5.3 y 5.4 se muestra la composición orgánica detallada de los líquidos recogidos tras 0.5, 2 y 4 h de reacción a 400-500 °C (Tabla 5.3) y a 600-700 °C (Tabla 5.4). Con el fin de discernir claramente el efecto catalítico de la dolomita, se muestra además la composición detallada de los líquidos condensables de la corriente volátil que sale de la sección térmica ($t=0$), mostrada anteriormente en la Tabla 3.3.

Entre los resultados cabe destacar la eliminación eficaz de los compuestos de tipo monosacáridos, con levoglucosano y hexosa como productos mayoritarios, que son componentes altamente oxigenados y mayoritarios del bio-oil. Se aprecia que, tras la reacción con dolomita a todas las temperaturas estudiadas, el contenido de este tipo de compuestos en los líquidos valorizados es despreciable.

Las mayores cantidades de acetaldehído detectadas en los líquidos valorizados, en comparación con la alimentación a cada temperatura ($t=0$), sugieren que éste se forma por deshidrogenación de etanol (Ec. (1.16)). El acetaldehído a su vez, puede descomponerse en CH_4 y CO . Este carácter de compuesto intermedio de reacción se evidencia por la evolución de su concentración con el tiempo de reacción (aumenta a 400 °C y 500 °C y pasa por un máximo a 600 °C), lo que revela que la desactivación de la dolomita afecta a la descomposición del acetaldehído (≤ 500 °C) y a su formación por deshidrogenación (≥ 600 °C).

Teniendo en cuenta que los ácidos carboxílicos (principalmente el acético y fórmico) son los responsables del 70 % de la acidez de un bio-oil (Oasmaa y cols., 2010) y que los fenoles son los compuestos menos reactivos del bio-oil, se ha prestado especial atención a la reactividad de estos compuestos. En el Apartado 5.2 se proponen mecanismos de reacción para estos componentes oxigenados del bio-oil, teniendo en cuenta los resultados mostrados en las Tablas 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3. Evolución con el tiempo de reacción de la composición detallada (% en masa, libre de agua) del líquido obtenido tras el tratamiento térmico ($t = 0$) y tras reacción con dolomita a 400 °C y 500 °C.

tiempo, h	400 °C				500 °C			
	(t = 0)	0.5	2	4	(t = 0)	0.5	2	4
Hidrocarburos	--	0.3	1.0	3.4	--	0.3	0.7	0.3
Lineales	--	0.2	0.4	0.5	-	0.3	0.3	0.3
Cíclicos	--	0.1	0.4	0.5	-	--	0.4	--
Aromáticos	--	--	0.2	2.4	-	--	--	--
Oxigenados	100	99.7	99.0	96.6	100	99.7	99.3	99.7
Cetonas lineales	2.0	43.6	26.2	18.6	4.7	67.4	33.1	23.3
<i>acetona</i>	--	24.1	13.4	9.5	--	46.7	20.5	15.5
<i>acetol</i>	0.9	--	--	0.1	2.1	--	--	--
Cetonas cíclicas	4.9	15.3	14.1	12.4	1.5	9.2	12.9	14.2
Ácidos carboxílicos	8.8	--	0.4	3.7	15.4	--	0.2	3.2
<i>acético</i>	3.9	--	0.4	1.5	11.1	--	0.2	1.5
<i>fórmico</i>	1.6	--	--	--	3.0	--	--	--
Esteres	3.6	0.0	0.9	1.4	4.1	--	0.0	1.0
Aldehídos	4.5	0.9	5.0	7.3	5.9	0.3	2.2	8.0
<i>acetaldehído</i>	0.2	0.6	3.5	6.2	1.3	--	1.7	6.2
Fenoles	2.7	4.7	14.1	19.6	4.7	12.6	12.8	17.5
<i>fenol</i>	0.2	1.3	2.0	2.1	0.6	3.3	3.9	3.0
<i>alquil-</i>	0.2	3.4	11.4	12.4	0.8	9.3	8.9	10.4
<i>tipo guayacol</i>	1.0	--	--	3.1	--	--	--	0.2
<i>tipo catecol</i>	1.3	--	0.5	1.7	3.3	--	--	3.3
<i>tipo naftalenol</i>	--	--	0.2	0.3	--	--	0.2	0.6
Éteres	1.4	--	0.3	0.2	1.1	0.2	0.1	0.4
Alcoholes	33.3	35.2	38.0	33.1	27.6	10.0	37.9	32.2
<i>etanol</i>	28.5	24.1	24.4	25.0	28.3	5.5	29.5	22.7
Monosacáridos	38.8	--	--	--	35.0	--	--	--
<i>levoglucosano</i>	35.5	--	--	--	26.2	--	--	--

Tabla 5.4. Evolución con el tiempo de reacción de la composición detallada (% en masa, libre de agua) del líquido obtenido tras el tratamiento térmico ($t = 0$) y tras reacción con dolomita a 600 °C y 700 °C.

tiempo, h	600 °C				700 °C			
	(t = 0)	0.5	2	4	(t = 0)	0.5	2	4
Hidrocarburos	--	--	0.2	0.3	--	9.7	4.0	3.5
Lineales	--	--	0.2	0.3	--	--	--	--
Cíclicos	--	--	--	--	--	--	--	--
Aromáticos	--	--	--	--	--	9.7	4.0	3.5
Oxigenados	100	100	99.8	96.7	100	90.3	96.0	96.5
Cetonas lineales	4.6	22.3	9.1	6.0	6.6	72.6	8.4	2.3
<i>acetona</i>	1.5	18.2	6.4	4.0	2.4	72.6	8.4	2.3
<i>acetol</i>	2.8	--	--	0.9	2.2	--	--	--
Cetonas cíclicas	2.7	--	1.6	3.6	0.9	--	--	--
Ácidos carboxílicos	19.5	--	4.3	11.3	35.8	--	--	--
<i>acético</i>	17.4	--	2.5	8.7	33.8	--	--	--
<i>fórmico</i>	1.7	--	--	--	--	--	--	--
Esteres	1.9	--	1.7	1.5	2.5	--	--	--
Aldehídos	5.4	--	13.6	11.3	10.5	--	--	--
<i>acetaldehído</i>	3.1	--	11.2	8.5	10.2	--	--	--
Fenoles	5.5	76.5	24.5	26.2	28.3	17.7	87.5	94.2
<i>fenol</i>	0.8	50.7	7.6	5.1	10.2	17.7	85.0	86.4
<i>alquil-</i>	1.2	22.0	12.2	9.0	9.2	--	2.5	5.3
<i>tipo guayacol</i>	--	--	--	--	0.8	--	--	--
<i>tipo catecol</i>	3.5	--	4.0	11.7	8.1	--	--	--
<i>tipo naftalenol</i>	--	3.8	0.7	0.4	--	--	--	2.5
Éteres	1.2	1.2	1.0	1.0	2.0	--	--	--
Alcoholes	26.3	--	44.2	38.8	12.8	--	--	--
<i>etanol</i>	22.8	--	28.8	30.6	9.3	--	--	--
Monosacáridos	32.9	--	--	--	0.6	--	--	--
<i>levoglucosano</i>	32.7	--	--	--	0.6	--	--	--

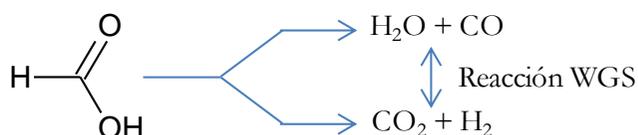
5.1.2. Mecanismos de transformación de los oxigenados del bio-oil

Para una mejor comprensión de los resultados de conversión del bio-oil, se explica a continuación los mecanismos que afectan a dos familias de componentes (ácidos carboxílicos y fenoles), cuya presencia en el líquido da lugar a problemas en su valorización.

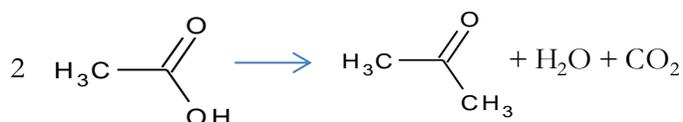
5.1.2.1. Reactividad de ácidos carboxílicos

Los resultados de las Tablas 5.3 y 5.4 muestran que los ácidos carboxílicos son eficazmente convertidos, eliminándose completamente el ácido fórmico en los líquidos tratados a todas las temperaturas, mientras que la presencia de ácido acético sólo se detecta tras 2 h de reacción a temperaturas inferiores a 600 °C. En la Figura 5.6 se muestran los principales mecanismos de reacción de los ácidos carboxílicos.

Descomposición de ácido fórmico:



Cetonización de ácido acético:



Esterificación de ácidos carboxílicos:

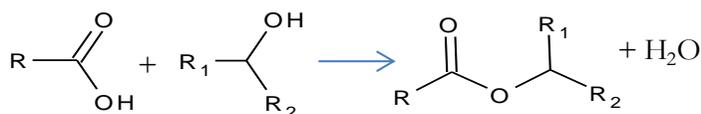


Figura 5.6. Mecanismos de reacción de ácidos carboxílicos.

El ácido fórmico se descompone en ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) y ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$) a través de dos mecanismos de reacción paralelos. Esta reacción puede servir como fuente interna de H_2 , si el ácido fórmico está presente en cantidad suficiente (Karimi y cols., 2010). Además, la descomposición del ácido fórmico también puede ser promovida en

condiciones en la que se favorece la reacción WGS, como ocurre en este caso debido a la captura de CO₂ por parte de la dolomita.

Las notables cantidades de acetona detectadas en los líquidos valorizados a todas las temperaturas evidencian la actividad de la dolomita para la reacción de descomposición de etanol y para la reacción de cetonización del ácido acético (Figura 5.6). Del mismo modo, pueden ocurrir reacciones de cetonización de otros ácidos carboxílicos, que conducen a la formación de cetonas lineales.

Además, debe tenerse en cuenta que la desactivación de la dolomita afecta a las reacciones de cetonización de ácidos carboxílicos, tal y como sugiere el aumento de su concentración en paralelo a la disminución de cetonas lineales. Cabe señalar que estas reacciones se desactivan más rápidamente cuando la dolomita pierde su capacidad de captura de CO₂, como muestran los resultados a 600 °C (Figura 5.5a y Tabla 5.4). Este resultado sugiere que la cetonización de ácidos también está promovida por la captura de CO₂.

Contrariamente a lo que cabría esperar, las reacciones de esterificación entre ácidos carboxílicos y etanol no parecen significativas, ya que no se observa formación apreciable de ésteres a ninguna temperatura.

5.1.2.2. Reactividad de fenoles

En cuanto a la reactividad de los compuestos fenólicos, en la bibliografía se han llevado a cabo numerosos estudios sobre hidredesoxigenación (HDO) de metoxifenoles, con guayacol como compuesto modelo y utilizando una amplia gama de catalizadores y condiciones de operación (Lin y cols., 2011; Zhao y cols., 2011; Bu y cols., 2012; Mochizuki y cols., 2014). Como resultado de estos estudios, se identifican dos mecanismos paralelos para la descomposición de guayacol, que se muestran en la Figura 5.7:

- i) Reacción de desmetilación (DME), que origina catecol y metano
- ii) Reacción de desmetoxilación (DMO) para formar fenol.

El catecol puede sufrir, a su vez, reacciones de deshidratación y metilación que dan lugar a alquil-fenoles (etil-fenol, metil-fenol, etc). El fenol puede transformarse, mediante reacciones de HDO, en compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etc.) e hidrocarburos cíclicos (ciclohexano) (Bu y cols., 2012).

Teniendo en cuenta que en esta Tesis lo que se valoriza es un bio-oil real, el guayacol y otros guayacoles con grupos alquilo sustituidos (p. ej., 4-metil-2-metoxifenol) se han agrupado en fenoles *tipo guayacol* (Tablas 5.3 y 5.4). Así mismo, el catecol (1,2-bencenodiol) y otros catecoles con grupos alquilo sustituidos (p. ej., 4-metil-1,2-bencenodiol) se han agrupado en fenoles *tipo catecol*. Otros tipos de fenoles detectados han sido naftalenoles (principalmente, 1-naftalenol y metil-naftalenol).

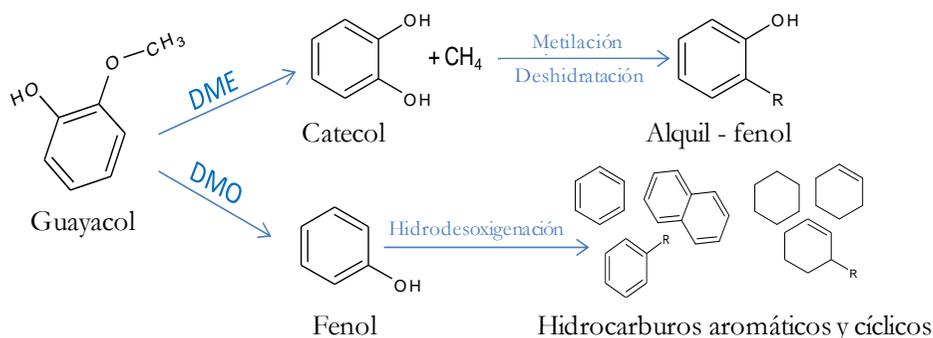


Figura 5.7. Mecanismos de reacción en la desoxigenación del guayacol.

Los resultados a 400 °C mostraban un aumento significativo en el contenido de alquil-fenoles con el tiempo de reacción, junto con un ligero aumento de fenoles *tipo catecol*, lo que sugiere que, a esta temperatura, el mecanismo DME/deshidratación está más favorecido que la formación de fenol mediante DMO (Figura 5.7). Los principales compuestos detectados dentro del grupo de hidrocarburos aromáticos fueron alquil-naftalenos y fenantrenos (con dos o más anillos aromáticos), cuya concentración aumenta notablemente con el tiempo. Estos resultados sugieren que a medida que el mecanismo DME/deshidratación se desactiva, el mecanismo DMO/hidredesoxigenación adquiere más importancia.

Los resultados de composición a 500 °C (Tabla 5.3) revelan que el líquido valorizado se compone sobre todo de cetonas lineales (principalmente acetona), de fenol y de alquil-fenoles, cuya concentración aumenta ligeramente con el tiempo de reacción.

Los resultados a 600 °C muestran que, mientras la dolomita mantenga su capacidad de captura de CO_2 , el líquido valorizado se compone principalmente de fenoles (50.7 % de fenol, 22 % alquil-fenoles y 3.8 % naftalenoles). Este hecho sugiere que, a esta temperatura, la reacción DMO (para formar fenol y naftalenoles)

y la formación de alquil-fenoles (*vía* deshidratación de fenoles *tipo catecol*) están favorecidas. Esta reacción también puede haber contribuido a la elevada concentración de CH₄ obtenida en el producto gaseoso (Tabla 5.2).

En la reacción con dolomita a 700 °C, para 0.5 h de reacción se obtiene un líquido valorizado compuesto de acetona (72.6 %), fenol (17.7 %) y naftaleno (9.7 %). Cabe señalar que la formación de fenol se favorece con la desactivación de la dolomita, obteniéndose un líquido con un 86.4 % de fenol, 5.3 % de m-cresol, 2.5 % de 1-naftalenol y 3.5 % de naftaleno después de 4 h de reacción. Este es un resultado destacado, dado que los líquidos con elevadas cantidades de fenol y alquil-fenoles tienen un gran potencial para su uso en la formulación de resinas fenólicas y de combustibles diesel. Además, se ha demostrado que este tipo de compuestos tienen efectos positivos en las características de ignición y en el índice de cetano de carburantes, así como en la reducción de la emisión de material particulado (Cataluña y cols., 2013).

5.1.3. Interés de la valorización con dolomita

A la vista de los resultados mostrados en este apartado, podemos concluir que las principales ventajas del proceso de valorización parcial que se propone son las siguientes:

- 1) Es un proceso de valorización suave que no requiere condiciones severas de temperatura y/o presión, que se lleva a cabo en modo continuo y con una configuración simple que permite además la recogida separada de los productos de reacción: sólido (lignina pirolítica), gases y líquido valorizado.
- 2) La dolomita utilizada es un material naturalmente disponible y de bajo coste, que resulta eficaz para la desoxigenación del bio-oil, a través de reacciones de craqueo/descomposición, reformado e interconversión de compuestos oxigenados, reduciendo así la relación O/C en el líquido valorizado. La importancia relativa de cada reacción depende de la temperatura de operación y del tiempo de reacción, que condicionan el grado de desactivación de la dolomita. Aunque ésta es eficaz para la captura de CO₂, muestra una baja actividad para el reformado/craqueo por debajo de 500 °C, siendo las reacciones de interconversión de oxigenados las predominantes.
- 3) El reactor opera a presión atmosférica y la reacción WGS, favorecida por la capacidad de captura de CO₂ de la dolomita, actúa como una fuente interna de H₂, lo que reduce la necesidad de un suministro externo.

- 4) En las condiciones estudiadas y siempre que la dolomita no esté saturada (captura eficaz de CO₂) se obtiene un producto gaseoso con muy bajo contenido de CO₂, contenidos notables de CH₄ (22 % - 37 %) y de CO (24 % - 48 %) y moderados de H₂ (4 % - 20 %). Esta composición confiere al producto gaseoso un gran potencial como combustible o como materia prima para la producción de gas de síntesis.
 - 5) Los ácidos carboxílicos y los monosacáridos (levoglucosano) son eficazmente eliminados del bio-oil. Las reacciones implicadas en la desoxigenación (cetonización, esterificación, desmetilación, desmetoxilación, deshidratación) transforman compuestos reactivos (ácidos, monosacáridos, ésteres, aldehídos y fenoles tipo guayacol) en productos desoxigenados menos reactivos (principalmente acetona y alquil-fenoles).
 - 6) Para el tiempo espacial utilizado ($W/F_0 = 2.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}+\text{EtOH}}$), se consigue un alto grado de desoxigenación ($\approx 70 \%$) tras 0.5 h de reacción a 600 °C, obteniéndose un líquido con una relación O/C ≈ 0.25 y compuesto principalmente por cetonas lineales (22 %), fenol (51 %) y alquil-fenoles (22 %). A 700 °C, la desoxigenación y la formación de fenol se favorecen con la desactivación de la dolomita, obteniéndose un líquido con una relación O/C ≈ 0.21 , un 86.4 % de fenol y un 5.3 % de alquil-fenoles tras 4 h de reacción. Este líquido valorizado tiene un potencial prometededor para su uso en la formulación de resinas fenólicas y combustibles diesel.
-

5.2. CATALIZADOR DE Ni/La₂O₃- α Al₂O₃

En este Apartado se comparan diferentes estrategias, utilizando únicamente el catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ (etapa C) tras la etapa de tratamiento térmico (etapa T), o bien realizando una etapa de pre-reformado con dolomita (etapa D), previa a la de reformado con el catalizador de Ni. De esta forma se determina la capacidad de reformado del catalizador y la temperatura de tratamiento térmico adecuada para potenciar esta capacidad, y también se exploran las posibles ventajas del pre-reformado, evaluando su necesidad.

5.2.1. Reformado directo

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestra el efecto de la temperatura en la etapa térmica (T) sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol (Figura 5.8) y de los rendimientos de H₂ y productos carbonados (Figura 5.9) obtenidos en el sistema de reacción en dos etapas (T-C, térmica+reformado con catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀). La etapa catalítica se ha mantenido a 700 °C y tiempo espacial de 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH} (condiciones apropiadas para obtener una elevada conversión del bio-oil y un elevado rendimiento de H₂, como se mostrará en un apartado posterior).

Los resultados ponen de manifiesto que en el reformado directo (sistema T-C) de la mezcla bio-oil/EtOH se obtiene una conversión completa del bio-oil, tratado térmicamente en el intervalo 400-700 °C, que se mantiene durante 4 h para temperaturas inferiores a 500 °C, y durante 1.5 h para temperaturas superiores (Figura 5.8a).

Para el tratamiento térmico a 400 °C se obtiene un rendimiento de H₂ del 80 % (Figura 5.9a), que permanece prácticamente constante en 4 h de reacción. Un aumento de 100 °C en la etapa térmica conduce a un notable aumento del rendimiento de H₂, obteniéndose valores cercanos al 90 % para temperaturas superiores a 500 °C, bajos rendimientos de CH₄ (Figura 5.9d) y prácticamente nulos de hidrocarburos (Figura 5.9e). Ahora bien, aunque el tratamiento térmico a 600 °C permite obtener un rendimiento inicial de H₂ ligeramente superior al correspondiente a 500 °C, éste disminuye más acusadamente con el tiempo de reacción (Figura 5.9a), siendo este efecto incluso más notable a 700 °C.

Estos resultados se explican principalmente por la presencia de un mayor contenido de oxigenados de naturaleza fenólica, aldehídos y cetonas, cuya formación en la etapa térmica se favorece al aumentar la temperatura de esta etapa (tal como se explicó en el Apartado 3.1), y que provocan una rápida desactivación del catalizador.

Se concluye, por tanto, que 500 °C es la temperatura de tratamiento térmico que conduce a un mejor compromiso entre rendimiento de H₂ y estabilidad del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, con conversión completa y constante del bio-oil y rendimiento de H₂ cercano al 90 %. Por ello, para el posterior estudio del efecto de las condiciones de operación (Capítulo 6) se ha utilizado esta temperatura en la etapa de tratamiento térmico.

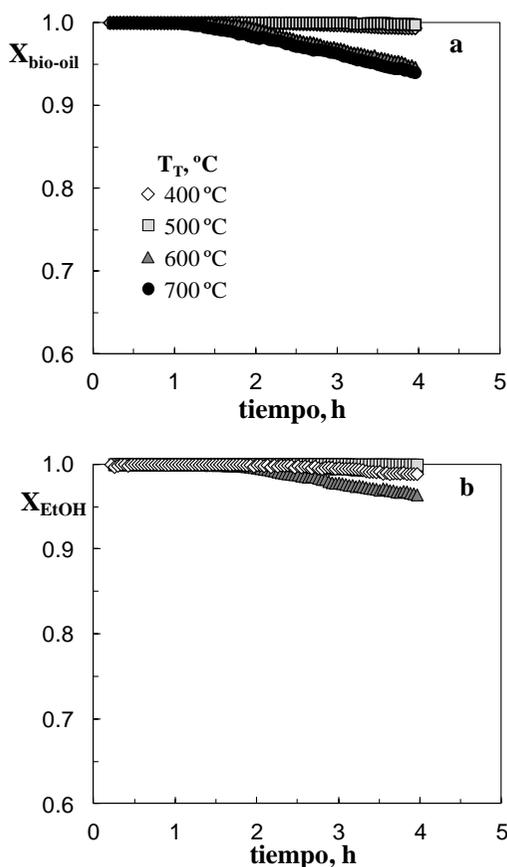


Figura 5.8. Efecto de la temperatura en la etapa térmica sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b) en el reformado directo de la mezcla bio-oil/etanol. Condiciones en la etapa catalítica: 700 °C; S/C, 6; tiempo espacial, 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}.

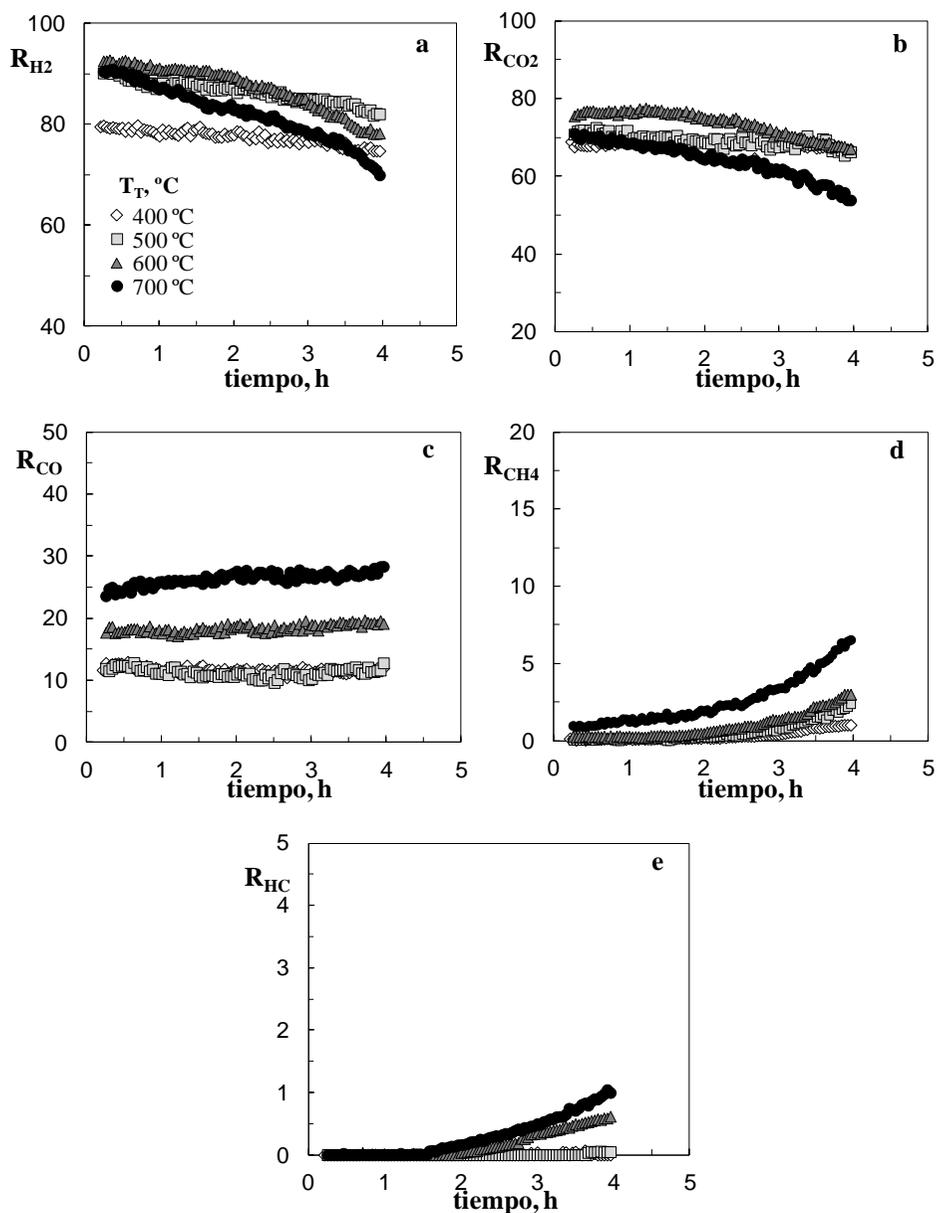


Figura 5.9. Efecto de la temperatura en la etapa térmica sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de H_2 (a) y de productos carbonados, CO_2 (b), CO (c), CH_4 (d) e hidrocarburos (d) en el reformado directo de la mezcla bio-oil/etanol. Condiciones en la etapa catalítica: 700 °C; S/C, 6; tiempo espacial, 0.27 $g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}$.

5.2.2. Pre-reformado con dolomita

Para analizar la viabilidad de esta estrategia de operación (pre-reformado con dolomita + reformado con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀) se ha analizado el efecto de la temperatura de la etapa de pre-reformado y del tiempo espacial en ambas etapas (esto es, la relación másica dolomita/catalizador). Las condiciones de la etapa C (reformado con el catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀) se han mantenido en 700 °C y S/C de 6, dado que tanto en estudios previos (Remiro, 2012) como en esta Tesis, se ha comprobado que son los valores que permiten alcanzar un mejor compromiso de conversión del bio-oil-rendimiento de H₂-estabilidad del catalizador. Por tanto, las condiciones de operación han sido:

- Reactor de pre-reformado (etapa D): temperatura en el intervalo 400-700 °C; tiempo espacial, 0.6, 1.3 y 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} (3, 6 y 11 g de dolomita, respectivamente).
- Reactor de reformado (etapa C): 700 °C; tiempo espacial, 0.1 y 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH} (0.2 y 1.3 g de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, respectivamente).

Las conversiones de bio-oil y de etanol se han calculado individualmente a partir de los caudales molares a la entrada y salida del equipo de reacción (Apdo. 2.3.1.1), con la Ec. (4.4). El rendimiento de H₂ y productos carbonados (CO, CO₂, CH₄ y hidrocarburos C₂-C₄) se ha cuantificado con las Ecs. (4.5) y (4.6). Tanto la conversión del bio-oil como los rendimientos de productos de reacción se han referido a la alimentación que entra al equipo de reacción, constituido por tres etapas (T-D-C, térmica+pre-reformado con dolomita+reformado con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀). Los resultados obtenidos se han comparado con los correspondientes al reformado de la mezcla bio-oil/etanol sin pre-reformado (sistema de reacción T-C), para cuantificar la mejora con el pre-reformado con dolomita.

En las Figuras 5.10 y 5.11 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol y de los rendimientos de H₂ y productos carbonados obtenidos en el sistema de reacción T-D-C, para diferentes temperaturas en la etapa de pre-reformado con dolomita (T_D) (y tiempo espacial de 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}) y para 700 °C y tiempo espacial de 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa C con el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. En estos experimentos se mantiene constante la relación másica dolomita/catalizador en 8.5.

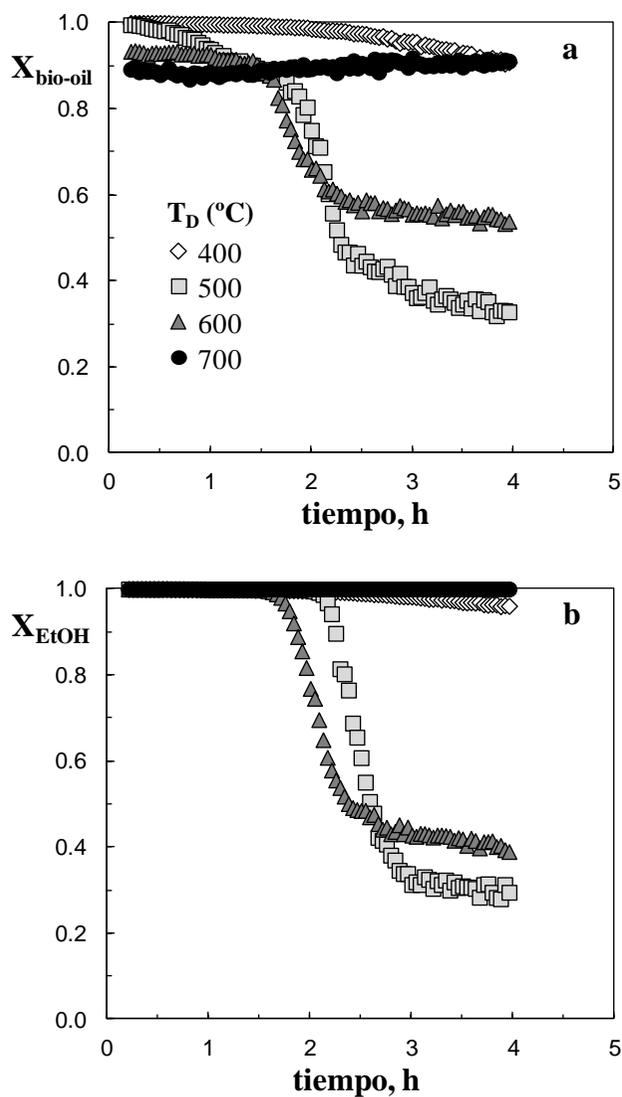


Figura 5.10. Efecto de la temperatura en la etapa de pre-reformado (T_D) sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b). Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$ en la etapa D y 0.27 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$, en la etapa C.

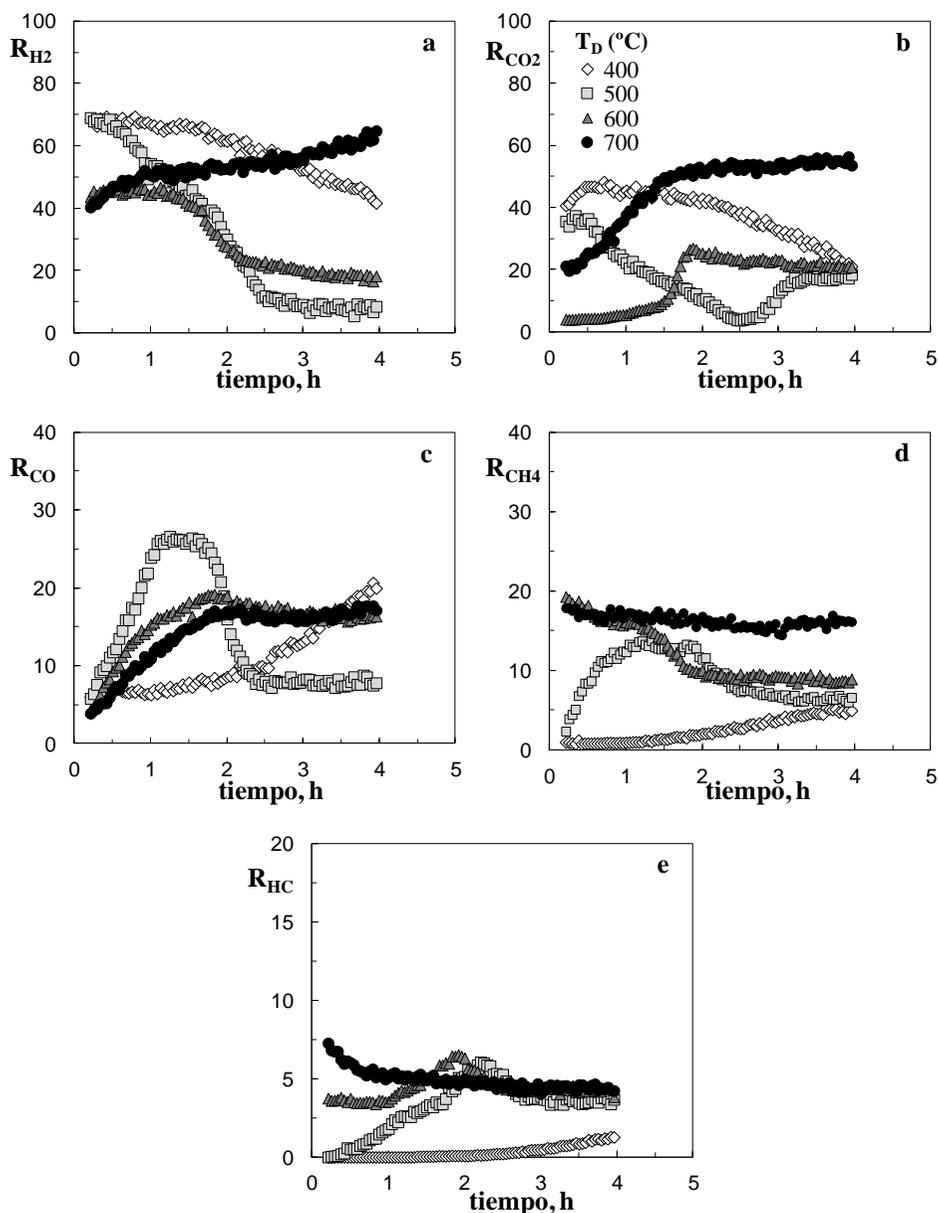


Figura 5.11. Efecto de la temperatura en la etapa de pre-reformado (T_D) sobre la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de H_2 (a) y de productos carbonados, CO_2 (b), CO (c), CH_4 (d) e HCs (e). Condiciones de reacción: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa D, 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa C.

Se observa que la temperatura de la etapa de pre-reformado tiene un efecto notable sobre los índices de reacción a tiempo cero, así como sobre su evolución con el tiempo. Por un lado, la temperatura en la primera etapa afecta a la composición de la corriente volátil que va a ser reformada en la segunda con el catalizador de Ni, tal como se ha estudiado en el apartado anterior. Igualmente, la temperatura en la primera etapa afecta a la capacidad de captura de CO₂ por la dolomita, que como también se ha mostrado, es completa durante las 4 h de reacción a 400 °C, se satura tras 3 h y 2 h de reacción a 500 °C y 600 °C, respectivamente, y es muy baja a 700 °C desde el inicio de la reacción.

5.2.3. Comparación de estrategias con y sin pre-reformado

Para facilitar la interpretación de los resultados, en la Figuras 5.12 y 5.13 se comparan los valores de los índices de reacción iniciales (para 0.2 h) y finales (4 h) obtenidos en el sistema T-D-C con los obtenidos en el pre-reformado con dolomita (T-D) en las mismas condiciones de reacción (resultados de las Figuras 5.2 y 5.3), así como con los correspondientes a la contribución del tratamiento térmico previo (I), que se han comentado en el Capítulo 3. No se muestran los rendimientos de hidrocarburos ligeros, que siguen una tendencia muy similar a los rendimientos de CH₄, (salvo que con valores menores). En estas figuras se incluyen, además, los resultados obtenidos en el reformado directo con el catalizador NiLaAl₅₀₀₋₇₀₀ (T-C) (resultados de las Figuras 5.7 y 5.8). Esta comparación tiene el objetivo de determinar si la utilización de una etapa de pre-reformado tiene o no una sinergia positiva sobre el posterior reformado con catalizador de Ni.

Para la temperatura de pre-reformado de 700 °C, las conversiones de bio-oil y etanol son casi idénticas para el sistema con dos etapas catalíticas (T-D-C) y para el pre-reformado (T-D), lo que demuestra que el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ no mejora la conversión del pre-reformado a esta temperatura. El motivo es que los cambios de composición de esta corriente promovidos por la dolomita, así como la propia descomposición térmica a esta temperatura son muy importantes, dando lugar a un aumento de la presencia de compuestos difícilmente reformables (como hidrocarburos aromáticos y compuestos fenólicos). El rendimiento de CH₄ (así como el de hidrocarburos, no mostrado) es solo ligeramente inferior en el sistema T-D-C, lo que demuestra que a 700 °C el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ no es eficaz para reformar el CH₄ que se obtiene con un elevado rendimiento en el pre-reformado con dolomita a 700 °C.

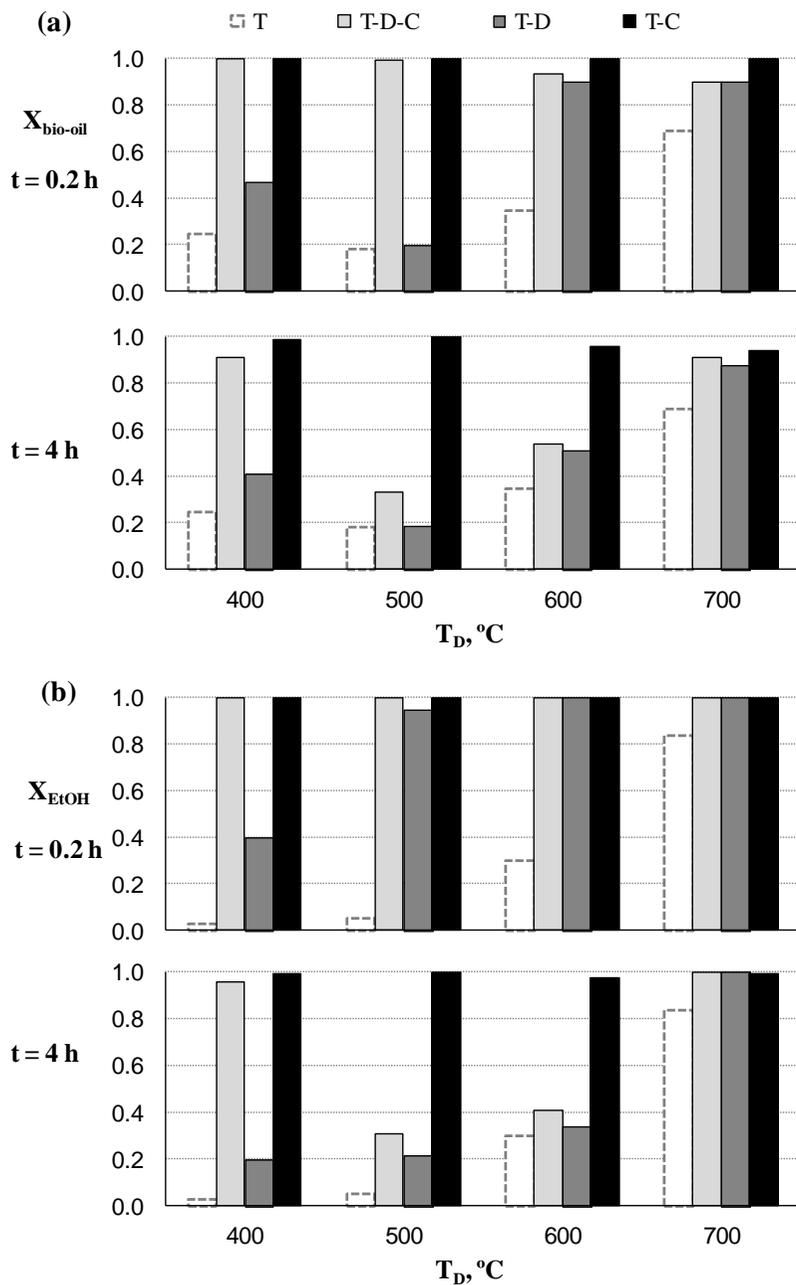


Figura 5.12. Efecto de la temperatura de la etapa de pre-reformado (T_D) sobre la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa D y 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}, en la etapa C.

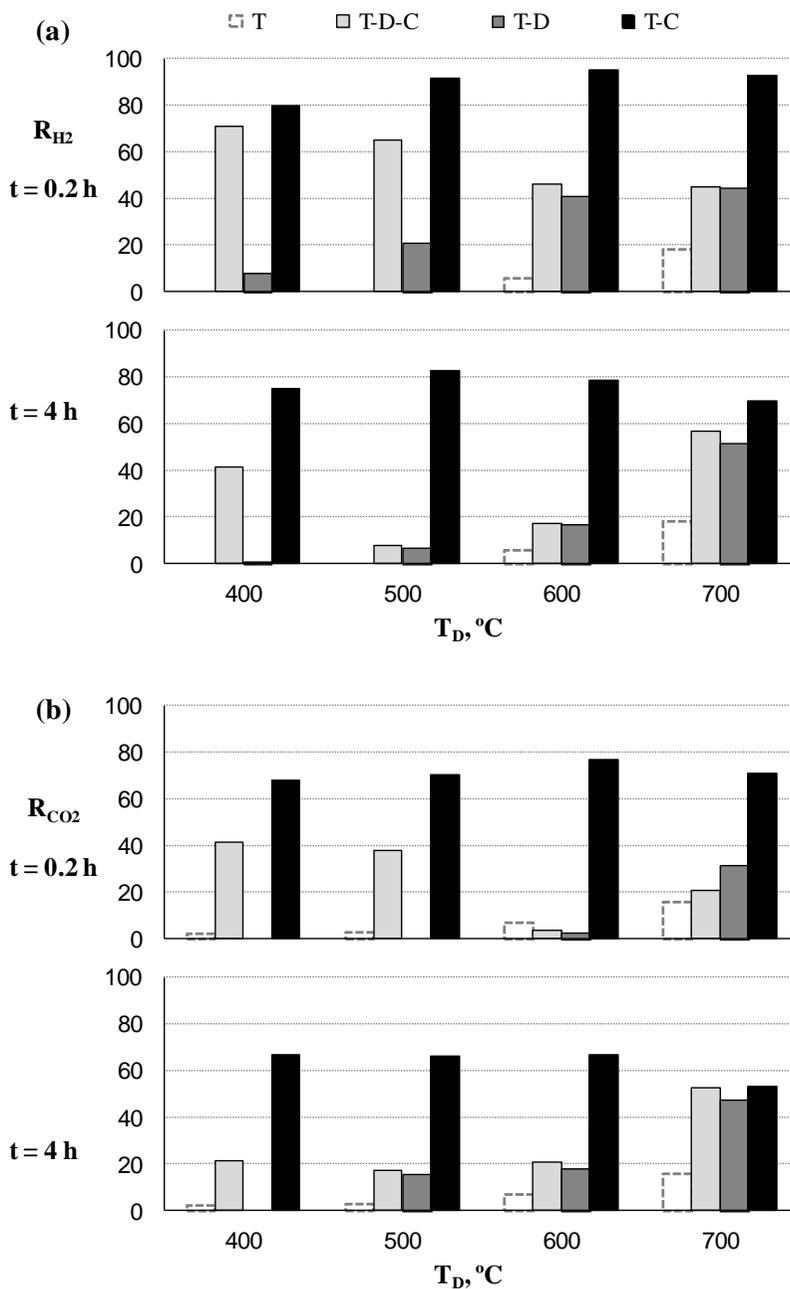


Figura 5.13. Efecto de la temperatura de la etapa de pre-reformado (T_D) sobre el rendimiento de H₂ (a), CO₂ (b), CO (c) y CH₄ (d) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa D y 0.27 g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}, en la etapa C.

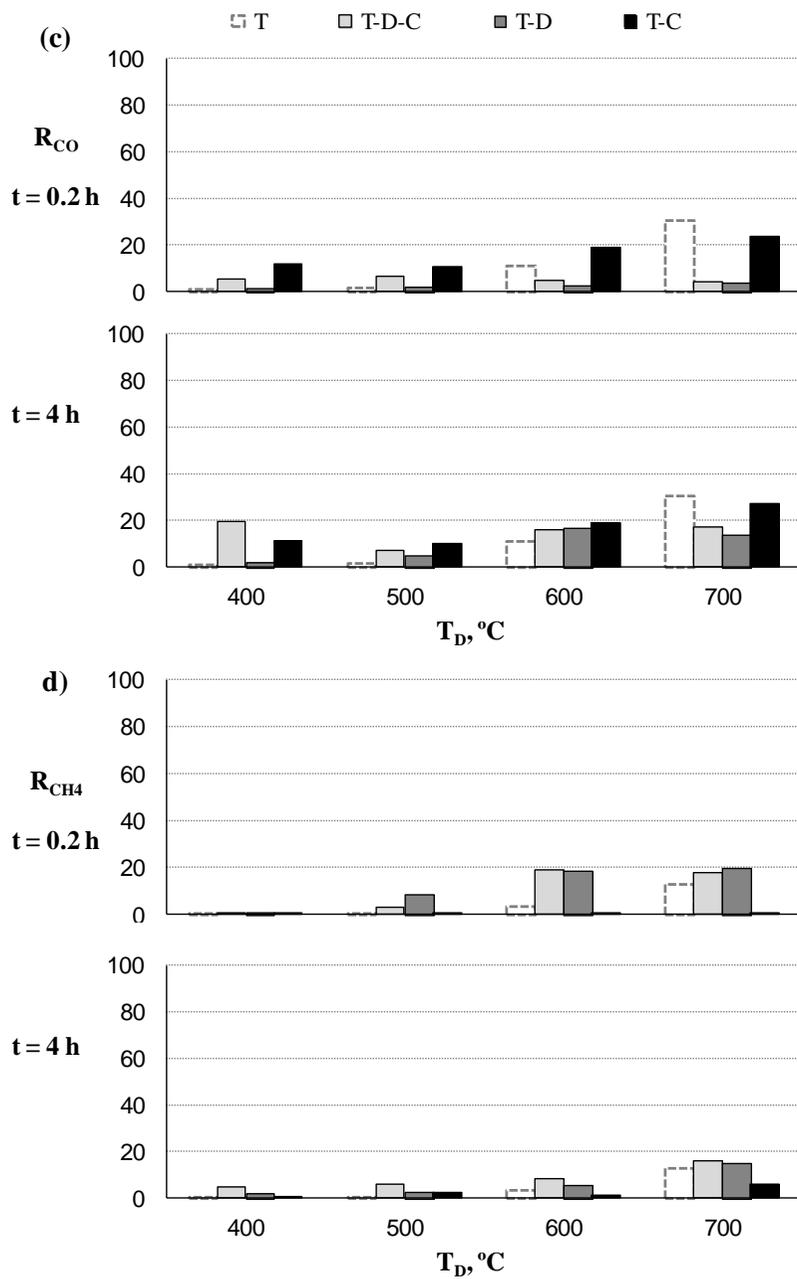


Figura 5.13. Continuación.

Cuando el pre-reformado tiene lugar a 600 °C tampoco se aprecia un efecto muy significativo de la etapa adicional de reformado con el catalizador de Ni sobre las conversiones y rendimientos obtenidos en la etapa de pre-reformado. El efecto del catalizador metálico en este caso es el de mantener la conversión completa de etanol durante más tiempo (unas 2 h, Figura 5.9b), que en el pre-reformado (Figura 5.2b).

Cuando el pre-reformado se realiza a 400 y 500 °C, sí que se observa un importante aumento de la conversión inicial de bio-oil al utilizar el catalizador de Ni, así como un aumento de los rendimientos iniciales de H₂ y CO₂ (ausente inicialmente con la etapa de pre-reformado, debido a la eficaz captura de CO₂ en dicha etapa a estas temperaturas), que pone de manifiesto que el catalizador de Ni sí es capaz de reformar eficazmente la corriente de oxigenados valorizada por la dolomita a 400 y a 500 °C. Así, a estas temperaturas la dolomita origina una interconversión de oxigenados (mecanismos descritos en el Apartado 5.1.2), pero sin un craqueo excesivo de los mismos, de modo que estos oxigenados sí son aún fácilmente reformables.

Ahora bien, para un pre-reformado a 500 °C tiene lugar una muy rápida disminución de la conversión tanto de bio-oil (Figura 5.12a) como de etanol (Figura 5.12b), así como de los rendimientos de H₂ y de CO₂ (Figura 5.13) que evidencia una muy rápida desactivación del catalizador de Ni en la etapa C para las reacciones de reformado y la WGS. Esta rápida desactivación, que no se observa cuando el pre-reformado se realiza a 400 °C, puede atribuirse a la presencia en la corriente valorizada a 500 °C de un contenido de cetonas lineales y de compuestos fenólicos muy superior a la obtenida en el pre-reformado a 400 °C (Tabla 5.3), los cuales parecen ser los responsables de esta más rápida desactivación del catalizador de Ni por deposición de coque.

Es interesante indicar que cuando el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ está totalmente desactivado en 4 h (tanto con el pre-reformado a 500 como a 600 °C), la conversión del bio-oil obtenida en el sistema T-D-C es superior a la obtenida en el pre-reformado (T-D), lo cual se puede explicar por el efecto térmico adicional de descomposición/craqueo que tiene lugar en la etapa con catalizador de Ni a 700 °C. Ahora bien, la conversión del bio-oil en el sistema T-D-C, una vez desactivado el catalizador metálico, es más baja que la correspondiente al sistema T-C debido a que la dolomita ha potenciado previamente la interconversión entre los oxigenados, desapareciendo los oxigenados más fácilmente craqueables y formándose otros más difíciles de reformar y craquear.

Como ya se ha indicado, los resultados obtenidos en el sistema con pre-reformado (T-D-C) se han comparado también con los correspondientes al reformado directo con catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ a 700 °C (T-C), y con diferentes temperaturas de tratamiento térmico previo (las mismas que las utilizadas en el pre-reformado con dolomita) (barras negras en las Figuras 5.12 y 5.13), con objeto de analizar si la transformación previa de la corriente de alimentación originada por la dolomita ofrece una sinergia positiva sobre el posterior comportamiento del catalizador de Ni en la etapa de reformado principal.

Comparando los valores iniciales de los índices de reacción (0.2 h) en la Figura 5.12, se observa que el bio-oil y el etanol se convierten completamente el reformado directo (T-C), en todo el intervalo de temperaturas estudiado para la etapa térmica previa. La conversión de etanol también es completa para todas las temperaturas de pre-reformado en el sistema T-D-C. Sin embargo, la conversión de bio-oil no es completa en este caso para las temperaturas de 600 y 700 °C en la etapa de pre-reformado. Además, el rendimiento inicial de H₂ en el sistema T-D-C es menor que el obtenido en el reformado directo T-C (Figura 5.13a) para todas las temperaturas de pre-reformado, aumentado las diferencias al aumentar la temperatura de pre-reformado. También son menores los rendimientos de CO₂ (Figura 5.13b) y de CO (Figura 5.13c), mientras que aumenta considerablemente el rendimiento de CH₄ (Figura 5.13d).

Por otro lado, al comparar los índices de reacción para 4h, se observa que la conversión de bio-oil y de etanol, así como los rendimientos de H₂ y de CO₂ son menores en el sistema T-D-C que en el T-C, lo que pone de manifiesto una más rápida desactivación del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ al utilizar una etapa de pre-reformado con dolomita, situación que es más evidente a 500 °C y 600 °C (Figura 5.10). Sin embargo, es interesante destacar que en el sistema T-D-C con pre-reformado a 700 °C, la conversión de bio-oil se mantiene, y los rendimientos de H₂ y CO₂ incluso son superiores al cabo de 4 h de reacción (Figura 5.13a-b), lo que indica una menor desactivación del catalizador de Ni en comparación con el reformado directo. En estas condiciones, por tanto, el pre-reformado con dolomita sí resulta eficaz para atenuar la desactivación del catalizador de Ni, aunque conlleva una disminución del rendimiento inicial de H₂.

Estos resultados ponen de manifiesto que las transformaciones catalíticas de la mezcla bio-oil/etanol causadas por la dolomita en la etapa de pre-reformado empeoran la producción de H₂ respecto al proceso de reformado directo, ya que

afectan a la composición de la corriente que accede al reactor de reformado de manera que:

- Cuando el pre-reformado tiene lugar por debajo de 500 °C, si bien no hay un nivel excesivo de reacciones de descomposición/craqueo (de modo que la formación de CH₄ no es elevada), las reacciones de inter-conversión de oxigenados favorecen la presencia de compuestos (principalmente cetonas lineales y cíclicas) que promueven una rápida desactivación del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ por deposición de coque.
- Cuando el pre-reformado tiene lugar por encima de 600 °C, las reacciones de interconversión de oxigenados así como descomposición/craqueo, conducen a la formación de oxigenados más difíciles de reformar y craquear (aumenta notablemente el contenido de fenoles), los cuales también dan lugar a una rápida desactivación del catalizador. Además, las reacciones de descomposición/craqueo conducen a una notable formación de CH₄ (Figura 5.13d) e hidrocarburos (no mostrados), en detrimento de la obtención de H₂, dado que el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ es poco eficaz (en las condiciones estudiadas) para el reformado de los elevados contenidos de CH₄ e hidrocarburos obtenidos en estas condiciones.

Comparando entre sí los resultados correspondientes al reformado directo (T-C) con diferentes temperaturas en la etapa térmica previa, se ha comprobado que 500 °C es la temperatura de tratamiento térmico del bio-oil que conduce a un mejor compromiso entre rendimiento de H₂ y estabilidad del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. Si bien un tratamiento térmico a 600 °C permite obtener un rendimiento de H₂ ligeramente superior que para 500 °C, la desactivación del catalizador es también notablemente mayor, por la presencia en la corriente tratada térmicamente de compuestos que originan una rápida desactivación. Por ello, el posterior estudio del efecto de las condiciones de operación con el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ (Capítulo 6) se ha realizado con la etapa previa de tratamiento térmico a 500 °C.

Ante estos resultados, que ponen de manifiesto que la etapa de pre-reformado con dolomita no mejora los resultados del reformado directo, se ha estudiado con detalle si esta situación es particular para la relación másica entre las cantidades de dolomita y catalizador utilizadas en las diferentes etapas. En el Anexo A se analizan los resultados para diferentes relaciones másicas dolomita/catalizador, los cuales revelan que esta etapa de pre-reformado con dolomita si supone una mejora del proceso, en el caso en que se opere en condiciones de severa desactivación del

catalizador de Ni (bajo tiempo espacial) y cuando se utiliza una elevada temperatura en la etapa de pre-reformado (superior a 600 °C). En tales condiciones, la desactivación resultante del catalizador de Ni si es atenuada. No obstante, debe indicarse que tales condiciones de severa desactivación del catalizador de Ni no tienen interés industrial.

En consecuencia, se concluye que, para el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, la utilización del sistema con una única etapa de reformado (sistema T-C de tratamiento térmico y reactor catalítico en línea) es la estrategia más adecuada para obtener un rendimiento de H₂ elevado y constante, en comparación con la utilización de dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado con dolomita + reformado con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀) a continuación del tratamiento térmico del bio-oil. Es precisamente este tratamiento térmico la etapa clave para atenuar la desactivación del catalizador, ya que hace innecesaria la utilización de un lecho catalítico “de guarda”, requerida en la bibliografía para el reformado del bio-oil completo (Wu y cols., 2008; Lónyi y cols. 2013), obteniéndose un buen compromiso conversión-rendimiento de H₂-estabilidad para una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C. En estas condiciones se obtiene una conversión completa y estable del bio-oil, un rendimiento de H₂ cercano al 90 %, que disminuye hasta el 85 % en 4 h de reacción y bajos rendimientos de CH₄ e hidrocarburos.

**REFORMADO DE BIO-OIL
EN UNA ETAPA**

6. REFORMADO DE BIO-OIL EN UNA ETAPA

En este Capítulo se estudia el efecto de las condiciones de operación sobre el comportamiento del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ en el reformado con vapor del bio-oil IK-2. Se ha analizado el efecto de cada variable de operación (temperatura, relación molar S/C, tiempo espacial) sobre los índices de reacción a tiempo cero, así como sobre la evolución de estos índices con el tiempo de reacción. El dispositivo experimental utilizado ha sido el sistema en dos etapas (térmica y catalítica) descrito en el Apartado 2.3.1. En primer lugar, en el Apartado 6.1 se muestran los resultados del estudio paramétrico para el comportamiento cinético a tiempo cero (catalizador fresco). El efecto de las condiciones de operación sobre la estabilidad del catalizador se muestra en el Apartado 6.2, tras el cual se hace un análisis de la deposición de coque (Apartado 6.3), dado que presumiblemente es la causa principal de la desactivación en el intervalo de condiciones de operación estudiado.

El efecto de cada variable de operación se ha estudiado modificando dicha variable y manteniendo constantes el resto, bajo unas condiciones fluidodinámicas adecuadas. Las condiciones de operación han sido:

- Temperatura de la etapa térmica: 500 °C.
- Temperatura de la etapa catalítica: entre 550 °C y 700 °C.
- Presión parcial de bio-oil: 0.20 bar.
- Relación molar vapor/carbono (S/C): entre 1.5 y 6.0.
- Masa de catalizador (W): entre 0.1 - 1.2 g.
- Caudales: $Q_{\text{bio-oil}}$, 0.08 - 0.1 ml/min; Q_{He} , 88 - 325 ml/min (CN); Q_{agua} , 0.012– 0.180 ml/min.
- Tiempo espacial (W/F₀): entre 0.04 y 0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.
- Tamaño de partícula del catalizador: 150 – 250 μm.
- Dilución del catalizador con CSi (37 μm): CSi/NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ > 4/1
- Reducción *in situ* del catalizador en el reactor durante 2 h a 700 °C antes de cada reacción.

6.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Como en capítulos anteriores, los índices de reacción definidos para cuantificar el comportamiento cinético del catalizador son la conversión del bio-oil y los rendimientos de H₂ y de productos carbonados (CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros C₂-C₄). Considerando que la fórmula molecular del bio-oil *IK-2* es C_{4.0}H_{6.0}O_{2.9} (Tabla 2.4) y que para 500 °C en la etapa térmica se deposita el 4.7 % en masa del bio-oil alimentado, como lignina pirolítica de composición C_{7.1}H_{2.8}O_{0.7} (Tabla 3.6), el bio-oil que accede al reactor de reformado tiene una composición molecular de C_{3.9}H_{6.1}O_{3.0}, y la reacción de reformado con vapor de este bio-oil sigue la estequiometría:



La conversión de bio-oil se calcula a partir de los caudales molares a la entrada y salida (bio-oil sin reaccionar) del reactor catalítico:

$$X_{\text{bio-oil}} = \frac{F_{\text{bio-oil,in}} - F_{\text{bio-oil,out}}}{F_{\text{bio-oil,in}}} \quad (6.2)$$

donde los caudales molares del bio-oil ($F_{\text{bio-oil}}$) están definidos en moles de C contenidos en el bio-oil.

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción global de reformado, Ec. (6.1), el rendimiento máximo de H₂ que se puede obtener en el reformado con vapor del bio-oil que entra en el reactor catalítico es 2.01 moles H₂/mol C. Al igual que en el Apartado 4.1, el rendimiento de H₂ se calcula como un porcentaje del potencial estequiométrico:

$$R_{\text{H}_2} = \frac{\text{Moles de H}_2 \text{ obtenidos}}{2.01 \cdot F_{\text{bio-oil,in}}} \times 100 \quad (6.3)$$

El rendimiento de cada producto carbonado (CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros C₂-C₄) se cuantifica:

$$R_i = \frac{\text{Moles de } i \text{ (CO, CO}_2, \text{CH}_4, \text{HCs)}}{F_{\text{bio-oil,in}}} \times 100 \quad (6.4)$$

6.1.1. Temperatura

En las Figuras 6.1-6.4 se muestra la evolución con la temperatura de los índices de reacción a tiempo cero (catalizador fresco), para diferentes valores de tiempo espacial y de relación S/C. El objetivo de este estudio es establecer el efecto de la temperatura tanto en condiciones alejadas del equilibrio (régimen cinético, para bajos valores del tiempo espacial) como cercanas al equilibrio (régimen termodinámico, correspondiente a elevado valor del tiempo espacial), así como analizar si el efecto de la temperatura está influenciado por el contenido de agua en el medio de reacción. Las Figuras 6.1 y 6.2 muestran los resultados de conversión de bio-oil y rendimiento de H₂ obtenidos a tiempo cero, para una relación S/C = 6.0 y 1.5, respectivamente. Los correspondientes rendimientos de CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos se muestran en las Figuras 6.3 y 6.4, respectivamente. Se representan también los resultados de los ensayos “en blanco” (líneas discontinuas) realizados sin catalizador en las mismas condiciones fluidodinámicas que las reacciones con catalizador, pero utilizando en el lecho únicamente el inerte CSi, de forma que la conversión del bio-oil tiene un origen térmico.

Los ensayos “en blanco” se llevaron a cabo para determinar la contribución de las posibles rutas térmicas en el mecanismo de reacción, y por tanto en los resultados. Los resultados de estos ensayos muestran que por debajo de 600 °C la conversión del bio-oil por efecto solo térmico es baja, aunque apreciable, con valores alrededor del 18 % para S/C = 6.0 (Figura 6.1), obteniéndose también bajos rendimientos de H₂ y CO (alrededor del 4 % y 5 %, respectivamente) y algo menores del resto de productos carbonados. Sin embargo, con el aumento de temperatura por encima de 600 °C hay aumento exponencial de la conversión del bio-oil, que llega a ser superior al 60 % a 700 °C (Figuras 6.1 y 6.2)- Igualmente, aumentan de forma significativa los rendimientos de todos los productos de reacción, especialmente de CO, CH₄ e hidrocarburos (Figuras 6.3 y 6.4), mientras que el aumento de los rendimientos de H₂ y CO₂ es menos acusado. Esta tendencia indica que las rutas térmicas (reacciones de craqueo y descomposición de bio-oil) contribuyen notablemente a los resultados.

Por otro lado, la relación S/C no parece tener un efecto importante sobre la conversión y rendimientos de productos obtenidos en ausencia de catalizador, dado que apenas se aprecian diferencias entre las líneas discontinuas de las Figuras 6.1 y 6.2 (conversión y rendimiento de H₂) o entre las Figuras 6.3 y 6.4 (rendimientos de productos carbonados).

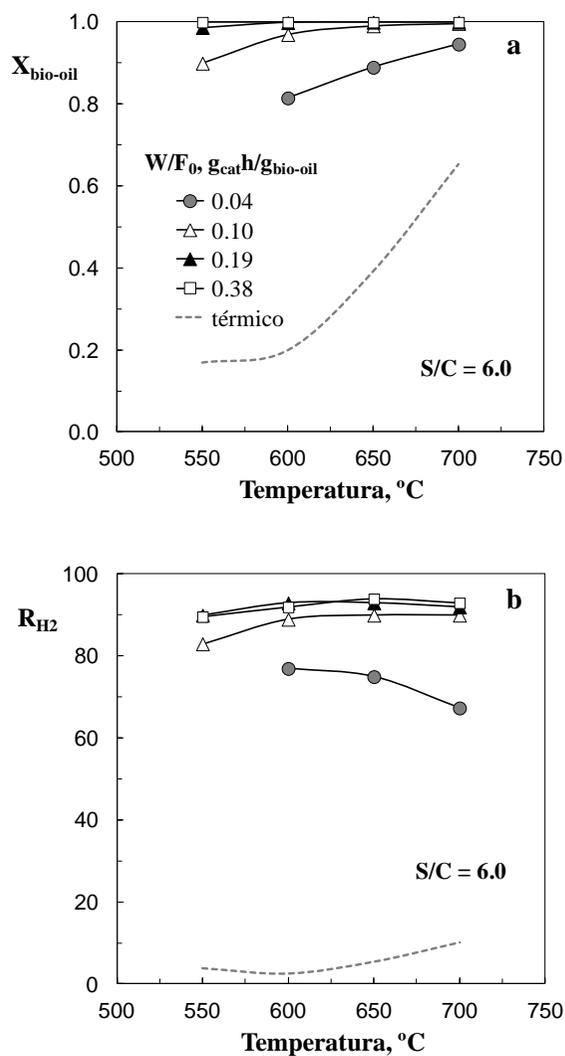


Figura 6.1. Efecto de la temperatura sobre los valores a tiempo de reacción cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H₂ (b), para diferentes tiempos espaciales. Relación S/C, 6.0.

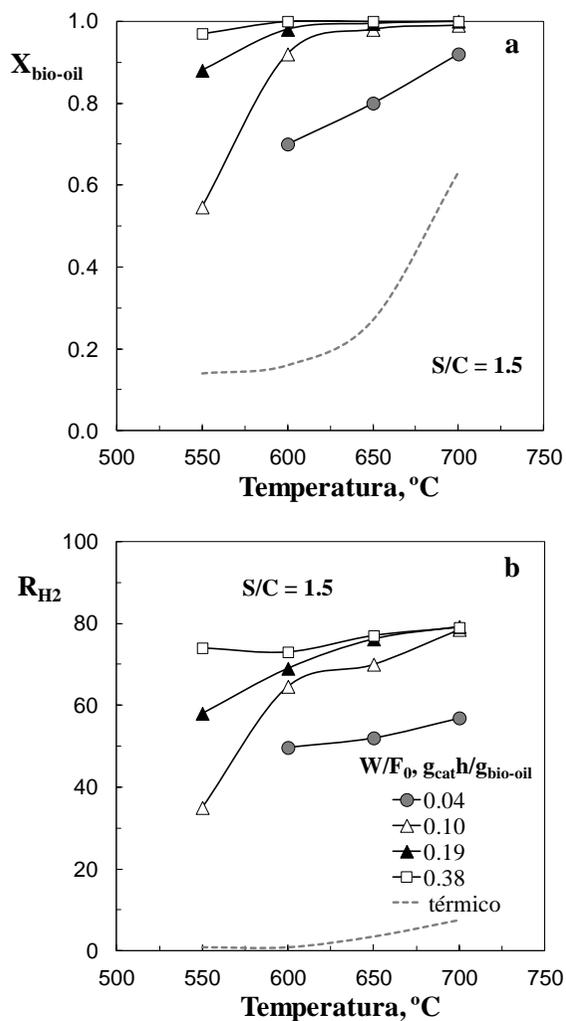


Figura 6.2. Efecto de la temperatura sobre los valores a tiempo de reacción cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H_2 (b), para diferentes tiempos espaciales. Relación S/C, 1.5.

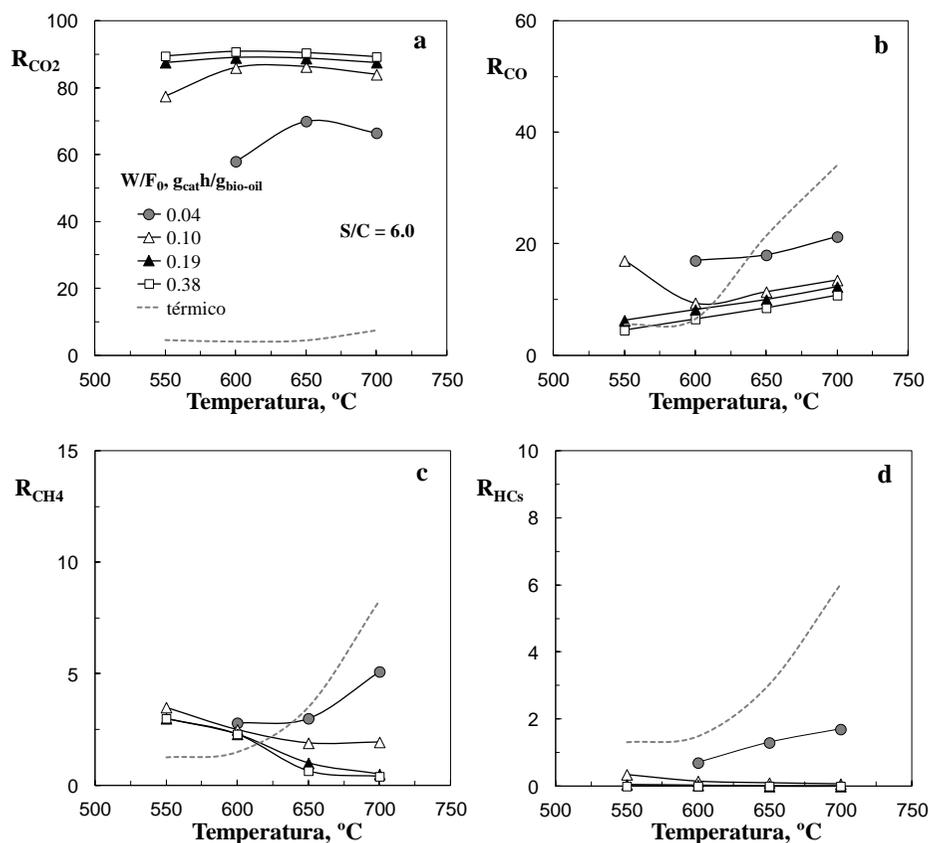


Figura 6.3. Efecto de la temperatura sobre los rendimientos a tiempo de reacción cero de CO₂ (a), CO (b), CH₄ (c) e hidrocarburos (d) para diferentes tiempos espaciales. Relación S/C, 6.0.

En cuanto al efecto de la temperatura, se observa que para bajo tiempo espacial (0.04 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}) la conversión del bio-oil aumenta al aumentar la temperatura, si bien no se alcanza la conversión completa en todo el intervalo estudiado (Figuras 6.1a y 6.2a). Para 0.10 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}, el aumento de temperatura en el intervalo 550-600 °C conlleva un importante aumento de conversión, que se atenúa a mayor temperatura, al aproximarse a la conversión completa. A tiempos espaciales más elevados el efecto de la temperatura es menos importante, dado que se obtienen conversiones muy elevadas desde baja temperatura, siendo la conversión prácticamente completa desde 550 °C para 0.38 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}. Además, del efecto de la temperatura sobre la conversión es cualitativamente igual para las relaciones S/C de 1.5 y 6, si bien es mayor la conversión para la mayor relación.

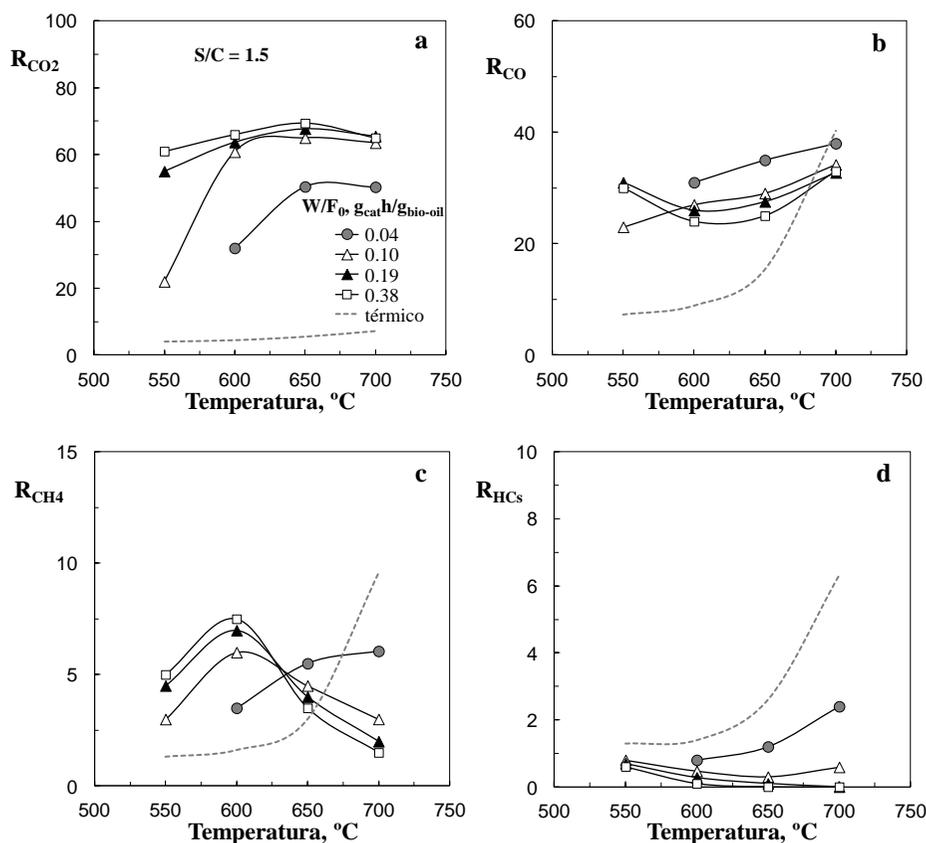


Figura 6.4. Efecto de la temperatura sobre los rendimientos a tiempo de reacción cero de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e hidrocarburos (d), para diferentes tiempos espaciales. Relación S/C, 1.5.

El rendimiento de H_2 (Figuras 6.1b y 6.2b), en general aumenta al aumentar la temperatura, en consonancia con el aumento de la conversión del bio-oil, excepto en condiciones de muy bajo tiempo espacial y elevada relación S/C ($0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ y $S/C = 6$, Figura 6.1b), en las que el rendimiento de H_2 disminuye al aumentar la temperatura, especialmente por encima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de CO_2 (Figuras 6.3a y 6.4a) en general pasa por un máximo con la temperatura, que se alcanza a mayor temperatura cuanto más baja es la relación S/C (Figura 6.4a). El rendimiento de hidrocarburos (Figuras 6.3d y 6.4d) disminuye al aumentar la temperatura, excepto para muy bajo valor del tiempo espacial, para el cual aumenta ligeramente. El rendimiento de CO en todas las condiciones aumenta con la temperatura a partir de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Este aumento y el máximo en el rendimiento de CO_2 (a $600\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$, según la relación S/C), pueden explicarse porque el aumento

de temperatura favorece la reacción WGS reversa, debido al desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción WGS.

El efecto de la temperatura sobre el rendimiento de CH_4 es muy complejo, y depende de la relación S/C y del valor del tiempo espacial. Así, para el menor valor del tiempo espacial estudiado ($0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) el rendimiento de CH_4 aumenta con la temperatura (de forma más notable para la relación S/C=6). Sin embargo, para tiempos espaciales mayores el rendimiento disminuye continuamente al aumentar la temperatura para la relación S/C=6, (Figura 6.3c), pero pasa por un máximo (a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) para la relación S/C=1.5 (Figura 6.4c).

Estos resultados de evolución de los rendimientos iniciales de productos con la temperatura ponen de manifiesto el complejo esquema de reacción del SR del bio-oil, con diferentes reacciones involucradas en la formación y desaparición de subproductos, así como el diferente efecto de la temperatura en cada una de estas reacciones. Para un bajo valor del tiempo espacial, la contribución de las rutas térmicas de craqueo/descomposición del bio-oil tendrá un efecto relevante en la distribución de productos, lo que explica el continuo aumento con la temperatura del rendimiento de CH_4 y del de hidrocarburos para $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ (especialmente para S/C=6), lo que es coherente con la disminución del rendimiento de H_2 al aumentar la temperatura (Figura 6.1b).

Para mayores valores del tiempo espacial la contribución de las rutas térmicas es menos importante, y prevalece el efecto de la temperatura sobre las rutas catalíticas de conversión del bio-oil. Los resultados indican que el aumento de temperatura favorece selectivamente las reacciones de reformado de CH_4 e hidrocarburos respecto a las de su formación (descomposición catalítica del bio-oil, o metanación en el caso del CH_4). La reacción de reformado de CH_4 estará más favorecida con una alta relación S/C, por lo que en estas condiciones la disminución del rendimiento de CH_4 al aumentar la temperatura es continua en todo el intervalo estudiado (Figura 6.3c), mientras que para baja relación S/C el máximo a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6.4c) podría explicarse porque en estas condiciones están favorecidas las reacciones de formación de CH_4 (metanación y descomposición/craqueo del bio-oil) respecto a su desaparición por reformado.

La importante contribución de las rutas térmicas, mostrada en las Figuras 6.1-6.4, deberá ser considerada en el modelado cinético del reformado del bio-oil (como se describe en el Capítulo siguiente), aunque debe tenerse en cuenta que en presencia

de catalizador la mayor velocidad de reacción de las etapas catalizadas minimizará la contribución de las reacciones de origen térmico.

Si bien al analizar el efecto de la temperatura en los índices de reacción a tiempo cero se ha comentado también indirectamente la influencia de las otras variables de operación (relación S/C y tiempo espacial), en los siguientes apartados se hace un análisis más claro del efecto individual de ambas variables.

6.1.2. Relación S/C

En las Figuras 6.5-6.8 se muestran los resultados del efecto de la relación S/C, para diferentes valores de temperatura. La Figura 6.5 corresponde a los valores a los valores a tiempo cero de la conversión de bio-oil y rendimiento de H₂ para un tiempo espacial bajo ($0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$), y la Figura 6.6 a los rendimientos de CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos. Los resultados correspondientes a un tiempo espacial alto ($0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) se muestran en las Figuras 6.7 (conversión y rendimiento de H₂) y 6.8 (rendimientos de productos carbonados).

Se observa que para el valor bajo de tiempo espacial el aumento de S/C de 1.5 a 6.0 favorece la conversión de bio-oil (Figura 6.5a), siendo este efecto más notable cuanto menor es la temperatura, y por tanto, cuando más baja es la conversión del bio-oil. Para el tiempo espacial alto no se puede apreciar este favorable efecto de la relación S/C sobre la conversión, dado que ésta ha sido ya completa a partir de 600 °C para todas las relaciones S/C (Figura 6.7a).

En cuanto a los rendimientos de productos de reacción, se comprueba que tanto para bajo tiempo espacial (régimen cinético) como para alto tiempo espacial (cerca del régimen termodinámico), en todo el intervalo de temperatura estudiado, los rendimientos de H₂ y de CO₂ aumentan con la relación S/C, siendo este efecto más importante en el intervalo de 1.5 a 3.5 para el mayor tiempo espacial (Figuras 6.7b y 6.8a), y obteniéndose rendimientos de H₂ superiores al 90 % para S/C=6. Por el contrario, los rendimientos de los subproductos carbonados (CO, CH₄ e hidrocarburos) disminuyen al aumentar la relación S/C, de forma más apreciable para un elevado tiempo espacial (Figura 6.8), esto es, cuando prevalece la contribución de las rutas catalíticas sobre las rutas térmicas.

Este efecto de la relación S/C sobre los rendimientos de productos se explica por el importante papel del H₂O para promover tanto la reacción WGS (lo que justifica el descenso del rendimiento de CO para elevada relación S/C), como las reacciones de reformado de CH₄ y, en menor medida, de los hidrocarburos.

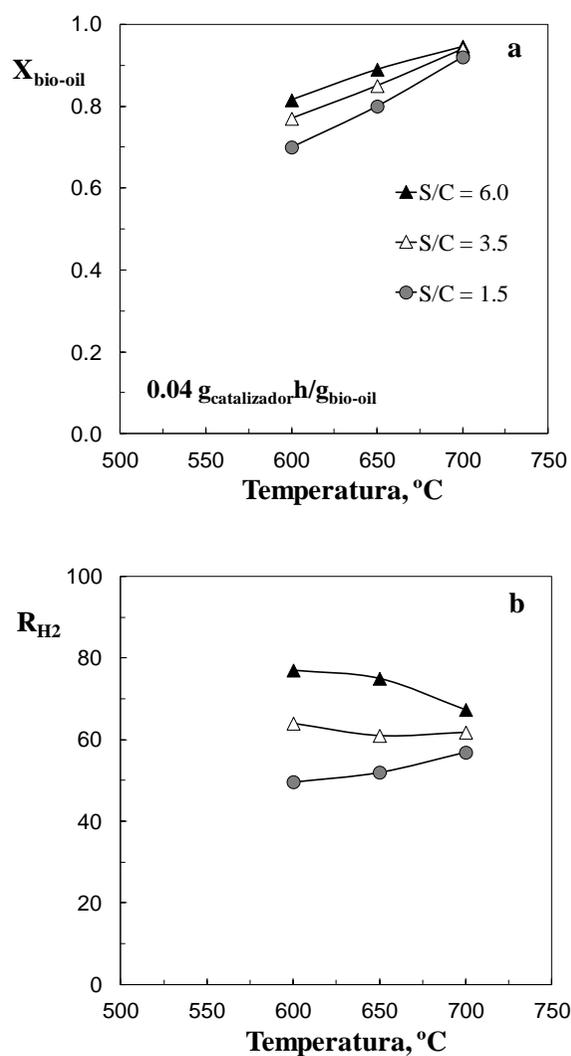


Figura 6.5. Efecto de la temperatura y de la relación S/C sobre los valores a tiempo cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H₂ (b). Tiempo espacial, 0.04 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

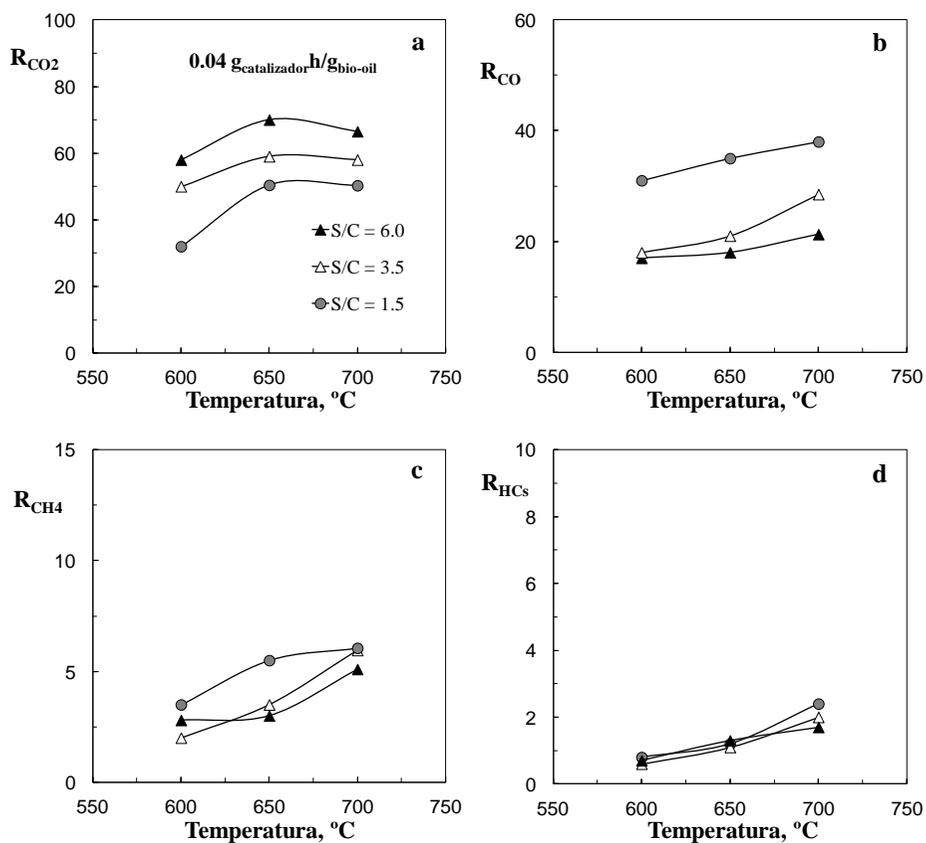


Figura 6.6. Efecto de la temperatura y de la relación S/C sobre los rendimientos a tiempo cero de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e hidrocarburos. Tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

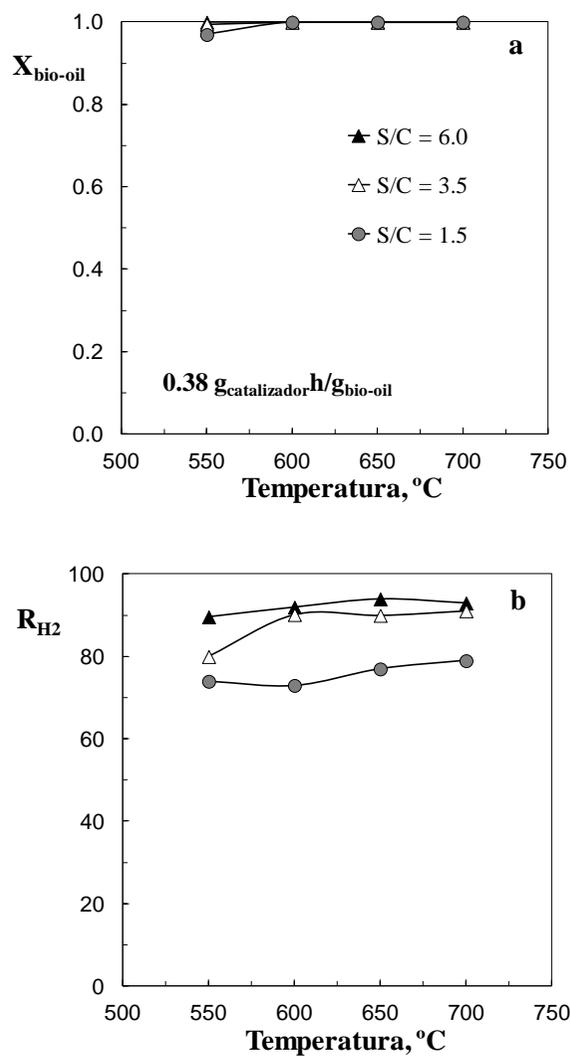


Figura 6.7. Efecto de la temperatura y de la relación S/C sobre los valores a tiempo cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H₂ (b). Tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

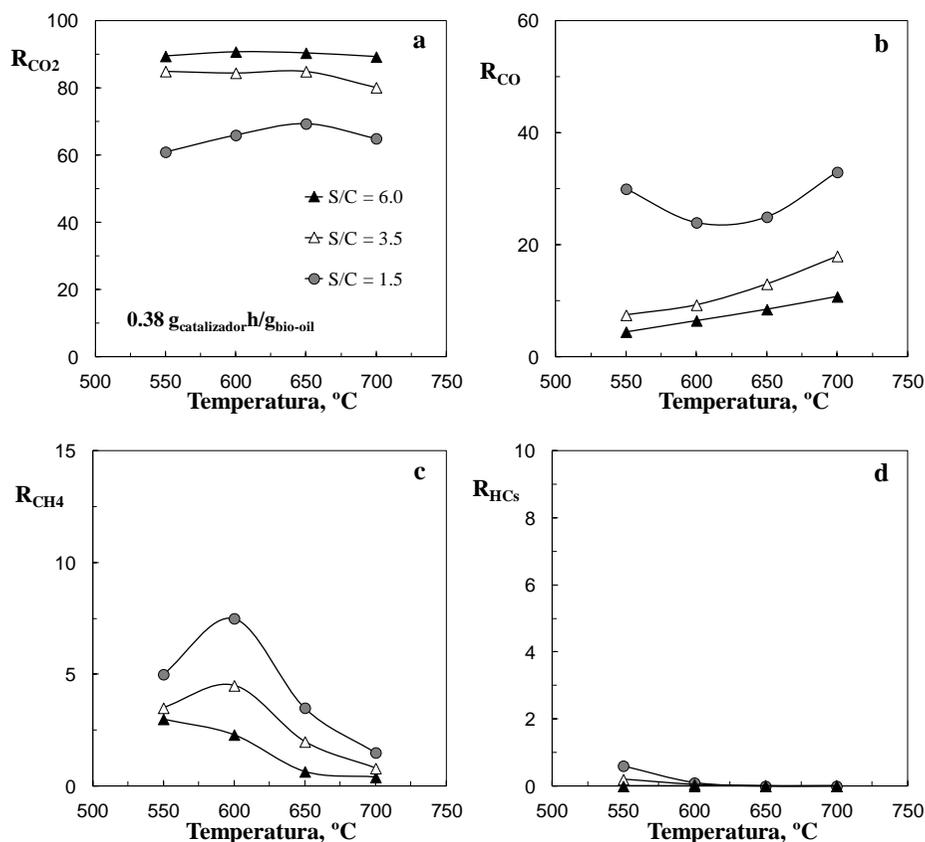


Figura 6.8. Efecto de la temperatura y de la relación S/C sobre los rendimientos a tiempo cero de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e hidrocarburos (d). Tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

6.1.3. Tiempo espacial

El efecto del tiempo espacial, analizado para diferentes valores de S/C, se muestra en las Figuras 6.9-6.12. La Figura 6.9 muestra los resultados de conversión de bio-oil y rendimiento de H_2 obtenidos a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, y los correspondientes rendimientos de CO_2 , CO, CH_4 e hidrocarburos se muestran en la Figura 6.10. Los resultados correspondientes a una temperatura de reacción de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en las Figuras 6.11 y 6.12.

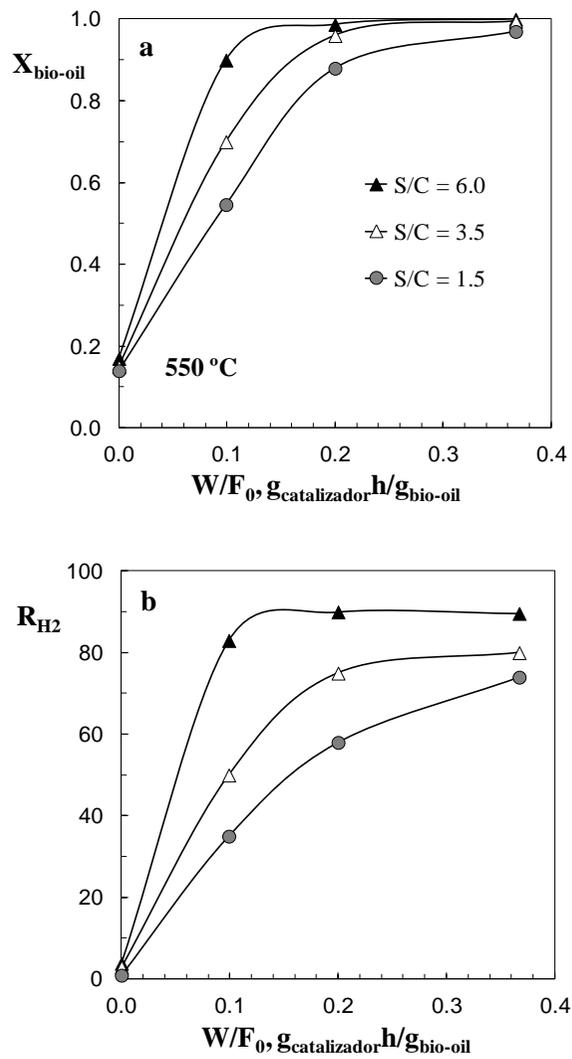


Figura 6.9. Efecto del tiempo espacial sobre los valores a tiempo cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H₂ (b), para diferentes relaciones S/C. 550 °C.

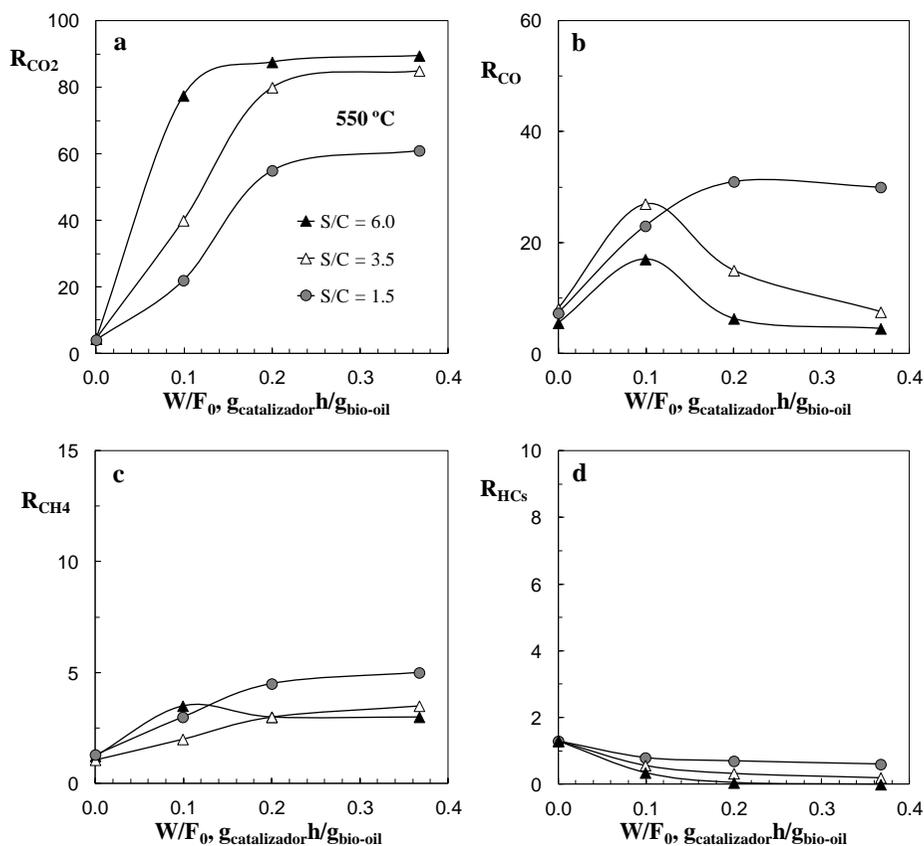


Figura 6.10. Efecto del tiempo espacial sobre los rendimientos a tiempo cero de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e hidrocarburos (d), para diferentes relaciones S/C. 550 °C.

Se observa que para 550 °C y relación S/C = 1.5, la conversión del bio-oil (Figura 6.9a) aumenta notablemente con el tiempo espacial hasta 0.19 $g_{\text{catalizador}}/h/g_{\text{bio-oil}}$, para el cual alcanza un valor cercano al 85 %. Por encima de este tiempo espacial el aumento de conversión es atenuado a medida que se aproxima a la conversión completa. Cuanto mayor es la relación S/C este aumento de conversión con el tiempo espacial es incluso más rápido.

Los rendimientos de H_2 (Figura 6.9b) y CO_2 (Figura 6.10a) aumentan al aumentar el tiempo espacial de forma casi paralela al aumento de la conversión, lo que indica su carácter de productos finales en el esquema de reacción. Sin embargo, los subproductos carbonados minoritarios, bien disminuyen con el tiempo espacial

(como en el caso de los hidrocarburos, Figura 6.10d) o bien muestran un comportamiento variable dependiendo de la relación S/C (aumentan, o pasan por un máximo, caso del CO y el CH₄, Figuras 6.10b y 6.10c). Esto evidencia su carácter de productos intermedios en el esquema cinético de la reacción, y pone de manifiesto la diferente velocidad de las reacciones de formación y desaparición de estos productos, así como que la relación S/C afecta de diferente forma a estas velocidades de reacción.

Así, a 550°C las reacciones de reformado del bio-oil y de descomposición a CO y CH₄ serán previsiblemente más rápidas que la reacción WGS y que la metanación del CO, con lo que para una baja relación S/C (Figura 6.10) los rendimientos de CO y de CH₄ aumentan con el tiempo espacial. Para $S/C \geq 3.5$, el rendimiento inicial de CO disminuye con el tiempo espacial (para $W/F_0 > 0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$), mientras que el de CH₄ mantiene la tendencia creciente (Figura 6.10c), lo que se explica porque el aumento del tiempo espacial promueve el avance de las reacciones más lentas (que en estas condiciones serán la metanación y la WGS). Para una elevada relación S/C es más rápida la reacción WGS, por lo que para relaciones S/C = 3.5 y 6 tiene lugar una más rápida disminución del rendimiento de CO al aumentar el tiempo espacial (Figura 6.10b). Para muy alta relación S/C (S/C = 6.0), la reacción de metanación está desfavorecida frente al reformado de CH₄, lo que justifica el ligero descenso del rendimiento con el aumento del tiempo espacial (Figura 6.10c).

El hecho de que el rendimiento de hidrocarburos disminuya continuamente al aumentar el tiempo espacial (Figura 6.10d), y de que sea siempre muy inferior al obtenido mediante rutas térmicas (Figuras 6.3d y 6.4d), parece indicar que la contribución de las rutas de formación de hidrocarburos (craqueo/descomposición del bio-oil) tienen poca importancia respecto a la contribución de las rutas térmicas.

Cuando la reacción se lleva a cabo a 700 °C (Figura 6.11), el efecto del tiempo espacial sobre la conversión del bio-oil es poco apreciable ya que la conversión es muy elevada a esta temperatura, superiores al 90 % para $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ y completa para tiempos espaciales por encima de $0.10 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ en todo el intervalo de S/C estudiado (Figura 6.11a). En concordancia, para todos los valores de S/C se aprecia un aumento muy rápido del rendimiento de H₂ en el intervalo de 0.04 a $0.10 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ (Figura 6.11b), mientras que por encima de este valor apenas hay variación, dado que los rendimientos son próximos a los correspondientes al equilibrio termodinámico, al ser muy elevado el avance de todas las reacciones del esquema cinético.

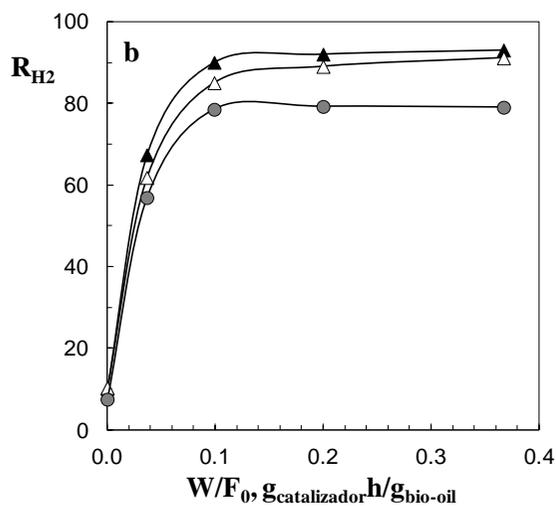
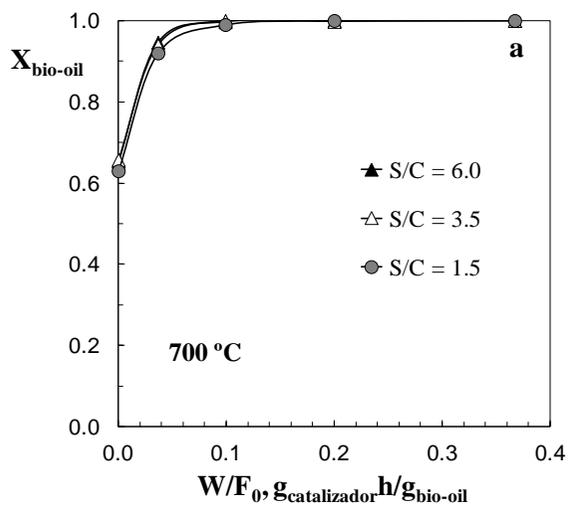


Figura 6.11. Efecto del tiempo espacial sobre los valores a tiempo cero de conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H_2 (b), para diferentes relaciones S/C. 700 °C

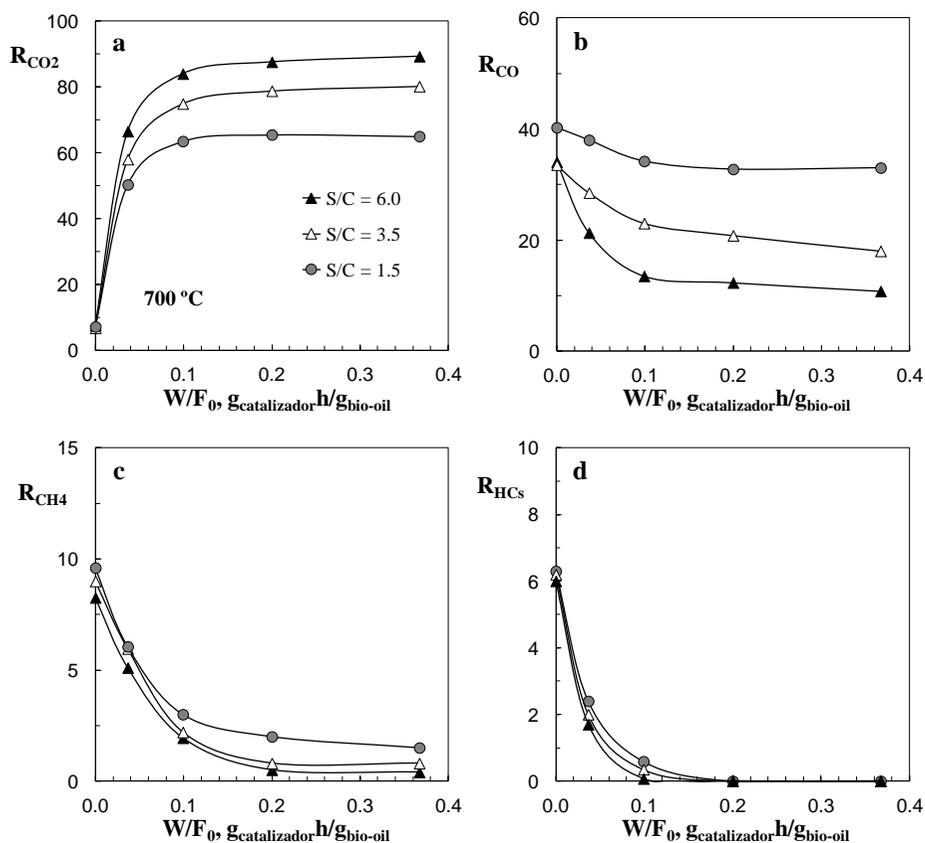


Figura 6.12. Efecto del tiempo espacial sobre los rendimientos a tiempo cero de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e hidrocarburos (d), para diferentes relaciones S/C. 700 °C.

En cuanto a los rendimientos de productos carbonados obtenidos a 700 °C (Figura 6.12) se observa que, en el caso del CO_2 , CO y CH_4 se aproximan rápidamente, desde bajos tiempos espaciales, a los valores correspondientes al equilibrio termodinámico. Esto explica el aumento del rendimiento de CO_2 y la disminución del rendimiento de CO y CH_4 al aumentar la relación S/C, dado que un elevado contenido de H_2O desplaza los equilibrios termodinámicos de las reacciones WGS y de reformado de CH_4 . Por su parte, los hidrocarburos llegan a desaparecer para todas las relaciones S/C estudiadas según progresan las reacciones de su reformado con el tiempo espacial.

Es destacable que para esta elevada temperatura de reacción, en general, no se aprecia un efecto muy importante de la relación S/C sobre la velocidad de las reacciones del esquema cinético del proceso, dado que la evolución de los índices de reacción con el tiempo espacial es similar para las diferentes relaciones S/C.

De los resultados mostrados en este apartado se puede concluir que para maximizar el rendimiento de H₂, minimizando subproductos indeseados, como el CH₄ o hidrocarburos, se requiere operar a temperatura elevada (superior a 650 °C), con elevada relación S/C (un valor de 6 es adecuado) y tiempos espaciales superiores a 0.19 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}. Si bien el aumento de temperatura favorece un mayor rendimiento de CO (al potenciar la reacción WGS reversa, así como el reformado de CH₄), este hecho no debe ser considerado desfavorable, dado que la corriente de productos puede enriquecerse posteriormente en H₂ mediante una etapa adicional de WGS, o bien el objetivo puede ser simplemente la producción de gas de síntesis.

6.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

6.2.1. Efecto de la temperatura de reacción

Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la estabilidad del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, para diferentes valores de tiempo espacial, con el objetivo de analizar este efecto tanto en condiciones alejadas del equilibrio (bajo tiempo espacial) como en condiciones cercanas al equilibrio (alto tiempo espacial). Los resultados de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de los rendimientos de productos se muestran en las Figuras 6.13 para un tiempo espacial bajo ($0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) y en la Figura 6.14 para un tiempo espacial alto ($0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) y en ambos casos para una relación S/C=3 tomada como ejemplo. Cabe indicar que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de desactivación es cualitativamente similar para las otras relaciones S/C estudiadas.

Cuando se utiliza un tiempo espacial bajo (Figura 6.13) el aumento de la temperatura no tiene un efecto notable sobre la velocidad de desactivación, dado que tanto la conversión como los rendimientos de los productos finales de reacción (H_2 y CO_2) disminuyen de forma similar, aproximándose rápidamente a los valores correspondientes a la contribución de las rutas térmicas, de modo que a partir de 2 h de reacción el catalizador ya está casi totalmente desactivado para todas las temperaturas. La evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos del resto de productos carbonados es igualmente muy rápida para todas las temperaturas, y estos rendimientos alcanzan también a partir de 2 h de reacción los valores correspondientes a los obtenidos por rutas térmicas, lo que evidencia la rápida desactivación del catalizador para todas las reacciones del esquema cinético.

Sin embargo, cuando se opera con un tiempo espacial alto (Figura 6.14), hay una notable atenuación de la velocidad de desactivación al aumentar la temperatura de reformado, de modo que la disminución con el tiempo de la conversión del bio-oil y de los rendimientos de H_2 y CO_2 se ralentiza, y la evolución con el tiempo de los rendimientos de CO , CH_4 e hidrocarburos es también más lenta y progresiva. Asumiendo que la deposición de coque sea la principal causa de la desactivación del catalizador, este resultado indica que el aumento de temperatura conlleva una atenuación de la deposición de coque, lo que se analiza en el siguiente apartado.

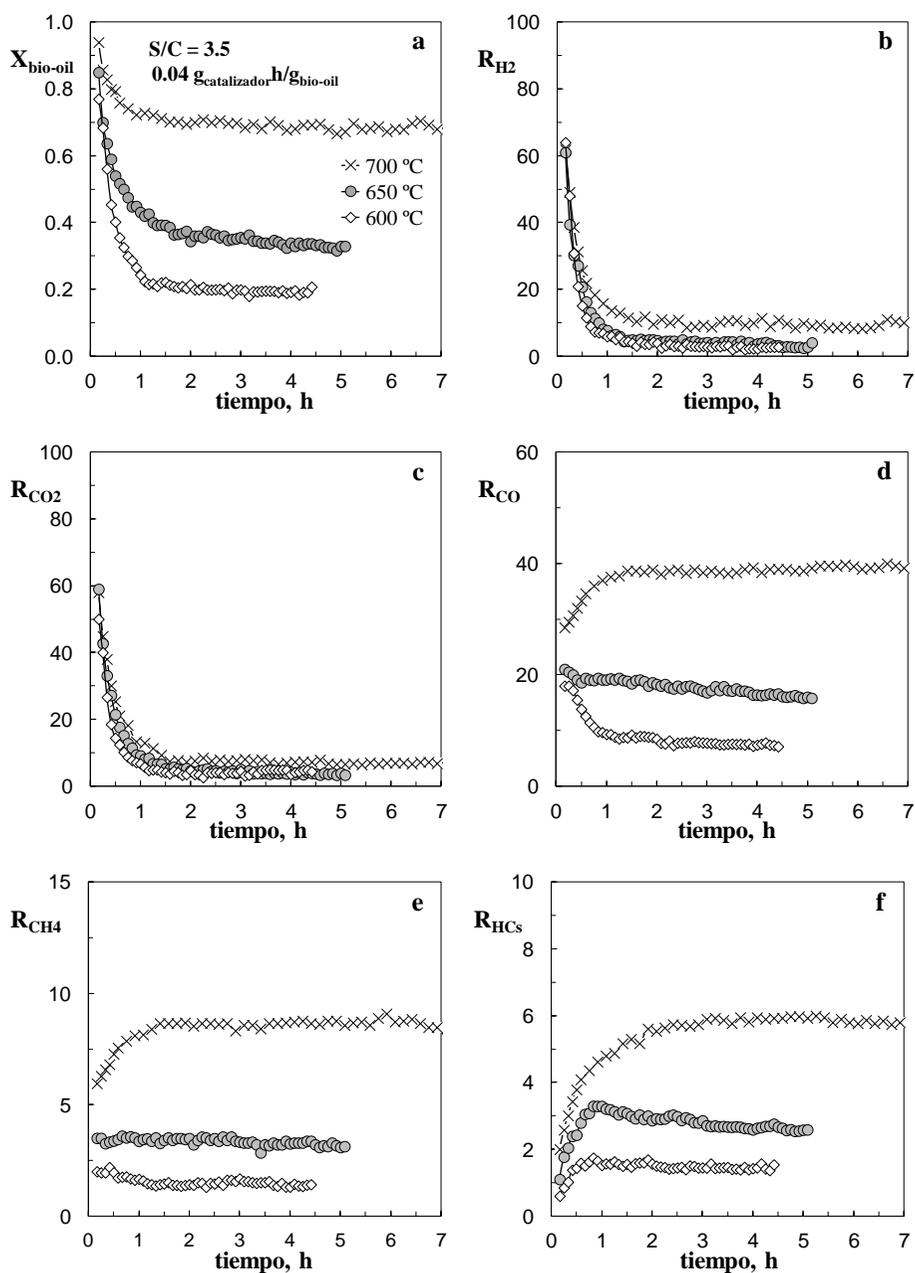


Figura 6.13. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H_2 (b) CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; S/C , 3.5.

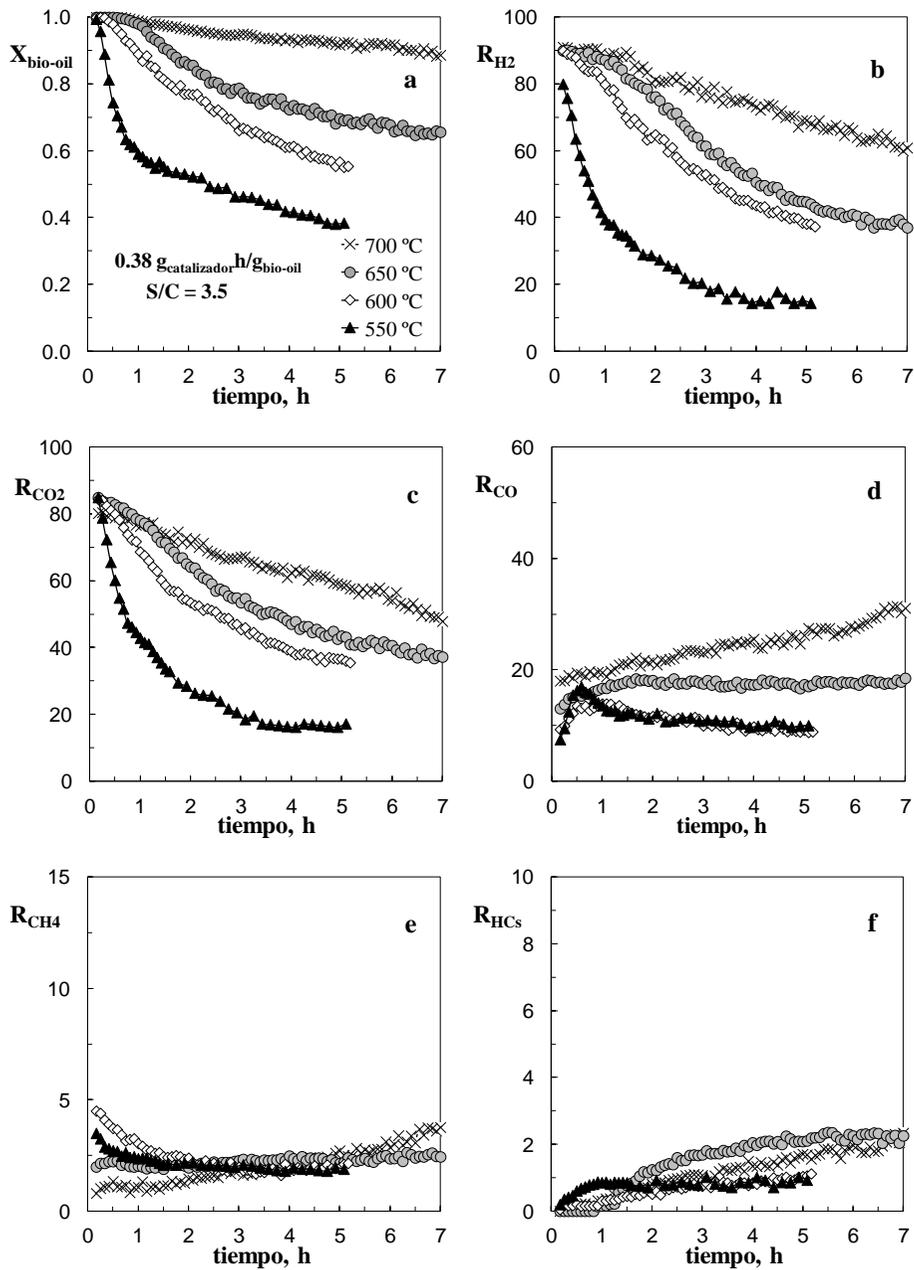


Figura 6.14. Efecto de la temperatura sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H_2 (b) CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: Tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; $S/C=3.5$.

Cabe mencionar que la diferente evolución con el tiempo de los rendimientos de CO, CH₄ e hidrocarburos (creciente, decreciente o pasando por un máximo) se explica por su carácter de productos finales o intermedios en el esquema de reacción. Este carácter puede variar con la temperatura de reacción, debido al efecto de ésta sobre las reacciones de formación o desaparición de cada producto. En principio, cabe esperar que la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo de reacción sea cualitativamente similar a su evolución con el tiempo espacial, es decir, que la desactivación con el transcurso del tiempo de reacción sea equiparable a una progresiva disminución de la masa de catalizador, al disminuir el número de centros activos, previsiblemente por la deposición de coque como principal causa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estas tendencias pueden verse alteradas por la posible existencia de un mecanismo de desactivación selectivo, de modo que unas etapas del esquema de reacción se vean más rápidamente afectadas por la desactivación que otras, lo que puede alterar la evolución de los rendimientos de productos con el tiempo.

6.2.2. Relación S/C

El efecto de la relación S/C sobre la estabilidad del catalizador se ha estudiado para un bajo tiempo espacial, 0.04 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil} (Figura 6.15, correspondiente a la temperatura de 700 °C, tomado como ejemplo), y para elevado tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil} (Figuras 6.16 y 6.17, correspondientes a dos valores diferentes de la temperatura).

Se observa que cuando se utiliza un tiempo espacial muy bajo (Figura 6.15) el aumento de la relación S/C no tiene un efecto significativo sobre la velocidad de desactivación a 700 °C, alcanzándose los índices de reacción correspondientes a los niveles térmicos tras aproximadamente 2 h de reacción. Este mismo resultado se obtiene para menores temperaturas de reformado (no mostrado).

Cuando se opera con un tiempo espacial alto (Figuras 6.16 y 6.17), sí parece observarse una más lenta disminución de la conversión, y de los rendimientos de H₂ y CO₂ al aumentar la relación S/C, que indica una ligera atenuación de la desactivación del catalizador debida a la presencia de un elevado contenido de agua. Este efecto se aprecia mejor para baja temperatura de reacción (Figura 6.16), esto es, cuando las conversiones están más alejadas del equilibrio termodinámico, que a alta temperatura (Figura 6.17). Sin embargo, cabe destacar que esta atenuación es mucho menor que la observada en el reformado con vapor de otros compuestos oxigenados, como dimetil éter (Oar-Arteta, 2014) o etanol (Montero, 2015).

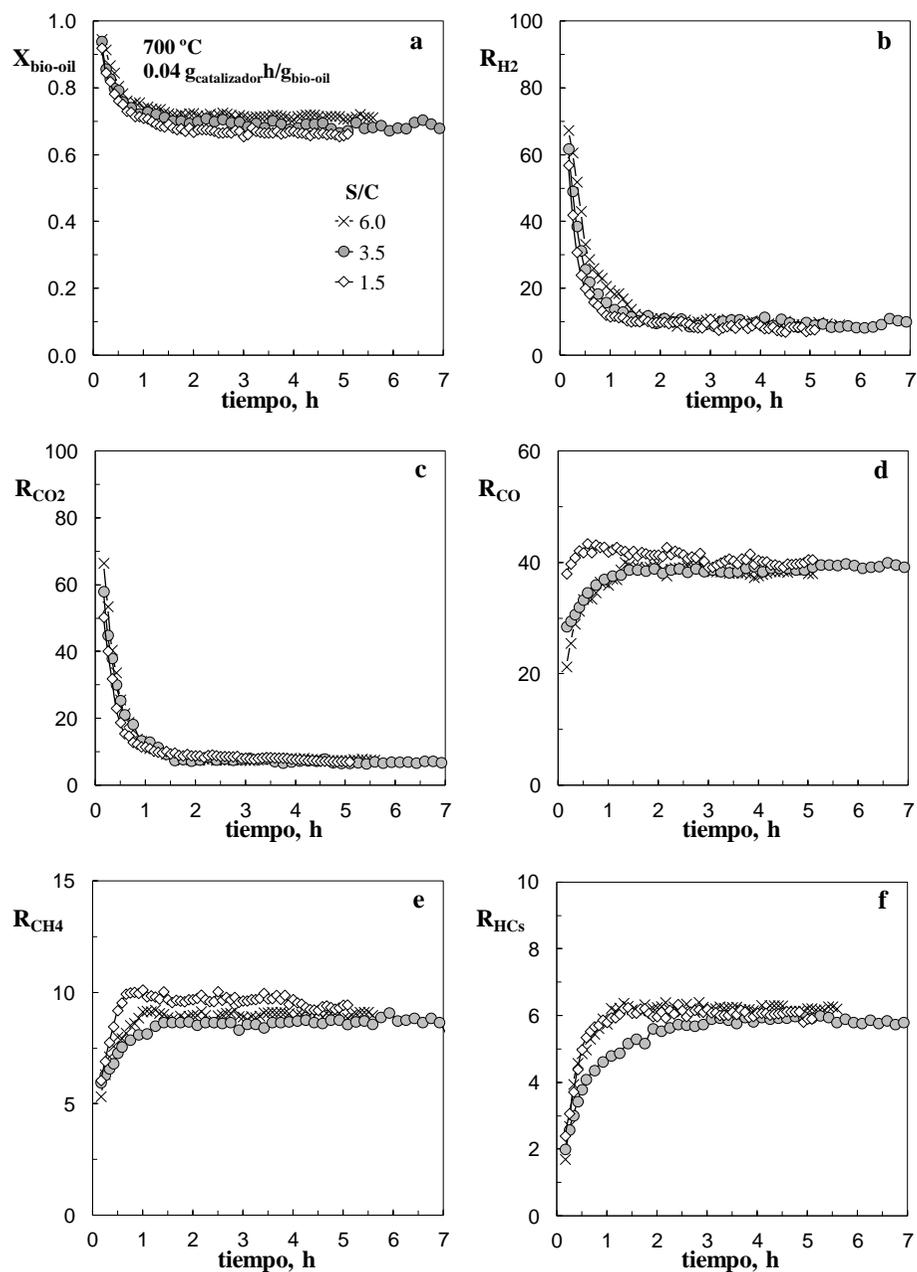


Figura 6.15. Efecto de la relación S/C sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H_2 (b) CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: Tiempo espacial, 0.04 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}; 700 °C.

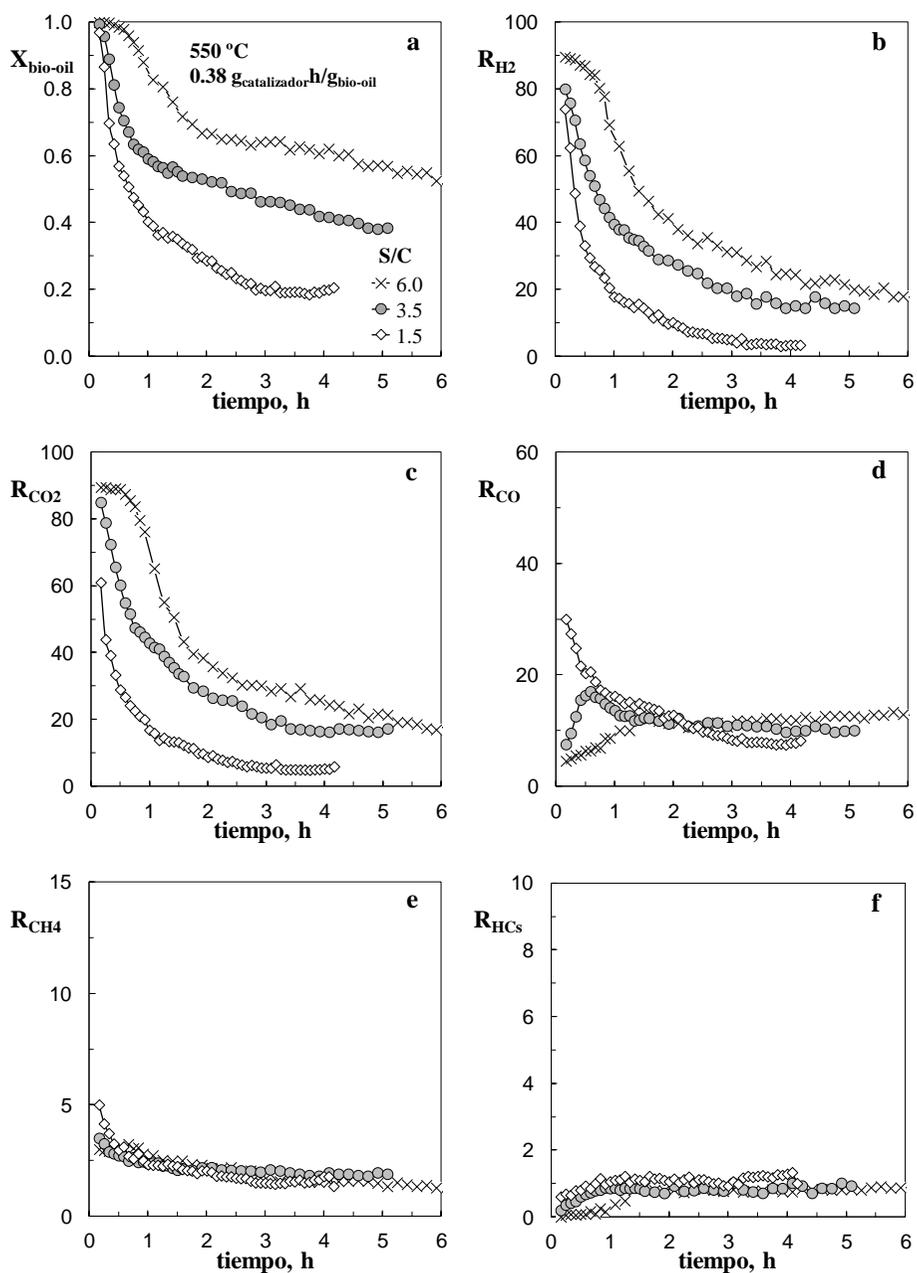


Figura 6.16. Efecto de la relación S/C sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H_2 (b) CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: Tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

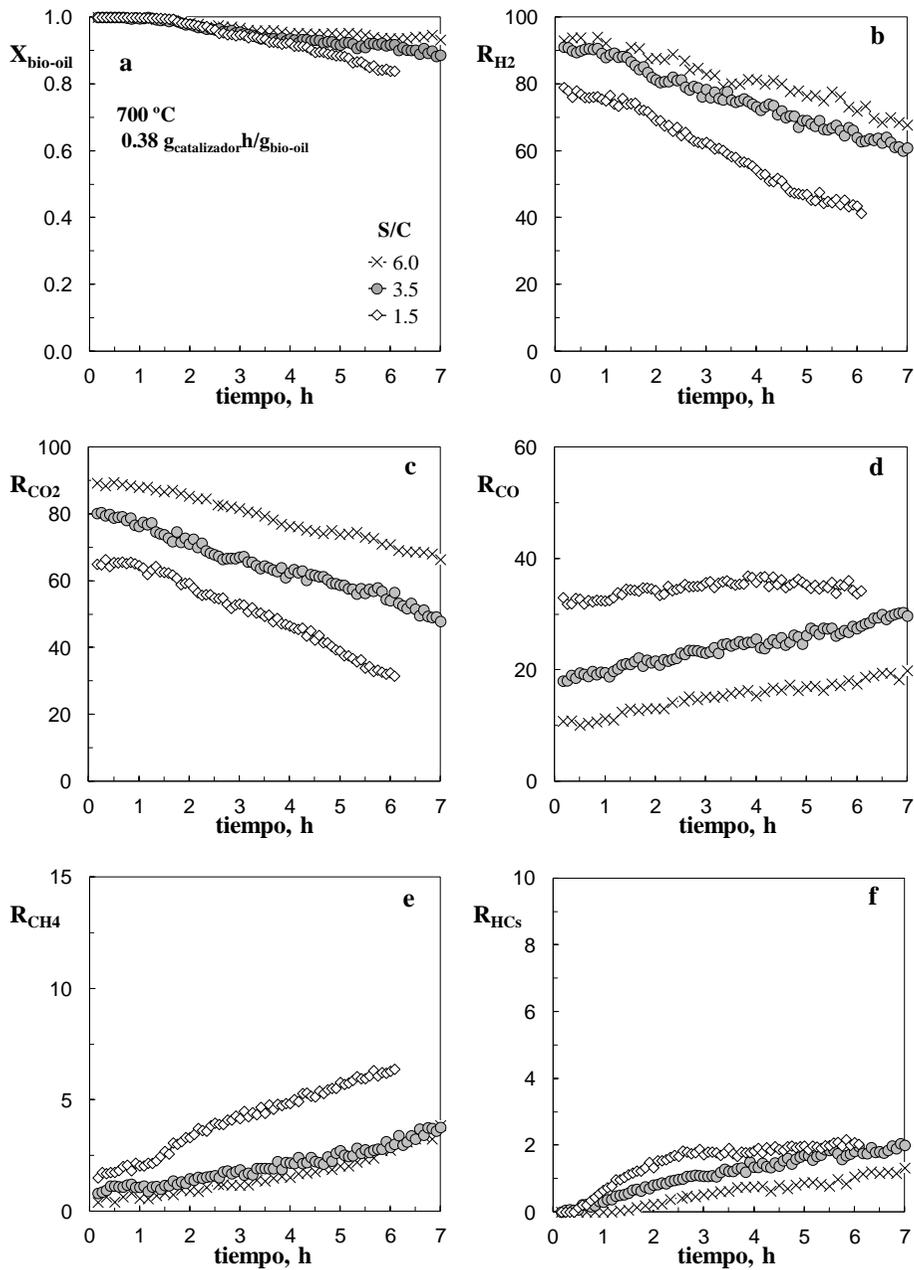


Figura 6.17. Efecto de la relación S/C sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H₂ (b) CO₂ (c), CO (d), CH₄ (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: Tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}; 700 °C.

6.2.3. Tiempo espacial

El efecto del tiempo espacial sobre la estabilidad del catalizador se muestra, como ejemplo, para el valor de la relación $S/C=6$ y dos valores de la temperatura, de 550 °C (Figura 6.18) y 700 °C (Figura 6.19). En ambos casos, se observa que el aumento del tiempo espacial conlleva una notable atenuación de la desactivación del catalizador, que es mucho más fácil de apreciar a elevada temperatura (Figura 6.19).

Esta atenuación de la desactivación al aumentar el tiempo espacial, es decir, al aumentar la conversión del bio-oil, pone de manifiesto el papel de los reactantes (oxigenados del bio-oil) como principales precursores del coque que origina la desactivación del catalizador. Por este motivo, cuando la conversión no es completa se observa una muy rápida desactivación del catalizador, independientemente del resto de condiciones de operación (como se vio en las Figuras 6.13 o 6.15). Por tanto, para mantener una operación estable se requiere operar a elevada temperatura (700 °C), y con un elevado tiempo espacial (por encima de $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$), mientras que la relación S/C no es un factor relevante para atenuar la desactivación.

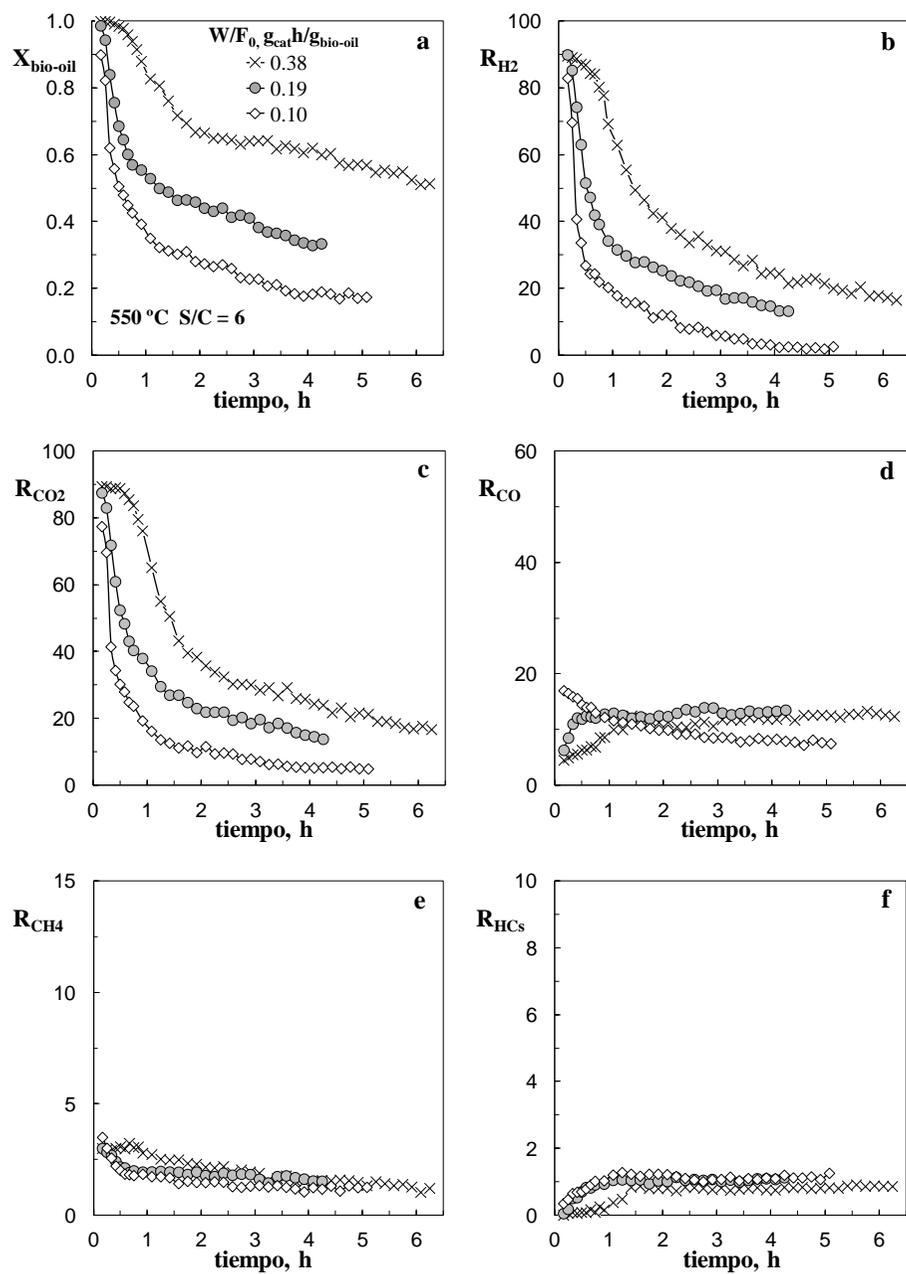


Figura 6.18. Efecto del tiempo espacial sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H₂ (b) CO₂ (c), CO (d), CH₄ (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: 550 °C; S/C, 6.

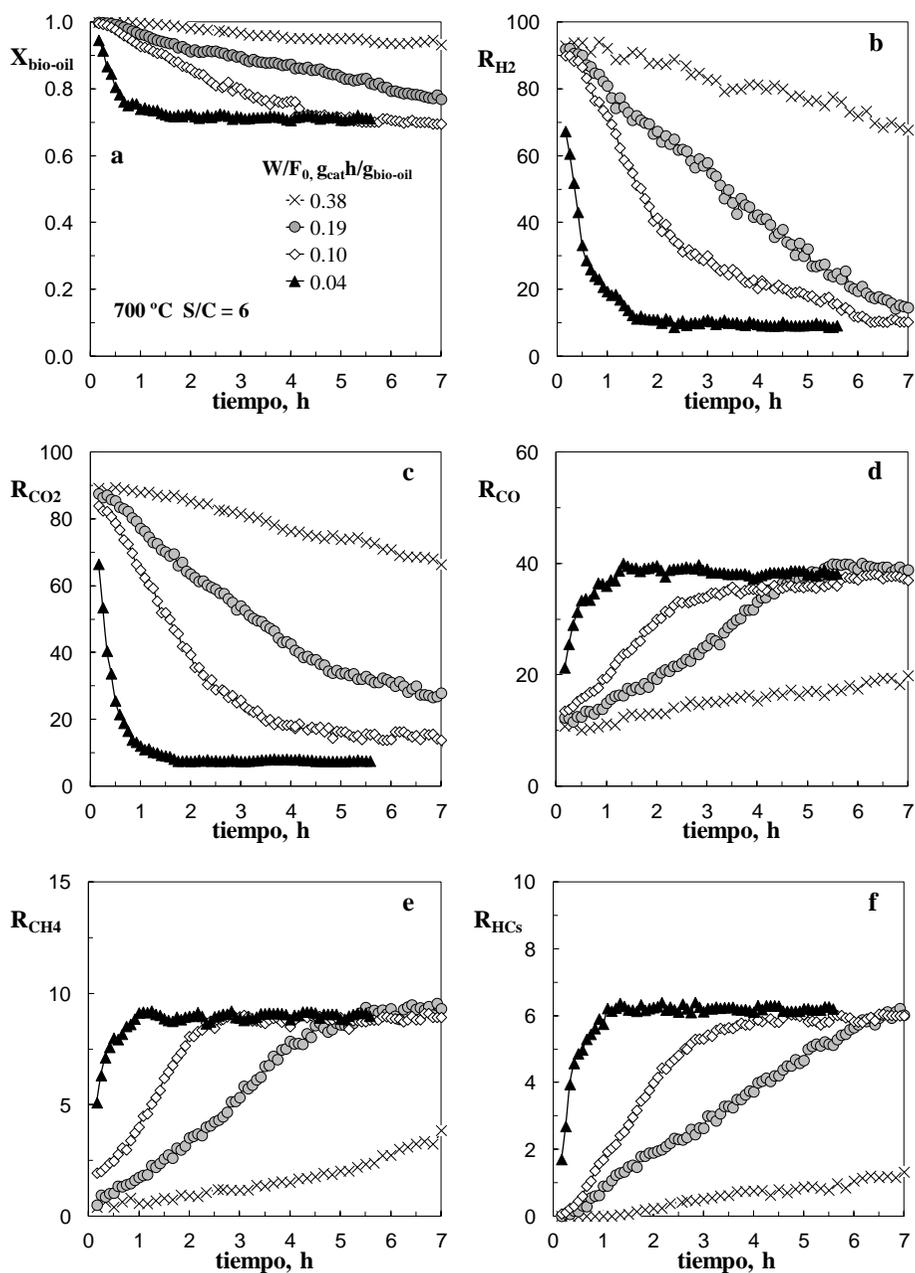


Figura 6.19. Efecto del tiempo espacial sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil (a) y rendimientos de H_2 (b) CO_2 (c), CO (d), CH_4 (e) e hidrocarburos (f). Condiciones: 700 °C; S/C, 6.

6.3. DEPOSICIÓN DE COQUE

La deposición de compuestos carbonosos (coque) es la principal causa de desactivación en los procesos de reformado de hidrocarburos y oxigenados como el etanol (Carrero y cols., 2010; Karim y cols., 2010; Simson y cols., 2011). Las características del coque (composición/estructura, morfología y reactividad) varía con la naturaleza del compuesto reformado, el tipo de catalizador y las condiciones de reacción (siendo la temperatura uno de los parámetros más influyentes), encontrándose estructuras del coque que corresponden a hidrocarburos de alto peso molecular y a carbones grafiticos. Algunos autores han identificado tres tipos de coque en el reformado (Trim, 1999): pirolítico, encapsulante y filamentosos o fibrilar. El coque pirolítico se origina por condensación de radicales libres, formados por el craqueo de hidrocarburos a elevada temperatura, mientras que la formación del coque encapsulante y de fibras de carbono tiene un mecanismo catalítico. Los diferentes tipos de coque, formados a partir de diferentes precursores, tienen diferente incidencia en la desactivación del catalizador y por tanto, en los rendimientos de H_2 y de subproductos. La complejidad del coque depositado cabe esperar que sea aún mayor cuando el reactante, el bio-oil, es una mezcla de componentes oxigenados con diferente capacidad de reformado y de formación de coque.

En el reformado de hidrocarburos o de oxigenados, los intermedios generados se disocian para producir carbón monoatómico adsorbido, que es altamente reactivo, y puede polimerizar formando una película de carbón polimérico, que es menos reactivo y se acumula en la superficie, encapsulando los centros activos y siendo responsable de una rápida y progresiva desactivación del catalizador (Bartholomew, 2001; Vicente y cols., 2014a,b; Montero y cols., 2015b). Alternativamente, la formación de un coque de naturaleza fibrilar o filamentosos observada en estos procesos se explica por una disolución del C en la partícula metálica, dando lugar a la formación de carburo de Ni (NiC), tras lo cual tiene lugar la difusión de éste a través de unas determinadas caras de la partícula metálica hacia el soporte, donde ocurre una precipitación preferencial, resultando en el crecimiento de la fibra y en la separación de la partícula metálica del soporte (Karim y cols., 2010). En el reformado de etanol, el coque filamentosos tiene como precursores al CO y CH_4 , mediante reacciones de Boudouard y descomposición, respectivamente (Vicente y cols., 2014a,b; Montero y cols., 2015b), y su formación no está asociada generalmente con una pérdida de actividad intrínseca (Wang y cols., 2008) a menos que se forme tal cantidad de fibras que puedan fragmentar las partículas de

catalizador, bloquear el acceso a los poros del catalizador, taponar el reactor e incluso causar pérdida de metal activo durante la regeneración del catalizador (Duprez y cols., 1997; Marschall y Mleczko, 1999). El tamaño de partícula metálica es un factor clave para la formación de las fibras, dado que el núcleo crítico de grafeno es grande, por lo que la nucleación en fibras no puede tener lugar si los planos del cristalito metálico son demasiado pequeños (Alberton y cols., 2007; Gómez-Gualdrón y Balbuena, 2013; Montero y cols., 2015b).

Por tanto, la desactivación depende en mayor medida de la morfología o ubicación del coque que de la cantidad total de compuestos carbonosos depositados sobre la superficie del catalizador. Además, la velocidad de desactivación viene marcada por la diferencia entre la velocidad de formación de coque y la velocidad de su gasificación, condicionadas ambas por la temperatura (Bartholomew, 2001).

El objetivo del análisis de la deposición de coque en esta Tesis ha sido establecer la relación del contenido, naturaleza y ubicación del coque tanto con la composición del medio de reacción (para determinar los precursores de la deposición de coque) como con la velocidad de desactivación observada (para delimitar las causas de la desactivación del catalizador). La deposición de coque se ha analizado mediante Oxidación a Temperatura Programada (TPO), que además de determinar el contenido total de coque (en base al área total bajo los picos de combustión), proporciona información cualitativa sobre su posible naturaleza y/o ubicación en la estructura del catalizador, en base a la posición de los picos de combustión en el perfil TPO.

6.3.1. Efecto de la temperatura de reacción

En las Figuras 6.20-6.22 se muestran los resultados de los análisis TPO del coque depositado en el catalizador a diferentes temperaturas y para unos valores dados del resto de condiciones de operación: relación S/C=1.5 (Figura 6.20), S/C=3.5 (Figura 6.21) y S/C=6 (Figura 6.22), bien a bajo tiempo espacial (gráficos (a)) o a alto tiempo espacial (gráficos (b)). Los valores correspondientes del contenido de coque (% en peso) se han relacionado en la Tabla 6.1, indicándose entre paréntesis el tiempo de duración de cada reacción. Puesto que todos los ensayos cinéticos no han tenido exactamente la misma duración, debe asumirse un cierto margen de error en la interpretación de los resultados.

Tabla 6.1. Efecto de la temperatura de reformado en el contenido de coque (% en peso) depositado sobre el catalizador, para diferentes valores del tiempo espacial y de la relación S/C.

S/C	W/F ₀ g _{cat} h/g _{bio-oil}	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
1.5	0.04	--	14.8 (5 h)	21.7 (5 h)	21.4 (5 h)
	0.38	10.7 (4 h)	7.0 (4.5 h)	9.4 (6 h)	6.3 (6 h)
3.5	0.04	--	13.5 (4.5 h)	17.4 (5 h)	20.8 (7 h)
	0.38	6.1 (5 h)	6.4 (5 h)	9.3 (7 h)	7.1 (7.5 h)
6	0.04	--	13.6 (6 h)	15.5 (5.5 h)	17.3 (5.5 h)
	0.38	5.9 (6h)	5.5 (7 h)	6.7 (7 h)	6.7 (7 h)

Los perfiles TPO ponen de manifiesto la presencia de coques de diferente naturaleza y/o heterogéneamente distribuidos en el catalizador desactivado, que queman, por tanto, a diferentes temperaturas. En general, se observan dos “dominios” de combustión, que identifican dos tipos de coque: un coque que quema a baja temperatura, inferior a 500 °C (coque tipo I), el cual se puede a su vez deconvolucionar en dos picos de combustión, y otro que quema a alta temperatura, por encima de 500 °C (coque tipo II). Según la bibliografía (Bartholomew, 2001; Sánchez-Sánchez y cols., 2007b; Koo y cols., 2008; He y cols., 2012; Vicente y cols., 2014a,b), los picos de combustión a baja temperatura (< 450 °C) corresponden a un coque amorfo (monoatómico o polimérico), cuya combustión es activada por el metal en el que está adsorbido, y que es el causante de una rápida desactivación (coque encapsulante). Los picos a mayores temperaturas de combustión corresponden a coques con diferente grado de grafitización, entre los que se incluyen los filamentos de carbón.

Los perfiles TPO ponen de manifiesto la importante influencia de la temperatura en la naturaleza y contenido de las diferentes fracciones del coque. Los aspectos más destacables de este efecto de la temperatura son los siguientes:

1. El aumento de la temperatura de reformado conlleva un desplazamiento de la posición del máximo de los diferentes tipos de coque hacia mayor temperatura de combustión, siendo este efecto mucho más acusado para el coque tipo II, cuya máximo se sitúa alrededor de 510, 550, 600 y 625 °C para las temperaturas de reformado de 550, 600, 650 y 700 °C, respectivamente. Este desplazamiento del pico de combustión debe ser consecuencia de que el aumento de

- temperatura de reformado potencia la evolución de estos coques hacia estructuras más condensadas y, por tanto, más difíciles de quemar.
2. Para bajo tiempo espacial ($W/F_0 = 0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, gráficos (a)), y para las diferentes relaciones S/C estudiadas, hay una proporción significativa de los dos tipos de coque, y al aumentar la temperatura de reformado aumenta la formación de ambos, por lo que tiene lugar un importante aumento del contenido de coque total depositado (Tabla 6.1).
 3. Para alto tiempo espacial ($W/F_0 = 0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, gráficos (b)), y para todas las relaciones S/C estudiadas, la proporción relativa de ambas fracciones de coque varía notablemente con la temperatura de reformado. Así, el coque tipo I es prácticamente inapreciable en el perfil TPO del catalizador desactivado a 700 °C, y su formación comienza a ser apreciable al disminuir la temperatura de reformado, siendo el mayoritario en el catalizador desactivado a 550 °C. Por el contrario, el coque tipo II, claramente minoritario a 550 °C (especialmente para alta relación S/C, Figuras 6.21b y 6.22b), aumenta notablemente al aumentar la temperatura, alcanzándose su máxima formación a 650 °C. Como resultado del efecto contrapuesto de la temperatura en la formación de ambas fracciones del coque, el contenido total de coque para un elevado tiempo espacial no varía significativamente con la temperatura de reformado (Tabla 6.1). Debe tenerse en cuenta también que la diferente duración de las reacciones puede enmascarar en algunas condiciones el efecto de la temperatura sobre el contenido de coque.

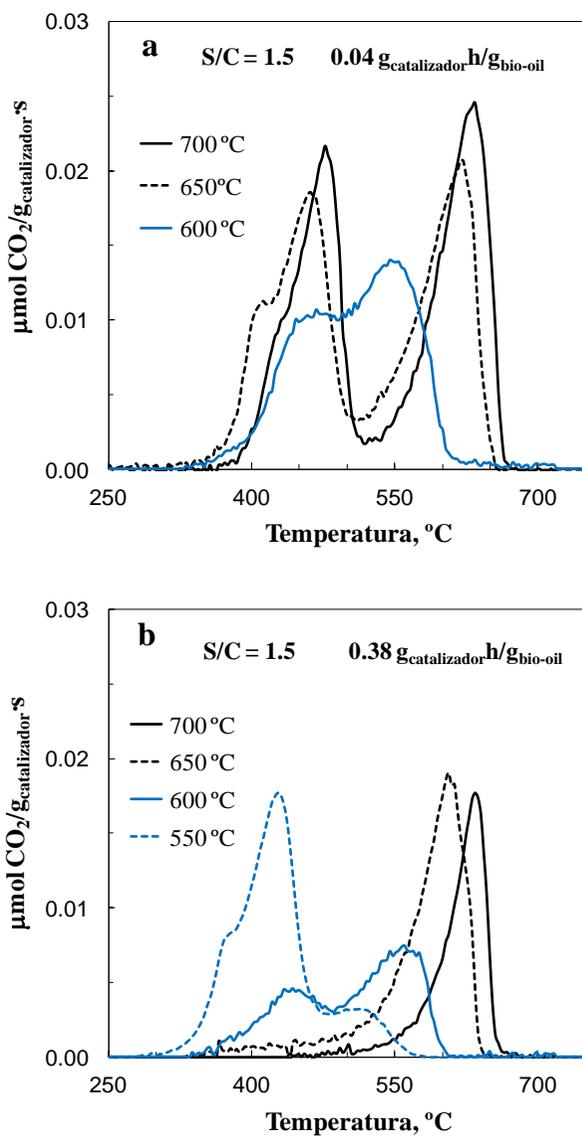


Figura 6.20. Efecto de la temperatura de reacción sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C , 1.5; a) tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{bio-oil}}$; b) tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{bio-oil}}$.

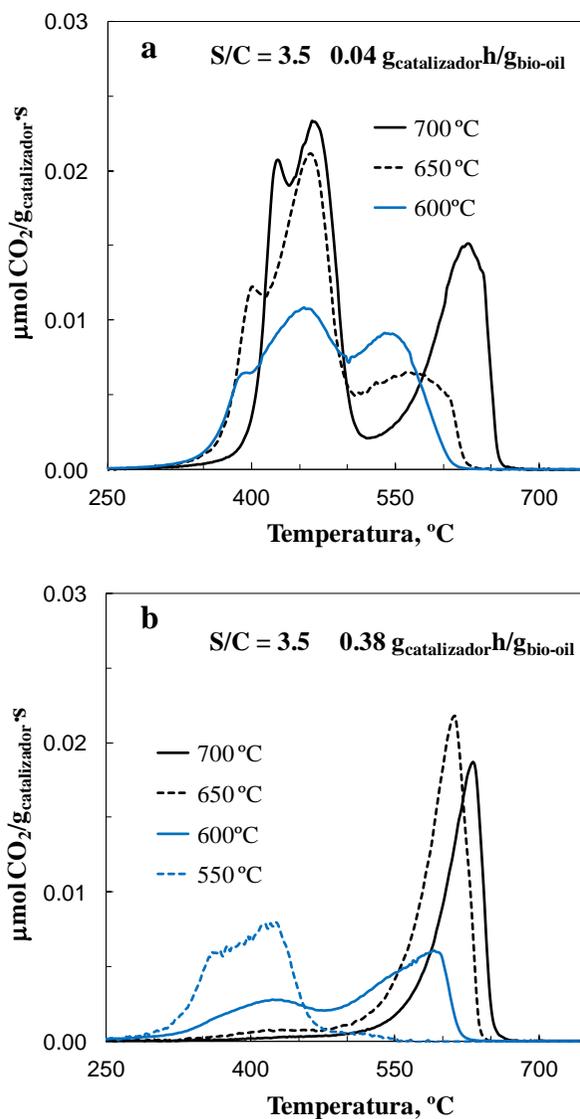


Figura 6.21. Efecto de la temperatura de reacción sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C, 3.5; a) tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{bio-oil}}$; b) tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{bio-oil}}$.

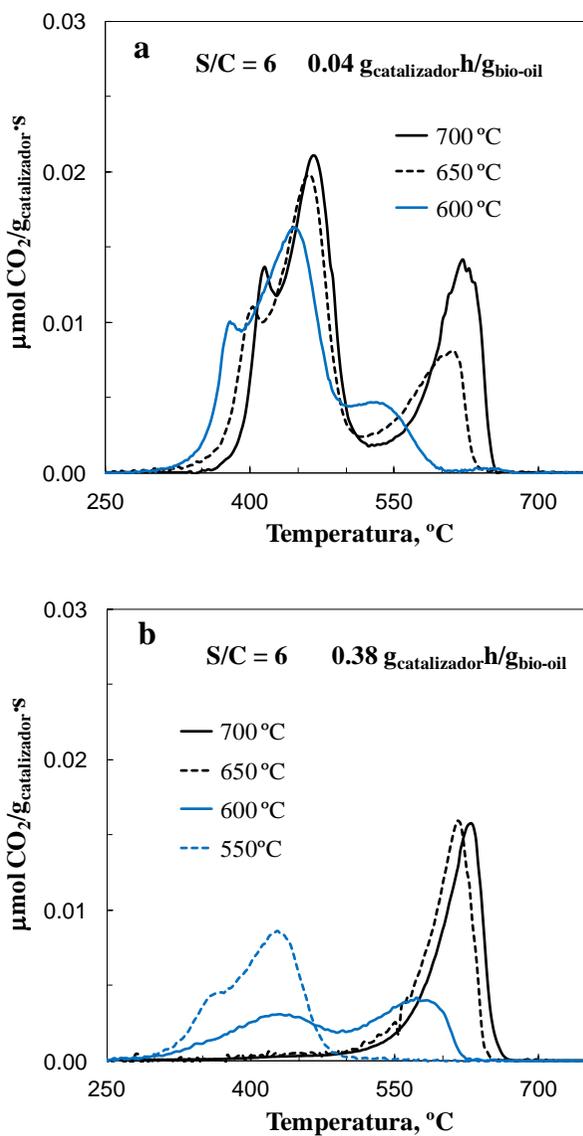


Figura 6.22. Efecto de la temperatura de reacción sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C , 6; a) tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; b) tiempo espacial, $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Los resultados comentados del efecto de la temperatura sobre la deposición de coque difieren significativamente de los obtenidos previamente con este mismo catalizador en el SR de etanol en un rango semejante de temperaturas (500-650 °C) (Montero, 2015), y ponen de manifiesto que el origen, el mecanismo de formación y evolución del coque y, por tanto, la naturaleza de los picos de combustión en ambos procesos es presumiblemente diferente. En el SR de etanol (especialmente por debajo de 600 °C) el pico de combustión a alta temperatura o coque tipo II se identificó inequívocamente con coque fibrilar, cuyos precursores son los productos de reacción (CO y CH₄, mediante reacción de Boudouard y descomposición de CH₄, respectivamente), y cuya deposición disminuye acusadamente al aumentar la temperatura de reformado en el intervalo 500-650 °C, contrariamente al efecto observado en esta Tesis para el SR del bio-oil. Además, el contenido de este coque tipo II para el SR del bio-oil es muy inferior al depositado en el SR de etanol (entre uno y dos órdenes de magnitud menor) y los estudios que se están llevando a cabo en otra Tesis Doctoral en realización (mediante técnicas de microscopía electrónica SEM y TEM, resultados no mostrados) ponen de manifiesto que su estructura también es diferente, no observándose tan claramente como en el SR de etanol la formación de fibras de carbono, y las pocas fibras que se observan tienen una estructura mucho más desordenada.

Otra diferencia respecto al coque depositado en el SR de etanol, es que en el perfil TPO del coque tipo I depositado en el SR del bio-oil se observa la existencia de dos picos diferenciados, lo que indica que debe tratarse bien de dos coques diferentes (con diferente origen y composición) o bien un mismo tipo de coque que puede tener diferentes ubicaciones en la estructura del catalizador.

Para determinar el origen (precursores) de los diferentes tipos de coque, así como su posible incidencia en la desactivación del catalizador, se han comparado los perfiles TPO con la evolución de la conversión y rendimientos de productos de reacción en las correspondientes condiciones de operación (resultados de las Figuras 6.13-6.19). La conclusión más clara de esta comparación es que el coque tipo I guarda una relación directa con la concentración de oxigenados del bio-oil presentes en el medio de reacción, dado que su contenido aumenta en condiciones de baja conversión del bio-oil, esto es, baja temperatura y/o bajo tiempo espacial. Sin embargo, la formación de este tipo de coque se evita casi por completo en condiciones de elevada temperatura y elevado tiempo espacial, esto es, cuando la conversión del bio-oil se mantiene elevada a lo largo de toda la reacción (Figura 6.17).

Por otro lado, para bajo tiempo espacial, la formación de este tipo de coque I aumenta en general con la temperatura de reformado, a pesar de que la concentración de oxigenados en el medio de reacción es menor (dado que la conversión del bio-oil es más elevada a mayor temperatura para un catalizador desactivado, por la mayor contribución de las rutas térmicas). Este resultado se puede explicar porque el aumento de temperatura favorece las reacciones de degradación/re-polimerización de los componentes oxigenados que son precursores de la formación de este coque tipo I. El aumento en la deposición de este coque (denominado “térmico”) porque aumenta al aumentar la temperatura de reacción, también ha sido observado en la transformación de mezclas de bio-oil/metanol a olefinas y aromáticos sobre catalizadores ácidos de zeolita HZSM-5 (Gayubo y cols., 2010a; Valle y cols., 2010b).

El origen del coque tipo II es más difícil de precisar, dado que no se observa una correlación clara entre su contenido y la concentración de los componentes de reacción en las diferentes condiciones de operación estudiadas. La relación más evidente parece ser con la concentración de CO (mediante la reacción de Boudouard), la cual es baja a baja temperatura y elevada relación S/C (dado que en tales condiciones se potencia la reacción WGS), condiciones que conllevan igualmente una baja deposición del coque tipo II. Para bajo valor del tiempo espacial (baja conversión) también parece haber una correlación entre la concentración de CH₄ (por descomposición) y el contenido de coque tipo II (ambos aumentan notablemente al aumentar la temperatura de reformado), pero esta relación no es evidente para elevado valor del tiempo espacial. Lo que sí parece claro, en cualquier caso, es que el coque tipo II no tiene como precursores a los componentes oxigenados del medio de reacción, dado el bajo contenido depositado de este tipo de coque en condiciones de baja conversión del bio-oil (alta concentración de oxigenados), como ocurre a 550 °C, mientras que su contenido aumenta al aumentar la conversión (mayor temperatura).

Si bien en el SR de etanol y de bio-oil los precursores del coque tipo II pueden ser los mismos (los subproductos carbonosos CO y CH₄), el mecanismo de crecimiento y desarrollo de este coque es diferente en el reformado de etanol y de bio-oil, lo cual podría explicarse por la diferente composición del medio de reacción. Así, en el reformado de bio-oil a temperaturas inferiores a 600 °C y para valores no elevados del tiempo espacial habrá una elevada concentración de oxigenados de diferente naturaleza, que pueden inhibir los mecanismos de nucleación y crecimiento de los filamentos de carbono, que son el principal mecanismo de

deposición de coque a temperaturas moderadas (en el intervalo 450-650 °C) para este mismo catalizador de Ni en el reformado de etanol (Montero, 2015).

En cuanto a la incidencia de ambos tipos de coque sobre la desactivación del catalizador, los resultados indican que el coque tipo I guarda una relación directa con la desactivación del catalizador, dado que el contenido de este tipo de coque aumenta en las condiciones en las que tiene lugar una rápida desactivación del catalizador (con alta concentración de oxigenados en el medio). Por el contrario, el coque tipo II no está directamente relacionado con la velocidad de desactivación del catalizador, dado que el aumento de temperatura conlleva un apreciable aumento en la deposición de este tipo de coque, mientras que la velocidad de desactivación está atenuada (para alto tiempo espacial) o poco afectada (para bajo tiempo espacial) por el aumento de la temperatura de reformado.

6.3.2. Efecto de la relación S/C

En las Figuras 6.23-6.25 se comparan los resultados de los análisis TPO del coque depositado en el catalizador durante reacciones llevadas a cabo con diferentes relaciones molares S/C en la alimentación, para unos valores dados de la temperatura y del tiempo espacial tomados como ejemplo. Los valores correspondientes de contenido de coque (% en peso) se muestran en la Tabla 6.2, para su comparación.

Tabla 6.2. Efecto de la relación S/C en el contenido de coque (% en peso) depositado sobre el catalizador, para diferentes valores de temperatura y tiempo espacial.

T, °C	W/F ₀	S/C = 1.5	S/C = 3.5	S/C = 6.0
	g _{cat} h/g _{bio-oil}			
550	0.10	--	8.5 (3 h)	9.7 (5 h)
	0.38	10.7 (4 h)	6.1 (5 h)	5.9 (6 h)
600	0.04	14.8 (5 h)	13.5 (4.5 h)	13.6 (6 h)
	0.38	7.0 (4.5 h)	6.4 (5 h)	5.5 (7 h)
700	0.04	21.4 (5h)	20.8 (7 h)	17.3 (5.5 h)
	0.38	6.3 (6h)	7.1 (7.5 h)	6.7 (7 h)

Los resultados de la Tabla 6.2 muestran que, en general, hay una pequeña disminución del contenido total de coque al aumentar la relación S/C. Este resultado contrasta también con el obtenido en el SR del etanol, en el cual se observó una acusada disminución del contenido de coque al aumentar el contenido de H₂O en la alimentación, tanto para este mismo catalizador de NiLaAl (Montero, 2015), como para un catalizador de Ni/SiO₂ (Vicente y cols., 2014a,b).

Las conclusiones más relevantes del análisis de los perfiles TPO son:

1. La relación S/C en la alimentación (y por tanto, el contenido de H₂O en el medio de reacción), prácticamente no afecta a la posición de los picos de combustión y, por tanto, a la naturaleza y/o ubicación del coque, pero sí afecta al contenido de cada fracción de coque.
 2. En general, al aumentar la relación S/C disminuye la formación del coque tipo II. Este resultado es el esperable, dado que al aumentar el contenido de H₂O en la alimentación disminuye la concentración de los posibles precursores del coque.
 3. Sin embargo, el efecto de la relación S/C sobre el contenido de las fracciones de coque tipo I parece más complejo y difícil de interpretar, dado que es diferente según la temperatura de reformado y el valor del tiempo espacial. Para alto tiempo espacial (Figuras 6.24b y 6.25b), el contenido de estas fracciones de coque disminuye al aumentar la relación S/C, más claramente en el intervalo entre S/C=1.5-3.5, mientras que un aumento posterior de esta relación no produce un efecto muy apreciable en el contenido de este tipo de coque. Por el contrario, para bajo tiempo espacial (Figuras 6.23a, 6.24a y 6.25a), y por tanto para baja conversión y elevado contenido de oxigenados en el medio durante la reacción, el aumento de la relación S/C conlleva, en general, un aumento en el contenido de coque tipo I (especialmente para baja temperatura de reformado).
-

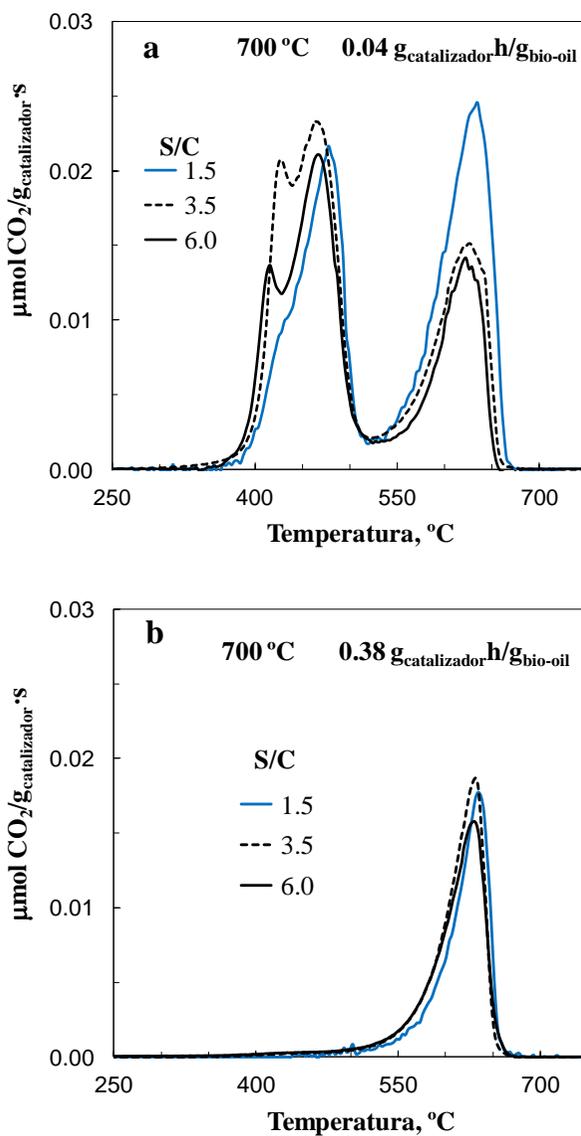


Figura 6.23. Efecto de la relación S/C sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: 700 °C; a) tiempo espacial, 0.04 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}; b) tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

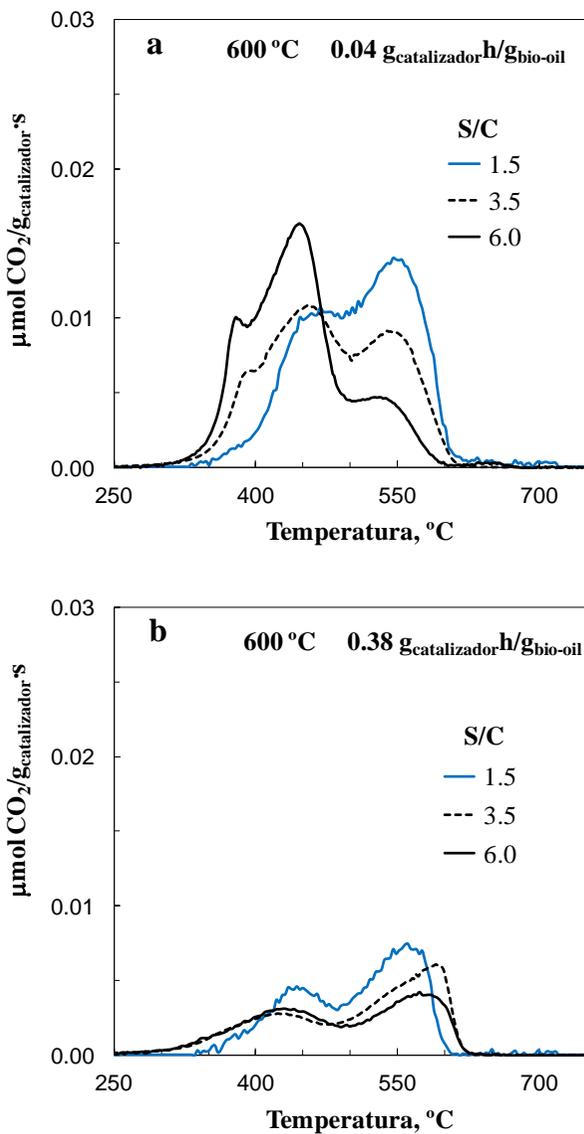


Figura 6.24. Efecto de la relación S/C sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: 600 °C; a) tiempo espacial, 0.04 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}; b) tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

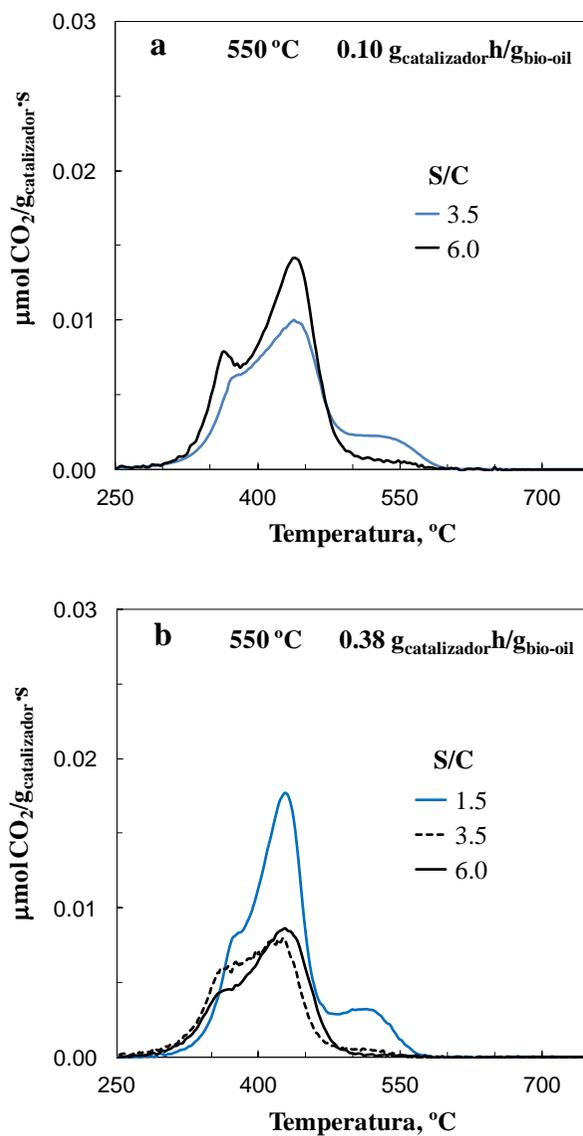


Figura 6.25. Efecto de la relación S/C sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: 550 °C; a) tiempo espacial, 0.10 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}; b) tiempo espacial, 0.38 g_{catalizador}·h/g_{bio-oil}.

En cualquier caso, para una mejor interpretación de los resultados del efecto de la relación S/C sobre contenido de coque depositado debe tenerse en cuenta la diferente duración de los ensayos cinéticos. Por ejemplo, a 600 °C y 550 °C para un tiempo espacial de $0.38 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ (Figuras 6.24b y 5.25b, respectivamente), la esperable atenuación de la deposición de coque tipo I al aumentar la relación S/C de 3.5 a 6, puede haber quedado enmascarada por la mayor duración de las reacciones a ambas temperaturas para relación S/C = 6 (1 h más a 550 °C y 2 h más a 600 °C), respecto a la duración para S/C = 3.5. De igual forma, a 550 °C y tiempo espacial de $0.10 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$ (Figura 6.25a), el mayor contenido de coque obtenido para relación S/C=6 que para S/C = 3.5 puede deberse principalmente a la mayor duración de la reacción (2 h más) en el primer caso. La diferente duración de la reacción es un factor importante a considerar en la deposición del coque tipo I, dado su origen y naturaleza. Así, su formación, es previsible que sea de origen principalmente térmico (por re-polimerización previsiblemente de los componentes de naturaleza fenólica del bio-oil, que se depositan en la superficie del catalizador), por lo que continuará siendo importante para un catalizador altamente desactivado. Por ello, el contenido de este tipo de coque seguirá aumentando progresivamente con el tiempo de reacción, a diferencia de un coque de origen catalítico, cuya formación se atenúa progresivamente con el tiempo de reacción a medida que se desactiva el catalizador.

Se puede concluir, por tanto, que el aumento de la relación S/C en general conlleva una atenuación de la deposición de ambos tipos de coque, I y II, siendo más notable la atenuación de la deposición del coque tipo II. La escasa atenuación de la deposición del coque tipo I (principal responsable de la desactivación) al aumentar la relación S/C es coherente con el pequeño efecto previamente observado de la relación S/C sobre la velocidad de desactivación del catalizador (Figuras 6.15-6.17).

6.3.3. Efecto del tiempo espacial

En las Figuras 6.26-6.28 se muestran los resultados de los análisis TPO del coque depositado en el catalizador para diferentes valores del tiempo espacial, y para unos valores dados de la temperatura y de la relación S/C en la alimentación tomados como ejemplo. Los valores correspondientes de contenido de coque (% en peso) se muestran en la Tabla 6.3, para su comparación (junto con la duración de cada reacción).

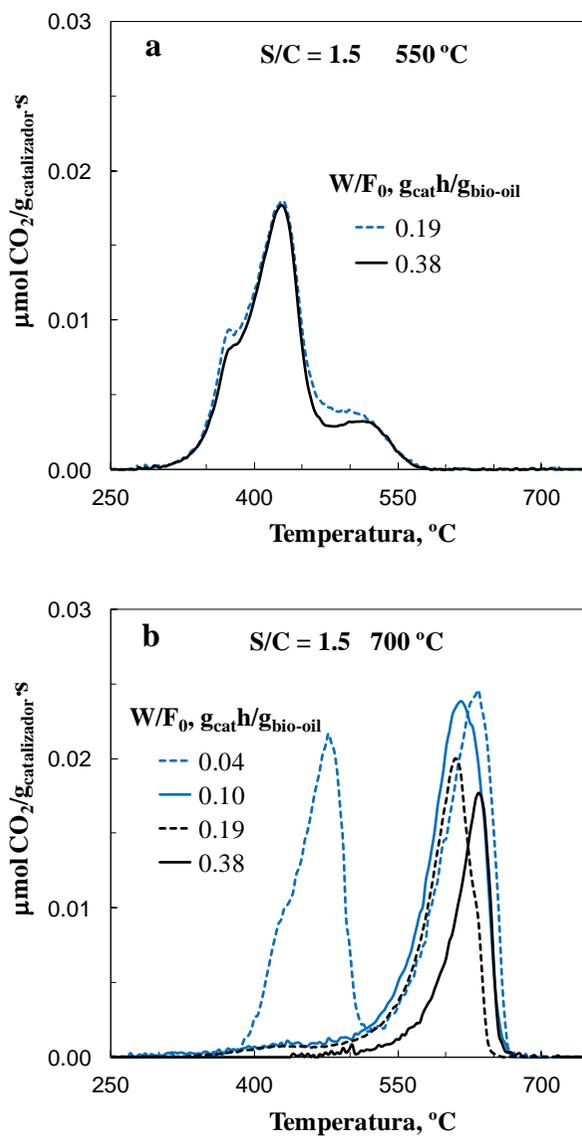


Figura 6.26. Efecto del tiempo espacial sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C, 1.5; a) 550 $^{\circ}\text{C}$; b) 700 $^{\circ}\text{C}$.

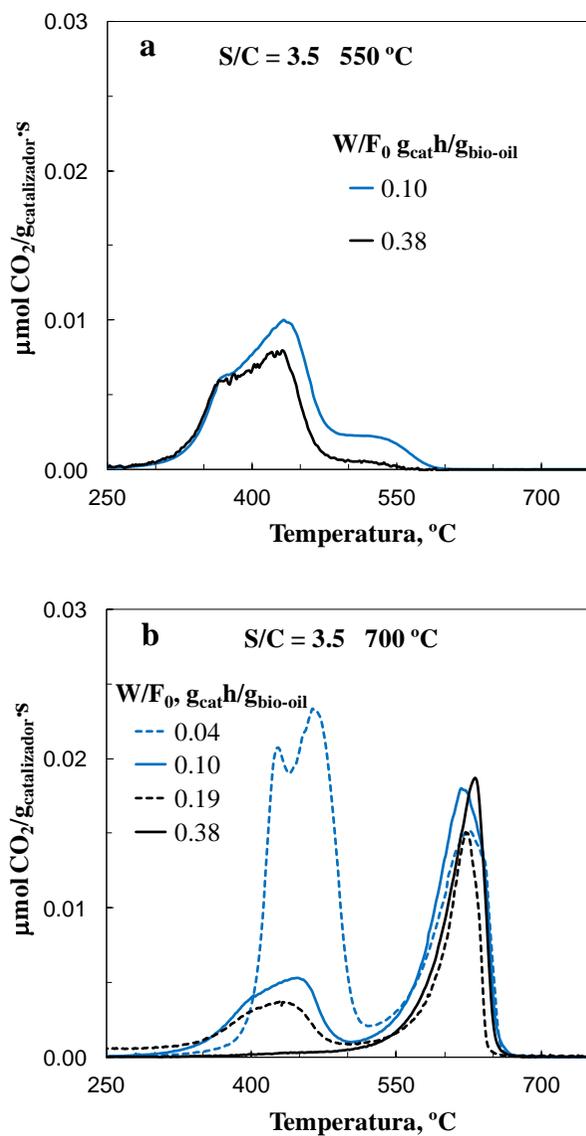


Figura 6.27. Efecto del tiempo espacial sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C , 3.5; a) 550°C ; b) 700°C .

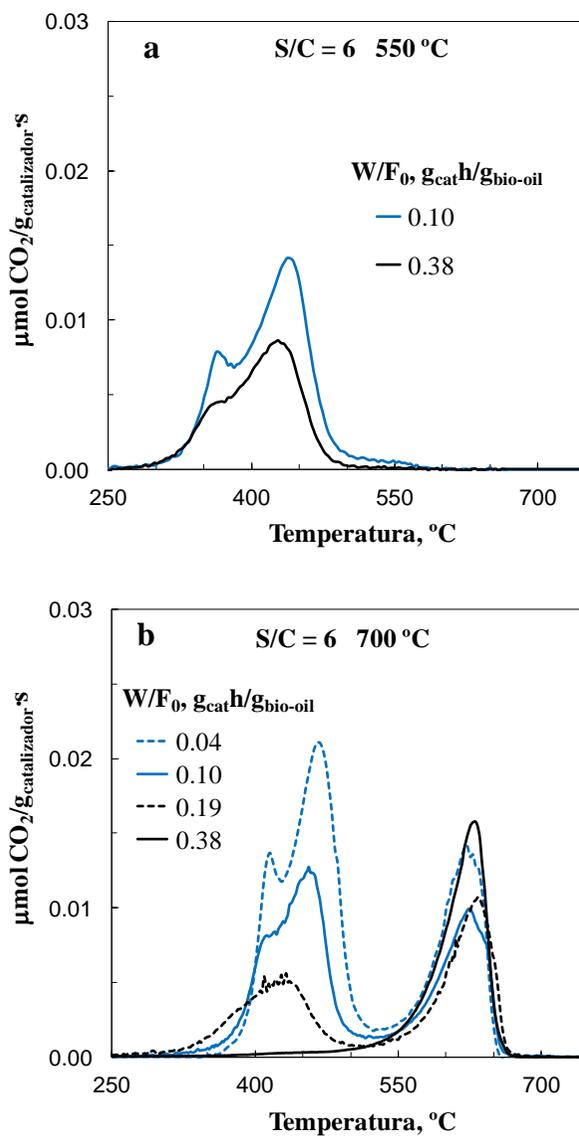


Figura 6.28. Efecto del tiempo espacial sobre los perfiles TPO del catalizador desactivado. Condiciones: S/C , 6; a) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 6.3. Efecto del tiempo espacial en el contenido de coque (% en peso) depositado sobre el catalizador, para diferentes valores de temperatura y de relación S/C.

S/C	T, °C	W/F ₀ , g _{catalizador} h/g _{bio-oil}			
		0.04	0.10	0.19	0.38
1.5	550	--	--	11.8 (4 h)	10.7 (4 h)
	700	21.4 (5 h)	14.3 (3 h)	9.7 (6h)	6.3 (6 h)
3.5	550	--	8.4 (3 h)	--	6.1 (5 h)
	700	20.8 (7 h)	12.3 (7.5 h)	8.7 (7.5 h)	7.1 (7.5 h)
6	550	--	9.7 (5h)	--	5.9 (6 h)
	700	17.3 (5.5 h)	11.7 (7h)	8.5 (7 h)	6.7 (7h)

El efecto del tiempo espacial sobre la deposición de coque ya se ha analizado parcialmente al interpretar los resultados de los dos apartados anteriores, y los resultados aquí mostrados corroboran las conclusiones antes obtenidas, entre las que pueden destacarse las siguientes:

1. Para elevada temperatura de reacción (700 °C, gráficos (b) de las Figuras 6.26-6.28), así como a 650 °C, resultados no mostrados) la formación del coque tipo I disminuye a medida que aumenta el tiempo espacial, siendo su formación ya inapreciable para 0.10 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} y relación S/C=1.5, mientras que al aumentar la relación S/C se requiere mayor valor del tiempo espacial para evitar la formación de este tipo de coque. Este resultado es coherente con la conclusión de que este coque tiene como precursores a los componentes oxigenados del bio-oil, cuya concentración durante el transcurso de la reacción disminuye notablemente al aumentar el tiempo espacial porque aumenta la conversión del bio-oil y se atenúa notablemente la desactivación del catalizador (Figura 6.19). Sin embargo, el tiempo espacial no tiene un efecto claro sobre la deposición del coque tipo II, dado que su contenido disminuye ligeramente al aumentar el tiempo espacial para una relación S/C=1.5, pero para mayores valores de la relación S/C no hay una relación clara entre el tiempo espacial y el contenido de coque II. Este resultado corrobora que el origen de este coque tipo II no son los componentes oxigenados del bio-oil.
2. A baja temperatura de reacción (550 °C, gráficos (a) de las Figuras 6.26-6.28) el aumento de tiempo espacial conlleva una pequeña disminución del contenido de ambos tipos de coque (si bien debe indicarse que para esta temperatura de

reacción el intervalo de tiempo espacial estudiado es más estrecho). Este resultado es coherente con la rápida velocidad de desactivación observada incluso para elevado valor del tiempo espacial a esta baja temperatura de reformado (Figura 6.18), lo que es consecuencia de la menor conversión del bio-oil obtenida en estas condiciones (y por tanto, de la mayor concentración de oxigenados en el medio de reacción, precursores del coque tipo I).

6.3.4. Observaciones del efecto sobre la desactivación

Del análisis de todos estos resultados de TPO del catalizador NiLaAl₅₀₀₋₇₀₀ desactivado en diferentes condiciones de operación en el SR del bio-oil, se puede concluir que la deposición de coque en este proceso es compleja, y tiene una más difícil interpretación que en el reformado de compuestos oxigenados puros, como el etanol.

Al igual que en otros procesos de reformado, no hay una relación directa entre el contenido de coque depositado y el nivel de desactivación observado en el catalizador, sino que es la naturaleza del coque la que tiene una mayor incidencia en la desactivación, siendo el coque tipo I (que quema a más baja temperatura), el que parece tener una relación más directa con la desactivación observada, dado que previsiblemente es de naturaleza encapsulante, y se deposita directamente sobre los centros de Ni, bloqueando por tanto el acceso de los reactantes. Su combustión tiene lugar a baja temperatura porque es activada por los centros de Ni. Este coque tipo I se puede deconvolucionar en dos picos, lo que indica que está constituido a su vez por estructuras de diferente naturaleza y, por tanto, procedentes de diferentes precursores y/o con diferente mecanismo de formación y evolución, o bien que pueden tener una diferente ubicación sobre la superficie del catalizador.

El coque tipo II (que quema a alta temperatura), no guarda relación con el nivel de desactivación observada en las diferentes condiciones de operación, por lo que o bien no está depositado directamente sobre las partículas metálicas o bien su estructura es tal que no bloquea el acceso de los reactantes a los centros activos.

Para un mejor conocimiento de la morfología y ubicación del coque, de su interacción con los centros activos del catalizador y su posible relación con la velocidad de desactivación observada en el proceso es necesaria la utilización de técnicas de caracterización del coque adicionales al TPO, como microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C,

espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), extracción y análisis por GCxCG/MS de las fracciones solubles del coque, etc (Ibarra, 2015; Montero, 2015; Ibáñez, 2016). La utilización de estas técnicas de caracterización adicionales ha quedado fuera del alcance de esta Tesis, y están siendo objeto de estudio en una Tesis Doctoral en realización, en la que se está profundizando en el conocimiento del origen de la desactivación de los catalizadores utilizados en el reformado con vapor de diferentes alimentaciones oxigenadas (incluyendo el bio-oil), prestando especial atención a la naturaleza y composición del coque.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la deposición de coque es un proceso dinámico, de modo que el coque va evolucionando a medida que transcurre la reacción y varía la composición del medio de reacción (es decir, la concentración de los compuestos precursores de su formación). Los resultados mostrados en la Tesis se corresponden únicamente al estado final del catalizador en cada condición de reacción, lo que dificulta el conocimiento del mecanismo de formación y evolución del coque. Para conocer con mayor precisión estos mecanismos será necesario caracterizar catalizadores desactivados a lo largo de la reacción, desde estados incipientes de desactivación (justo al inicio de la reacción), hasta estados finales de avanzada desactivación, tarea que queda pendiente igualmente para posteriores estudios.

**MODELO CINÉTICO DEL
REFORMADO DE BIO-OIL**

7. MODELO CINÉTICO DEL REFORMADO DE BIO-OIL

En este Capítulo se aborda el modelado cinético del reformado con vapor (SR) de bio-oil sobre el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, mediante la propuesta de un modelo cinético capaz de cuantificar el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo espacial, relación molar agua/bio-oil y tiempo de reacción) sobre la distribución de productos a la salida del reactor. Es un objetivo original, dado que no hay estudios previos de modelado cinético del SR de esta alimentación tan compleja, ni para la reacción principal (cinética a tiempo cero) ni para la desactivación, sino que los estudios previos de modelado cinético del reformado con vapor se han realizado con compuestos puros, bien oxigenados (metanol, etanol, glicerol) o bien hidrocarburos (mayoritariamente metano, así como algún trabajo sobre etano). Tan solo hay una reciente contribución que aborda el modelado cinético de una mezcla equimolar de varios compuestos oxigenados (Bakhtiari y cols., 2015), y no se tienen referencias previas de modelos en la bibliografía que cuantifiquen la desactivación del catalizador en este proceso.

El estudio se ha realizado en dos etapas:

- i) *Determinación del modelo cinético a tiempo cero*: Estableciendo un modelo con un compromiso adecuado entre sencillez y realismo, para ajustar los resultados experimentales de la composición de los productos de reacción para diferentes valores de las variables de operación (temperatura, relación molar S/C y tiempo espacial). A su vez, este estudio se ha abordado en dos pasos: A) cuantificando la contribución de las posibles rutas térmicas (en ausencia de catalizador) a la velocidad de conversión de bio-oil y de formación de productos, lo cual es imprescindible en este proceso dados los significativos rendimientos de algunos productos (especialmente CO y CH₄) obtenidos en ausencia de catalizador, especialmente por encima de 650 °C, como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo 6; B) proponiendo un esquema cinético de varias etapas, para cuantificar la contribución catalítica al proceso de reformado con vapor del bio-oil, conjuntamente con la contribución de las rutas térmicas previamente calculadas, y para este esquema, determinado las expresiones de velocidad de reacción para cada etapa y sus correspondientes parámetros cinéticos. Los resultados de este estudio se recogen en el Apartado 7.2.

ii) *Determinación de la cinética de desactivación*: deduciendo una ecuación cinética que cuantifique la dependencia de la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, considerando el efecto de la temperatura y concentración de componentes en el medio de reacción. Los resultados se recogen en el Apartado 7.3. La discriminación de modelos y cálculo de parámetros óptimos de desactivación se realizará utilizando el modelo cinético a tiempo cero previamente establecido, y sus correspondientes parámetros cinéticos, determinados en el Apartado 7.2.

Para el modelo cinético se han considerado todos los componentes del medio de reacción identificados en las condiciones de reacción estudiadas: H₂O, bio-oil (agrupando todos los oxigenados del bio-oil en un único lump), H₂, CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos (HCs, constituidos principalmente por propileno y etileno, y para los que se ha asumido una fórmula molecular promedio de C_{2.5}H₅).

7.1. MODELO CINÉTICO A TIEMPO CERO

7.1.1. Antecedentes bibliográficos

Los estudios previos sobre modelos cinéticos de procesos de reformado con vapor de compuestos oxigenados se han llevado a cabo casi exclusivamente con compuestos puros, principalmente metanol (Jiang y cols., 1993; Peppley y cols., 1999; Samms y Savinel, 2002; Patel y Pant, 2007; Tesser y cols., 2009), DME (Feng y cols., 2009) etanol (Akande y cols., 2006; Mathure y cols., 2007; Mas y cols., 2008b; Patel y cols., 2013; Wu y cols., 2014; Palma y cols., 2014), y más escasamente de glicerol (Cheng y cols., 2010; Sundari y Vaidya, 2012; Silva y cols., 2016), utilizando diferentes catalizadores y con diferentes tipos de reactores. Se han propuesto tanto ecuaciones empíricas (de tipo potencial), como modelos mecanísticos, bien del tipo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW, que consideran la adsorción de todas las especies reactivas en los centros activos del catalizador) o del tipo Eley Rideal (ER, que solo considera la adsorción de una de las especies de reactantes). Gran parte de los estudios de modelado cinético proponen únicamente expresiones cinéticas para cuantificar la velocidad de conversión del reactante, pero sin considerar las reacciones secundarias involucradas y, por tanto, sin cuantifican la formación de subproductos en el proceso.

Queda fuera del alcance de esta Tesis realizar una revisión bibliográfica sobre los numerosos estudios de modelado cinético del reformado de compuestos oxigenados puros como metanol o etanol, que ya han sido realizadas en Tesis previas del grupo de investigación (Oar-Arteta, 2014; Montero, 2015). En estas Tesis se puso de manifiesto que, para el reformado de metanol y de etanol los modelos empíricos propuestos tienen órdenes de reacción muy diferentes para el H₂O y el oxigenado correspondiente, dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de proceso. Es destacable indicar que algunos autores han comparado la bondad de modelos tanto empíricos como mecanísticos para un catalizador dado y en unas condiciones de proceso dadas, obteniendo un mejor ajuste a sus datos experimentales con un sencillo modelo potencial que con un modelo mecanístico más complejo. Este es el caso, por ejemplo, de los estudios de Akande y cols. (2006) en el reformado de etanol con catalizador de Ni/Al₂O₃ entre 320-520 °C (con modelo empírico potencial con orden 0.46 para el etanol y 0 para el agua), de Mathure y cols. (2007) para un catalizador comercial Ni/MgO-Al₂O₃ entre 400-600 °C (cuyo modelo empírico tiene orden 0.71 para el etanol y 2.72 para el agua), o de Patel y cols. (2013) para catalizador Ni/CeO₂/ZrO₂ entre 600-700 °C (con

modelo empírico con orden 0.91 para etanol y 0 para el agua). Sin embargo, para un catalizador Ni/Al₂O₃ en el intervalo 200-600 °C, Wu y cols. (2014) han comprobado que un modelo mecanístico de tipo LHHW (con 9 etapas de reacción elementales, y asumiendo que la etapa limitante es la descomposición superficial de metano) reduce el error del ajuste respecto a un modelo empírico potencial (con orden 1.51 para etanol y 0 para el agua), si bien con ambos modelos se obtuvo el mismo valor de energía de activación (31.8 kJ/mol).

Como antecedente bibliográfico del desarrollo de un modelo cinético para el reformado de mezclas de compuestos oxigenados, Bakhtiari y cols. (2015) han estudiado el reformado de una mezcla equimolecular de oxigenados, mayoritariamente alcoholes (etanol, propanol, butanol, ácido láctico, etilenglicol y glicerol, con un 88.8 % molar de agua) sobre catalizador de Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.33}Gd_{0.166}O₂ en un reactor de lecho fijo, entre 550-600 °C y con una relación molar vapor/oxigenados de 2-6. Estos autores desarrollan 3 modelos cinéticos (recogidos en la Tabla 7.1) consistentes en un modelo empírico potencial (para el que se asume la estequiometría dada por la reacción general de reformado y dos modelos mecanísticos basados en una estequiometría más simplificada.

La Figura 7.1 muestra las 4 etapas del mecanismo propuesto, que consisten en: 1-Adsorción molecular del oxigenado sobre un centro activo; 2-Disociación del oxigenado adsorbido en radicales quimisorbidos; 3-Reacción superficial de la fracción metoxi-metil adsorbida con vapor de agua no adsorbido; y 4-Reacción superficial del formaldehído con vapor de agua no adsorbida.

Tabla 7.1. Modelos de velocidad de reacción desarrollados por Bakhtiari y cols. (2015) para el reformado de una mezcla de oxigenados (A=C₃H₇O₂, B = H₂O; C = CO₂, D = CO, E = H₂).

Modelo	Ecuación cinética
M1	$(-r_A) = k \frac{(P_A - P_C^2 P_D P_E^7 / (K_P P_B^3))}{\left(1 + K_A \frac{P_C^2 P_D P_E^7}{P_B^3} + K_B \frac{P_C P_E^2}{P_B} + K_C \frac{P_C P_D P_E^5}{P_B^2}\right)} \quad (7.1)$
M2	$(-r_A) = k \frac{(P_A - P_C^2 P_D P_E^7 / (K_P P_B^3))}{\left(1 + K_1 P_A + K_B \frac{P_C P_E^2}{P_B} + K_C \frac{P_C P_D P_E^5}{P_B^2}\right)} \quad (7.2)$
PL	$(-r_A) = k P_A^\alpha P_B^\beta \quad (7.3)$

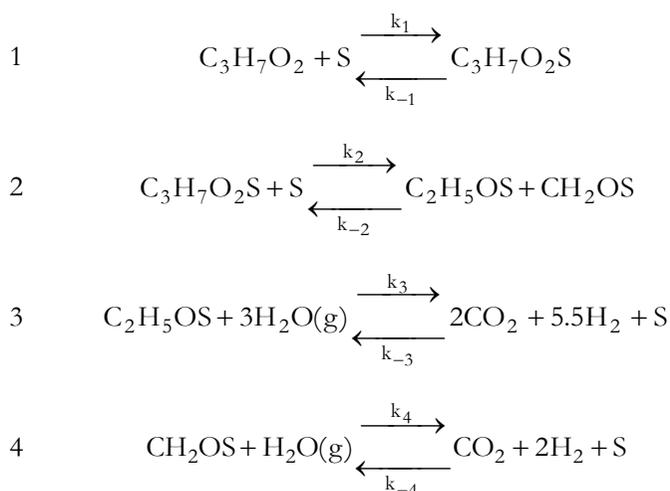


Figura 7.1. Etapas del mecanismo de reformado propuesto por Bakhtiari y cols. (2015) para una mezcla de oxigenados.

Los modelos M1 y M2 se dedujeron considerando que las etapas controlantes de la velocidad de reacción son la adsorción molecular de oxigenados (M1) o la disociación del oxigenado adsorbido (M2). Como resultado del ajuste obtuvieron que el modelo mecanístico M1 describe adecuadamente los resultados de reformado con vapor de la mezcla de oxigenados. Debe indicarse que este modelo cinético no describe la evolución de los productos de reacción en el reactor.

7.1.2. Metodología de análisis de datos

- *Cálculo de los parámetros cinéticos*

El cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste para cada modelo cinético propuesto se ha realizado mediante regresión no lineal múltiple minimizando una función objetivo, establecida como la suma ponderada de los cuadrados de los errores entre los valores de composición experimentales y calculados:

$$\text{F.O.} = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \varphi_i = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \sum_{j=1}^p (x_{i,j}^* - x_{i,j})^2 \quad (7.4)$$

donde w_i es el factor de peso para cada componente del esquema cinético; φ_i es la suma de cuadrados residuales total para cada componente del esquema cinético; $x_{i,j}^*$ es el valor de composición de cada componente i (expresada como fracción molar

en base húmeda) para la condición experimental j ; $x_{i,j}$ es el valor correspondiente calculado con el modelo cinético; n_c es el número de componentes del esquema cinético; y p es el número total de condiciones experimentales.

Los factores de peso de cada componente (Tabla 7.2) se han calculado asumiendo que son inversamente proporcionales a su composición media en el intervalo de condiciones de operación estudiado (Gayubo y cols., 2011):

$$w_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^p x_i} \quad (7.5)$$

Tabla 7.2. Factores de peso de cada componente del medio de reacción en el SR de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀.

<i>Compuesto</i>	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	HCs	Bio-oil	H ₂ O
<i>w_i</i>	4.31	24.05	9.49	137.1	414.1	66.1	1.68

Es relevante el elevado valor del factor de peso para CH₄ e HCs, dada su baja concentración en las condiciones de operación utilizadas.

Para obtener los valores calculados de composición de cada componente y para cada condición experimental ($x_{i,j}$) se ha integrado el balance de materia de cada componente i para un elemento diferencial de volumen (dV) del lecho fluidizado de catalizador, que se esquematiza en la Figura 7.2, en el cual se ha asumido que el flujo de gas es tipo pistón, sin gradientes radiales de concentración y en régimen isoterma, debido a que las diferencias de temperatura en diferentes posiciones radiales y longitudinales son inferiores a 1 °C.

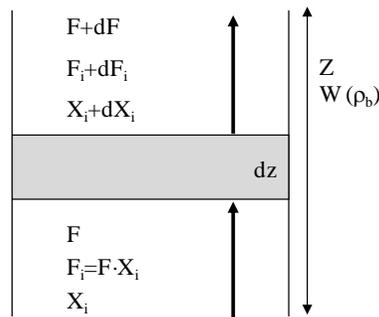


Figura 7.2. Elemento diferencial de volumen del lecho catalítico.

La reacción de reformado con vapor del bio-oil y las posibles reacciones en paralelo de descomposición transcurren con aumento del n° de moles, por lo que el flujo molar total, F, varía a lo largo del reactor. Esta variación no debe despreciarse, especialmente en condiciones en las que se ha alimentado la mezcla bio-oil/agua en la proporción cercana al valor estequiométrico de la reacción de reformado. Por tanto, el balance de materia para cada componente i del esquema cinético viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dF_i}{dV} = \frac{d(F \cdot x_i)}{dV} = F \frac{dx_i}{dV} + x_i \frac{dF}{dV} = r_{i0} \left(\frac{\text{molde}_i}{\text{tiempo} \cdot \text{volumen}} \right) \quad (7.6)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i, en base húmeda.

La expresión para calcular la evolución de la composición de cada componente a lo largo del reactor se obtiene despejando la ecuación anterior:

$$\frac{dx_i}{dV} = \frac{r_{i0}}{F} - \frac{x_i}{F} \frac{dF}{dV} \quad (7.7)$$

La velocidad de formación de cada componente i, a tiempo cero, se ha calculado considerando las diferentes etapas del esquema cinético de reacción en las que interviene:

$$r_{i0} = \sum_j^j (v_i)_j r_{j0} \quad (7.8)$$

donde $(v_i)_j$ es el coeficiente estequiométrico del componente i en la etapa j del esquema cinético, y r_{j0} es la velocidad de reacción a tiempo cero de la etapa j, en la cual las concentraciones de los componentes se han definido como presión parcial, p_i , considerando todos los componentes del medio de reacción.

Para disminuir la correlación existente entre el factor pre-exponencial y la energía de activación en las constantes cinéticas, éstas se han expresado de forma reparametrizada, Ec. (7.9), siendo k_j^* la constante cinética a una temperatura de referencia, T^* (Gayubo y cols., 2000, 2007, 2011):

$$k_j = k_j^* \exp \left[-\frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (7.9)$$

de modo que los parámetros a optimizar son las constantes cinéticas a la temperatura de referencia (que se ha fijado en 600 °C) y sus correspondientes energías de activación.

El significado estadístico y la fiabilidad de cada parámetro q calculado se pueden evaluar mediante su intervalo de confianza, que viene dados por la siguiente ecuación:

$$L_q = b_q \pm t_{\alpha/2}(n) \sqrt{\sigma^2 c_{qq}} \quad (7.10)$$

donde c_{qq} es el elemento de la matriz varianza-covarianza de q parámetros; b_q la estimación del parámetro q ; $t_{\alpha/2}$ el valor crítico de la estadística de Student para un nivel de confianza α ; y σ^2 es la varianza de las respuestas.

- *Programa de cálculo*

La Figura 7.3 muestra el diagrama de flujo del programa de cálculo escrito en Matlab que se ha utilizado para llevar a cabo la integración de los balances de materia de los componentes del esquema cinético y la regresión no lineal.

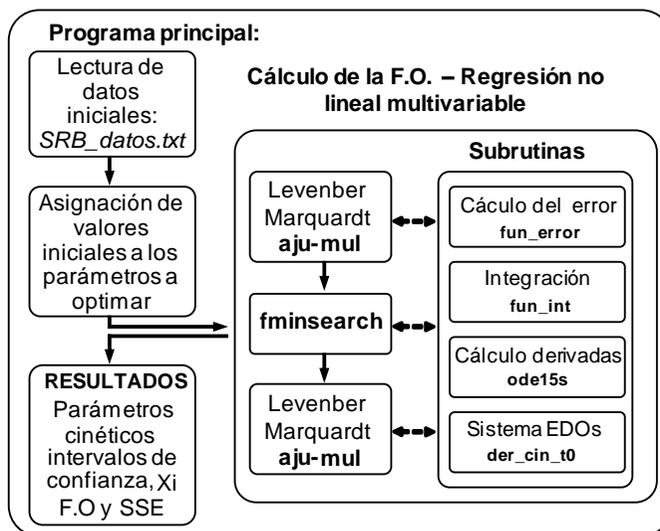


Figura 7.3. Diagrama de bloques del programa de cálculo de los parámetros cinéticos.

El programa principal sirve de interfaz de entrada de datos y salida de resultados.

- Se requiere como datos de entrada: i) un archivo de texto con los datos de todas las condiciones experimentales utilizadas (temperatura, presión, caudal molar alimentado de cada componente y de inerte, masa de catalizador y tiempo (este último para el estudio de la cinética de desactivación, descrito en el Apartado 7.3) y los valores experimentales de las fracciones molares en base húmeda (x_i) de los componentes del esquema cinético); ii) la identificación del modelo cinético a ajustar (para definir el sistema de ecuaciones diferenciales que debe integrarse); iii) una estimación inicial de los parámetros cinéticos a optimizar.
- Se genera como resultado un fichero de texto con: i) los parámetros cinéticos de mejor ajuste y sus intervalos de confianza; ii) el valor de la función objetivo (F.O.), la falta de ajuste del modelo (SSE), y de cada componente del medio de reacción (SSE_i); iii) los valores de concentraciones calculados de cada componente para las diferentes condiciones experimentales. También se muestra una representación gráfica del ajuste final (gráficos de paridad de los componentes del medio de reacción) para visualizar la bondad del ajuste.

El programa principal llama a las subrutinas de regresión no lineal multivariable, según un protocolo en 3 pasos:

- 1) Búsqueda del óptimo mediante la subrutina “*aju_mul*”, de desarrollo propio y basada en el método Levenberg-Marquardt (Vivanco, 2004; Gayubo y cols., 2007), que permite un acercamiento grosero pero rápido hacia los valores óptimos de los parámetros, y realiza además el cálculo de los intervalos de confianza de los parámetros a optimizar
- 2) Búsqueda del óptimo con la subrutina “*fminsearch*”, partiendo del óptimo calculado previamente con *aju_mul*. Esta función propia de Matlab realiza una búsqueda más detallada del óptimo, pero requiere de una estimación inicial de los parámetros relativamente cercana al óptimo.
- 3) Búsqueda del óptimo mediante una nueva llamada a “*aju_mul*” (partiendo del óptimo definido por “*fminsearch*”) para determinar los intervalos de confianza de los parámetros del ajuste.

Estas dos funciones o subrutinas evalúan la función objetivo (Ec. (7.4)) mediante una llamada a la función “*fun_err*”, la cual a su vez llama a la función “*fun_int*”, que calcula las composiciones de componentes de reacción en cada condición experimental estudiada, mediante integración del balance de materia de cada

componente i del esquema cinético considerado, Ec. (7.7). La subrutina de integración utiliza la función propia de Matlab *ode15s*, y llama a su vez a la subrutina “*der_cin_t0*”, que es la que define el sistema de ecuaciones diferenciales a integrar (que varía para cada modelo cinético propuesto).

- *Significación y discriminación de los modelos cinéticos*

La discriminación de modelos se ha llevado a cabo mediante el test F del error residual de los modelos. De este modo, cuando se comparan dos modelos (i, j), siendo sus varianzas del residual σ_i^2 y σ_j^2 y con $\sigma_i^2 > \sigma_j^2$, la mejora lograda con el ajuste del modelo j respecto al del modelo i será significativa si:

$$F_{i-j} = \frac{\sigma_i^2}{\sigma_j^2} = \frac{SSE_i/v_i}{SSE_j/v_j} > F_{1-\alpha}(v_i, v_j) \quad (7.11)$$

donde la suma de cuadrados de los errores residuales (SSE) y los grados de libertad del residual (v) se calculan mediante las siguientes expresiones

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^p (x_{i,j}^* - x_{i,j})^2 \quad (7.12)$$

$$v = p \cdot n_c - q \quad (7.13)$$

siendo p el número de experimentos, n_c es el número de componentes y q es el número de parámetros cinéticos.

La prueba de hipótesis dada por la Ec. (7.11) pierde potencia cuando el número de grados de libertad de los residuales a comparar es elevado (en general, para $v > 120$), dado que en estos casos el valor de F es muy cercano a 1 y, por consiguiente, la potencia de la prueba es prácticamente nula. En estos casos, se ha utilizado una metodología alternativa para la discriminación de los modelos, que es una adaptación del test F para el error residual entre la diferencia de la suma cuadrados residuales de pares de modelos y la correspondiente al modelo de mejor ajuste (Epelde, 2013). Para dos modelos dados, (i, j), cuyos grados de libertad del residual son $v_i > v_j$, y tales que $SSE_i > SSE_j$, la mejora lograda con el ajuste del modelo j respecto al del modelo i es significativa si se verifica que:

$$F_{i-j} = \frac{(SSE_i - SSE_j)/SSE_j}{(v_i - v_j)/v_j} > F_{1-\alpha}(v_i - v_j, v_j) \quad (7.14)$$

En caso contrario, no es significativa la mejora y se considerará más adecuado el modelo de menor número de parámetros (modelo i).

El valor de la función crítica de Fisher ($F_{1-\alpha}(v_i, v_j)$ ó $F_{1-\alpha}(v_i-v_j, v_j)$), según el caso) se calcula mediante las tablas de la función de distribución de Fisher o directamente mediante la función de Matlab *finv(1- α , v_i , v_j)* o *finv(1- α , v_i-v_j , v_j)*. Para un valor de α dado (normalmente comprendido entre 0.05 y 0.01), el porcentaje de confianza con el que se han estimado los parámetros del modelo es de 100 (1- α). En esta Tesis se ha considerado un valor de $\alpha = 0.05$.

7.1.3. Modelo cinético propuesto

Como ya se ha indicado, en el reformado con vapor del bio-oil tienen una importante contribución a la conversión del bio-oil las rutas térmicas, dadas las elevadas temperaturas de reacción necesarias. Por ello, un modelo cinético para este proceso debe cuantificar la contribución de tales rutas térmicas (en ausencia de catalizador), además de la contribución catalítica. El efecto térmico será especialmente importante en el estudio de la cinética de desactivación, para cuantificar los rendimientos de productos de reacción obtenidos a baja temperatura y bajo tiempo espacial (cuando el catalizador sufre una rápida desactivación). Para el cálculo del modelo cinético considerando la contribución de las rutas térmicas se ha seguido el mismo procedimiento desarrollando en una Tesis previa del grupo (Montero, 2015).

Se ha planteado el balance de materia referido al volumen (o longitud) del reactor, en vez de a la masa de catalizador, para poder diferenciar ambos tipos de contribuciones (térmica y catalítica) a la velocidad de reacción de cada etapa del posible esquema cinético del proceso (r_j). Así, para unas condiciones dadas de temperatura y relación S/C de la alimentación, la contribución del efecto térmico a cada etapa de reacción es constante, y corresponde al volumen total de reacción (esto es, la zona a la temperatura de reacción, que se corresponde a una longitud de 116 mm), mientras que la contribución catalítica es función de la masa de catalizador utilizada (es decir, del tiempo espacial). Por ello, para una masa de catalizador dada, se ha definido un parámetro, ρ_b , que es el cociente de la masa de catalizador por unidad de volumen total del reactor (considerando también la zona a la temperatura

de reacción pero sin lecho catalítico), de modo que la velocidad de reacción a tiempo cero de cada etapa del esquema cinético es la suma de la contribución catalítica y térmica, según la Ec. (7.15)

$$r_{j0} = \rho_b r_{j0}^c + r_{j0}^t \quad (7.15)$$

El modelo cinético, por tanto, se ha desarrollado en dos fases:

- i) Determinación de un modelo para cuantificar las rutas térmicas, mediante el ajuste a datos experimentales de composición del medio de reacción obtenidos en ausencia de catalizador.
- ii) Determinación del modelo cinético global para el proceso SR del bio-oil, que incorpore tanto la contribución catalítica como la térmica, considerando el modelo para las rutas térmicas previamente seleccionado.

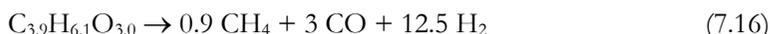
Puesto que la alimentación a reformar es una mezcla compleja de compuestos oxigenados, el desarrollo de un modelo cinético mecanístico implicaría una red de reacciones sumamente compleja con cientos de reacciones elementales. Por ello, no es factible el desarrollo de modelos mecanísticos exactos y deben asumirse muchas simplificaciones. En esta Tesis se ha considerado a la mezcla de oxigenados del bio-oil como un único lump de componentes, que se identifica como un compuesto con fórmula empírica $C_{3.6}H_{6.1}O_{3.0}$ (determinada según se indica en el Apartado 6.1).

Igualmente los compuestos hidrocarbonados formados (exceptuando al CH_4) se han agrupado en un único lump denominado HCs, y el resto de compuestos del medio de reacción se han considerado individualmente (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O). Para el desarrollo de los modelos cinéticos se ha planteado un esquema de reacción consistentes en varias etapas que permiten explicar la formación de todos los componentes identificados en el medio de reacción, y se han propuesto ecuaciones de velocidad sencillas, asumiendo en primera instancia reacciones elementales, e incorporando posteriormente algunas modificaciones (como modelos empíricos de tipo potencial o inclusión de un término de adsorción de agua) buscando una mejora en el ajuste a los resultados experimentales.

A continuación se describen los modelos cinéticos desarrollados, en primer lugar para las rutas térmicas y posteriormente el modelo cinético global.

7.1.3.1. Contribución de las rutas térmicas

El procedimiento de propuesta y discriminación de modelos y los resultados del modelado de la cinética para cuantificar la contribución de las rutas térmicas se detallan en el Anexo B. Se concluye que el modelo cinético que mejor cuantifica el efecto térmico en el proceso SR de bio-oil está constituido únicamente por las dos siguientes etapas de reacción, ambas de descomposición del bio-oil, cuya fórmula empírica es $C_{3.9}H_{6.1}O_{3.0}$.



Las ecuaciones de velocidad de reacción de cada etapa para cuantificar el efecto térmico, $(r_i)^t$, están dadas por la siguiente expresión:

$$r_{Di}^t = \frac{k_{Di}^t \cdot P_B}{P_W k_W^t} \quad i=1,2 \quad (7.18)$$

donde las constantes cinéticas tienen los siguientes valores (con k_{Di}^t en unidades de $\text{mol h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ y k_W^t adimensional, y energías de activación en Kcal mol^{-1}):

$$k_{D1}^t = 2.57 (\pm 0.24) \cdot 10^{-3} \left[\frac{-22.62 (\pm 2.74)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (7.19)$$

$$k_{D2}^t = 2.61 (\pm 0.45) \cdot 10^{-3} \left[\frac{-9.38 (\pm 5.48)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (7.20)$$

$$k_W^t = 4.56 (\pm 1.32) \cdot 10^{-1} \left[\frac{-12.93 (\pm 3.91)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (7.21)$$

Según muestra el Anexo B, la consideración de otras rutas de descomposición del bio-oil diferentes a las Ecs. (7.16) y (7.17) ha conducido a un peor ajuste a los resultados experimentales, particularmente en la cuantificación de la concentración de CO_2 , HCs, H_2 y H_2O . Además, la inclusión de etapas adicionales a las de descomposición (como WGS, y etapas de reformado de bio-oil o de metano), tampoco supone una mejora del ajuste. En la Figura 7.4 se muestra la bondad del ajuste de este modelo cinético para cuantificar las rutas térmicas de conversión del bio-oil.

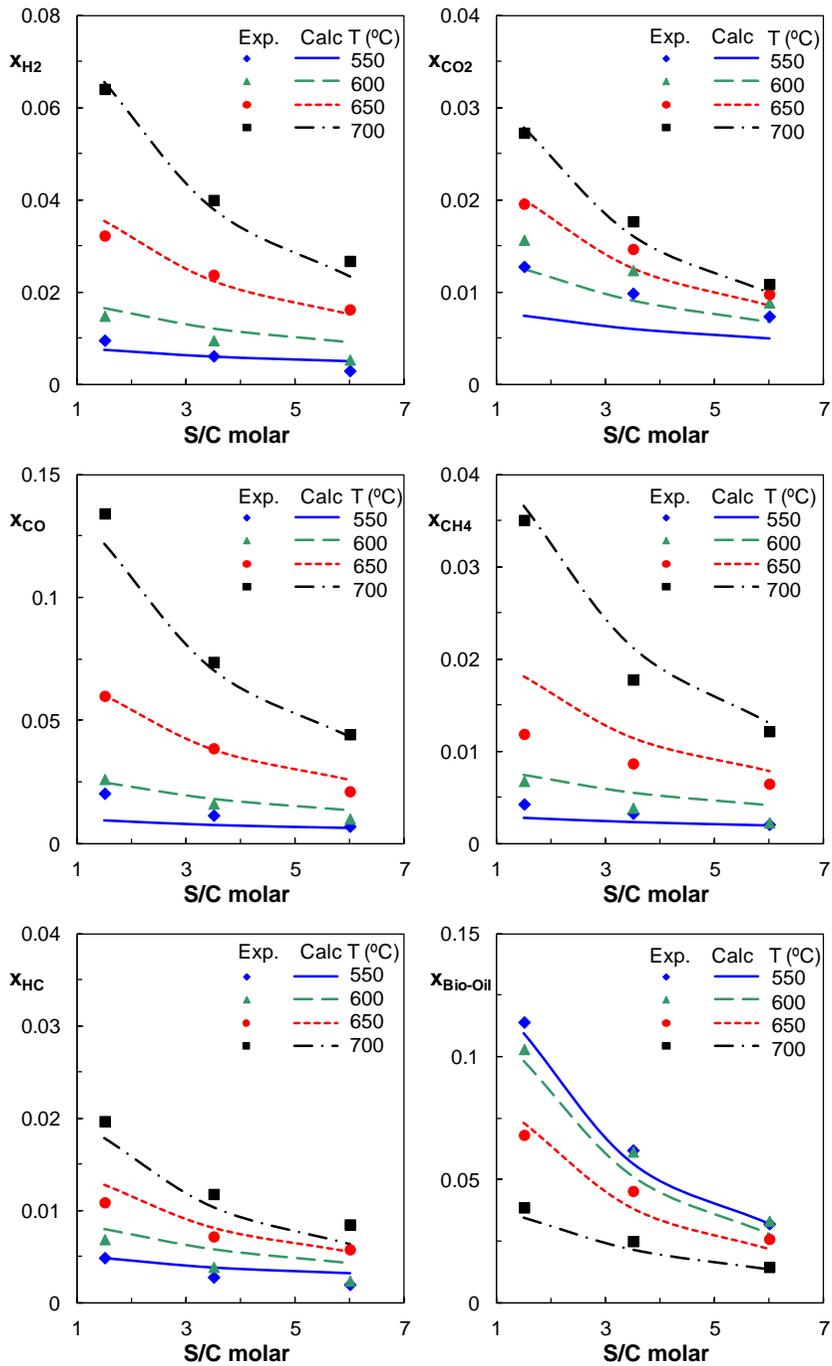


Figura 7.4 Evolución con la relación molar S/C en la alimentación de las fracciones molares de productos de reacción obtenidas en ausencia de catalizador a diferentes temperaturas. Puntos: experimentales. Líneas: calculadas con el modelo propuesto.

Se observa que el peor ajuste corresponde a los compuestos minoritarios (especialmente el CO₂), si bien debe indicarse que es precisamente para los componentes minoritarios para los que se tiene un mayor error experimental en su cuantificación. No obstante, el ajuste es muy satisfactorio para los compuestos mayoritarios, H₂, CO, CH₄, por lo que puede concluirse que este sencillo modelo cinético es adecuado para describir la formación de productos en el SR del bio-oil en ausencia de catalizador (o bien cuando éste esté casi totalmente desactivado).

7.1.3.2. Modelo cinético completo (térmico + catalítico)

La Figura 7.5 muestra el esquema cinético propuesto para el SR del bio-oil, que incluye: la etapa de reformado con vapor del bio-oil (SRB) para formar CO+H₂, seguido de la reacción water gas shift (WGS), así como dos reacciones de descomposición del bio-oil (DE1 y DE2, las mismas del modelo cinético para las rutas térmicas), junto con las reacciones de reformado de los productos de la descomposición, CH₄ (SRM) e hidrocarburos (SRHC). Las reacciones WGS y SRM se han considerado reversibles, dado el bajo valor de su constante de equilibrio en el intervalo de temperaturas estudiado (Montero, 2015), mientras que el resto de reacciones (reformado de bio-oil y de hidrocarburos y descomposición del bio-oil) son reacciones irreversibles.

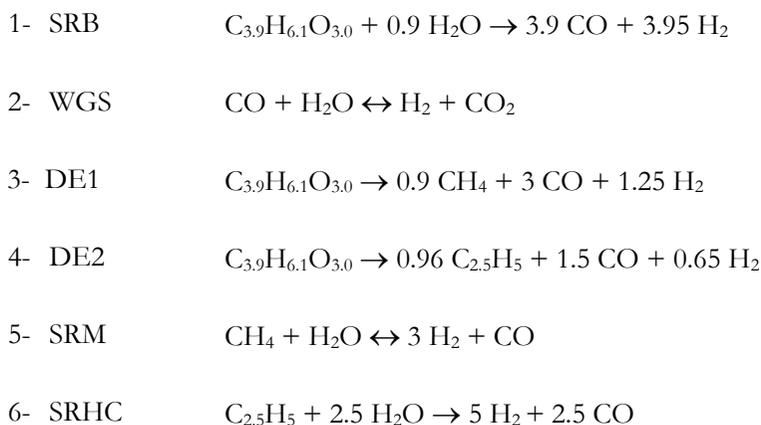


Figura 7.5. Etapas del esquema cinético propuesto para el reformado de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀.

En una primera aproximación (Modelo Base) se ha asumido que las etapas de reacción son elementales, por lo que las ecuaciones de velocidad de reacción vienen dadas por las siguientes expresiones, que incorporan tanto la contribución catalítica como la térmica (previamente calculada y que solo es apreciable para las etapas de descomposición del bio-oil):

$$(r_{\text{SRB}})_0 = \rho_b k_{\text{SRB}} P_B P_W^{0.9} \quad (7.22)$$

$$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b k_{\text{WGS}} (P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}}) \quad (7.23)$$

$$(r_{\text{DE1}})_0 = \rho_b k_{\text{DE1}} P_B + \frac{k_{\text{D1}}^t \cdot P_B}{P_W^{k_{\text{W}}^t}} \quad (7.24)$$

$$(r_{\text{DE2}})_0 = \rho_b k_{\text{DE2}} P_B + \frac{k_{\text{D2}}^t \cdot P_B}{P_W^{k_{\text{W}}^t}} \quad (7.25)$$

$$(r_{\text{SRM}})_0 = \rho_b k_{\text{SRM}} (P_M P_W - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_{\text{SRM}}) \quad (7.26)$$

$$(r_{\text{SRHC}})_0 = \rho_b k_{\text{SRHC}} P_{\text{HC}} P_W^{2.5} \quad (7.27)$$

La relación con la temperatura de las constantes de equilibrio (K) para las reacciones WGS y SRM se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$K = \exp \left[a + b \frac{1}{T} + c \cdot \log(T) + dT + eT^2 + f \frac{1}{T^2} \right] \quad (7.28)$$

donde las constantes (a-f) de cada reacción se han calculado con los principios básicos de termodinámica, según la metodología descrita por Smith (2007) y recogida en anteriores Tesis Doctorales del grupo de investigación (Mier, 2009).

La Tabla 7.3 recoge los resultados del ajuste obtenido con el modelo cinético propuesto, siguiendo el procedimiento de cálculo descrito en el Apartado 7.1.2, y las Figuras 7.6 y 7.7 muestran los gráficos de paridad entre los valores experimentales y calculados con el modelo cinético, para las fracciones molares de los reactantes, bio-oil y agua (Figura 7.6), y de los productos de reacción (Figura 7.7).

Tabla 7.3 Resultados del ajuste del modelo cinético propuesto para el SR de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ (etapas de reacción de la Figura 7.5; ecuaciones cinéticas dadas por las Ecs. (7.22)-(7.28) y constantes de las rutas térmicas dadas por las Ecs. (7.19)-(7.21).

Parámetros	k_i^* (a 600 °C)	E_i , kcal mol ⁻¹
k_{SRB} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ^{-1.9}	19.03	21.54
k_{WGS} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ⁻²	52.88	10.38
k_{DE1} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ⁻¹	1.14	23.77
k_{DE2} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ⁻¹	0.01	31.22
k_{SRM} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ⁻²	1.65	49.57
k_{SRHC} , mol (g _{catalizador} ·h) ⁻¹ ·atm ^{-3.5}	44.84	6.20
FO	0.185	
SSE	0.116	

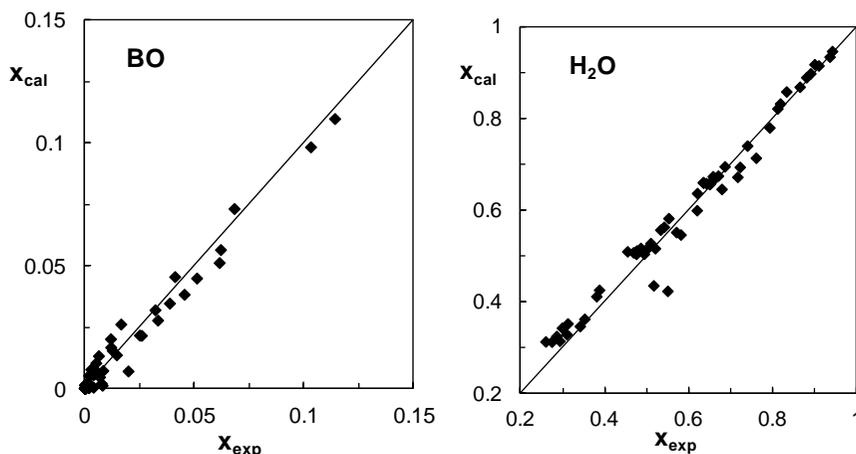


Figura 7.6. Gráficos de paridad entre valores experimentales y calculados de las fracciones molares de los reactantes en el reformado de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. Modelo Base (esquema cinético de la Figura 7.5, Ecs. (7.22)-(7.28), y parámetros de la Tabla 7.3).

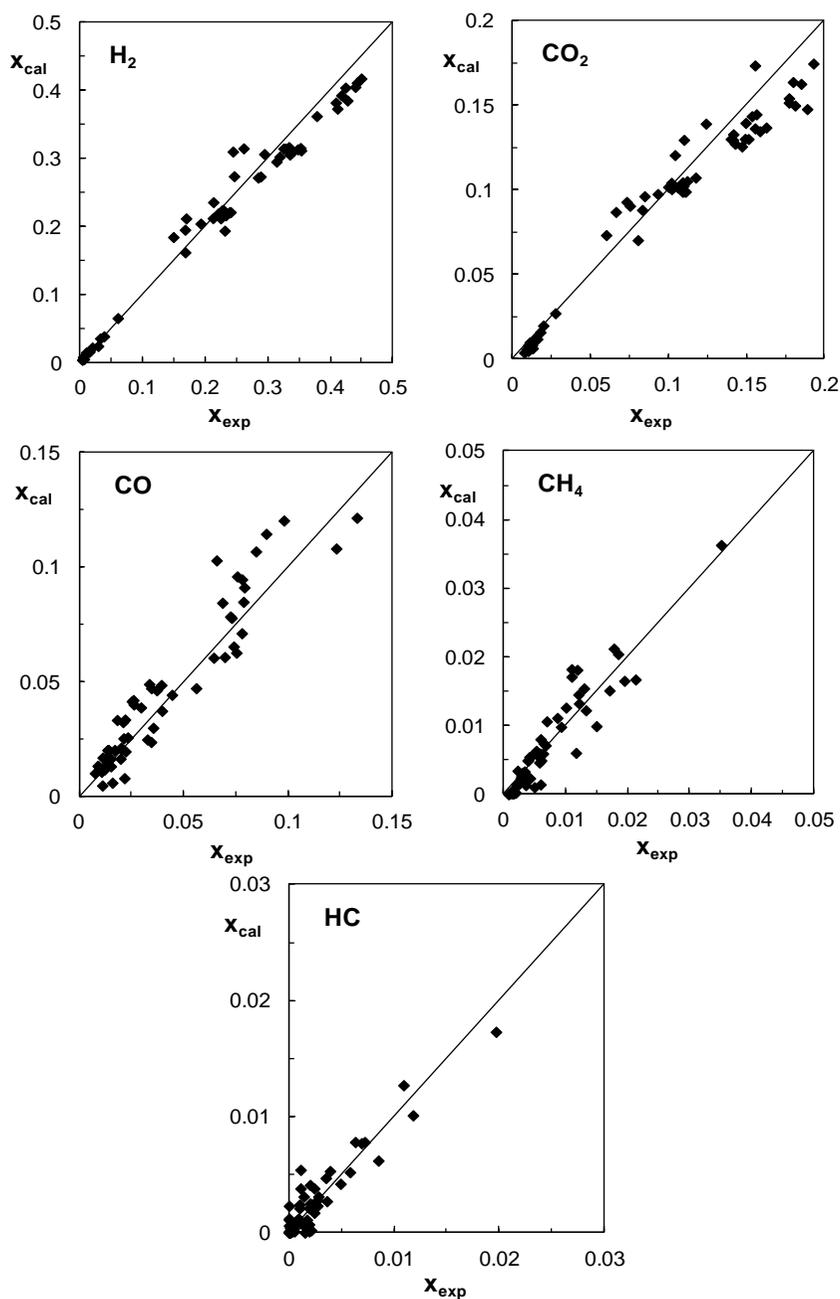


Figura 7.7. Gráficos de paridad entre valores experimentales y calculados de las fracciones molares de los productos en el reformado de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. Modelo Base (esquema cinético de la Figura 7.5, Ecs. (7.22)-(7.28), y parámetros de la Tabla 7.3).

En general, se observa un ajuste aceptable entre valores experimentales y calculado, aunque se considera que puede ser mejorable. Por ello, se han propuesto nuevas expresiones cinéticas (principalmente de tipo empírico) para las etapas del esquema cinético de la Figura 7.5. Para facilitar la interpretación de la significación de las posibles mejoras obtenidas con las nuevas expresiones cinéticas, los ajustes se han llevado a cabo aislando “pares” de etapas del esquema cinético, de modo que se han realizado ajustes con nuevas expresiones cinéticas para pares de etapas del esquema cinético (asociadas a solo un componente o unos pocos componentes del esquema cinético), utilizando las expresiones cinéticas del Modelo Base para el resto de etapas. El procedimiento seguido para la discriminación de las nuevas expresiones cinéticas se describe con detalle en el Anexo C.

Los resultados de los nuevos ajustes llevados a cabo para “refinar” el modelado cinético (recogidos en el Anexo C) ponen de manifiesto lo siguiente:

- 1- Ninguna de las ecuaciones alternativas propuestas para las etapas SRB, DE1, DE2 y SRM logran una mejora significativa respecto del modelo base.
- 2- Para la etapa WGS, la consideración de la constante de equilibrio como un parámetro ajustable, de tipo exponencial decreciente con la temperatura, conlleva una mejora significativa del ajuste respecto del Modelo Base.
- 3- Para la etapa SRHC, considerar un modelo potencial con órdenes de reacción ajustables para el lump HCs y el agua no es una mejora significativa respecto al Modelo Base, pero es evidente que con un orden de reacción $m=0.5$ para el agua se obtiene un ajuste en la fracción molar de HCs mucho mejor que asumiendo un orden de reacción 2.5 (Ec. (7.27) del Modelo Base). Por ello, se ha fijado el valor de $m=0.5$ para el orden de reacción del agua en la ecuación cinética de la etapa SRHC.

Por tanto, las ecuaciones cinéticas del Modelo Mejorado (que se muestran a continuación) son prácticamente las mismas que las del Modelo Base (Ecs. (7.22)-(7.28)), con la salvedad de la consideración de K_{WGS} como parámetro ajustable y asumir orden de reacción 0.5 para el agua en la etapa SRHC:

$$(r_{SRB})_0 = \rho_b k_{SRB} P_B P_W^{0.9} \quad (7.29)$$

$$(r_{WGS})_0 = \rho_b k_{WGS} \left(P_{CO} P_W - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{WGS} \right) \quad (7.30)$$

$$(r_{DE1})_0 = \rho_b k_{DE1} P_B + \frac{k_{D1}^t P_B}{P_W^{k^t}} \quad (7.31)$$

$$(r_{DE2})_0 = \rho_b k_{DE2} P_B + \frac{k_{D2}^t P_B}{P_W^{k^t}} \quad (7.32)$$

$$(r_{SRM})_0 = \rho_b k_{SRM} (P_B P_W - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_{SRM}) \quad (7.33)$$

$$(r_{SRHC})_0 = \rho_b k_{SRHC} P_{HC} P_W^{0.5} \quad (7.34)$$

$$K_{WGS} = K_{WGS}^* \exp \left[+ \frac{E_{WGS}^{eq}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (7.35)$$

Se han llevado a cabo nuevos ajustes tanto con el Modelo Base como con el Modelo Mejorado, considerando en estos nuevos ajustes como parámetros ajustables también a las constantes cinéticas de las etapas para las rutas térmicas (k_{D1}^t , k_{D2}^t y k^t), que se han recalculado en ambos casos. Los resultados de los ajustes se muestran en la Tabla 7.4, junto con el análisis de varianza entre ambos modelos (con la Ec. (7.14), dado el elevado valor del n° de grados de libertad).

Del análisis de varianzas se concluye que el Modelo Mejorado (con 2 parámetros más (K_{WGS}^* y E_{WGS}^{eq}) que el Modelo Base), supone una mejora claramente significativa respecto de éste para ajustar los resultados experimentales obtenidos en el SR de bio-oil para el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀. Con el Modelo Mejorado se obtiene una sustancial reducción de la suma de cuadrados residuales de todos los lumps de productos de la reacción (especialmente del CO y CO₂), así como del agua, aunque curiosamente es ligeramente mayor la suma de cuadrados residual para el bio-oil.

Los parámetros cinéticos de mejor ajuste para el Modelo Mejorado (junto con sus intervalos de confianza del 95 %) vienen dados por las Ecs. (7.36)-(7.45), en las que las unidades de los parámetros cinéticos son las mismas que las de las Ecs. (7.19)-(7.21) para las rutas térmicas y las recogidas en la Tabla 7.3 para las catalíticas (excepto para k_{SRHC} , que en el modelo mejorado tiene unidades de mol (g_{catalizador} h)⁻¹ atm^{-1.5}).

Tabla 7.4. Resultados de los ajustes de los modelos cinéticos globales (térmico + catalítico) Base y Mejorado, y análisis de varianza para comparación de modelos.

	Modelo Base	Modelo Mejorado
FO	0.1786	0.1236
SSE	0.1192	0.0768
SSE _{H2}	3.25 · 10 ⁻²	2.06 · 10 ⁻²
SSE _{CO}	7.99 · 10 ⁻³	3.26 · 10 ⁻³
SSE _{CO2}	1.38 · 10 ⁻²	5.77 · 10 ⁻³
SSE _{CH4}	3.64 · 10 ⁻⁴	2.88 · 10 ⁻⁴
SSE _W	6.31 · 10 ⁻²	4.52 · 10 ⁻²
SSE _B	1.47 · 10 ⁻³	1.69 · 10 ⁻³
SSE _{HCS}	7.96 · 10 ⁻⁵	5.22 · 10 ⁻⁵
p	57	57
n _c	7	7
q	18	20
v	381	379
10 ⁴ · σ ²	3.128	2.026
Ec. (7.14)		104.6
F(1-α, v _i -v _j , v _i)		3.019
¿Mejora significativa?		SI

$$k_{\text{SRB}} = (18.41 \pm 1.82) \cdot \exp\left[-\frac{20.21 \pm 0.45}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.36)$$

$$k_{\text{WGS}} = (45.46 \pm 5.44) \cdot \exp\left[-\frac{9.166 \pm 3.91}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.37)$$

$$K_{\text{WGS}} = (4.185 \pm 0.238) \cdot \exp\left[+\frac{3.095 \pm 0.184}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.38)$$

$$k_{\text{DE1}} = (0.946 \pm 0.244) \cdot \exp\left[-\frac{17.35 \pm 7.95}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.39)$$

$$k_{\text{DE2}} = (5.488 \pm 2.191) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{20.39 \pm 4.95}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.40)$$

$$k_{\text{SRM}} = (0.186 \pm 0.077) \cdot \exp\left[-\frac{57.43 \pm 8.12}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.41)$$

$$k_{\text{SRHC}} = (2.954 \pm 0.852) \cdot \exp\left[-\frac{22.74 \pm 3.65}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.42)$$

$$k_{\text{D1}}^t = (2.156 \pm 0.362) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{23.07 \pm 7.66}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.43)$$

$$k_{\text{D2}}^t = (2.031 \pm 0.606) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{10.71 \pm 2.57}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.44)$$

$$k_{\text{W}}^t = (0.438 \pm 0.192) \cdot \exp\left[-\frac{15.13 \pm 0.77}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.45)$$

La mejora en los ajustes del Modelo Mejorado respecto del Base se puede visualizar también en los gráficos de paridad mostrados en la Figura 7.8 para ambos modelos.

Las Figuras 7.9 y 7.10 muestran la comparación entre los valores experimentales y los calculados con el Modelo Mejorado de evolución con el tiempo espacial de la composición (fracción molar) de cada componente individual del medio de reacción para un valor dado de la relación S/C y diferentes temperaturas (Figura 7.9) y para una temperatura dada y diferentes relaciones S/C (Figura 7.10).

En general, se puede observar una buena adecuación del modelo cinético desarrollado para predecir la composición del medio de reacción en el SR del bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, incluso la peculiar evolución con el tiempo espacial de los productos minoritarios (CO, CH₄ y lump de HCs), bien creciente, decreciente o pasando por un máximo, dependiendo principalmente de la temperatura de reacción.

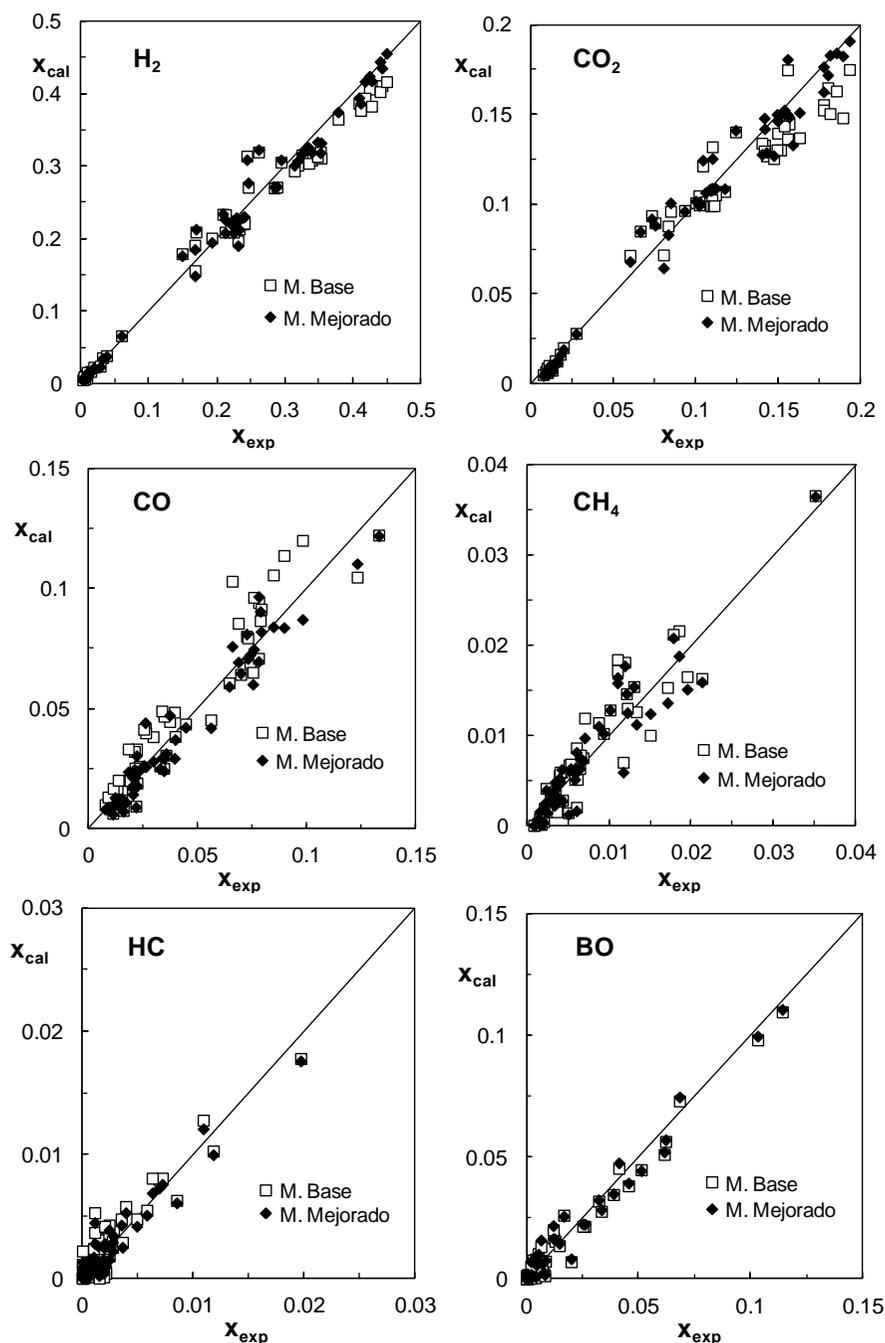


Figura 7.8. Comparación de valores de fracción molar experimentales y calculados con los Modelo Base y Mejorado globales (térmico + catalítico), para el reformado de bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀.

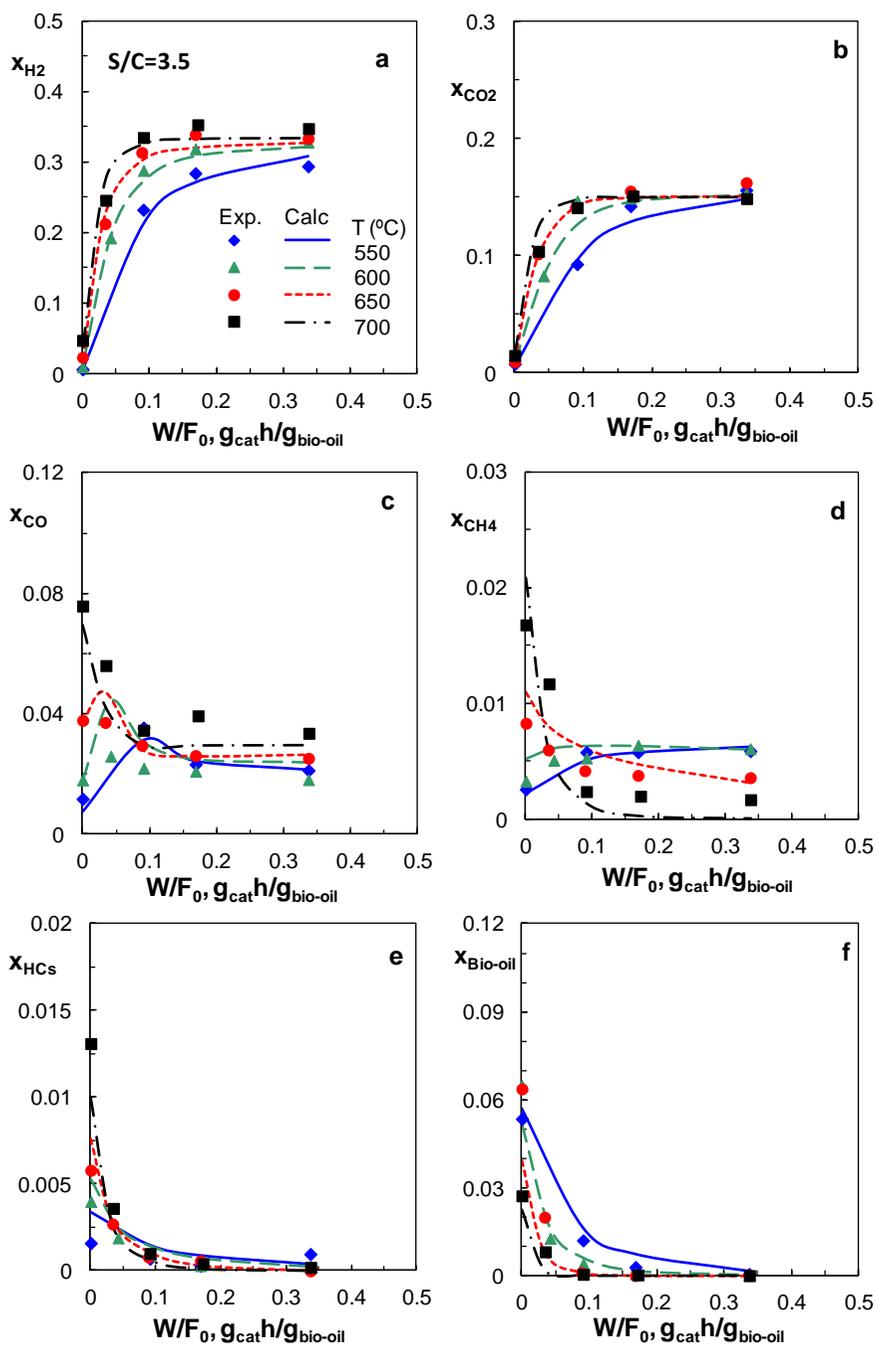


Figura 7.9. Ajuste del Modelo Mejorado (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo espacial de la concentración de bio-oil y productos. Relación S/C, 3.5 y diferentes temperaturas.

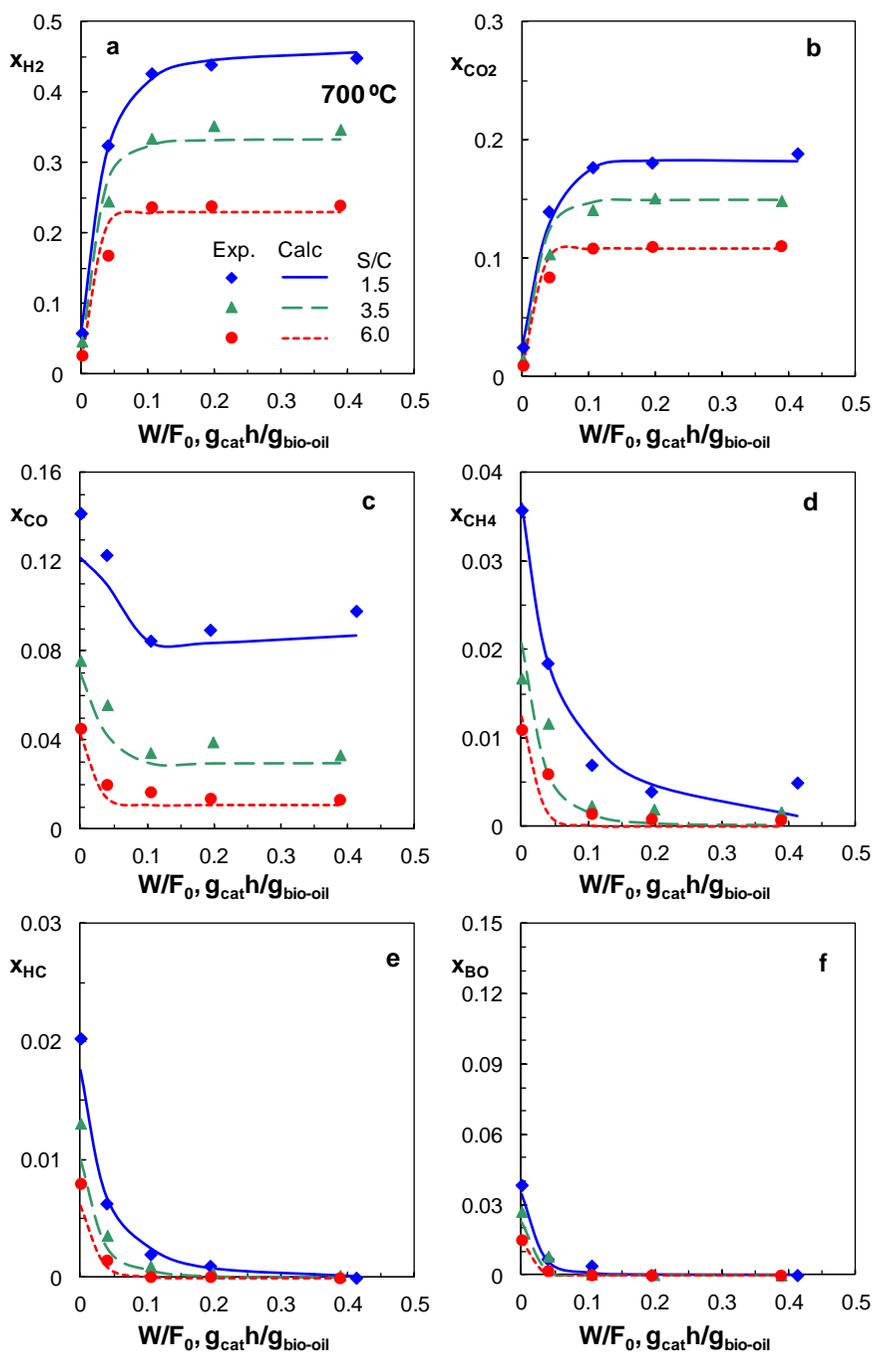


Figura 7.10. Ajuste del Modelo Mejorado (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo espacial de la concentración de bio-oil y productos, para diferentes relaciones S/C. 700 °C.

7.2. CINÉTICA DE LA DESACTIVACIÓN

7.2.1. Ecuaciones cinéticas alternativas

Para describir la velocidad de desactivación del catalizador se ha utilizado una ecuación cinética acorde con la expresión general:

$$-\frac{da}{dt} = \psi(T, C_i) \cdot a^d \quad (7.46)$$

en la cual d es el orden de desactivación y $\psi(T, C_i)$ es la función de desactivación, que considera el efecto de la temperatura y de la composición del medio de reacción sobre la velocidad de desactivación. Esta ecuación general ha sido utilizada en la bibliografía con expresiones particulares para describir la velocidad de desactivación en reacciones sencillas sobre catalizadores metálicos o ácidos (Corella y cols., 1980; Corella y Asúa, 1981; Corella y Asúa (1982); Corella y Monzón, 1988; Gayubo y cols., 1994), y en reacciones con esquemas de reacción complejos, con varias etapas, como los procesos MTG y MTO (Benito y cols., 1996; Aguayo y cols., 1997; 1999; Gayubo y cols., 2002; Mier y cols., 2011), la transformación de etanol en hidrocarburos (Aguayo y cols., 2002; Gayubo y cols., 2011, 2012), el reformado con vapor de DME sobre un catalizador bifuncional (Oar-Arteta, 2014), y reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ (Montero, 2015).

En la Ec. (7.46) la actividad se define como cociente de velocidad de reacción a tiempo t y a tiempo cero. Debe tenerse en cuenta que la cinética de la reacción principal para el SR de bio-oil diferencia entre las contribuciones de las rutas térmicas y catalíticas a la velocidad de reacción de cada etapa del esquema cinético, siendo la contribución térmica constante con el tiempo, mientras que la contribución catalítica estará afectada por la desactivación. Por tanto, si se asume un modelo cinético de desactivación no selectivo, esto es, con una misma actividad para todas las etapas del esquema cinético, la actividad vendrá definida por la siguiente expresión:

$$a = \frac{r_j^c}{r_{j0}^c} \quad (7.47)$$

donde r_j^c y r_{j0}^c se refieren a la contribución catalítica a la velocidad de reacción de cada etapa j del esquema cinético a tiempo t y a tiempo 0. Por tanto, la velocidad de reacción a tiempo t para cada etapa vendrá dada por la expresión:

$$r_j = \rho_b r_{j0}^c \cdot a + r_j^t \quad (7.48)$$

En base al efecto de la composición del medio de reacción sobre la velocidad de desactivación explicado en el Capítulo 6, los oxigenados presentes en el medio de reacción son los principales responsables de la desactivación del catalizador, mientras que no hay un efecto importante de los subproductos de reacción (CO o CH₄) sobre la desactivación. Por tanto, se han propuesto modelos cinéticos de desactivación de diferente complejidad, que se muestran en la Tabla 7.5, en los que la función de desactivación $\psi(T, C_i)$ depende exclusivamente de la presión parcial del bio-oil. Puesto que el aumento de la relación S/C en la alimentación contribuye a una ligera atenuación de la deposición de coque, y por tanto, de la desactivación, se ha propuesto un modelo con un término de adsorción de H₂O (modelo MD4), para analizar la necesidad de considerar el efecto de la concentración de H₂O en el medio, adicional al de dilución de la concentración del precursor de la desactivación (bio-oil).

Tabla 7.5. Ecuaciones para los diferentes modelos cinéticos de desactivación propuestos.

Modelo	Ecuación
MD1	$-\frac{da}{dt} = k_d P_{\text{bio-oil}} a \quad (7.49)$
MD2	$-\frac{da}{dt} = k_d P_{\text{bio-oil}} a^d \quad (7.50)$
MD3	$-\frac{da}{dt} = k_d P_{\text{bio-oil}}^n a^d \quad (7.51)$
MD4	$-\frac{da}{dt} = \frac{k_d P_{\text{bio-oil}}^n a^d}{1 + K_{dW} P_W} \quad (7.52)$

7.2.2. Metodología de análisis de datos

La discriminación de modelos cinéticos para la desactivación y el cálculo de los correspondientes parámetros cinéticos de mejor ajuste se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal múltiple, utilizando un procedimiento análogo al descrito para el cálculo de la cinética a tiempo cero, aunque con algunas diferencias, que se describen a continuación.

La función objetivo a minimizar en este caso, FO_d , definida igualmente como la suma ponderada de los cuadrados residuales entre los valores de composición experimentales y calculados, viene dada por la siguiente expresión:

$$FO_d = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \phi_i = \sum_{i=1}^{n_c} w_i \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^{n_t} \left(x_{ijk}^* - x_{ijk} - |\text{err}_{0,ij}| \right)^2 \quad (7.53)$$

donde n_t es el número de tiempos de reacción para los que se ha determinado la composición del medio de reacción para cada condición experimental j (definida por un valor dado de temperatura, relación molar S/C y tiempo espacial); $\text{err}_{0,ij}$, es la diferencia entre el valor experimental y calculado de concentración a tiempo cero para cada compuesto i en la condición experimental j . Se resta el término $\text{err}_{0,ij}$ (es decir, el error a tiempo cero) para evitar que la carencia de ajuste de la cinética a tiempo cero, previamente determinada, interfiera en el ajuste del modelo cinético de desactivación.

Para calcular la evolución con el tiempo de las concentraciones de los componentes del medio de reacción para cada condición experimental j , es necesario resolver conjuntamente las ecuaciones de conservación de materia de cada compuesto y la ecuación cinética de desactivación, lo que hace necesario integrar simultáneamente las ecuaciones de conservación de materia (con respecto al tiempo espacial) y la ecuación cinética de desactivación (con respecto del tiempo). Este procedimiento permite tener en cuenta la historia pasada del catalizador en cada posición del reactor, lo que es necesario cuando la desactivación depende de la composición en el medio de reacción.

El programa de cálculo en Matlab desarrollado para realizar la optimización y cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste, es análogo al desarrollado previamente para el cálculo de la cinética a tiempo cero (cuyo organigrama se ha mostrado en la Figura 7.3), pero se diferencia en 2 aspectos: i) la función que define el sistema de ecuaciones diferenciales a integrar, en este caso incluye la ecuación cinética de desactivación, que debe integrarse conjuntamente con los balances de

materia de los componentes del esquema cinético; ii) el procedimiento de integración, por tanto, es más complejo, dado que se requiere integrar respecto de dos variables independientes (el tiempo espacial y el tiempo de reacción), lo que conlleva un tiempo de cálculo muy superior.

La integración se ha realizado utilizando un procedimiento de cálculo basado en la cuadratura de Gauss-Legendre, que se ha desarrollado en anteriores estudios del grupo de investigación (Epelde, 2013; Gamero 2013) y que permite una resolución 100 veces más rápida que utilizando el método convencional *pdepe* de resolución de ecuaciones diferenciales parciales (Ateka, 2014). Este procedimiento de integración consiste en definir un mallado bidimensional para las dos variables dependientes (respecto del tiempo espacial y del tiempo de reacción) y calcular los valores de las variables dependientes (composición y actividad) en todas las posiciones del mallado definido.

Por tanto, el procedimiento de integración proporciona para cada tiempo de reacción los valores de evolución de la actividad a lo largo del reactor (como correspondería a un lecho fijo). Sin embargo, en esta Tesis los datos cinéticos se han obtenido en un reactor de lecho fluidizado, lo cual implica que la actividad de todo el lecho catalítico es la misma para un valor dado del tiempo espacial, puesto que se asume mezcla perfecta para el sólido. Por tanto, para cada tiempo de reacción es necesario definir y calcular un término de actividad media del lecho catalítico. Así, para un valor dado de tiempo espacial, τ_z , correspondiente a una posición z de la malla en que se ha discretizado esta variable independiente, el valor de la actividad del lecho catalítico se ha calculado con la siguiente expresión:

$$a_{\tau_z} = \frac{\int_0^{\tau_z} a_{\tau} d\tau}{\tau_z} \quad (7.54)$$

es decir, es el valor medio de los valores de actividad calculados para todas las posiciones de la malla correspondientes a tiempos espaciales inferiores al valor de τ_z .

Al igual que en el modelado de la cinética a tiempo cero, las constantes cinéticas de desactivación se han expresado en forma reparametrizada, por lo que los parámetros cinéticos a optimizar son la/s constante/s cinética/s de desactivación a una temperatura de referencia (600 °C) y sus correspondientes energías de activación.

Para la discriminación de los modelos cinéticos de desactivación se ha utilizado la metodología de análisis de varianza del error residual dada por la Ec. (7.13), dado que el número de grados de libertad de los residuales a comparar es elevado, debido al elevado número de condiciones experimentales en este estudio, al incluir el tiempo de reacción como variable adicional. Además, debe indicarse que en el cálculo de los grados de libertad en este caso no se ha incluido el término n_c (nº de componentes del esquema cinético), dado que no se considera que contribuya a los grados de libertad para el estudio de la cinética de la desactivación, porque la distribución de productos en el medio de reacción ya viene fijada por el modelo cinético a tiempo cero previamente establecido.

7.2.3. Discriminación de las ecuaciones cinéticas

En la Tabla 7.6 se recogen los resultados obtenidos con los diferentes modelos de desactivación propuestos en los ajustes a los datos cinéticos de evolución de la concentración con el tiempo, junto con los resultados del análisis de varianzas de comparación de modelos.

Los resultados ponen de manifiesto una significativa mejora en el ajuste al considerar un orden de desactivación diferente a la unidad (modelo MD2), siendo el orden de mejor ajuste aproximadamente de 2.5. La consideración de un orden cinético para la presión parcial de bio-oil diferente a la unidad (Modelo MD3) también supone una mejora significativa respecto a asumir orden 1 (Modelo MD2), siendo el orden de mejor ajuste prácticamente de 2. Sin embargo, incluir un término de adsorción de H_2O en el denominador (Modelo MD4), para considerar un efecto de atenuación de la desactivación por el agua adicional al propio efecto de dilución del medio de reacción, no supone mejora alguna respecto al modelo MD3, que considera en el efecto atenuante del H_2O sobre la desactivación únicamente por la dilución del bio-oil.

Tabla 7.6. Ajuste obtenidos con los modelos cinéticos de desactivación propuestos y análisis de varianza para comparación de modelos.

	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5
k_d^* (h ⁻¹)	3.021	12.72	$1.02 \cdot 10^3$	$1.42 \cdot 10^3$	$7.64 \cdot 10^2$
E_d (kcal/mol)	4.095	9.509	15.18	10.12	13.89
K_{dW}^* (atm ⁻¹)	-	-	-	1.649	-
E_{dW} (kcal/mol)	-	-	-	18.30	-
n	-	-	2.05	2.05	-
d	-	2.48	2.59	2.51	-
FO	0.7349	0.3903	0.3717	0.3744	0.3728
SSE _T	5.9107	2.1129	1.9616	1.9797	1.9842
SSE _{H2}	2.01	$6.82 \cdot 10^{-1}$	$6.22 \cdot 10^{-1}$	$6.40 \cdot 10^{-1}$	$6.31 \cdot 10^{-1}$
SSE _{CO}	$9.31 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.05 \cdot 10^{-1}$	$9.96 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$
SSE _{CO2}	$4.25 \cdot 10^{-1}$	$1.91 \cdot 10^{-1}$	$1.84 \cdot 10^{-1}$	$1.95 \cdot 10^{-1}$	$1.91 \cdot 10^{-1}$
SSE _{CH4}	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$6.67 \cdot 10^{-3}$	$6.61 \cdot 10^{-3}$	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6.59 \cdot 10^{-3}$
SSE _W	3.29	1.03	$9.45 \cdot 10^{-1}$	$9.62 \cdot 10^{-1}$	$9.74 \cdot 10^{-1}$
SSE _B	$8.36 \cdot 10^{-2}$	$8.38 \cdot 10^{-2}$	$7.79 \cdot 10^{-2}$	$7.39 \cdot 10^{-2}$	$7.58 \cdot 10^{-2}$
SSE _{HCS}	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$2.286 \cdot 10^{-3}$	$2.151 \cdot 10^{-3}$	$2.152 \cdot 10^{-3}$	$2.163 \cdot 10^{-3}$
p	495	495	495	495	495
q	2	3	4	6	2
v	493	492	491	489	493
$\sigma^2 \cdot 10^3$	11.99	4.295	3.998	4.048	4.025
Comparación		MD2-MD1	MD3-MD2	MD4-MD3	MD3-MD5
σ_i^2/σ_j^2		884.34	37.52	< 0	2.66
F(1- α , v _i , v _j)		3.86	3.86		3.014
¿ mejora significativa?		SI	SI	NO	NO

A tenor de los resultados obtenidos para el orden de reacción del bio-oil y el orden de desactivación, se ha considerado oportuno considerar un modelo de desactivación más simplificado (MD5, Ec. (7.50)), con valores fijos de ambos parámetros, de n=2 y d=2.5:

$$-\frac{da}{dt} = k_d P_{\text{bio-oil}}^2 a^{2.5} \quad (7.55)$$

con el que se ha hecho un nuevo ajuste, cuyos resultados se recogen también en la Tabla 7.6. El análisis de varianza de comparación de los modelos MD3 y MD5

muestra que el modelo MD3 (de 4 parámetros) no supone una mejora significativa respecto al modelo MD5, de tan solo 2 parámetros, por lo que se ha seleccionado este último como el modelo de mejor ajuste para describir la cinética de desactivación del SR del bio-oil sobre catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃.

La constante cinética de desactivación de mejor ajuste, para el modelo cinético seleccionado, MD5, viene dada por la siguiente expresión (con la constante en unidades de h⁻¹)

$$k_d = (7.64 \pm 0.122) \cdot 10^2 \exp\left[-\frac{13.89 \pm 0.77}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.56)$$

La bondad del ajuste del modelo cinético de desactivación MD5 (y con el modelo cinético Mejorado mostrado en el apartado anterior para la cinética a tiempo cero) a los datos cinéticos experimentales obtenidos en las diferentes condiciones de operación estudiadas se visualiza en las Figuras 7.11 y 7.12, que muestran los gráficos de paridad para las fracciones molares de los reactantes (Figura 7.11) y productos de reacción (Figura 7.12). Se observa un buen nivel de ajuste, sobre todo para los componentes mayoritarios del medio de reacción (H₂ y agua).

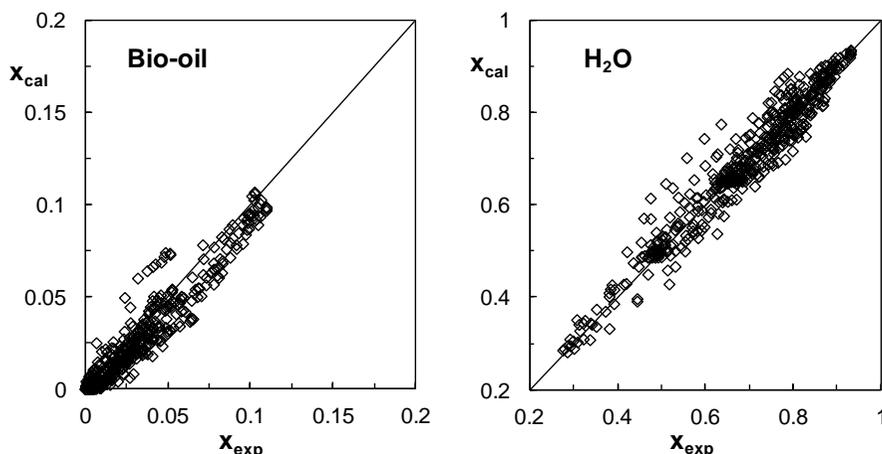


Figura 7.11. Gráficos de paridad entre valores experimentales y calculados de las fracciones molares de los reactantes en el reformado de bio-oil. Modelo cinético de desactivación MD5 (Ec. (7.55)) y parámetros de la Tabla 7.6.

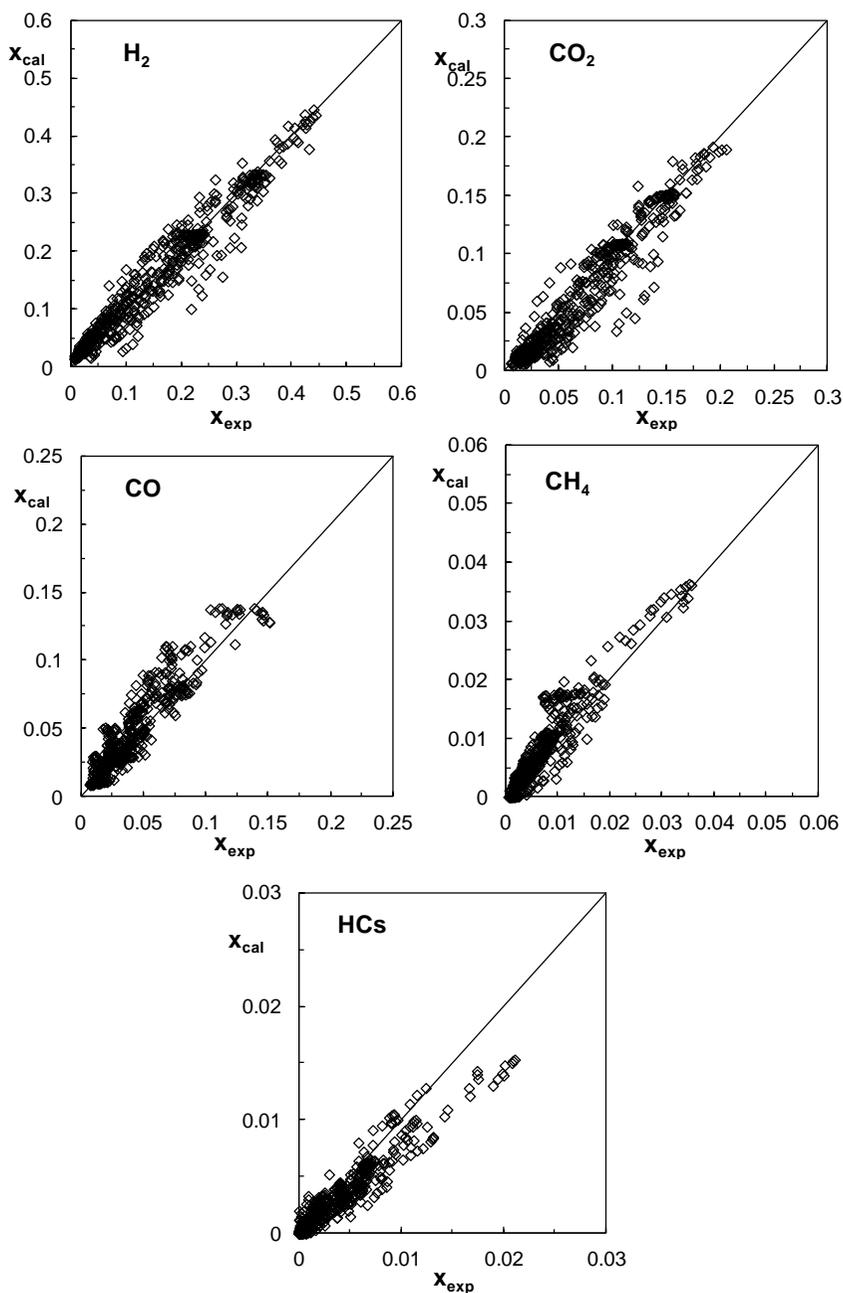


Figura 7.12. Gráficos de paridad entre valores experimentales y calculados de las fracciones molares de los productos de reacción en el reformado de bio-oil. Modelo cinético de desactivación MD5 (Ec. (7.55)) y parámetros de la Tabla 7.6.

Para visualizar la necesidad de considerar en el modelo cinético de desactivación un orden de desactivación elevado ($d=2.5$), así como un orden de reacción elevado para el bio-oil ($n=2$), en las Figuras 7.13 y 7.14 se compara el ajuste obtenido con el modelo MD5 (líneas continuas) y el modelo MD1 (que asume $n=1$ y $d=1$, líneas discontinuas) a los valores de concentración de H_2 (gráficos a), bio-oil (gráficos b) y H_2O (gráficos c), para diferentes condiciones de operación tomadas como ejemplo. En esta figura se pone de manifiesto la necesidad de un orden de desactivación elevado ($d=2.5$) para predecir la rápida velocidad de desactivación al inicio de la reacción en condiciones de bajo tiempo espacial y/o baja temperatura (baja conversión del bio-oil), y que esta velocidad de desactivación se ralentiza posteriormente al progresar la reacción. Igualmente, el modelo MD5 también es más adecuado para predecir la más lenta y progresiva desactivación que tiene lugar para elevada conversión del bio-oil (esto es, para elevada temperatura y elevado tiempo espacial).

7.2.4. Ajuste del modelo cinético considerando la desactivación

La bondad del ajuste obtenido con el modelo MD5 se puede visualizar en las Figuras 7.15-7.20, que muestran la evolución con el tiempo de reacción de los valores experimentales de las fracciones molares de todos los productos de reacción (exceptuando el H_2O) y los valores calculados con el modelo de desactivación MD5 (Ecs. (7.55)-(7.56)) y en la cinética a tiempo cero definida por las Ecs. (7.29)-(7.35). Las Figuras 7.15 y 7.16 permiten apreciar la adecuación del modelo de desactivación propuesto para predecir el efecto del tiempo espacial sobre la desactivación (para unos valores dados de temperatura y relación S/C tomados como ejemplo), las Figuras 7.17 y 7.18 muestran su adecuación para predecir el efecto de la temperatura sobre la desactivación (para valores dados de tiempo espacial y relación S/C) y las Figuras 7.19 y 7.20 muestran la adecuación del modelo para cuantificar el efecto de la relación S/C sobre la desactivación (para valores dados de temperatura y tiempo espacial tomados como ejemplo).

Se observa que la inclusión de la contribución del efecto térmico en las ecuaciones de velocidad de reacción (de las etapas de descomposición del bio-oil) es eficaz para cuantificar la composición del medio de reacción para el catalizador casi totalmente desactivado (condiciones de baja temperatura y/o bajo tiempo espacial), sin necesidad de incluir en el modelo cinético un término de actividad residual del catalizador.

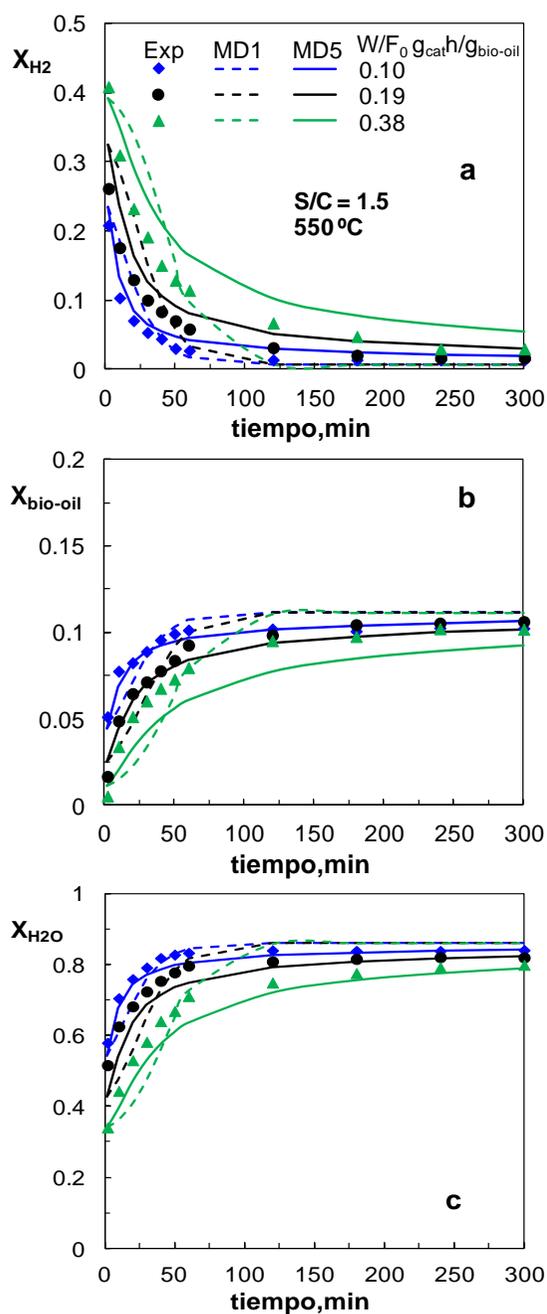


Figura 7.13. Ajuste de los modelos de desactivación MD5 (líneas continuas) y MD1 (líneas discontinuas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de H_2 (a), bio-oil (b) y H_2O (c) en el reformado de bio-oil, para diferentes tiempos espaciales. 550 °C; relación S/C, 1.5.

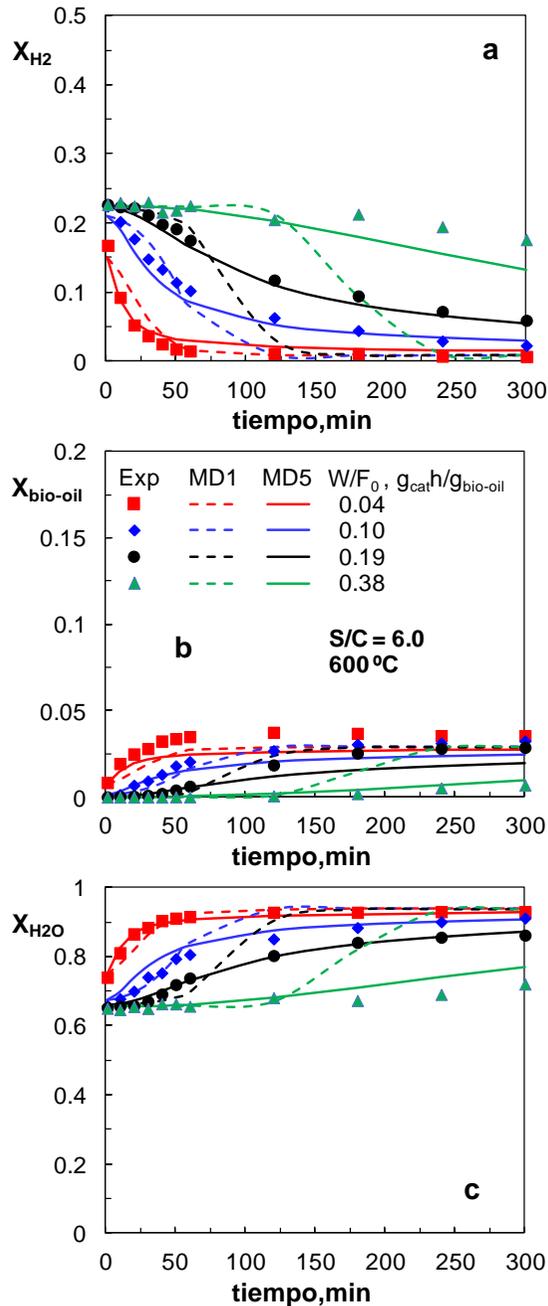


Figura 7.14. Ajuste de los modelos de desactivación MD5 (líneas continuas) y MD1 (líneas discontinuas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de H_2 (a), bio-oil (b) y H_2O (c) en el reformado de bio-oil, para diferentes tiempos espaciales. $600\text{ }^\circ\text{C}$; relación S/C, 6.

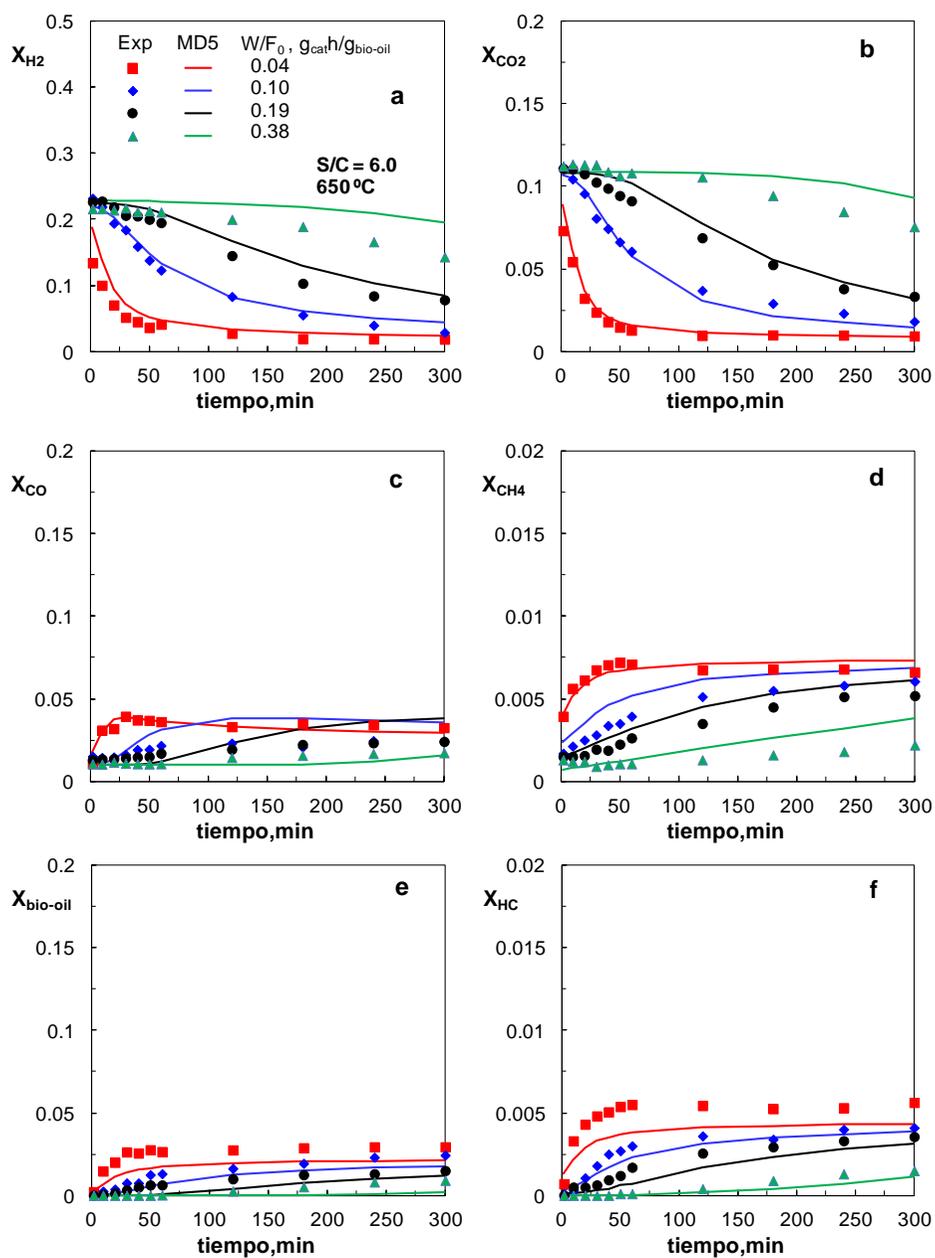


Figura 7.15. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes valores de tiempo espacial. 600 °C; relación S/C, 6.

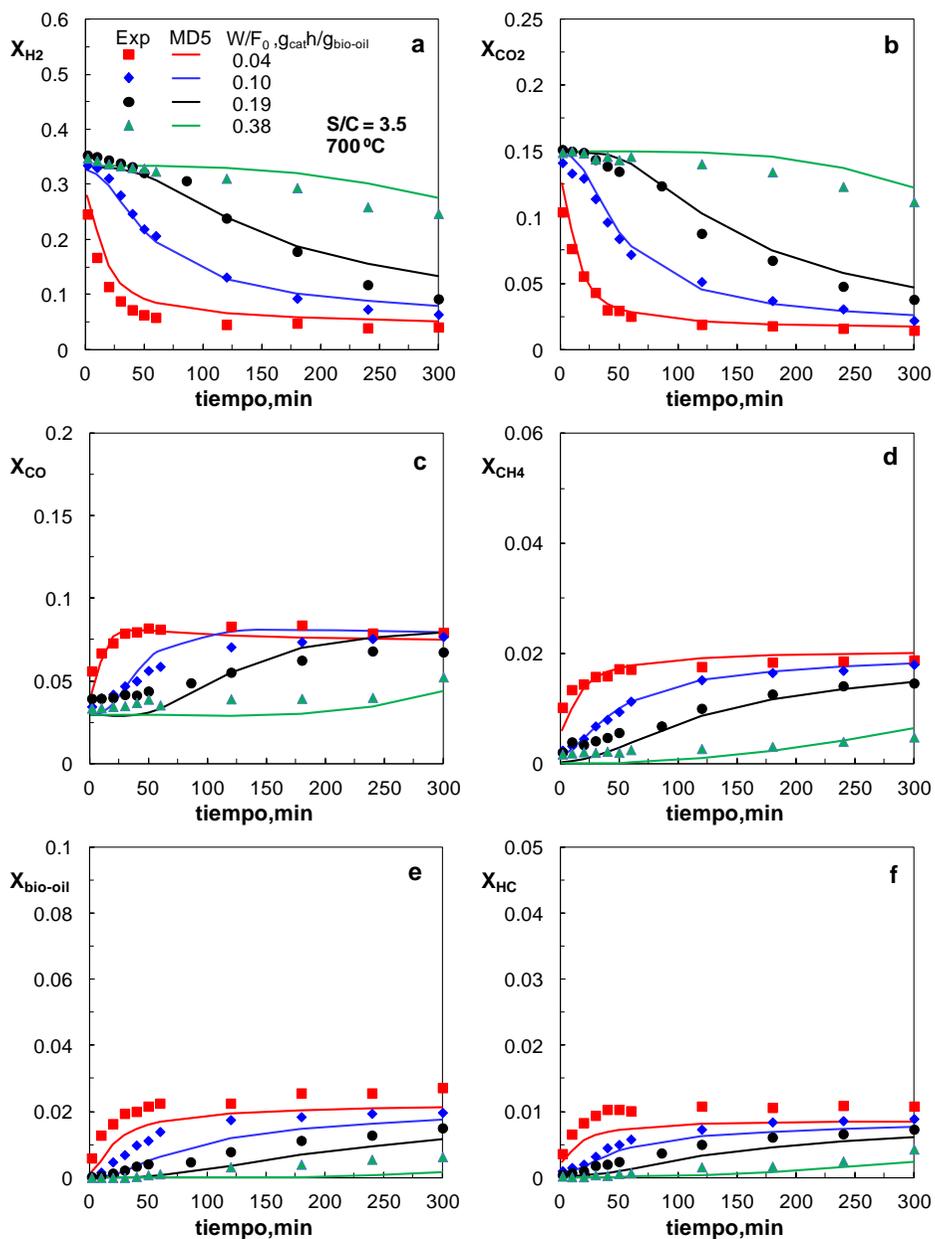


Figura 7.16. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes valores de tiempo espacial. $700\text{ }^\circ\text{C}$; relación S/C , 3.5.

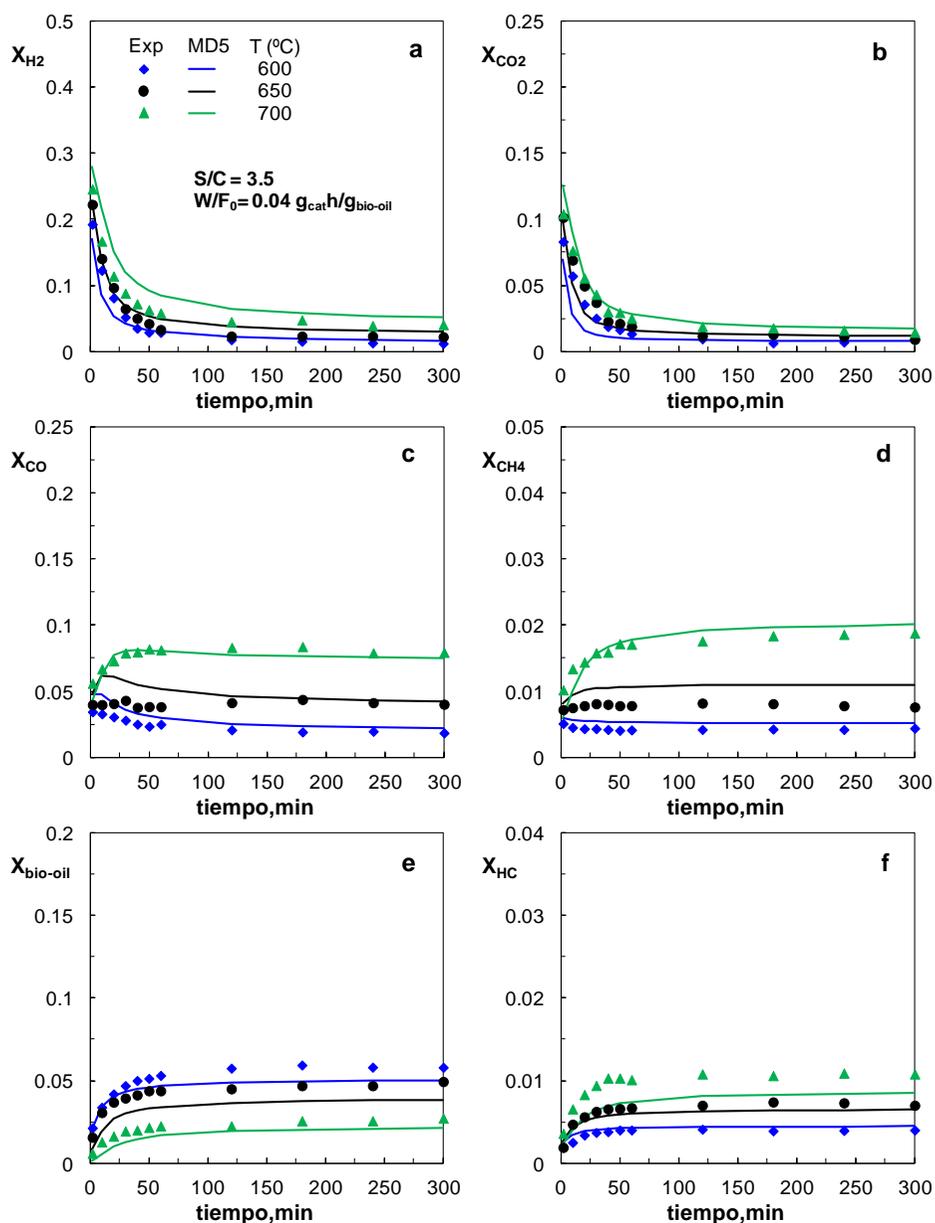


Figura 7.17. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes valores de temperatura. Tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; relación S/C, 3.5.

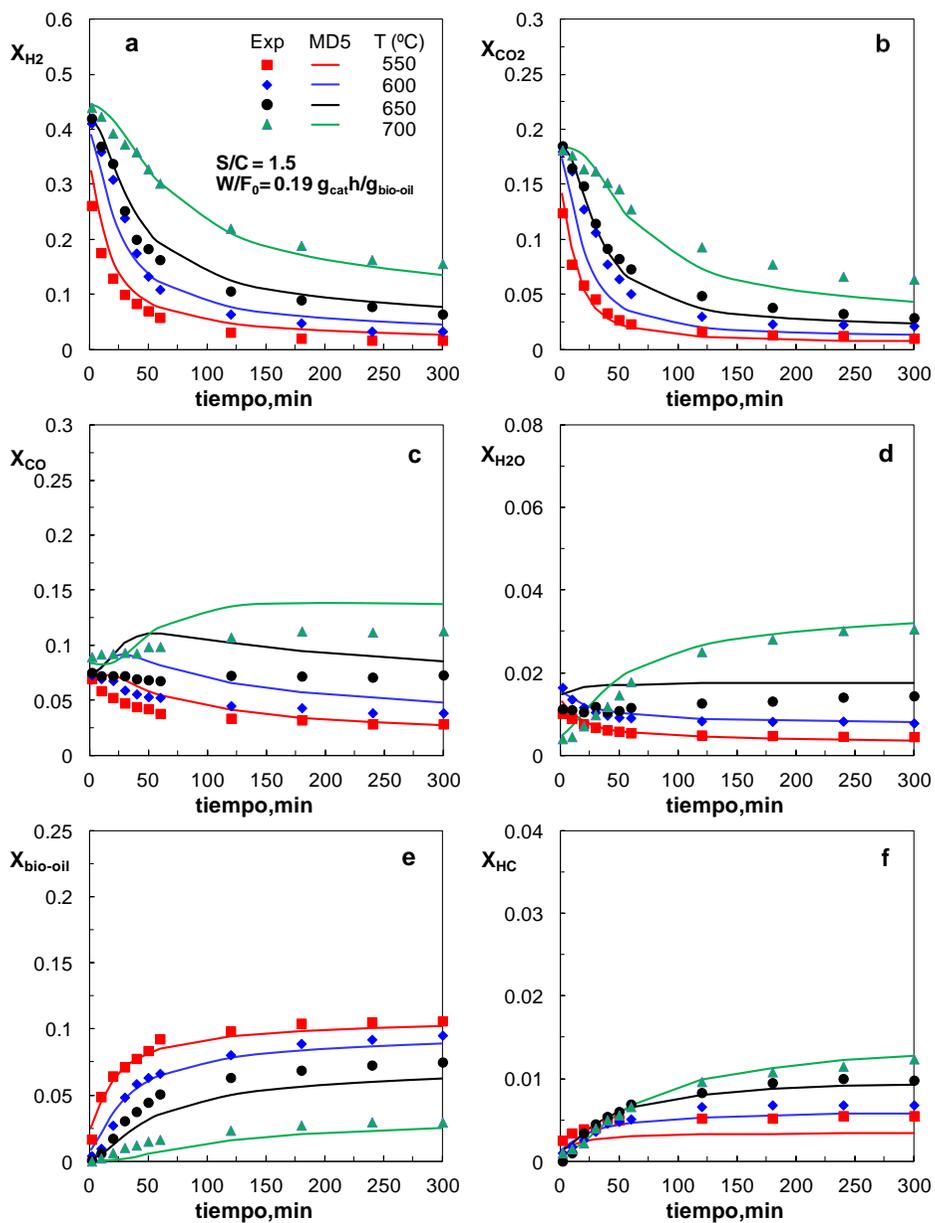


Figura 7.18. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes valores de temperatura. Tiempo espacial, $0.19 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; relación S/C, 1.5.

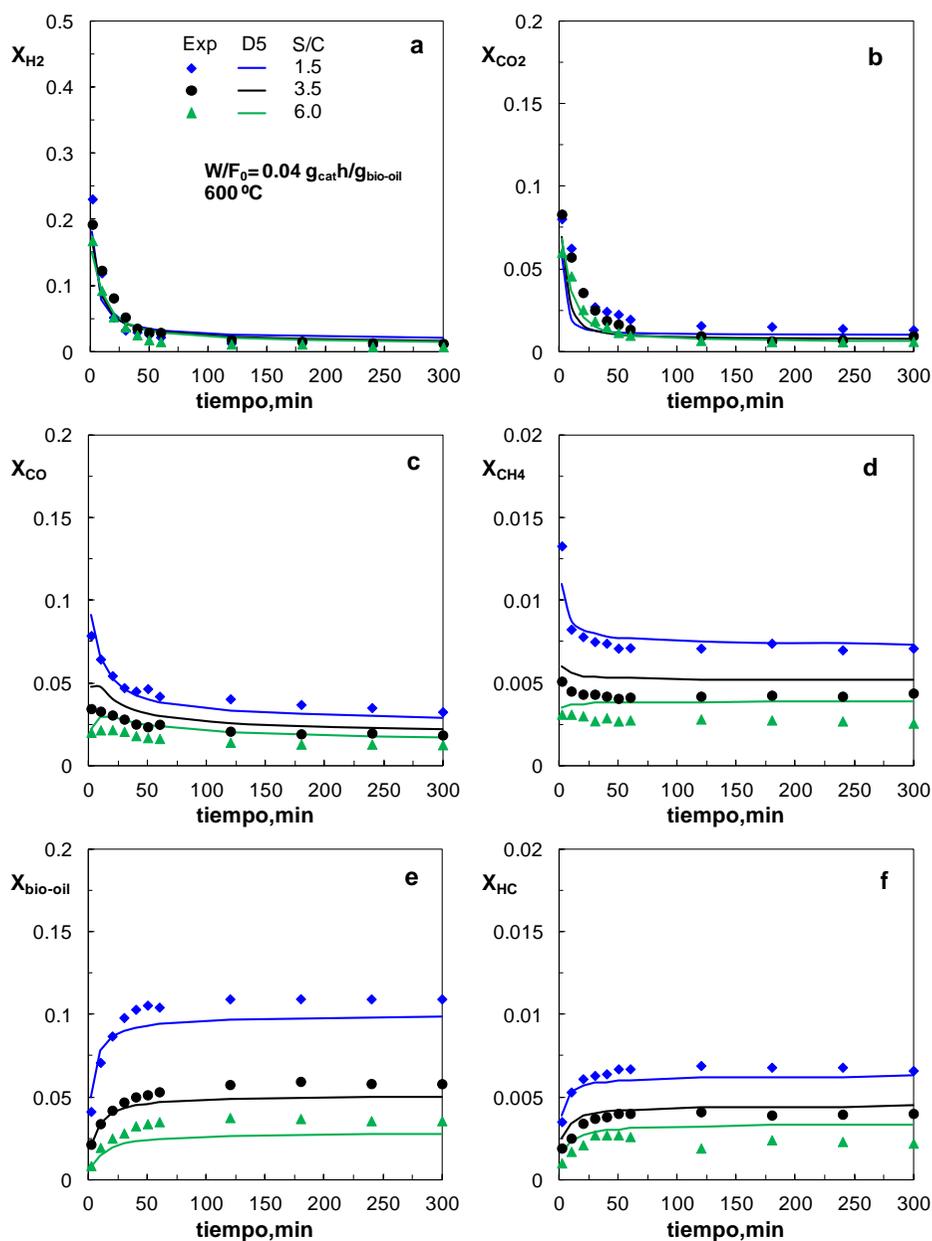


Figura 7.19. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes relaciones S/C. $600 \text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $0.04 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

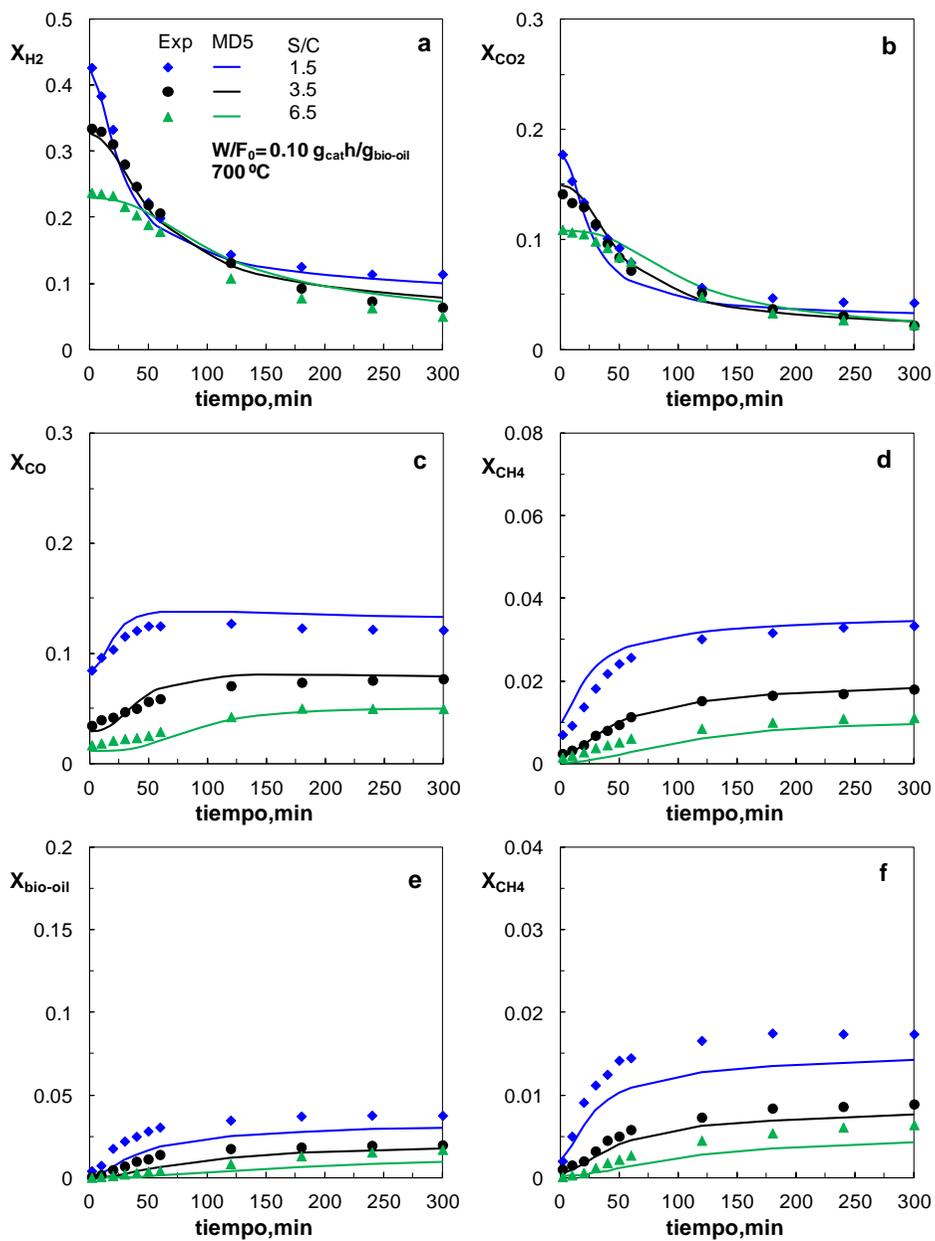


Figura 7.20. Ajuste del modelo cinético MD5 (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la concentración de bio-oil y productos de reacción, para diferentes relaciones S/C. $700 \text{ }^\circ\text{C}$; tiempo espacial, $0.10 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

RESUMEN

8. RESUMEN

Se ha estudiado la producción de hidrógeno mediante reformado catalítico con vapor de bio-oil completo (proceso SRB), utilizando un equipo de reacción con dos etapas: i) tratamiento térmico del bio-oil para su vaporización, y ii) reformado en línea de los volátiles con catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en un reactor de lecho fluidizado. Los aspectos abordados incluyen: la optimización de las condiciones de preparación del catalizador, el análisis del efecto de las condiciones de operación sobre los índices de reacción y el establecimiento de un modelo cinético adecuado para simular el proceso SRB en un amplio rango de las condiciones de operación, considerando la desactivación del catalizador. También se ha analizado el comportamiento de dolomita calcinada como catalizador de bajo coste bien para la valorización parcial del bio-oil, o bien para su uso en un proceso integrado con dos etapas catalíticas en serie: i) pre-reformado con dolomita; ii) reformado en línea con el catalizador de Ni de la corriente emanada del pre-reformado.

El trabajo experimental se ha llevado a cabo con dos alimentaciones diferentes: i) mezcla de bio-oil completo *IK-1*, con un 20 % de etanol (estabilizante del bio-oil) y ii) bio-oil completo *IK-2*. Las dos tandas diferentes de bio-oil (denominados *IK-1* e *IK-2*) han sido suministradas por el centro tecnológico Ikerlan/*IK-4* (Miñano, Álava), y producidos mediante pirolisis flash de serrín de pino. La mezcla bio-oil *IK-1*/etanol se ha utilizado para el estudio de las condiciones óptimas de síntesis del catalizador y el estudio de reformado del bio-oil con dolomita. El bio-oil *IK-2* completo se ha utilizado como alimentación para la determinación del modelo cinético del reformado, en base a un amplio estudio paramétrico del efecto de las condiciones de operación. La composición y propiedades de las alimentaciones de bio-oil se han determinado utilizando diferentes técnicas de caracterización: i) técnicas físico-químicas para cuantificar propiedades físicas; ii) análisis elemental para determinar el contenido de C, H, O y N; iii) técnicas termogravimétricas para determinar perfiles de combustión y contenido de cenizas; iv) técnicas espectroscópicas y cromatográficas para determinar la composición.

Por su importancia para el proceso global, se ha determinado el efecto de la temperatura en la etapa térmica sobre la composición del bio-oil, delimitando la temperatura adecuada para maximizar la fracción de bio-oil valorizable a H₂ en la posterior etapa de reformado. Igualmente, se ha analizado el rendimiento y composición de la lignina pirolítica (residuo carbonoso) depositada en la etapa de tratamiento térmico, utilizando para ello diferentes técnicas de caracterización

(análisis elemental, espectroscopía de RMN ^{13}C , Raman, FTIR y XPS, imágenes SEM y análisis TPO usando DSC) que han proporcionado información complementaria sobre su composición, morfología y propiedades térmicas, lo que ha permitido establecer posibles vías de valorización de este sólido.

Para optimar las condiciones de preparación del catalizador se ha analizado el efecto de la temperatura de calcinación (550, 700 y 850 °C) y de la temperatura de reducción (700 y 850 °C) sobre las propiedades y comportamiento cinético del catalizador, determinándose las temperaturas de ambas etapas de preparación que maximizan la actividad, selectividad de H_2 y estabilidad del catalizador de Ni. La caracterización de los catalizadores (frescos y desactivados) se llevó a cabo con diferentes técnicas de análisis: Adsorción-desorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de electrones retrodispersados (BSE), difracción de rayos X (XRD), espectrometría ICP-AES, reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de H_2 , y oxidación a temperatura programada (TPO). El catalizador preparado en las condiciones óptimas se ha denominado NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀.

La viabilidad del proceso SRB en dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado con dolomita, seguida de reformado con NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀) de la mezcla bio-oil *IK-1*/etanol, se ha estudiado analizando el efecto de la temperatura en el reactor de pre-reformado (400-700 °C) y del tiempo espacial en cada etapa sobre la conversión, rendimientos de productos y estabilidad del catalizador de Ni, para una temperatura fija en la etapa de reformado de 700 °C (temperatura seleccionada como óptima para maximizar el rendimiento de H_2 y estabilidad del catalizador de Ni para el reformado con vapor de bio-oil completo). Para identificar posibles sinergias entre ambas etapas, se ha realizado un estudio individualizado de la etapa de pre-reformado con dolomita, la cual también se ha enfocado como una alternativa de valorización parcial de bio-oil.

Se ha analizado el efecto de las condiciones de operación (amplios intervalos de temperatura, tiempo espacial y relación molar S/C) sobre los índices de reacción (conversión y rendimientos) a tiempo cero y sobre su evolución con el tiempo en el reformado del bio-oil *IK-2* con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, lo que ha permitido delimitar las condiciones óptimas para maximizar la producción de H_2 con un comportamiento estable del catalizador, así como obtener datos cinéticos suficientes para abordar con rigor el modelado cinético del proceso. El intervalo de condiciones estudiadas ha sido: 550-700 °C; tiempo espacial, 0.04-0.38 $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$; relación molar S/C entre 1.5 (relación estequiométrica del reformado) y 6.0 (gran dilución con agua).

La deposición de coque en el catalizador desactivado se ha analizado mediante Oxidación a Temperatura Programada (TPO), para determinar el contenido total de coque y obtener información cualitativa sobre su posible naturaleza y/o ubicación en la estructura del catalizador. Esta información se ha comparado con la composición del medio de reacción y la velocidad de desactivación observada, para delimitar los precursores del coque y las causas de la desactivación del catalizador.

El desarrollo del modelo cinético para el reformado de bio-oil se ha abordado en dos fases, estableciendo en primer lugar un modelo cinético a tiempo cero, que ajuste adecuadamente los resultados experimentales de composición inicial de los productos de reacción para las diferentes condiciones operación (temperatura, relación S/C y tiempo espacial). En segundo lugar, se ha determinado una ecuación cinética que cuantifica la velocidad de desactivación del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ con el tiempo de reacción (cinética de desactivación).

Para el desarrollo del modelo cinético a tiempo cero se ha propuesto un esquema cinético para el proceso, y se han considerado diferentes expresiones para la velocidad de reacción de las etapas. En las expresiones de velocidad de reacción se ha tenido en cuenta la posible contribución de las rutas térmicas (esto es, en ausencia de catalizador). Para determinar la contribución de tales rutas térmicas, se han determinado los índices de reacción correspondientes a ensayos “en blanco” (sin catalizador, únicamente con inerte (SiC) en el lecho) para las diferentes condiciones experimentales usadas en los ensayos catalíticos (550-700 °C y relación S/C, 1.5-6.0). Para el desarrollo del modelo cinético de desactivación se han considerado diferentes expresiones cinéticas, que incluyen la composición de los componentes precursores de la desactivación por coque (los oxigenados del bio-oil).

El cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste de cada modelo propuesto se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal multivariable y la optimización se ha realizado minimizando una función objetivo error. Para la integración de los balances de materia y la regresión no lineal múltiple se ha desarrollado un programa de cálculo escrito en Matlab.

La discriminación entre modelos, para seleccionar el modelo cinético de mejor ajuste, se ha realizado mediante análisis de varianzas (realizando tests de significación comparativos). Como resultado se ha establecido un modelo cinético que ajusta razonablemente bien la evolución con el tiempo de reacción de la distribución de los productos de reacción en la transformación de bio-oil sobre el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, en el intervalo de condiciones de operación estudiado.

CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

Atendiendo a los resultados obtenidos en esta Tesis se han establecido las siguientes Conclusiones, seleccionadas por su relevancia, bien para la transferencia de conocimiento, o para su utilización en trabajos futuros.

Sobre la etapa de tratamiento térmico del bio-oil y de la mezcla bio-oil/etanol (previa al reformado en línea):

La temperatura tiene una notable influencia en los rendimientos de las diferentes fracciones obtenidas en la etapa de tratamiento térmico del bio-oil, mientras que la relación S/C afecta poco al rendimiento y composición de estas fracciones. Así, el aumento de temperatura entre 400-800 °C conlleva un aumento casi exponencial del rendimiento de gas (con CO y CO₂ como productos mayoritarios, y con un aumento considerable de H₂, CH₄ e hidrocarburos por encima de 600 °C), mientras que disminuye el rendimiento de la fracción sólida (lignina pirolítica), especialmente entre 400-500 °C, y de la fracción líquida (con disminución exponencial por encima de 500 °C del contenido total de oxigenados). En el líquido, al aumentar la temperatura disminuye el contenido de levoglucosano, mientras que aumenta notablemente el de fenoles (sobre todo por encima de 650 °C), así como ácidos carboxílicos (principalmente acético) y acetaldehído. En base a estos resultados, 500 °C es la temperatura más adecuada para la etapa de tratamiento térmico de bio-oil, dado que la composición de oxigenados resultante es la que origina una menor desactivación del catalizador de reformado.

En la etapa de tratamiento térmico del bio-oil se forma una lignina pirolítica con propiedades estructurales y composición reproducibles. Esta lignina posee una estructura carbonosa más aromática y condensada, y con un menor número de grupos funcionales (oxigenados e hidrogenados) que la lignina comercial. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico cambian la composición (disminuye la relación H/C) y propiedades de la lignina pirolítica, por lo que se pueden proponer vías alternativas para su valorización. Así, la lignina obtenida a 700 °C posee una baja relación H/C y una estructura aromática muy policondensada, por lo que parece adecuada para la producción de carbones activos. La obtenida a 500 °C tiene propiedades adecuadas para la combustión (alto HHV), por lo que puede utilizarse para producción de energía, mientras que la obtenida a 400 °C tiene una composición adecuada para su valorización junto con lignina comercial y ligninas pirolíticas obtenidas por fraccionamiento del bio-oil.

Sobre las condiciones de síntesis del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃:

Las temperaturas de calcinación y reducción del catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ tienen una gran influencia sobre su actividad y estabilidad. El catalizador calcinado a 550 °C y reducido a 700 °C (denominado Ni/LaAl₅₅₀₋₇₀₀) tiene las características estructurales más adecuadas (mayor superficie metálica, y con mejor dispersión). La calcinación a 550 °C minimiza la formación de estructuras de tipo espinela NiAl₂O₄ y produce una mayor cantidad de óxidos de Ni altamente dispersados, que son reducidos para formar nanopartículas de Ni⁰, muy dispersas y resistentes a la sinterización.

Estas mejores características estructurales conducen a una mayor actividad de reformado y mayor estabilidad en el reformado con vapor de bio-oil mezclado con etanol, debido a que se minimiza tanto la formación de coque sobre su superficie (pequeñas y bien dispersadas cristalitas de níquel) como la sinterización.

Sobre las estrategias de reformado de la mezcla bio-oil/etanol:*Valorización en una etapa con dolomita*

La dolomita resulta eficaz para la desoxigenación del bio-oil a través de reacciones de craqueo/descomposición, reformado e interconversión de compuestos oxigenados, reduciendo la relación O/C en el líquido valorizado. La importancia relativa de cada reacción depende de la temperatura y del tiempo de reacción, que condicionan el grado de desactivación de la dolomita. Por debajo de 500 °C, si bien la dolomita es eficaz para la captura de CO₂, muestra una baja actividad para el reformado/craqueo, predominando las reacciones de interconversión del bio-oil.

A temperaturas inferiores a 600 °C, y siempre que la dolomita no esté saturada (captura eficiente de CO₂), se obtiene un producto gaseoso con muy bajo contenido de CO₂, contenidos notables de CH₄ (22 % - 37 %) y de CO (24 % - 48 %) y moderados de H₂ (4 % - 20 %). Esta composición confiere al producto gaseoso un gran potencial como combustible o como materia prima para la producción de gas de síntesis.

Mediante valorización con dolomita, los ácidos carboxílicos y los monosacáridos (levoglucosano) son eficazmente eliminados del bio-oil. Se consigue un alto grado de desoxigenación (≈ 70 %) tras 0.5 h de reacción a 600 °C, obteniéndose un

líquido con una relación O/C ≈ 0.25 y compuesto principalmente por cetonas lineales (22 %), fenol (51 %) y alquil-fenoles (22 %). A 700 °C, la desoxigenación y la formación de fenol se favorecen con la desactivación de dolomita, obteniéndose un líquido con una relación O/C $\approx 0,21$ y un 86,4 % de fenol y 5,3 % de alquil-fenoles tras 4 h de reacción. Este líquido valorizado tiene un potencial prometedor para su uso en la formulación de resinas fenólicas y combustibles diesel.

Reformado en dos etapas catalíticas en serie

En un proceso con dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado con dolomita seguido de reformado en línea con catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀), la temperatura de la etapa de pre-reformado, así como la relación másica dolomita/catalizador de Ni, afectan notablemente a la composición de la corriente de productos así como a la estabilidad del catalizador de Ni.

En la mayoría de las condiciones de operación estudiadas, no se ha observado una sinergia positiva entre ambas etapas, sino que los cambios en la composición de la alimentación bio-oil/etanol provocados por la etapa de pre-reformado con dolomita resultan perjudiciales para la segunda etapa de reformado con el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ llevada a cabo en las condiciones óptimas para esta etapa (700 °C, relación S/C = 6 y elevado tiempo espacial), dado que conducen a un menor rendimiento de H₂ y más rápida desactivación del catalizador. Así, cuando el pre-reformado tiene lugar por debajo de 500 °C, las reacciones de inter-conversión de oxigenados favorecen la presencia de compuestos (principalmente cetonas lineales y cíclicas) que promueven una más rápida desactivación del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ por deposición de coque, mientras que si el pre-reformado tiene lugar por encima de 600 °C, las reacciones de interconversión de oxigenados y de descomposición/craqueo conducen a la formación de oxigenados más difíciles de reformar y craquear (aumenta notablemente el contenido de fenoles), aunque la desactivación si se atenúa si el pre-reformado se realiza a 700 °C. Además, las reacciones de descomposición/craqueo conducen a una notable formación de CH₄ e hidrocarburos, en detrimento de la obtención de H₂, ya que a 700 °C el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ es poco eficaz para el reformado de los elevados contenidos de CH₄ e hidrocarburos obtenidos en estas condiciones.

Se ha observado una sinergia positiva en el proceso en dos etapas respecto a una única etapa de reformado con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ para el caso en que se opera en condiciones de severa desactivación del catalizador de Ni (bajo tiempo espacial en la etapa de reformado) y elevada temperatura en la etapa de pre-reformado

(superior a 600 °C), puesto que en estas condiciones se consigue la atenuación de la desactivación por coque.

En consecuencia, para el catalizador de NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ el reformado directo (tras tratamiento térmico) es una estrategia más adecuada para obtener un rendimiento de H₂ elevado y estable, en comparación con la utilización de dos etapas catalíticas en serie (pre-reformado con dolomita + reformado con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀).

Sobre el efecto de las condiciones de operación en el reformado directo de bio-oil con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀:

Conversión y rendimiento de productos a tiempo cero

Mediante ensayos realizados en ausencia de catalizador (“en blanco”) se ha puesto de manifiesto una importante contribución de las rutas térmicas a la conversión del bio-oil, especialmente por encima de 600 °C, con conversión superior al 60 % a 700 °C y con formación de CO, CH₄ e hidrocarburos, y en menor medida de H₂ y CO₂, lo que indica que las rutas térmicas tienen una importante contribución a las reacciones de craqueo y descomposición de bio-oil, en mayor medida que a las reacciones WGS y de reformado del bio-oil. Esta contribución deberá ser considerada en el modelado cinético del proceso SR del bio-oil, si bien debe tenerse en cuenta que en presencia de catalizador la mayor velocidad de reacción de las etapas catalizadas minimizará la contribución de las reacciones de origen térmico.

La temperatura tiene una gran influencia en la distribución de productos de reformado, debido a su efecto sobre las reacciones de formación y desaparición de cada producto. En consecuencia, la evolución con el tiempo de los rendimientos de subproductos CO, CH₄ e hidrocarburos puede ser creciente, decreciente o pasar por un máximo, según su carácter de productos primarios, intermedios o finales en el esquema de reacción, el cual depende de la temperatura. El rendimiento de H₂ aumenta notablemente con la temperatura entre 550-600 °C, y más atenuadamente a temperaturas superiores.

El aumento de la relación S/C en la alimentación (especialmente en el intervalo 1.5-3.5) conlleva un notable aumento de la conversión del bio-oil y del rendimiento de H₂, que se explica por el importante papel del H₂O para promover tanto la reacción WGS (lo que justifica el importante descenso del rendimiento de CO para

elevada relación S/C), como las reacciones de reformado de CH₄ y, en menor medida, de los hidrocarburos.

Tanto la conversión del bio-oil como el rendimiento de H₂ aumentan muy rápidamente con el tiempo espacial, alcanzándose el máximo rendimiento de H₂ a partir de 0.19 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} a 550 °C, y a mitad de tiempo espacial a 700 °C.

En consecuencia, para maximizar el rendimiento de H₂, minimizando subproductos indeseados, como el CH₄ o hidrocarburos, se requiere operar a temperatura elevada (superior a 650 °C), con elevada relación S/C (un valor de 6 es adecuado) y tiempos espaciales superiores a 0.10 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}. Si bien el aumento de temperatura favorece un mayor rendimiento de CO (al potenciar la reacción WGS reversa, así como el reformado de CH₄), este hecho no debe ser considerado desfavorable, dado que la corriente de productos puede enriquecerse posteriormente en H₂ mediante una etapa adicional de WGS.

Estabilidad del catalizador

Aquellas condiciones de operación que conllevan un aumento de la conversión del bio-oil (esto es, una disminución de la concentración de oxigenados en el medio de reacción), especialmente el aumento de la temperatura y del tiempo espacial y, en menor medida, el aumento de la relación S/C, conllevan una notable atenuación de la desactivación del catalizador. Por tanto, para mantener una operación estable con el tiempo en el reformado con vapor de bio-oil con catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ se requiere operar a elevada temperatura (700 °C) y elevado tiempo espacial (por encima de 0.38 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}), y elevada relación S/C (6). Esta atenuación de la desactivación al aumentar la temperatura y el tiempo espacial pone de manifiesto el papel de los reactantes (oxigenados del bio-oil) como principales precursores de la desactivación del catalizador.

Contenido y naturaleza del coque

Los perfiles TPO de los catalizadores desactivados muestra la existencia de dos tipos de coque (coque I, que quema a baja temperatura y coque II, que quema a alta temperatura), cuyo máximo de combustión se desplaza a mayor temperatura conforme aumenta la temperatura de reformado, y cuya proporción relativa está principalmente influenciada por la temperatura de reacción, así como por el tiempo espacial. Para bajo tiempo espacial hay formación significativa de ambos tipos de coque, cuyo contenido aumenta con la temperatura. Para alto tiempo espacial, sin

embargo, el coque tipo I es el predominante en el catalizador desactivado a 550 °C, mientras que en el catalizador desactivado a 700°C el coque II es el predominante. Debido al efecto contrapuesto de la temperatura en la formación de ambas fracciones del coque, el contenido total de coque no varía significativamente con la temperatura para elevado tiempo espacial.

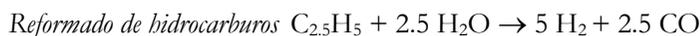
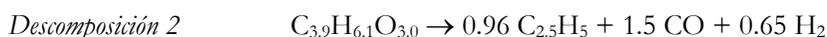
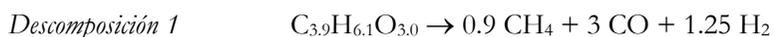
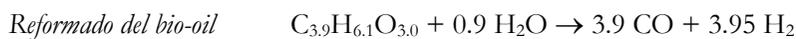
Es la naturaleza del coque, y no su contenido, lo que afecta en mayor medida a la desactivación del catalizador, siendo el coque tipo I el que tiene una relación más directa con la desactivación. Esto es debido a su naturaleza encapsulante, que se deposita directamente sobre los centros de Ni (que cataliza su más rápida combustión), bloqueando el acceso de los reactantes. Este coque tipo I se puede deconvolucionar en dos picos, lo que indica que está constituido a su vez por estructuras de diferente naturaleza y, por tanto, con diferente mecanismo de formación y evolución, o bien que pueden tener una diferente ubicación sobre la superficie del catalizador. Hay una clara relación entre el contenido de este tipo de coque I y la concentración de oxigenados presentes en el medio de reacción, que pone de manifiesto que son los reactantes oxigenados del bio-oil los precursores de la deposición de este coque.

El coque tipo II (que quema a alta temperatura), no guarda relación con el nivel de desactivación observado en las diferentes condiciones de operación, de modo que o bien no estará depositado directamente sobre las partículas metálicas, ó bien su estructura no bloquea el acceso de los reactantes a los centros activos.

En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que la deposición de coque es un proceso dinámico, el coque va evolucionando a medida que transcurre la reacción y varía la composición del medio de reacción (es decir, la concentración de los compuestos precursores de su formación). Los resultados mostrados en esta Tesis se corresponden únicamente al estado final del catalizador en cada condición de reacción, lo que dificulta el conocimiento del mecanismo de formación y evolución del coque. Para conocer con mayor precisión estos mecanismos será necesario caracterizar catalizadores desactivados en los estados incipientes de desactivación (justo al inicio de la reacción) y en estados finales de avanzada desactivación, tarea que queda pendiente para posteriores estudios.

Sobre el modelo cinético del reformado con vapor de bio-oil con el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀:

El esquema cinético propuesto para el reformado del bio-oil sobre catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ incluye las siguientes 6 etapas de reacción:



En las ecuaciones cinéticas para las etapas de descomposición se ha tenido en cuenta la importante contribución de las rutas térmicas (en ausencia de catalizador), mediante la suma de dos térmicos (catalítico + térmico). Como resultado del ajuste a los datos de concentración de los componentes a tiempo de reacción cero, para las diferentes condiciones de operación estudiadas, se han obtenido las siguientes ecuaciones cinéticas y sus correspondientes parámetros cinéticos:

$$(r_{\text{SRB}})_0 = \rho_b k_{\text{SRB}} P_B P_W^{0.9} \quad (7.29)$$

$$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b k_{\text{WGS}} \left(P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}} \right) \quad (7.30)$$

$$(r_{\text{DE1}})_0 = \rho_b k_{\text{DE1}} P_B + \frac{k_{\text{D1}}^t P_B}{P_W^{k^t}} \quad (7.31)$$

$$(r_{\text{DE2}})_0 = \rho_b k_{\text{DE2}} P_B + \frac{k_{\text{D2}}^t P_B}{P_W^{k^t}} \quad (7.32)$$

$$(r_{\text{SRM}})_0 = \rho_b k_{\text{SRM}} \left(P_B P_W - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_{\text{SRM}} \right) \quad (7.33)$$

$$(r_{\text{SRHC}})_0 = \rho_b k_{\text{SRHC}} P_{\text{HC}} P_W^{0.5} \quad (7.34)$$

$$k_{\text{SRB}} = 18.41 \pm 1.82 \cdot \exp\left[-\frac{20.21 \pm 0.45}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.36)$$

$$k_{\text{WGS}} = 45.46 \pm 5.44 \cdot \exp\left[-\frac{9.166 \pm 3.91}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.37)$$

$$K_{\text{WGS}} = 4.185 \pm 0.238 \cdot \exp\left[+\frac{3.095 \pm 0.184}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.38)$$

$$k_{\text{DE1}} = 0.946 \pm 0.244 \cdot \exp\left[-\frac{17.35 \pm 7.95}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.39)$$

$$k_{\text{DE2}} = (5.488 \pm 2.191) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{20.39 \pm 4.95}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.40)$$

$$k_{\text{SRM}} = 0.186 \pm 0.077 \cdot \exp\left[-\frac{57.43 \pm 8.12}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.41)$$

$$k_{\text{SRHC}} = 2.954 \pm 0.852 \cdot \exp\left[-\frac{22.74 \pm 3.65}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.42)$$

$$k_{\text{D1}}^t = (2.156 \pm 0.362) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{23.07 \pm 7.66}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.43)$$

$$k_{\text{D2}}^t = (2.031 \pm 0.606) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\frac{10.71 \pm 2.57}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.44)$$

$$k_{\text{w}}^t = 0.438 \pm 0.192 \cdot \exp\left[-\frac{15.13 \pm 0.77}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right] \quad (7.45)$$

Se ha complementado el modelo cinético para tiempo cero con una ecuación cinética de desactivación, considerando ésta como no selectiva (la misma actividad para todas las etapas del esquema cinético), de modo que la velocidad de reacción de cada etapa j del esquema cinético a un tiempo t , r_j , es:

$$r_j = \rho_b r_{jo}^c \cdot a + r_j^t \quad (7.48)$$

donde los superíndices c y t se refieren a la contribución catalítica y térmica, respectivamente, a la velocidad de reacción de cada etapa.

La ecuación propuesta tiene a los reactantes (oxigenados del bio-oil) como precursores de la desactivación por coque:

$$-\frac{da}{dt} = k_d P_B^2 a^{2.5} \quad (7.55)$$

siendo la constante de desactivación:

$$k_d = (7.64 \pm 0.122) \cdot 10^2 \exp\left[-\frac{13.89 \pm 0.77}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (7.56)$$

El modelo cinético global propuesto (tiempo cero+desactivación) predice adecuadamente los resultados de composición obtenidos en el amplio intervalo de condiciones de operación estudiado, sobre todo para los componentes mayoritarios del medio de reacción (H_2 y H_2O). Se ha puesto de manifiesto la importancia de considerar las rutas térmicas en el modelo cinético para cuantificar adecuadamente la composición del medio de reacción en condiciones de elevada desactivación del catalizador.

Como resultado de la Tesis Doctoral se dispone de las herramientas (catalizadores, conocimiento del efecto de las condiciones de operación y modelo cinético) que permitirán abordar estudios de escalado y optimización del proceso de reformado con vapor de bio-oil.

Capítulo

10

NOMENCLATURA

10. NOMENCLATURA

a	Actividad del catalizador
b_q	Vector de parámetros q a estimar.
C, D, T	Etapas de reformado con catalizador de Ni , con dolomita y de tratamiento térmico del bio-oil, respectivamente.
C_C	Contenido de coque depositado en el catalizador, %.
c_{qq}	Elemento de la matriz varianza-covarianza de q parámetros.
$D,$	Diámetro de entrada de N_2 del reactor de spouted bed.
D_c, D_i, D_T	Diámetro superior, inferior y del tubo central del reactor spouted bed.
D, G	Bandas de los espectros Raman correspondientes a grupos aromáticos poco estructurados y ordenados, respectivamente.
d	Orden de desactivación.
d_M	Tamaño medio de partícula metálica.
d_{poro}	Diámetro de poros de la dolomita, Å
E_j	Energía de activación en la etapa j , kcal/mol.
err_{0ij}	Diferencia entre el valor experimental y calculado de composición a tiempo cero para cada compuesto i en la condición experimental j .
err_i	Error del ajuste considerando el factor de peso.
$F_{(1-\alpha)}$	Parámetro crítico del test de Fischer.
$F_{(i-j)}$	Parámetro crítico de mejora del modelo j respecto al i .
F, F_i	Caudal molar total y del componente i , respectivamente, mol/h.
$F.O., F.O_d$	Función objetivo para el cálculo de la cinética a tiempo cero y de la cinética de desactivación, respectivamente.
$F_{bio-oil,in}, F_{bio-oil,out}$	Caudal molar de bio-oil a la entrada y a la salida del reactor, en moles de C contenidos.
$F_{i,in}, F_{i,out}$	Caudal molar de bio-oil o de etanol a la entrada y salida del reactor, referido a moles de C contenidos.
f_i	Factor cromatográfico del compuesto i .

H_C	Altura del cono del reactor de Spouted bed.
K	Constante de equilibrio de la reacción.
K_w, K_w^*	Constante de equilibrio del H_2O a temperatura T y a la temperatura de referencia ($600\text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente, $(\text{atm})^{-1}$.
k_d	Constante cinética de desactivación.
k_j, k_j^*	Constante cinética de cada etapa j a la temperatura T y a la temperatura de referencia ($600\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{mol}(\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$.
$k_{D1}^t, k_{D2}^t, k_w^t$	Constantes cinéticas de las etapas para las rutas térmicas.
L_H, L_T	Magnitudes del tubo central de spouted bed.
L_q	Intervalo de confianza de los parámetros calculados.
m	Orden de reacción del agua en la ecuación cinética de la etapa SRHC.
n_c	Número de componentes del esquema cinético.
n_t	Número de tiempos de reacción para los que se ha determinado la composición para cada condición experimental j .
P	Presión, atm.
p, q	Número de condiciones experimentales y número de parámetros cinéticos a estimar.
P_i	Presión parcial del compuesto i , atm.
P_B, P_W	Presión parcial de bio-oil y de agua, atm.
$P_{CO}, P_{CO_2}, P_{CH_4}$	Presión parcial de CO , CO_2 y CH_4 , atm.
R	Constante universal de los gases, $\text{Kcal}(\text{mol})^{-1}\text{K}^{-1}$
R^2	Error de ajuste.
R_C	Rendimiento de coque, en porcentaje en masa de C alimentado.
R_{H_2}	Rendimiento de hidrógeno.
R_i	Rendimiento de cada producto que contiene carbono.
r_{i0}	Velocidad de formación del componente i a tiempo cero.
$(r_i)_0, r_i$	Velocidad de reacción de la etapa j del esquema cinético a tiempo cero y a tiempo t , respectivamente.

r_j^c, r_{j0}^c	Contribución catalítica a la velocidad de reacción de cada etapa del esquema cinético, a tiempo t y a tiempo cero, respectivamente.
r_{j0}^t	Contribución térmica a la velocidad de reacción de cada etapa del esquema cinético.
S_{BET}	Superficie específica BET (método de Brunauer, Emmett y Teller), $m^2 g^{-1}$.
SSE, SSE_i, SSE_j	Suma de los cuadrados de los errores residuales, suma de los cuadrados de errores del modelo i y modelo j , respectivamente.
$t_{\alpha/2}$	Valor crítico de la estadística de Student para un nivel de confianza α .
T, T^*	Temperatura y temperatura de referencia, K.
T_D, T_C	Temperaturas de la etapa de pre-reformado y de la etapa de reformado catalítico, respectivamente.
V_{poro}	Volumen de poros, cm^3/g .
W	Masa de catalizador.
w_i	Factor de peso para cada componente i del esquema cinético.
W/F_0	Tiempo espacial, $g_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}$ ó $g_{catalizador}h/g_{bio-oil}$.
X_{cal}, X_{exp}	Fracción molar calculada y experimental, respectivamente.
$X_{bio-oil}, X_{EtOH}$	Conversión de bio-oil y de etanol.
X_i	Conversión.
x_i	Fracción molar en base húmeda del componente i
$X_{i,j}^*, x_{i,j}$	Valor de composición de cada componente i (expresada como fracción molar en base húmeda) para la condición experimental j , y el valor correspondiente calculado con el modelo cinético, respectivamente.

Símbolos griegos

$(\nu)_j$	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción j del esquema cinético.
$\psi(T, C_i)$	Función de desactivación para el modelo no selectivo.
σ^2	Varianza.

ρ_b	Cociente de la masa de catalizador por unidad de volumen total del reactor (considerando también la zona a la temperatura de reacción pero sin lecho catalítico).
ϕ_i	Suma de los cuadrados residuales para cada compuesto i .
ν_i, ν_j	Grados de libertad de los modelos i y j .
β	Ancho de la anchura media del pico de difracción de la muestra en el espectro XRD.
α	Nivel de confianza.
γ	Ángulo del cono del reactor de spouted bed.
ΔH_w	Entalpía de adsorción del H_2O , $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
θ	Ángulo de difracción de rayos X.
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada en el análisis XRD, Å.
σ_i^2, σ_j^2	Varianzas del residual de los modelos i y j .
τ_z	Variable independiente correspondiente a una posición z de la malla para un valor dado de tiempo espacial.

Acrónimos

ATR	Reformado auto-térmico.
BTX	Compuestos aromáticos (Benceno, Tolueno, Xilenos).
CCR	Conradson Carbon Residue.
DE1, DE2	Reacciones de descomposición del bio-oil.
DME	Dimetil éter.
DMO	Reacción de desmetoxilación.
DR	Reformado seco.
DTG	Termogravimetría diferencial.
ER	Modelos mecanísticos del tipo Eley Rideal.
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking).
FID	Detector de ionización de llama.

FTIR	Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier.
GC/MS	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas.
GCxGC/MS	Cromatografía integral de gases.
GHSV	Velocidad especial horaria del gas, h ⁻¹ .
H/C	Relación molar hidrógeno/carbono.
HCO	Aceite de ciclo pesado.
HCs	Hidrocarburos.
HDO	Hidrodeshidrogenación.
HHV	Poder Calorífico Superior (High Heating Value).
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.
IEA	Agencia Internacional de Energía.
IR	Infrarrojo de alta selectividad.
LCO	Aceite de ciclo ligero.
LHHW	Modelos mecanísticos del tipo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.
LHV	Poder Calorífico Inferior (Low Heating Value).
LPG	Gases licuados del petróleo.
LC, LPT	Lignina comercial y lignina pirolítica, depositada en la etapa de tratamiento térmico, respectivamente.
LPTX	Lignina Pirolítica obtenida en la etapa de tratamiento térmico (donde X es la temperatura utilizada en esta etapa).
Micro-GC	Micro Cromatógrafo de gases.
MS-5, PPQ	Columnas del Micro-GC, tipo tamiz Molecular y Porapak Q.
MTG	Proceso de transformación de Metanol a Gasolina.
MTO	Proceso de Transformación de Metanol a Olefinas.
OSR	Reformado oxidativo con vapor.
PAHs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

PBTR	Reactor tubular de lecho empacado (Packed Bed Tubular Reactor).
PO	Oxidación parcial.
Q-ICP-MS	Espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma.
RMN	Espectrometría de radiación magnética nuclear.
S/C	Relación molar vapor de agua/carbono.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SR	Reformado con vapor (Steam Reforming).
SRB	Reformado con vapor de bio-oil.
SRE	Reformado con vapor de etanol.
SRHC	Reformado con vapor de hidrocarburos.
SRM	Reformado con vapor de CH ₄ .
SR-MeOH	Reformado con vapor de metanol.
TCD	Detector de conductividad térmico.
TPD	Desorción a temperatura programada.
TPO	Oxidación a temperatura programada.
TPR	Reducción a temperatura programada.
VCO	Aceite de ciclo pesado.
VOC	Compuestos Orgánicos Volátiles.
WGS	Reacción de Gas de Agua (Water-Gas-Shift).
WHSV	Velocidad espacial horaria en peso, h ⁻¹ .
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
XRD	Difracción de rayos X.

BIBLIOGRAFÍA

11. BIBLIOGRAFÍA

- Abedin, M.J., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Sanjid, A., Rahman, S.M.A., Masum, B.M. Energy balance of internal combustion engines using alternative fuels. *Renew Sust Energy Rev* **2013**; 26, 20-33.
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Process Technol* **1995a**; 45, 185-202.
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Process Technol* **1995b**; 45, 161-183.
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass Bioenerg* **1994**; 7, 201-211.
- Aguado, R. Combustión y pirólisis de residuos de madera en spouted bed cónico. *Universidad del País Vasco* **1999**; Tesis Doctoral.
- Aguado, R., Olazar, M., San José, M.J., Aguirre, G., Bilbao, J. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition. *Ind Eng Chem Res* **2000**; 39, 1925-1933.
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Ortega, J.M., Olazar, M., Bilbao, J. Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors. *Catal Today* **1997**; 37, 239-248.
- Aguayo, A.T., Sánchez del Campo, A.E., Gayubo, A.G., Tarrío, A., Bilbao, J. Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins. *J Chem Technol Biotechnol* **1999**; 74, 315-321.
- Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Atutxa, A., Olazar, M., Bilbao, J. Catalyst deactivation by coke in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. Kinetic modeling and acidity deterioration of the catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2002**; 41, 4216-4224.
- Akande, A.J., Idem, R.O., Dalai, A.K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Appl Catal A-Gen* **2005**; 287, 159-175.
- Akande, A., Aboudheir, A., Idem, R., Dalai, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated catalyst in a packed bed tubular reactor. *Int J Hydrogen Energy* **2006**; 31, 1707-1715.
- Alberton, A.L., Souza, M., Schmal, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* **2007**; 123, 257-264.

-
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M. Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuel* **2011**; 25, 3950-3960.
- Amutio, M. Estrategias para la pirólisis rápida de biomasa en reactor de spouted bed cónico. *Universidad del País Vasco* **2012**. Tesis Doctoral.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel* **2012a**; 95, 305-311.
- Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour Conserv Recy* **2012b**; 59, 23-31.
- Andrews, J., Shabani, B. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 37, 1184-1203.
- Anex, R.P., Aden, A., Kazi, F.K., Fortman, J., Swanson, R.M., Wright, M.M., Satrio, J.A., Brown, R.C., Daugaard, D.E., Platon, A., Kothandaraman, G., Hsu, D.D., Dutta, A. Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel* **2010**; 89, S29-S35.
- Arbogast, S., Bellman, D., Paynter, J.D., Wykowski, J. Advanced bio-fuels from pyrolysis oil: The impact of economies of scale and use of existing logistic and processing capabilities. *Fuel Process Technol* **2012**; 104, 121-127.
- Arbogast, S., Bellman, D., Paynter, J.D., Wykowski, J. Advanced biofuels from pyrolysis oil. Opportunities for cost reduction. *Fuel Process Technol* **2013**; 106, 518-525.
- Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* **2007**; 86, 2514-2520.
- Ateka, A. Innovaciones en el proceso de síntesis de dimetil éter en una etapa con secuestro de CO₂. *Universidad del País Vasco* **2014**. Tesis Doctoral.
- Atutxa, A., Aguado, R., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy Fuel* **2005**; 19, 765-774.
- Bae, Y.J., Ryu, C., Jeon, J.K., Park, J., Suh, D.J., Suh, Y.W., Chang, D., Park, Y.K. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresour Technol* **2011**; 102, 3512-3520.
- Bai, X., Kim, K.H., Brown, R.C., Dalluge, E., Hutchinson, C., Lee, Y.J., Dalluge, D. Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin. *Fuel* **2014**; 128, 170-179.
- Bakhtiari, M., Zahidm M.A., Ibrahim, H., Khan, A. Oxygenated hydrocarbons steam reforming over Ni/CeZrGdO₂ catalyst: kinetics and reactor modeling. *Chem Eng Sci* **2015**; 138, 363-374.
-

- Balat, M. Use of biomass sources for energy in Turkey and a view to biomass potential. *Biomass Bioenerg* **2005**; 29, 32-41.
- Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energ* **2008**; 33, 4013-4029.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energ Convers Manage* **2009**; 50, 3147-3157.
- Barrera, A., Fuentes, S., Viniegra, M., Avalos-Borja, A., Bogdanchikova, N., Campa-Molina, J. Structural properties of Al₂O₃-La₂O₃ binary oxides prepared by sol-gel. *Mater Res Bull* **2007**; 42, 640-648.
- Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal A-Gen* **2001**; 212, 17-60.
- Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 308, 182-193.
- Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* **2007**; 127, 256-264.
- Bedia, J., Rosas, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 94, 8-18.
- Ben, H., Ragauskas, A.J. Pyrolysis of Kraft lignin with additives. *Energ Fuel* **2011**; 25, 4662-4668.
- Bengaard, H.S., Norskov, J.K., Sehested, J., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M., Rostrup-Nielsen, J.R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J Catal* **2002**; 209, 365-384.
- Benito, P.L., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Castilla, M., Bilbao, J. Concentration-dependent kinetic model for catalyst deactivation in the MTG process. *Ind Eng Chem Res* **1996**; 35, 81-89.
- Bennett, N.M., Helle, S.S., Duff, S.J.B. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil. *Bioresource Technol* **2009**; 100, 6059-6063.
- Bertero, M., de la Puente, G., Sedran, U. Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils. *Energ Fuel* **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.
- Bertero, M., de la Puente, G., Sedran, U. Products and coke from the conversion of bio-oil acids, esters, aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts. *Renew Energ* **2013**; 60, 349-354.

-
- Bertero, M., Sedran, U. Conversion of pine sawdust bio-oil (raw and thermally processed) over equilibrium FCC catalysts. *Bioresource Technol* **2013**; 135, 644-651.
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *J Anal Appl Pyrol* **2007**; 79, 112-120.
- Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol. *J Anal Appl Pyrol* **2009**; 85, 204-213.
- Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F. Sustainable hydrogen production from bio-oil model compounds (meta-xylene) and mixtures (1-butanol, meta-xylene and furfural). *Biores. Technol.* **2016**; 216, 287-293.
- Bona, S., Guillén, P., Alcalde, J.G.N., García, L.A., Bilbao, R. Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt. *Chem Eng J* **2008**; 137, 587-597.
- Bossola, F., Evangelisti, C., Allieta, M., Psaro, R., Recchia, S., Dal Santo, V. Well-formed, size-controlled ruthenium nanoparticles active and stable for acetic acid steam reforming. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 181, 599-611.
- Boucher, M.E., Chaalal, A., Pakdel, H., Roy, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenerg* **2000**; 19, 351-361.
- Braga, A.H., Sodr e, E.R., Santos, J.B.O., de Paula Marques, C.M., Steam reforming of acetone over Ni- and Co- based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 195, 16-28.
- Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sust Energ Rev* **2000**; 4, 1-73.
- Bridgwater, A.V. Fast pyrolysis reactors worldwide. *Pyne Newsletter* **2010**; 27, 18-20.
- Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg* **2012**; 38, 68-94.
- Bshish, A., Yaakob, Z., Narayanan, B., Ramakrishnan, R., Ebshish, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chem Pap* **2011**; 65, 251-266.
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technol* **2012**; 124, 470-477.
- Burg, P., Fydrych, P., Cagniant, D., Nanse, G., Bimer, J., Jankowska, A. The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods. *Carbon* **2002**; 40, 1521-1531.
-

- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renew Sust Energ Rev* **2011**; 15, 4171-4186.
- Cai, J., Liu, R. Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis. *Energ Fuel* **2007**; 21, 3695-3697.
- Calonaci, M., Grana, R., Hemings, E.B., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E. Comprehensive kinetic modeling study of bio-oil formation from fast pyrolysis of biomass. *Energ Fuel* **2010**; 24, 5727-5734.
- Calvo-Flores, F.G., Dobado, J.A. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem* **2010**; 3, 1227-1235.
- Carlson, T., Tompsett, G., Conner, W., Huber, G. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Top Catal* **2009**; 52, 241-252.
- Carrera Cerritos, R., Fuentes Ramírez, R., Aguilera Alvarado, A. F., Martínez Rosales, J.M., Viveros García, T., Galindo Esquivel, I.R. Steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃αLa₂O₃ catalysts synthesized by SolTMGel. *Ind Eng Chem Res* **2011**; 50, 2576-2584.
- Carrero, A., Calles, J.A., Vizcaíno, A.J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalyst for ethanol steam reforming. *Chem Eng J* **2010**; 163, 395-402.
- Cataluña, R., Kuamoto, P.M., Petzhold, C.L., Caramão, E.B., Machado, M.E., da Silva, R. Using bio-oil produced by biomass pyrolysis as diesel fuel. *Energ Fuel* **2013**; 27, 6831-6838.
- Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A.R., Sivalingam, S., Schuster, A., Spliethoff, H., Scheffknecht, G. Parametric investigation of the calcium looping process for CO₂ capture in a 10 kW_{th} dual fluidized bed. *Int J Greenh Gas Control* **2010**; 4, 776-784.
- Chattanathan, S.A., Adhikari, S., Abdoulmoumine, N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renew Sust Energ Rev* **2012**; 16, 2366-2372.
- Chen, X.Y., Liu, Y., Niu, G.X., Yang, Z.X., Bian, M.Y., He, A. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Appl Catal A-Gen* **2001**; 205, 159-172.
- 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. *Energ Fuel* **2009**; 23, 1437-1444.
- Chen, Z., Grace, J.R., Lim, C.J. CO₂ capture and hydrogen production in an integrated fluidized bed reformer-regenerator system. *Ind Eng Chem Res* **2011**; 50, 4716-4721.
- Chen, D., He, L. Towards an efficient hydrogen production from biomass: A review of processes and materials. *ChemCatChem* **2011**; 3, 490-511.

-
- Chen, D., Zhou, J., Zhang, Q., Zhu, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. *Renew Sust Energy Rev* **2014**; 40, 69-79.
- Cheng, C.K., Foo, S.Y., Adesina, A.A. Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. *Ind Eng Chem Res* **2010**; 49, 10804-10817.
- Chiaromonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A.V., Grimm, H.P., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines. Part 1: emulsion production. *Biomass Bioenergy* **2003a**; 25, 85-99.
- Chiaromonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A.V., Grimm, H.P., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines. Part 2: tests in diesel engines. *Biomass Bioenergy* **2003b**; 25, 101-111.
- Chitsazan, S., Sepehri, S., Garbarino, G., Carnasciali, M.M., Busca, G., Steam reforming of biomass-derived organics: Interactions of different mixture components on Ni/Al₂O₃ based catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 187, 386-398.
- Chum, H., James, D., John, S., David, J., Stuart, B., Herbert, S., Roland, E.K. Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives. *Adhesives from Renewable Resources, ACS Symposium Series* **1989**; 385, 135-151.
- Ciddor, L., Bennett, J.A., Hunns, J.A., Wilson, K., Lee, A.F. Catalytic upgrading of bio-oils by esterification. *J Chem Technol Biotechnol* **2015**; 90, 780-795.
- Clause, O., Rebours, B., Merlen, E., Trifiró, F., Vaccari, A. Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. *J Catal* **1992**; 133, 231-246.
- Contreras, J.L., Salmones, J., Colín-Luna, J.A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Zeifert, B., Tapia, C., Fuentes, G.A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *Int J Hydrogen Energy* **2014**; 39, 18835-18853.
- Corella, J., Asua, J.M., Bilbao, J. Kinetics of the deactivation of 10% Cu-0.5% Cr₂O₃/asbestos catalyst for benzyl alcohol dehydrogenation. *Chem Eng Sci* **1980**; 35, 1447-1449.
- Corella, J., Asua, J.M. Kinetics and mechanism of deactivation by fouling of a silica-alumina catalyst in the gaseous phase dehydration of isoamyl alcohol. *Can J Chem Eng* **1981**; 59, 506-510.
- Corella, J., Asua, J.M. Kinetic equations of mechanistic type with non separable variables for catalyst deactivation by coke. *Ind Eng Chem Process Des Dev* **1982**; 21, 55-62.
- Corella, J., Monzón, A. Modeling of the deactivation kinetics of solid catalyst by two or more simultaneous and different causes. *Ind Eng Chem Res* **1988**; 27, 369-374.
-

- 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? *Energ Fuel* **2004**; 18, 713-720.
- Cui, H., Grace, J.R. Spouting of biomass particles: A review. *Bioresource Technol* **2008**; 99, 4008-4020.
- 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. *Energ Fuel* **2004**, 18, 590-598.
- Czernik, S., Evans, R., French, R. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catal Today* **2007**; 129, 265-268.
- Dang, C., Yu, H., Wang, H., Peng, F., Yang, Y. A bi-functional Co-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen. *Chem Eng J* **2016**; 286, 329-338.
- 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.
- De Miguel Mercader, F., Groeneveld, M.J., Kersten, S.R.A., Venderbosch, R.H., Hogendoorn, J.A. Pyrolysis oil upgrading by high pressure thermal treatment. *Fuel* **2010**; 89, 2829-2837.
- Delgado, J.S., Aznar, M.A.P., Corella, J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning. *Ind Eng Chem Res* **1997**; 36, 1535-1543.
- 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 Energ* **2005**; 30, 565-587.
- Diebold, J.P., Czernik, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energ Fuel* **1997**; 11, 1081-1091.
- Dieuzeide, M.L., Laborde, M., Amadeo, N., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behavior of Ni/Al₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 157-166.
- Djinovic, P., Osojnik Crnivec, I.G., Erjavec, B., Pintar, A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2012**; 125, 259-270.
- Domine, M.E., Iojoiu, E.E., Davidian, T., Guilhaume, N., Mirodatos, C. Hydrogen production from biomass-derived oil over monolithic Pt- and Rh- based catalysts using steam reforming and sequential cracking processes. *Catal Today* **2008a**; 133, 565-573.

- Domine, M.E., van Veen, A.C., Schuurman, Y., Mirodatos, C. Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel. *ChemSusChem* **2008b**; 1, 179-181.
- 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* **2016**; 53, 536-546.
- Duprez, D., Fadili, K., Barbier, J. Regeneration of nickel catalysts deactivated by filamentous carbon. *Ind Eng Chem Res* **1997**; 36, 3180-3187.
- Durange, J.A.C., Santos, M.R.L., Pereira, M.M., Fernandes Jr., L.A.P., Souza, M.N., Mendes, A.N., Mesa, L.M., Sánchez, C.G., Sanchez, E.M.S., Pérez, J.M.M., Carvalho, N.M.F. Physicochemical properties of pyrolysis bio-oil from sugarcane straw and sugarcane in natura. *J Biomater Nanobiotechnol* **2013**; 4, 10-19.
- Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A.V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew Sust Energy Rev* **2008**; 12, 2092-2116.
- El Doukkali, M., Iriondo, A., Arias, P.L., Cambra, J.F., Gandarias, I., Barrio, V.L. Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 37, 8298-8309.
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renew Sust Energy Rev* **2014**; 39, 748-764.
- Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwander, G.G., Rotness, L.J., Olarte, M.V., Zacher, A.H., Solantausta, Y. Catalytic hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil from pine sawdust. *Energ Fuel* **2012**; 26, 3891-3896.
- Epelde, E. Proceso catalítico de interconversión de olefinas con intensificación de propano. *Universidad del País Vasco* **2013**. Tesis Doctoral.
- Estrade-Szwarczopf, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon* **2004**; 42, 1713-1721.
- Feng, D., Wang, Y., Wang, D., Wang, J. Steam reforming of dimethyl ether over CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂+ZSM-5: A kinetic study. *Chem Eng J* **2009**; 146, 477-485.
- Feng, C., Gao, X., Wu, H. Particulate matter emission from bio-oil incomplete combustion under conditions relevant to stationary applications. *Fuel* **2016**; 171, 143-150.
- Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process Technol* **2013**; 112, 48-56.
-

- Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* **2007**; 143, 47-57.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F., Whitney, R.A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technol* **2010**; 101, 8915-8922.
- Fogassy, G., Thegarid, N., Toussaint, G., van Veen, A.C., Schuurman, Y., Mirodatos, C. Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 96, 476-485.
- Fogassy, G., Thegarid, N., Schuurman, Y., Mirodatos, C. From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality. *Energy Environ Sci* **2011**; 4, 5068-5076.
- Fratini, E., Bonini, M., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Teixeira, J., Baglioni, P. SANS analysis of the microstructural evolution during the aging of pyrolysis oils from biomass. *Langmuir* **2005**; 22, 306-312.
- French, R., Czernik, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Process Technol* **2010**; 91, 25-32.
- Galdámez, J.R., García, L., Bilbao, R. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using co-precipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energ Fuel* **2005**; 19, 1133-1142.
- Gallegos-Suárez, E., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I. Efficient hydrogen production from glycerol by steam reforming with carbon supported ruthenium catalysts. *Carbon* **2016**; 96, 578-587.
- Gallucci, K., Stendardo, S., Foscolo, P.U. CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syngas. *Int J Hydrogen Energ* **2008**; 33, 3049-3055.
- Gamero, M. Transformación catalítica de metano en olefinas ligeras (vía clorometano). *Universidad del País Vasco* **2013**. Tesis Doctoral.
- Gao, N., Wang, X., Li, A., Wu, C., Yin, Z. Hydrogen production from catalytic steam reforming of benzene as tar model compound of biomass gasification. *Fuel Process Technol* **2016**; 148, 380-387.
- García, L., French, R., Czernik, S.E., Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Appl Catal A-Gen* **2000**; 201, 225-239.
- García-Perez, M., Adams, T.T., Goodrum, J.W., Geller, D.P., Das, K.C. Production and fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends. *Energ Fuel* **2007a**; 21, 2363-2372.
- García-Perez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenerg* **2007b**; 31, 222-242.

-
- Gayubo, A.G., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Contributions to the calculation of coke deactivation kinetics: A comparison of methods. *Chem Eng J* **1994**; 55, 125-134
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Sánchez Del Campo, A.E., Tarrío, A.M., Bilbao, J. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2000**; 39, 292-00.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Morán, A.L., Olazar, M., Bilbao, J. Role of water in the kinetic modelling of catalyst deactivation in the MTG process. *AIChE J* **2002**; 48, 1561-1571.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Alonso, A., Bilbao, J. Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 1981-89.
- Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil. *Energ Fuel* **2009**; 23, 4129-4136.
- Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Olefin production by catalytic transformation of crude bio-oil in a two-step process. *Ind Eng Chem Res* **2010a**; 49, 123-131.
- 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* **2010b**; 85, 132-144.
- Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke. *Chem Eng J* **2011**; 167, 262-277.
- Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Deactivation kinetics of a HZSM-5 zeolite catalyst treated with alkali for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. *AIChE J* **2012**; 58, 526-537.
- Gil, M.V., Feroso, J., Pevida, C., Chen, D., Rubiera, F. Production of fuel-cell grade H₂ by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 184, 64-76.
- Gollakota, A.R.K., Reddy, M., Subramanyam, M.D., Kishore, N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renew Sust Energ Rev* **2016**; 58, 1543-1568.
- Gómez-Gualdrón, D., Balbuena, P. Characterization of carbon atomistic pathways during single-walled carbon nanotube growth on supported metal nanoparticles. *Carbon* **2013**; 57, 298-309.
- Gong, F., Yang, Z., Hong, C., Huang, W., Ning, S., Zhang, Z., Xu, Y., Li, Q. Selective conversion of bio-oil to light olefins: Controlling catalytic cracking for maximum olefins. *Bioresource Technol* **2011**; 102, 9247-9254.
-

- González-Borja, M.A., Resasco, D.E. Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation over monolithic Pt-Sn catalysts. *Energ Fuel* **2011**; 25, 4155-4162.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2008**; 12, 504-517.
- Graça, I., Ribeiro, F.R., Cerqueira, H.S., Lam, Y.L., de Almeida, M.B.B. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. *Appl Catal B-Environ* **2009**; 90, 556-563.
- Graça, I., Fernandes, A., Lopes, J.M., Ribeiro, M.F., Laforge, S., Magnoux, P., Ramôa Ribeiro, F. Bio-oils and FCC feedstocks co-processing: Impact of phenolic molecules on FCC hydrocarbons transformation over MFI. *Fuel* **2011**; 90, 467-476.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Millera, A., Alzueta, M.U., Bilbao, R. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: Differences between rice husk and Eucalyptus. *Energ Fuel* **2008**; 22, 1275-1284.
- Guillén, E., Rico, R., López-Romero, J.M., Bedia, J., Rosas, J.M. Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions. *Appl Catal A-Gen* **2009**; 368, 113-120.
- Guo, Z.G., Wang, S.R., Gu, Y.L., Xu, G.H., Li, X., Luo, Z.Y. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separ Purif Technol* **2010**; 76, 52-57.
- Gupta, A., Verma, J.P. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2015**; 41, 550-567.
- Harju, H., Lehtonen, J., Lefferts, L. Steam reforming of n-butanol over Rh/ZrO₂ catalyst: role of 1-butene and butyraldehyde. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 182, 33-46.
- Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energ Fuel* **2005**; 19, 2098-2106.
- Hasunuma, T., Okazaki, F., Okai, N., Hara, K.Y., Ishii, J., Kondo, A. A review of enzymes and microbes for lignocellulosic biorefinery and the possibility of their application to consolidated bioprocessing technology. *Bioresource Technol* **2013**; 135, 513-522.
- He, Z., Yang, M., Wang, X., Zhao, Z., Duan, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. *Catal Today* **2012**; 194, 2-8.
- Heo, D.H., Lee, R. Hwang, J.H., Sohn, J.M. The effect of addition of Ca, K, and Mn over Ni-based catalyst on steam reforming of toluene as model tar compound. *Catal Today* **2016**; 265, 95-102.
- Hew, K.L., Tamidi, A.M., Yusup, S., Lee, K.T., Ahmad, M.M. Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP). *Bioresource Technol* **2010**; 101, 8855-8858.

-
- Hilten, R.N., Bibens, B.P., Kastner, J.R., Das, K.C. In-line esterification of pyrolysis vapor with ethanol improves Bio-oil quality. *Energ Fuel* **2010**; 24, 673-682.
- Hilten, R.N., Das, K.C. Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. *Fuel* **2010**; 89, 2741-2749.
- Hilten, R.N., Das, K., Kastner, J.R., Bibens, B.P. Production of higher quality bio-oils by in line esterification of pyrolysis vapors. **2014 US Patent US8900416 B2**.
- Himmelblau, D.A. Method and apparatus for producing water-soluble resin and resin product made by that method. **1991 US Patent 5034498**.
- Himmelblau, D.A., Grozdits, G.A. Production and performance of wood composite adhesives with air-blown, fluidized-bed pyrolysis oil. *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas* **1999**; 1, 541-547.
- Hoffer, B.W., Dick van Langeveld, A., Janssens, J.-P., Bonn e, R.L.C., Lok, C.M., Moulijn, J.A. Stability of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of pretreatment. *J Catal* **2000**; 192, 432-440.
- Holladay, J.D., Hu, J., Wang, K.Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* **2009**; 139, 244-260.
- Holmgren, J., Marinangeli, R., Nair, P., Elliott, D.C., Bain, R. Consider upgrading pyrolysis oils into renewable fuels. *Hydrocarbon Process* **2008**; 87, 95-103.
- Hong, C., Gong, F., Fan, M., Zhai, Q., Huang, W., Wang, T., Li, Q. Selective production of green light olefins by catalytic conversion of bio-oil with Mg/HZSM-5 catalyst. *J Chem Technol Biotechnol* **2013**; 88, 109-118.
- Ibáñez, M. Desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de obtención de olefinas. *Universidad del País Vasco* **2016**. Tesis Doctoral.
- Ibarra, A. Valorización de bio-oil completo por craqueo catalítico en condiciones de la unidad FCC de refinería. *Universidad del País Vasco* **2015**. Tesis Doctoral.
- Ibrahim, H.H., Idem, R.O. Single and mixed oxide-supported nickel catalysts for the catalytic partial oxidation reforming of gasoline. *Energ Fuel* **2008**; 22, 878-891.
- Ikura, M., Stanculescu, M., Hogan, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass Bioenerg* **2003**; 24, 221-232.
- Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., C ceres, A.; Chávez, G.; Bull n, J. Degradaci n oxidativa asistida por microondas de lignina con per xido de hidrógeno y sus propiedades tensoactivas *Rev T c Ing Univ Zulia* **2007**; 30, 108-117. ISSN 0254-0770.
- International Energy Agency. *World Energy Outlook 2011*. **2011**
- International Energy Agency. *World Energy Outlook 2013*. **2013**
- Iojoiu, E.E., Domine, M.E., Davidian, T., Guilhaume, N., Mirodatos, C. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. *Appl Catal A-Gen* **2007**; 323, 147-161.
-

- Iriondo, A., Cambra, J.F., Barrio, V.L., Guemez, M.B., Arias, P.L., Sanchez-Sanchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Appl Catal B-Environ* **2011**; 106, 83-93.
- Iriondo, A., Barrio, V.L., El Doukkali, M., Cambra, J.F., Güemez, M.B., Requies, J., Arias, P.L., Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R., Fierro, J.L.G. Biohydrogen production by gas phase reforming of glycerine and ethanol mixtures. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 37, 2028-2036.
- Iwasa, N., Yamane, T., Arai, M. Influence of alkali metal modification and reaction conditions on the catalytic activity and stability of Ni containing smectite-type material for steam reforming of acetic acid. *Int J Hydrogen Energy* **2011**; 36, 5904-5911.
- Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., Charojrochkul, S. Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes. *Chem Eng J* **2006**; 119, 11-18.
- Jiang, C.J., Trimm, D.L., Wainwright, M.S., Cant, M.W. Kinetic-study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts. *Appl Catal A-Gen* **1993**; 93, 245-255.
- Jiang, X., Ellis, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: thermal stability. *Energ Fuel* **2010**; 24, 2699-2706.
- Jiang, X., Ellis, N., Zhong, Z. Characterization of pyrolytic lignin extracted from bio-oil. *Chinese J Chem Eng* **2010**; 18, 1018-1022.
- Jiang, X., Ellis, N., Zhong, Z. Structure properties of pyrolytic lignin extracted from aged bio-oil. *Chinese Sci Bull* **2011**; 56, 1417-1421.
- Jin, H., Okamoto, T., Ishida, M. Development of a novel chemical-looping combustion: synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl₂O₄. *Ind Eng Chem Res* **1999**; 38, 126-132.
- Jin, M., Lau, M.W., Balan, V., Dale, B.E. Two-step SSCF to convert AFEX-treated switchgrass to ethanol using commercial enzymes and *Saccharomyces cerevisiae* 424A(LNH-ST). *Bioresource Technol* **2010**; 101, 8171-8178.
- Junming, X., Jianchun, J., Yunjuan, S., Yanju, L. Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics. *Biomass Bioenerg* **2008**; 32, 1056-1061.
- Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *Int J Hydrogen Energy* **2009**; 34, 8799-8817.
- Karim, A. M., Su, Y., Sun, J., Yang, C., Strohm, J.J., King, D.L., Wang, Y. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 96, 441-448.

-
- Karimi, E., Gomez, A., Kycia, S.W., Schlaf, M. Thermal decomposition of acetic and formic acid catalyzed by red mud-Implications for the potential use of red mud as a pyrolysis bio-oil upgrading catalyst. *Energ Fuel* **2010**; 24, 2747-2757.
- Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor. *Energ Fuel* **2006**; 20, 2155-2163.
- Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor. *Ind Eng Chem Res* **2009**; 48, 1400-1408.
- Khor, K.H., Lim, K.O., Zainal, Z.A. Characterization of bio-oil: A by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *Am J Applied Sci* **2009**; 6, 1647-1652.
- Kim, S., Dale, B.E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenerg* **2004**; 26, 361-375.
- Kim, Y., Parker, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresour Technol* **2008**; 99, 1409-1416.
- Kirtay, E. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energ Convers Manage* **2011**; 52, 1778-1789.
- Kocaeefe, D., Huang, X., Kocaeefe, Y., Boluk, Y. Quantitative characterization of chemical degradation of heat-treated wood surfaces during artificial weathering using XPS. *Surf Interface Anal* **2013**; 45, 639-649.
- Kong, L., Tian, S., Li, Z., Luo, R., Chen, D., Tu, Y., Xiong, Y. Conversion of recycled sawdust into high HHV and low NO_x emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders. *Renew Energ* **2013**; 60, 559-565.
- Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., Dydo, P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *Int J Hydrogen Energ* **2008**; 33, 264-272.
- Koo, K., Roh, H., Seo, Y., Seo, D., Yoon, W., Park, S. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. *Appl Catal A-Gen* **2008**; 340, 183-90.
- Kousi, K., Chourdakis, N., Matralis, H., Kontarides, D., Papadopoulou, C., Verykios, X. Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2016**; 518, 129-141.
- Kuba, M., Havlik, F., Kirnbauer, F., Hofbauer, H. Influence of bed material coatings on the water-gas-shift reaction and steam reforming of toluene as tar model compound of biomass gasification. *Biomass Bioenerg* **2016**; 89, 40-49.
- Laurent, E., Delmon, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiaacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. I Catalytic reaction schemes. *Appl Catal A-Gen* **1994a**; 109, 77-96.
-

- Laurent, E., Delmon, B. Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation. *J Catal* **1994b**; 146, 281-291.
- Le Valant, A., Bion, N., Can, F., Duprez, D., Epron, F. Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 97, 72-81.
- Lespade, P., Al-Jishi, R., Dresselhaus, M.S. Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon* **1982**; 20, 427-431.
- Li, C., Chen, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochim Acta* **1995**; 256, 457-465.
- Li, H., Xu, Q., Xue, H., Yan, Y. Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass. *Renew Energ* **2009**; 34, 2872-2877.
- Lin, Y.C., Li, C.L., Wan, H.P., Lee, H.T., Liu, C.F. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol on Rh-based and sulfided CoMo and NiMo catalysts. *Energ Fuel* **2011**; 25, 890-896.
- Lippitz, A., Hubert, T. XPS investigations of chromium nitride thin films. *Surf Coat Tech* **2005**; 200, 250-253.
- Liu, Y., Xu, Y., Lu, J. Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts. *Prog. Chem* **2010**; 22, 754-759.
- 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 catalyst. *Fuel* **2013**; 112, 23-30.
- López Ortiz A., Escobedo Bretado, M.A., Salinas Gutiérrez, J., Meléndez Zaragoza, M., Lara Castro, R.H., Collins Martínez, V. Na₂ZrO₃ stability under reforming/regeneration cycles during the setam reforming of ethanol with CO₂ absorption. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 17192-17199.
- Lu, Q., Li, W.Z., Zhu, X.F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energ Convers Manage* **2009**; 50, 1376-1383.
- Luo, L., van der Voet, E., Huppes, G. Biorefining of lignocellulosic feedstock - Technical, economic and environmental considerations. *Bioresource Technol* **2010**; 101, 5023-5032.
- Ma, R., Guo, M., Zhang, X. Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids. *ChemSusChem* **2014**; 7, 412-415.
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Alava, I., Cueva, F., Lopez, G., Olazar, M. Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. *Chem Eng Process Process Intensif* **2011**; 50, 790-798.

-
- Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Díaz, L., Lopez, G., Olazar, M. Pilot scale conical spouted bed pyrolysis reactor: Draft tube selection and hydrodynamic performance. *Powder Technol* **2012**; 219, 49-58.
- Mansouri, N.E.E., Salvadó, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Ind Crop Prod* **2006**; 24, 8-16.
- Marschall, K.J., Mleczko, L. Short-contact-time reactor for catalytic partial oxidation of methane. *Ind Eng Chem Res* **1999**; 38, 1813-1821.
- Mas, V., Dieuzeide, M.L., Jobbágy, M., Baronetti, G., Amadeo, N., Laborde, M. Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor for ethanol steam reforming: Activation treatments and kinetic studies. *Catal Today* **2008**; 133-135, 319-323.
- Massey, S., Adnot, A., Roy, D. Hydrolytic aging of polypropylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Appl Polym Sci* **2004**; 92, 3830-3838.
- Mathure, P.V., Ganguly, S., Patwardhan, A.V., Saha, R.K. Steam reforming of ethanol using a commercial nickel-based catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 8471-8479.
- Medrano, J.A., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts. *J Anal Appl Pyrol* **2009**; 85, 214-225.
- Medrano, J.A., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. *Energy* **2011**; 36, 2215-2224.
- Mei, Y., Wu, C., Liu, R. Hydrogen production from steam reforming of bio-oil model compound and byproducts elimination. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 9145-9152.
- Meier, D., Faix, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review. *Bioresource Technol* **1999**; 68, 71-77.
- Meier, D., van de Beld, B., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Oasmaa, A., Preto, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renew Sust Energ Rev* **2013**; 20, 619-641.
- Mier, D. Obtención de olefinas por transformación catalítica de parafinas y metanol en un proceso integrado. *Universidad del País Vasco* **2009**. Tesis Doctoral.
- Mier, D., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Olefin Production by co-feeding methanol and n-butane. Kinetic modelling considering the deactivation of HZSM-5 zeolite. *AIChE J* **2011**; 57, 2841-2853.
- Milne, T.A., Brennan, A.H., Glenn, B.H. Sourcebook of methods of analysis for biomass and biomass conversion processes. *Elsevier* **1989**. ISBN: 1851665277.
-

- Mitrani G., Dumitru Pavel, O., Florea, M., Mieritz, D.G., Seo, D.K. Hydrogen production from glycerol steam reforming over molybdena-alumina catalysts. *Catal Commun.* **2016**; 77, 83-88.
- Mochizuki, T., Chen, S.Y., Toba, M., Yoshimura, Y. Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 146, 237-243.
- Moens, L., Black, S.K., Myers, M.D., Czernik, S. Study of the neutralization and stabilization of a mixed hardwood bio-oil. *Energ Fuel* **2009**; 23, 2695-2699.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energ Fuel* **2006**; 20, 848-889.
- Montero, C. Condiciones de proceso y modelado cinético del reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃. *Universidad del País Vasco* **2015**. Tesis Doctoral.
- Montero, C., Oar-Arteta, L., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energ* **2015a**; 40, 15963-15971.
- Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Monitoring Ni₀ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *J Catal* **2015b**; 331, 181-192.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl Catal A-Gen* **2011**; 407, 1-19.
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., Mihalcik, D.J., Goldberg, N.M. Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed. *Energ Fuel* **2011**; 25, 5444-5451.
- Myrén, C., Hörnell, C., Björnbom, E., Sjöström, K. Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica. *Biomass Bioenerg* **2002**; 23, 217-227.
- Nabgan, W., Abdullah, T.A.T., Mat, R., Nabgan, B., Jalil, A.A., Firmansyah, L., Triwahyono, S. Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.176>.
- Nahar, G., Dupont, V. Hydrogen via steam reforming of liquid biofeedstock. *Biofuels* **2012**; 3, 167-191.
- Nguyen, D., Honnery, D. Combustion of bio-oil ethanol blends at elevated pressure. *Fuel* **2008**; 87, 232-243.
- Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* **2007**; 32, 3238-3247.
- Nowotny, J., Veziroglu, T.N. Impact of hydrogen on the environment. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 13218-13224.

-
- Nsimba, R.Y., Mullen, C.A., West, N.M., Boateng, A.A. Structure-property characteristics of pyrolytic lignins derived from fast pyrolysis of a lignin rich biomass extract. *ACS Sustainable Chem Eng* **2013**; 1, 260-267.
- Oakley, J.H., Hoadley, A.F.A. Industrial scale steam reforming of bioethanol: A conceptual study. *Int J Hydrogen Energy* **2010**; 35, 8472-8485.
- Oar-Arteta, L. Catalyst development and kinetic modelling for the steam reforming of dimethyl ether. *Universidad del País Vasco* **2014**. Tesis Doctoral.
- Oasmaa, A., Leppamäki, E., Kopenen, P., Levander, J., Tapola, E. Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids: Application of standard fuel oil analyses. *VTT Publications 306* **1997**. ISBN 951-38-5051-X.
- Oasmaa, A., Czernik, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils: State of the art for the end users. *Energ Fuel* **1999**; 13, 914-921.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., Selin, J.F., Gust, S., Solantausta, Y. Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energ Fuel* **2004**; 18, 1578-1583.
- Oasmaa, A., Meier, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test. *J Anal Appl Pyrol* **2005**; 73, 323-334.
- Oasmaa, A., Elliott, D.C., Korhonen, J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. *Energ Fuel* **2010**; 24, 6548-6554.
- 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. *ChemSusChem* **2014**; 7, 2597-2608.
- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. *Ind Eng Chem Res* **1992**; 31, 1784-1792.
- Olazar, M., San José, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind Eng Chem Res* **1993a**; 32, 1245-1250.
- Olazar, M., San José, M.J., Peñas, F.J., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Stability and hydrodynamics of conical spouted beds with binary mixtures. *Ind Eng Chem Res* **1993b**; 32, 2826-2834.
- Olazar, M., San José, M.J., Llamas, R., Bilbao, J. Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Ind Eng Chem Res* **1994**; 33, 993-1000.
- Olazar, M., San José, M.J., Aguado, R., Gaisán, B., Bilbao, J. Bed voidage in conical sawdust beds in the transition regime between spouting and jet spouting. *Ind Eng Chem Res* **1999**; 38, 4120-4122.
- Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., Barona, A. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AIChE J* **2000**; 46, 1025-1033.
-

- Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Bilbao, J. Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400–500 °C. *J Chem Technol Biotechnol* **2001**; 76, 469-476.
- Olcese, R.N., Lardier, G., Bettahar, M., Ghanbaja, J., Fontana, S., Carré, V., Aubriet, F., Petitjean, D., Dufour, A. Aromatic chemicals by iron-catalyzed hydrotreatment of lignin pyrolysis vapor. *ChemSusChem* **2013**; 6, 1490-1499.
- Onay, O., Koçkar, O.M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass Bioenergy* **2004**; 26, 289-299.
- Onay, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol* **2007**; 88, 523-531.
- Palma, V., Castaldo, F., Ciambelli, P., Iaquaniello, G. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 145, 73-84.
- Park, H.J., Park, K.H., Jeon, J.K., Kim, J., Ryoo, R., Jeong, K.E., Park, S.H., Park, Y.K. Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus. *Fuel* **2012**; 97, 379-384.
- Patel, S., Pant, K. K. Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol. *Chem Eng Sci* **2007**; 62, 5425-5435.
- Patel, M., Jindal, T.K., Pant, K. Kinetic study of steam reforming of ethanol on Ni-based ceria-zirconia catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2013**; 52, 15763-15771.
- Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M., Mann, R.F. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. *Appl Catal A-Gen* **1999**; 179, 31-49.
- Peters, T.A., Benes, N.E., Holmen, A., Keurentjes, J.T.F. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 297, 182-188.
- Prapainainar, C., Yotkamchonkun, C., Panjatharakul, S., Ratana, T., Seeyangnok, S., Narataruksa, P. Esterification of acetic acid via semi-batch reactive distillation for pyrolysis oil upgrading: Experimental approach. *Energy Procedia* **2014**; 52, 559-566.
- Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. *Springer* **2009**. ISBN 978-3-540-93810-1.
- Pütün, A.E. Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk. *Energ Source* **2002**; 24, 275-285.
- Qin, W., Kadla, J. F. Carbon fibers based on pyrolytic lignin *Appl Polym Sci* **2012**; 126, 203-212.

-
- Radlein, D., Piskorz, J., Majerski, P. Method of upgrading biomass pyrolysis liquids for use as fuels and as a source of chemicals by reaction with alcohols. **1996**. European Patent EP 0718392 A1.
- Ramanathan, S., Oyama, S.T. New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. *J Phys Chem* **1995**; 99, 16365-16372.
- Ramos, M.C., Navascuás, A.I., García, L., Bilbao, R. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 2399-2406.
- Remiro, A. Producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de biooil. Integración en el proceso de las etapas térmica, catalítica y de captura de CO₂. *Universidad del País Vasco* **2012**. Tesis Doctoral.
- 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* **2013a**; 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. *Energ Fuel* **2013b**; 27, 7549-7559.
- 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. *Ind Eng Chem Res* **2013c**; 52, 17087-17098.
- Remiro, A., Valle, B., Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 6889-6898.
- Remón, J., Jarauta-Córdoba, C., García, L., Arauzo, J. Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming using a novel two step process. *Fuel Process Technol* **2016**; 145, 130-147.
- Ren, X., Meng, J., Chang, J., Gou, J., Park, S. Thermogravimetric investigation on the degradation properties and combustion performance of bio-oils. *Bioresource Technol* **2014**; 152, 267-274.
- Rezaei, P.S., Shafaghat, H., Daud, W.M.A.W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Appl Catal A-Gen* **2014**; 469, 490-511.
- Richardson, J.T., Turk, B., Twigg, M.V. Reduction of model steam reforming catalysts: Effect of oxide additives. *Appl Catal A-Gen* **1996**; 148, 97-112.
- Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F.C., Breen, J.P., Burch, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2005**; 61, 130-139.
- Rjeb, A., Letarte, S., Tajounte, L., El Idrissi, M.C., Adnot, A., Roy, D., Claire, Y., Kaloustian, J. Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* **2000**; 107, 221-230.
-

- Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R* **2002**; 37, 129-282.
- Rosenthal, D., Ruta, M., Schlögl, R., Kiwi-Minsker, L. Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon* **2010**; 48, 1835-1843.
- Salehi, E., Azad, F.S., Harding, T., Abedi, J. Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. *Fuel Process Technol* **2011**; 92, 2203-2210.
- Samec, N., Kegl, B., Dibble, R.W. Numerical and experimental study of water/oil emulsified fuel combustion in a diesel engine. *Fuel* **2002**; 81, 2035-2044.
- Samms, S.R., Savinell, R.F. Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell. *J Power Sources* **2002**; 112, 13-29.
- Samolada, M.C., Papafotica, A., Vasalos, I.A. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis. *Energ Fuel* **2000**; 14, 1161-1167.
- Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M= La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* **2007a**; 32, 1462-1471.
- Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. *Catal Today* **2007b**; 129, 336-45.
- 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 Pyrol* **2001**; 60, 41-54.
- Scholze, B., Hanser, C., Meier, D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and 13C-NMR. *J Anal Appl Pyrol* **2001**; 58-59, 387-400.
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., Silva, S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J Appl Phys* **1996**; 80, 440-447.
- Sehested, J., Gesten, J.A.P., Remediakis, I.N., Bengaard, H., Nørskov, J.K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *J Catal* **2004**; 223, 432-443.
- Seyedeyn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J., Harding, T. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. *Fuel Process Technol* **2011**; 92, 563-569.
- Seyedeyn-Azad, F., Abedi, J., Salehi, E., Harding, T. Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support. *Chem Eng J* **2012**; 180, 145-150.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G., Hajaligol, M.R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* **2004**; 83, 1469-1482.

-
- Shen, D., Hu, J., Xiao, R., Zhang, H., Li, S., Gu, S. Online evolved gas analysis by thermogravimetric-mass spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres: Part I. Lignin. *Bioresource Technol* **2013**; 130, 449-456.
- Silva, J.M., Soria, M.A., Madeira, L.M. Steam reforming of glycerol for hydrogen production: Modeling study. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 1408-1418.
- Silveira, J.L., Braga, L.C.B., de Souza, A.C.C., Antunes, J.S., Zanzi, R. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. *Renew Sust Energ Rev* **2009**; 13, 2525-2534.
- Simson, A., Farrauto, R., castaldi, M. Steam reforming of methanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Appl Catal B-Environ* **2011**; 106, 295-303.
- Smith, J.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química, **2007**; McGraw-Hill-Interamericana de México.
- Srinivas, S.T., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system. *Can J Chem Eng* **2000**; 78, 343-354.
- Stärk, K., Taccardi, N., Bösmann, A., Wasserscheid, P. Oxidative depolymerization of lignin in ionic liquids. *ChemSusChem* **2010**; 3, 719-723.
- 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 Sust Energ Rev* **2015**; 50, 92-108.
- Subramani, V., Song, C. Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming. *Catalysis* **2007**; 20, 65-106.
- Sultana, A., Kumar, A. Optimal configuration and combination of multiple lignocellulosic biomass feedstocks delivery to a biorefinery. *Bioresource Technol* **2011**; 102, 9947-9956.
- Sun, S., Yan, W., Sun, P., Chen, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production. *Energy* **2012**; 44, 911-924.
- Sundari, R., Vaidya, P.D. Reaction kinetics of glicerol steam reforming using a Ru/Al₂O₃ catalyst. *Energ Fuel* **2012**; 26, 4195-4204.
- Takanabe, K., Aika, K.I., Inazu, K., Baba, T., Seshan, K., Lefferts, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts. *J Catal* **2006a**; 243, 263-269.
- Takanabe, K., Aika, K.I., Seshan, K., Lefferts, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂. *Chem Eng J* **2006b**; 120, 133-137.
- Takise, K., Higo, T., Mukai, D., Ogo, S., Sugiura, Y. Highly active and stable Co/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for steam reforming of toluene. *Catal Today* **2016**; 265, 111-117.
-

- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Lu, G.M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renew Sust Energy Rev* **2010**; 14, 166-182.
- Tesser, R., Di Serio, M., Santacesaria, E. Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor, *Chem Eng J* **2009**; 154, 69-75.
- Thaicharoensutcharittham, S., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Rirksomboon, T. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts. *Catal Today* **2011**; 164, 257-261.
- Torres, J.A., Llorca, J., Casanovas, A., Dominguez, M., Salvado, J., Montane, D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. *J Power Sources* **2007**; 169, 158-166.
- Trane, R., Dahl, S., Skjøth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 37, 6447-6472.
- Trane, R., Dahl, S., Jensen, A.D. Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts. *Int J Hydrogen Energy* **2013**; 38, 15105-15118.
- Trimm, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catal Today* **1999**; 49, 3-10.
- Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ates, F., Özbay, N., Pütün, A.E. Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel* **2010**; 89, 176-184.
- Valle, B. Obtención de aromáticos y olefinas por transformación catalítica del líquido de pirólisis de biomasa vegetal. *Universidad del País Vasco* **2008**. Tesis Doctoral.
- Valle, B., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energ Fuel* **2010a**; 24, 2060-2070.
- Valle, B., Gayubo, A.G., Alonso, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl Catal B-Environ* **2010b**; 100, 318-327.
- 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 Hydrogen Energy* **2013**; 38, 1307-1318.
- Valle, B., Aramburu, B., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 147, 402-410.
- van Rossum, G., Kersten, S.R.A., Van Swaaij, W.P.M., Catalytic and noncatalytic gasification of pyrolysis oil. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 3959-3967.

- van Rossum, G., Kersten, S.R.A., van Swaaij, W.P.M. Staged catalytic gasification/steam reforming of pyrolysis oil. *Ind Eng Chem Res* **2009**; 48, 5857-5866.
- Venderbosch, R.H., Ardiyanti, A.R., Wildschut, J., Oasmaa, A., Heeres, H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *J Chem Technol Biotechnol* **2010**; 85, 674-686.
- Verykios, X.E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *Int J Hydrogen Energ* **2003**; 28, 1045-1063.
- Vicente, J. Catalizadores y condiciones de operación para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de dimetil éter y etanol. *Universidad del País Vasco* **2012**. Tesis Doctoral.
- Vicente, J., Ereña, J., Montero, C., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. *Int J Hydrogen Energ* **2014a**; 39, 18820-18834.
- 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 Hydrogen Energ* **2014b**; 39, 12586-12596.
- Vitolo, S., Ghetti, P. Physical and combustion characterization of pyrolytic oils derived from biomass material upgraded by catalytic hydrogenation. *Fuel* **1994**; 73, 1810-1812.
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M.G. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel* **2001**; 80, 17-26.
- Vivanco, R. Proceso MTO (Metanol a olefinas). Catalizadores alternativos y modelado cinético sobre SAPO-18. *Universidad del País Vasco* **2004**. Tesis Doctoral.
- Vogelaar, B.M., van Langeveld, A.D., Kooyman, P.J., Lok, C.M., Bonn e, R.L.C., Moulijn, J.A. Stability of metal nanoparticles formed during reduction of alumina supported nickel and cobalt catalysts. *Catal Today* **2011**; 163, 20-26.
- Vos, B., Poels, E., Blik, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. *J Catal* **2001**; 198, 77-88.
- Wang, H., Liu, Y., Wang, L., Qin, Y. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Chem Eng J* **2008**; 145, 25-31.
- Wang, D., Czernik, S., Montané, D., Mann, M., Chornet, E. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. *Ind Eng Chem Res* **1997**; 36, 1507-1518.
- Wang, D., Czernik, S., Chornet, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energ Fuel* **1998**; 12, 19-24.
-

- Wang, X., Wei, Y., Zhang, J., Xu, H., Li, W. On the reduction kinetics of coprecipitated NiO-Al₂O₃ and NiO-La₂O₃-Al₂O₃ catalysts. *React Kinet Catal Lett* **2006**; 89, 97-104.
- Wang, Z., Pan, Y., Dong, T., Zhu, X., Kan, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Sadakata, M., Li, Q. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2007**; 320, 24-34.
- Wang, Z., Oemar, U., Ang, M.L., Kawi, S. Oxidative steam reforming of biomass tar model compound via catalytic BaBi_{0.05}Co_{0.8}Nb_{0.15}O_{3-δ} hollow fiber membrane reactor. *J Membrane Sci* **2016**; 510, 417-425.
- Wang, F., Li, Y., Cai, W., Zhan, E., Mu, X., Shen, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts. *Catal Today* **2009**; 146, 31-36.
- Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2009**; 48, 10324-10334.
- Wildschut, J., Melián-Cabrera, I., Heeres, H.J. Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 99, 298-306.
- Williams, P.T., Horne, P.A. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass Bioenergy* **1994**; 7, 223-236.
- 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* **2008**; 89, 1306-1316.
- Wu, Y., Santos, J.C., Li, P., Yu, J., Cunha, A.F., Rodrigues, A.E. Simplified kinetic model for steam reforming of ethanol on a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Can J Chem Eng* **2014**; 92, 116-130.
- Wyman, C.E., Hinman, N.D. Ethanol-Fundamentals of production from renewable feedstocks and use as a transportation fuel. *Appl Biochem Biotechnol* **1990**; 24-25, 735-753.
- Wyman, C.E. Biomass ethanol: Technical progress, opportunities, and commercial challenges. *Annual Rev Energy Environ* **1999**; 24, 189-226.
- Xie, X., Goodell, B., Zhang, D., Nagle, D.C., Qian, Y., Peterson, M.L., Jellison, J. Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior. *Bioresource Technol* **2009**; 100, 1797-1802.
- Xing, R., Dagle, V.L., Flake, M., Kobarik, L., Albrecht, K.O., Deshmane, C., Dagle, R.A. Steam reforming of fast pyrolysis-derived aqueous phase oxygenates over Co, Ni, and Rh metals supported on MgAl₂O₄. *Catal Today*, **2016**; 269, 166-174.
- Yan, N., Zhao, C., Dyson, P.J., Wang, C., Liu, L.T., Kou, Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem* **2008**; 1, 626-629.

- Yan, C.F., Hu, E.Y., Cai, C.L. Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction with in situ carbon dioxide capture. *Int J Hydrogen Energy* **2010**; 35, 2612-2016.
- Yoon, S.J., Choi, Y.C., Lee, J.G. Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming. *Energ Convers Manage* **2010**; 51, 42-47.
- Yu, G.X., Zhou, X.L., Li, C.L., Chen, L.F., Wang, J.A. Esterification over rare earth oxide and alumina promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Catal Today* **2009**; 148, 169-173.
- Zacher, A.H., Olarte, M.V., Santosa, D.M., Elliott, D.C., Jones, S.B. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chem* **2014**; 16, 491-515.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L., Weckhuysen, B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev* **2010**; 110, 3552-3599.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., Xiao, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technol* **2009**; 100, 1428-1434.
- Zhang, S.P., Li, X.J., Li, Q.Y., Xu, Q.L., Yan, Y.J. Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass. *J Anal Appl Pyrol* **2011**; 92, 158-163.
- Zhang, L., Liu, R., Yin, R., Mei, Y. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renew Sust Energy Rev* **2013**; 24, 66-72.
- Zhao, B., Zhang, X., Chen, L., Qu, R., Meng, G., Yi, X., Sun, L. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen. *Biomass Bioenerg* **2010**; 34, 140-144.
- Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., Oyama, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2011**; 391, 305-310.
- Zheng, J.L. Pyrolysis oil from fast pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy* **2008**; 83, 205-212.
- Zielke, U., Hüttinger, K.J., Hoffman, W.P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* **1996**; 34, 983-998.
-

ANEXOS

ANEXO A. ADECUACIÓN DE LA RELACIÓN MÁSCICA DOLOMITA/CATALIZADOR

Como se ha explicado en el Apartado 5.2.3, en las condiciones estudiadas no se aprecian ventajas en la instalación de una etapa de pre-reformado con dolomita, previa al reformado con catalizador de Ni, por lo que se ha ampliado este estudio a otras relaciones dolomita/catalizador, que dan lugar a diferentes niveles de exigencia a la etapa con el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀.

En un estudio anterior sobre el reformado con vapor de la fracción acuosa de bio-oil, en el que se utilizó dolomita junto con catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ en el reactor (Remiro y cols., 2013), se observó que el uso *in situ* de la dolomita es eficaz para la captura de CO₂, favoreciendo la reacción de reformado. Se comprobó que la relación másica catalizador/dolomita era un factor relevante, ya que ambos sólidos son activos para las reacciones de craqueo y reformado, de modo que la presencia de dolomita influye en el comportamiento cinético del catalizador de Ni. Por ello, es necesario operar con una relación másica dolomita/catalizador inferior a cierto límite con objeto de obtener un adecuado equilibrio entre las reacciones de reformado+WGS y las de descomposición/craqueo y formación de coque.

Teniendo en cuenta este hecho, en este Anexo se analiza el efecto de la relación másica entre ambos catalizadores, para completar los resultados mostrados en el apartado anterior, que corresponden a una relación másica dolomita/NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ de 8.5. El objetivo es determinar si se puede llegar a conseguir una sinergia positiva en la utilización de una etapa de pre-reformado con dolomita sobre el reformado de la mezcla bio-oil/etanol con el catalizador de Ni. Para ello, se han llevado a cabo experimentos con diferentes relaciones dolomita/NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, variando bien la cantidad de dolomita en la etapa D para un valor constante de catalizador de Ni en la etapa C (correspondiente a un tiempo espacial de $0.27 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$), o bien variando la cantidad de catalizador de Ni en la etapa C para una misma masa de dolomita en la etapa D (correspondiente a un tiempo espacial de $2.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$).

A.1. DIFERENTE MASA DE DOLOMITA

El efecto de la masa de dolomita en la etapa D (para un valor constante de la masa de catalizador de Ni en la etapa C) sobre los índices de reacción al inicio y al final de la reacción se muestra en las Figuras A.1 (conversión de bio-oil y de etanol) y A.2 (rendimientos de H₂, CO₂, CO y CH₄), para diferentes temperaturas en la etapa de pre-reformado. Al igual que en el Apartado 5.2.3, los resultados se comparan con los obtenidos en el reformado directo (T-C).

El resultado más destacable que se observa es que para el pre-reformado a 600 °C, el aumento de la relación dolomita/catalizador conduce a una ligera disminución de la conversión del bio-oil, y que para todas las temperaturas de pre-reformado el aumento en la relación de dolomita/catalizador conduce a rendimientos iniciales de H₂ más bajos (Figura A.2a), siendo este efecto más acusado cuanto mayor es la temperatura. En consonancia con esta disminución del rendimiento de H₂ se obtiene un mayor rendimiento de CH₄ (Figura A.2d).

Además, el aumento de la relación dolomita/catalizador conlleva también una disminución de la conversión del bio-oil y de etanol al cabo de 4 h de reacción, especialmente a 500 y a 600 °C, así como de los rendimientos de H₂ y de CO₂, mientras que los rendimientos de CO y de CH₄ para t = 4 h aumentan para T_D = 400 °C o bien pasan por un máximo para T_D = 500 y 600 °C. Estos resultados ponen de manifiesto una más rápida velocidad de desactivación del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ para las reacciones de reformado y WGS al aumentar la relación dolomita/catalizador.

En consecuencia, se deduce que en las condiciones estudiadas, los cambios de composición de la alimentación bio-oil/etanol provocados por la dolomita son perjudiciales para una segunda etapa de reformado con catalizador de Ni, dado que conducen a un menor rendimiento de H₂ y a una más rápida desactivación. Así, como se mostró en el Apartado 5.1, la presencia de dolomita promueve reacciones de desoxigenación, que transforman compuestos reactivos en el reformado (ácidos, ésteres, aldehídos, etc.) en productos menos reactivos (cetonas y alquil-fenoles), que promueven la desactivación del catalizador por coque. A medida que disminuye la relación dolomita/catalizador (y, por tanto, la masa de dolomita), los resultados se van aproximando a los obtenidos en el reformado directo (T-C), y por tanto, no se llega a conseguir una sinergia positiva para la producción de H₂ con ninguna de la relaciones dolomita/catalizador estudiadas.

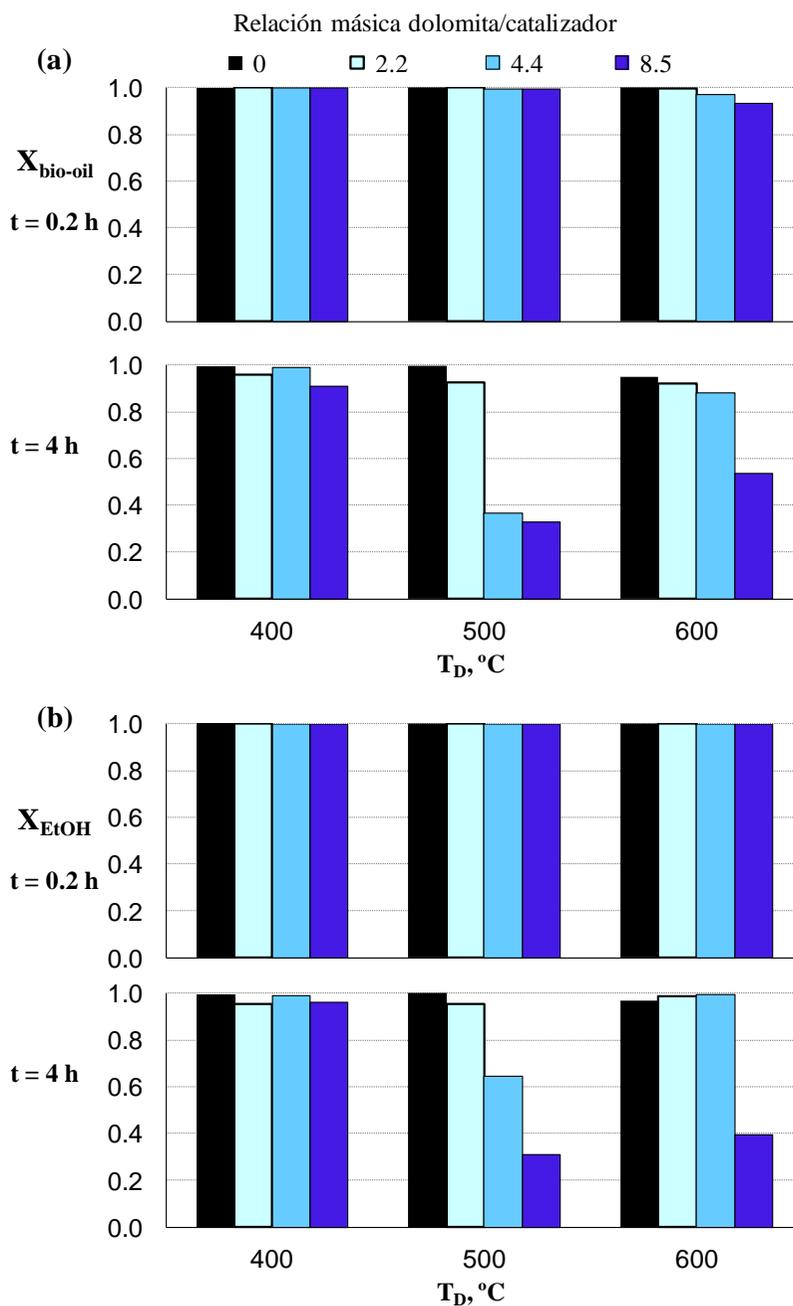


Figura A.1. Efecto de la relación dolomita/catalizador y de la temperatura de la etapa de pre-reformado (T_D) sobre la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 0, 0.85, 1.7 y 2.4 $\text{g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$ en la etapa D y 0.27 $\text{g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil+EtOH}}$, en la etapa C.

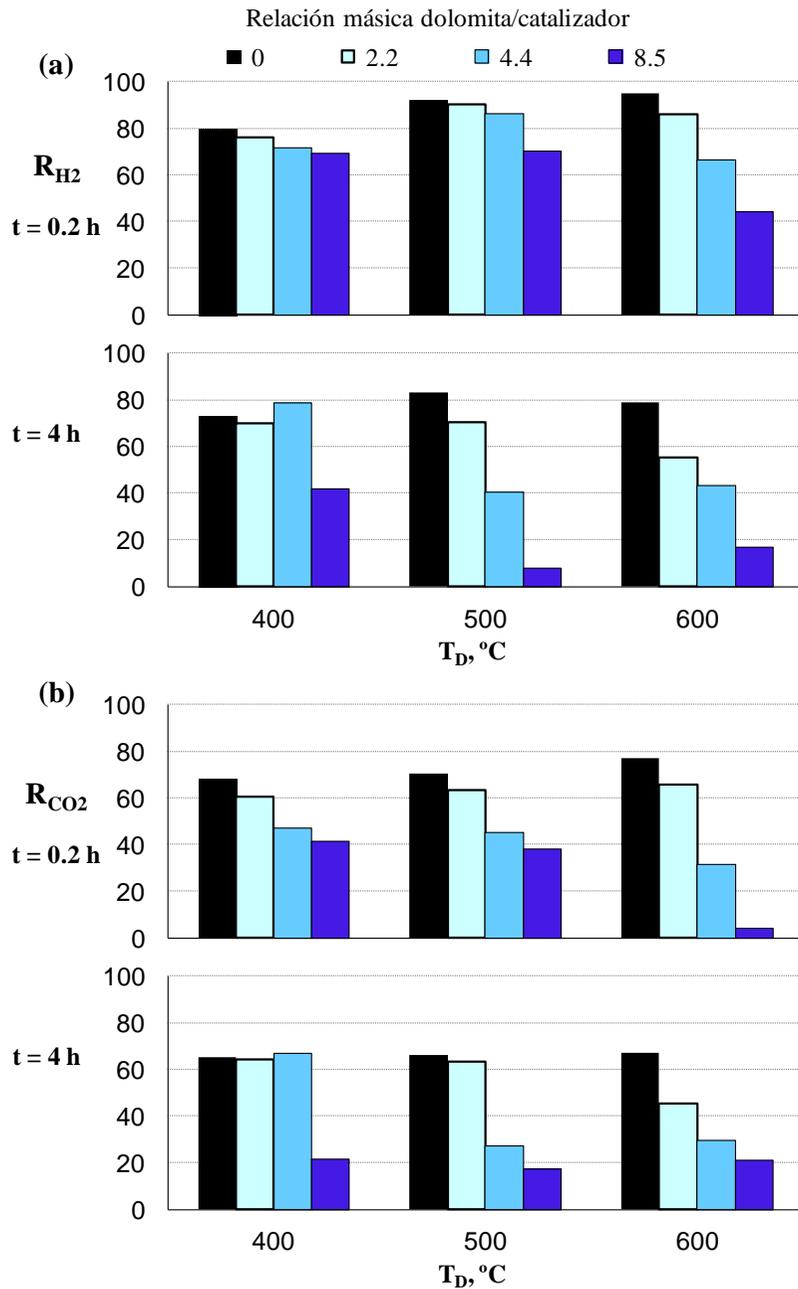


Figura A.2. Efecto de la relación dolomita/catalizador y de la temperatura de la etapa de pre-reformado (T_D) sobre el rendimiento de H_2 (a), CO_2 (b), CO (c) y CH_4 (d) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, $700\text{ }^\circ C$; tiempo espacial, 0, 0.85, 1.7 y $2.4\text{ g}_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}$ en la etapa D y $0.27\text{ g}_{catalizador}h/g_{bio-oil+EtOH}$, en la etapa C.

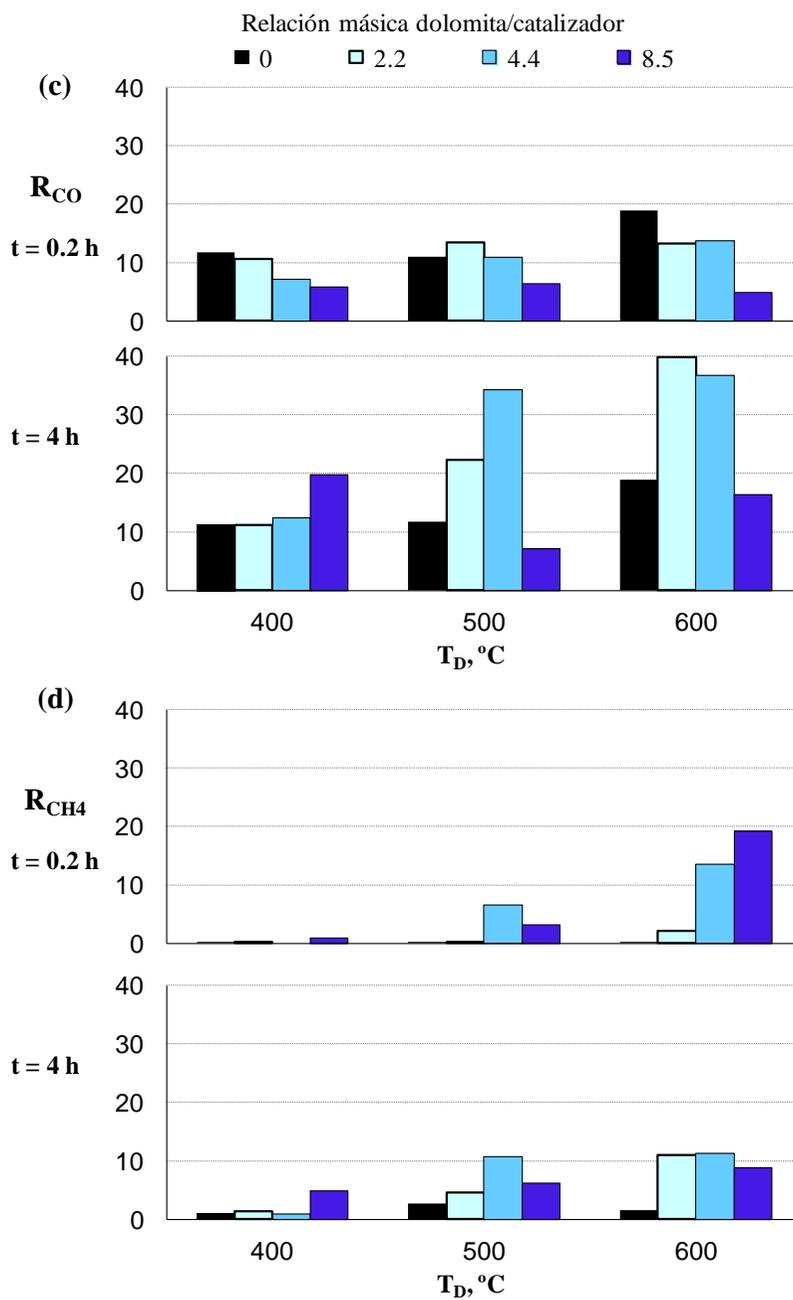


Figura A.2. Continuación.

A.2. DIFERENTE MASA DE CATALIZADOR

En las condiciones de operación utilizadas en el Apartado 5.2 para la etapa de reformado catalítico C (700 °C y tiempo espacial $0.27 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}+\text{EtOH}}$), la reacción de reformado está muy favorecida, de manera que el catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ apenas sufre desactivación. Por ello, se consideró oportuno analizar el efecto que tendría disminuir la cantidad de catalizador, lo que conlleva una más rápida desactivación del catalizador (como se muestra en el Capítulo 6), con el fin de determinar si el pre-reformado con dolomita podría tener un efecto positivo en condiciones en las que el catalizador de Ni sufre una rápida desactivación.

En la Figura A.3 se muestran los valores iniciales y tras 4 h de reacción de la conversión de bio-oil y de etanol obtenidos en el sistema T-D-C utilizando diferentes tiempos espaciales (0.10 y $0.27 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}+\text{EtOH}}$) en la etapa de reformado con catalizador de Ni a 700 °C, y la misma cantidad de dolomita en la etapa D (11 g, tiempo espacial, $2.4 \text{ g}_{\text{dolomita}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}+\text{EtOH}}$). Los experimentos se realizaron con diferentes temperaturas de pre-reformado (T_D) en el intervalo 400-700 °C y los resultados se han comparado con los obtenidos en el reformado directo (sistema T-C). Los valores de rendimientos de H₂, CO₂, CO y CH₄ se muestran en la Figura A.4.

Se observa que para todas las temperaturas de pre-reformado y para los dos valores del tiempo espacial, la conversión de bio-oil (Figura A.3a) y de etanol (Figura A.3b) es menor con dos etapas que con una. Por otro lado, la utilización de un menor tiempo espacial en la etapa C, conduce a un menor rendimiento de H₂ cuando se opera por debajo de 600 °C en la etapa de pre-reformado (Figura A.4a), pero curiosamente para una temperatura de pre-reformado superior, el rendimiento de H₂ es ligeramente mayor al utilizar un bajo tiempo espacial.

Además, al comparar los resultados obtenidos para bajo tiempo espacial en el sistema con dos etapas catalíticas (T-D-C) y en el pre-reformado (T-D) se puede apreciar que los rendimientos de H₂ y de CO₂ (Figuras A.4 a y b) son mucho menores en el sistema T-D-C, por la ya comentada presencia de compuestos oxigenados más difíciles de reformar, mientras que los rendimientos de CH₄ son muy superiores (Figura A.4d). Este resultado evidencia la baja eficacia del catalizador NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀ para reformar el CH₄ formado por las reacciones de descomposición/craqueo sobre la dolomita, lo que es especialmente notable para bajo tiempo espacial en la etapa C.

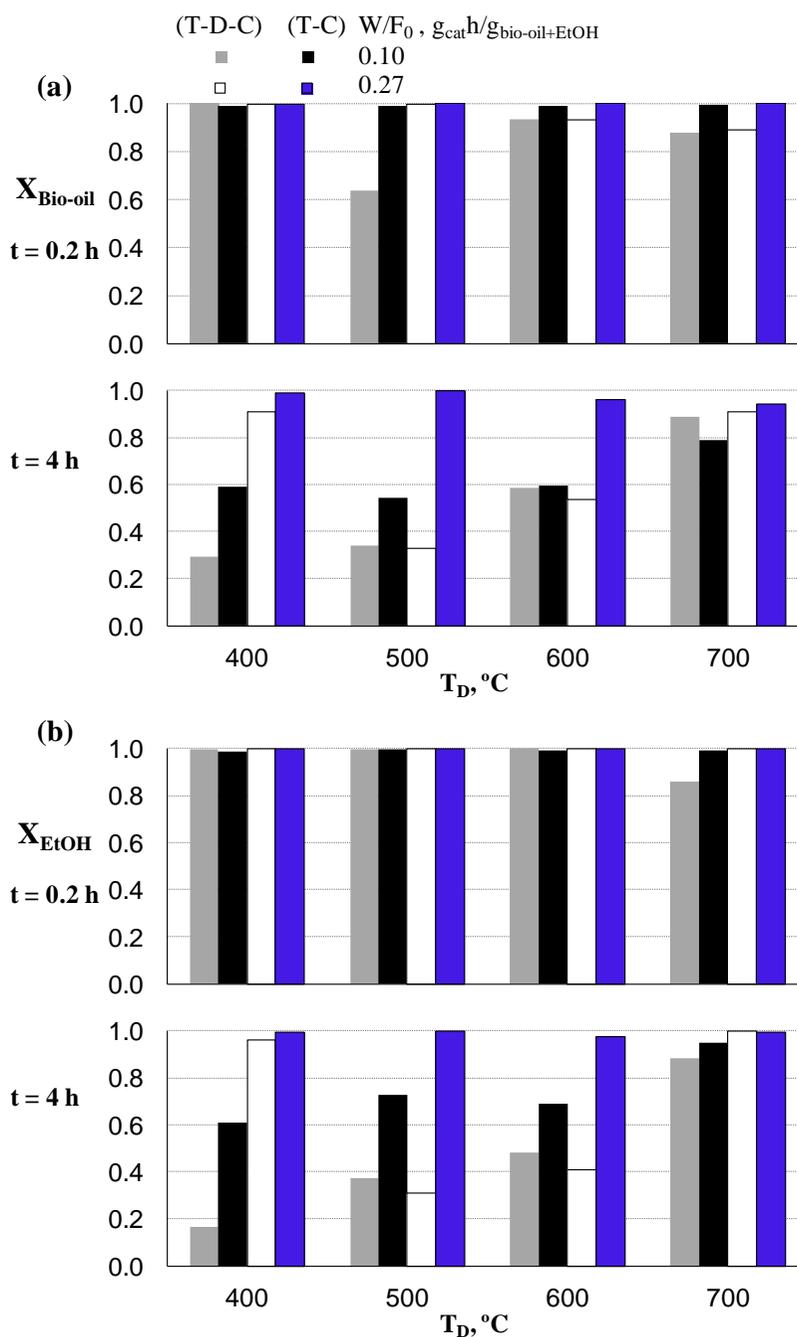


Figura A.3. Efecto del tiempo espacial en la etapa de reformado (T-C) y de la temperatura de pre-reformado (T_D) sobre la conversión de bio-oil (a) y de etanol (b) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 $g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH}$ en la etapa D.

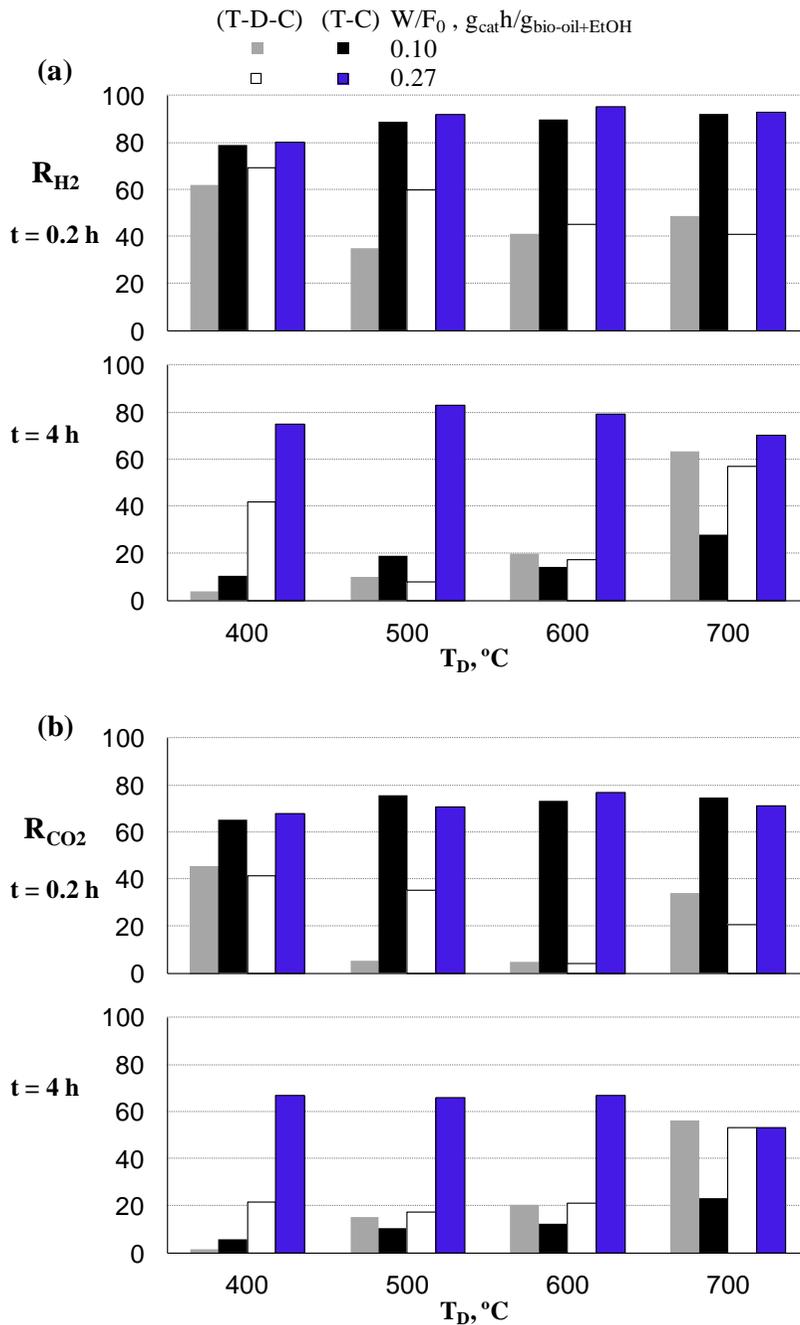


Figura A.4. Efecto del tiempo espacial en la etapa de reformado (T-C) y de la temperatura de pre-reformado (T_D) sobre el rendimiento de H₂ (a), CO₂ (b), CO (c) y CH₄ (d) en el proceso en dos etapas, para dos tiempos de reacción. Condiciones: S/C, 6; temperatura en la etapa C, 700 °C; tiempo espacial, 2.4 g_{dolomita}h/g_{bio-oil+EtOH} en la etapa D.

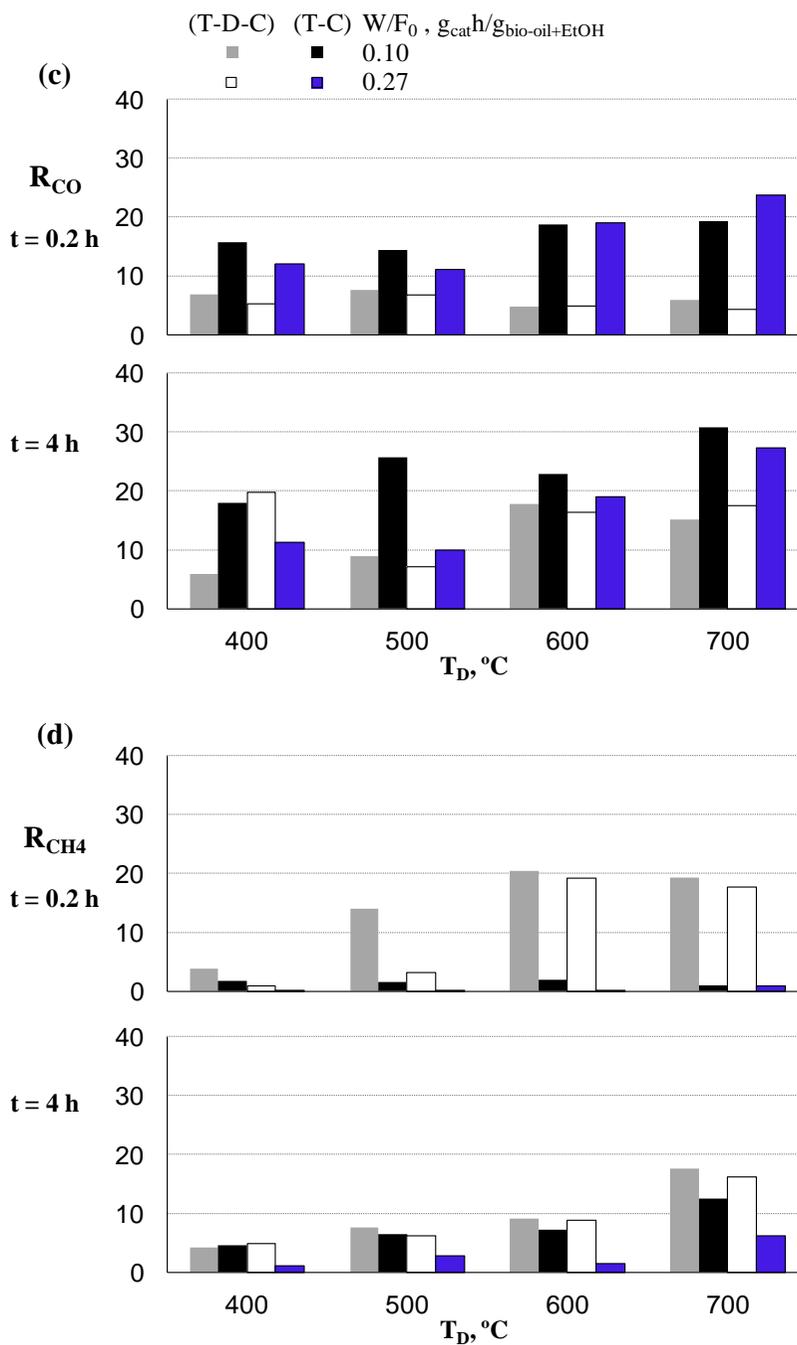


Figura A.4. Continuación.

Sin embargo, cabe indicar que para las temperaturas de pre-reformado de 600 y 700 °C los rendimientos de H₂ y CO₂ al cabo de 4 h de reacción son mayores en el sistema de dos etapas que en el reformado directo, lo que indica que en estos casos el catalizador sufre una más lenta desactivación en el sistema de dos etapas que en el reformado directo.

En concordancia con este resultado, la conversión del bio-oil al cabo de 4 h de reacción cuando el pre-reformado se realiza a 700 °C es ligeramente mayor que para el reformado directo. Es decir, en estas condiciones (en la que existe una rápida desactivación del catalizador de Ni), la dolomita sí parece tener un papel efectivo de catalizador de guarda cuando el pre-reformado se realiza a alta temperatura, consiguiendo atenuar la desactivación del NiLaAl₅₅₀₋₇₀₀, como se ha observado anteriormente para otros catalizadores de Ni en el reformado de bio-oils procedentes de diferentes tipos de biomasa (Wu y cols., 2008; Lónyi y cols., 2013).

ANEXO B. MODELO CINÉTICO PARA LAS RUTAS TÉRMICAS EN EL REFORMADO DE BIO-OIL

Para cuantificar la composición del medio de reacción como consecuencia de las rutas térmicas (esto es, en ausencia de catalizador en el reactor) se han considerado modelos cinéticos de diferente complejidad, que contemplan la contribución bien únicamente de reacciones de descomposición de los oxigenados del bio-oil, o bien etapas de reacción adicionales como la reacción WGS y reacciones de reformado (tanto de los compuestos oxigenados del bio-oil como del metano obtenido en su descomposición). A su vez, para las reacciones de descomposición se han contemplado diferentes alternativas, que incluyen formación de uno o varios subproductos carbonosos (CO, CO₂, CH₄, HCs), además de H₂.

La Tabla B.1 muestra los modelos considerados. El modelo T1 considera rutas de descomposición para obtener bien (CH₄+CO+H₂) (reacciones de descarbonilación de oxigenados) o bien (HCs+CO₂+H₂) (reacciones de descarboxilación). El modelo T2 considera la formación simultánea de (CH₄+HCs+CO+H₂) (incluyendo un parámetro *f* para cuantificar la diferente concentración de CH₄ e HCs que se obtiene), e incluye además la reacción WGS para cuantificar la formación de CO₂ observada. El modelo T3 considera que en las reacciones de descomposición se forma únicamente CH₄ o HCs (acompañado en ambos casos de CO e H₂), y que el CO₂ se obtiene únicamente por contribución de la reacción WGS. Los modelos T4-T6 asumen que, además de las reacciones de descomposición consideradas para el modelo T1, puede haber una contribución adicional a la formación de productos de otras reacciones, bien la de WGS (Modelo T4), bien la de reformado de metano (Modelo T5), o bien la de reformado de los oxigenados (Modelo T6).

En base a la composición promedio del lump de hidrocarburos, compuesto mayoritariamente por propileno, así como etileno y en menor proporción buteno, se ha asumido una fórmula molecular genérica de C_{2.5}H₅. En cualquier caso, debe indicarse que asumir para dicho lump una composición íntegramente bien de propileno o bien de etileno no ha conducido a resultados significativamente diferentes de los obtenidos para la fórmula promedio de C_{2.5}H₅, en lo que se refiere a la bondad de ajuste de los diferentes modelos cinéticos probados.

Tabla B.1. Modelos cinéticos considerados para la contribución térmica en el reformado con vapor de bio-oil.

Modelo	Reacciones
T1	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.96\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + 1.5\text{CO} + 0.65\text{H}_2$
T2	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow f\text{CH}_4 + 3\text{CO} + \left(\frac{0.9-f}{2.5}\right)\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + (2.15-f)\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
T3	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.36\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + 3\text{CO} + 2.15\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
T4	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.96\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + 1.5\text{CO}_2 + 0.65\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
T5	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.96\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + 1.5\text{CO} + 0.65\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$
T6	$\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.96\text{C}_{2.5}\text{H}_5 + 1.5\text{CO}_2 + 0.65\text{H}_2$ $\text{C}_{3.9}\text{H}_{6.1}\text{O}_{3.0} \rightarrow 0.9\text{CH}_4 + 3\text{CO} + 1.25\text{H}_2$

En una primera aproximación, se ha asumido que la ecuación de velocidad de reacción para cada etapa de los esquemas cinéticos propuestos es elemental, siendo reversibles las reacciones WGS y reformado de metano, e irreversibles las de descomposición de oxigenados y reformado de oxigenados (Montero, 2015). Por tanto, las ecuaciones de velocidad de reacción para las diferentes etapas de descomposición (r_{Di}^t), para la reacción WGS (r_{WGS}^t), para el reformado de metano (r_{SRM}^t) y para el reformado del bio-oil (r_{SRB}^t) vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$r_{Di}^t = k_{Di}^t \cdot P_B \quad (\text{B.1})$$

$$r_{WGS}^t = k_{WGS}^t \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{W}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / K_{WGS} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$r_{SRM}^t = k_{SRM}^t \cdot \left(P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{W}} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3 / K_{SRM} \right) \quad (\text{B.3})$$

$$r_{\text{SRB}}^t = k_{\text{SRB}}^t \cdot P_{\text{B}} \cdot P_{\text{W}}^{0.9} \quad (\text{B.4})$$

En la Tabla B.2 se muestran los resultados de los ajustes obtenidos con los diferentes modelos de la Tabla B.1, incluyendo la función objetivo y la suma de cuadrados residual total, para cada componente del medio de reacción.

Tabla B.2. Resultados de los ajustes con los diferentes modelos propuestos para cuantificar la contribución de las rutas térmicas en el reformado con vapor del bio-oil.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
FO	0.1328	0.2936	0.3984	0.1365	0.1343	0.1357
SSE	0.0095	0.0159	0.0175	0.0097	0.0095	0.0098
SSE _{H2}	$4.17 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-4}$	$5.09 \cdot 10^{-4}$	$4.70 \cdot 10^{-4}$
SSE _{CO}	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$2.27 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$
SSE _{CO2}	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$2.24 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-4}$
SSE _{CH4}	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-4}$
SSE _W	$5.16 \cdot 10^{-3}$	$8.83 \cdot 10^{-3}$	$9.18 \cdot 10^{-3}$	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$5.32 \cdot 10^{-3}$
SSE _B	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$
SSE _{HCS}	$4.98 \cdot 10^{-5}$	$7.10 \cdot 10^{-5}$	$6.46 \cdot 10^{-4}$	$5.24 \cdot 10^{-5}$	$4.73 \cdot 10^{-5}$	$4.88 \cdot 10^{-5}$

Los resultados de la Tabla B.2 ponen de manifiesto que el mejor ajuste a los resultados experimentales se obtiene con el modelo más sencillo (T1), que considera solo dos reacciones de descomposición de los oxigenados diferenciadas (con una misma constante cinética para la formación de CH₄ y CO, por un lado, y otra para la formación de HCs y CO₂ por otro lado). Los modelos que cuantifican la formación de CO₂ únicamente mediante la reacción WGS (Modelos T2 y T3) son los que proporcionan un peor ajuste, principalmente porque predicen una formación de CO₂ muy inferior a la obtenida experimentalmente (con valores de SSE_{CO2}, así como de SSE_{H2} y de SSE_W, notablemente superiores a los obtenidos con el modelo T1). La inclusión de etapas adicionales junto con las reacciones de descomposición, bien de reacción WGS (modelo T4) o bien de reacción de reformado de CH₄ (T5) o de HCs (T6), no conducen a una mejora del ajuste obtenido con el modelo T1 (la mayor suma de cuadrados residual correspondiente al ajuste de estos modelos más complejos hacen innecesario el test de comparación de varianzas).

La calidad del ajuste del modelo T1 para predecir los datos de composición obtenidos por rutas térmicas se muestra en la Figura B.1, que muestra los valores

experimentales y calculados de evolución de la fracción molar en el medio de reacción de H_2 y CO (tomados como ejemplo representativos de los productos de reacción) en función de la relación molar S/C alimentada y para diferentes temperaturas de reacción.

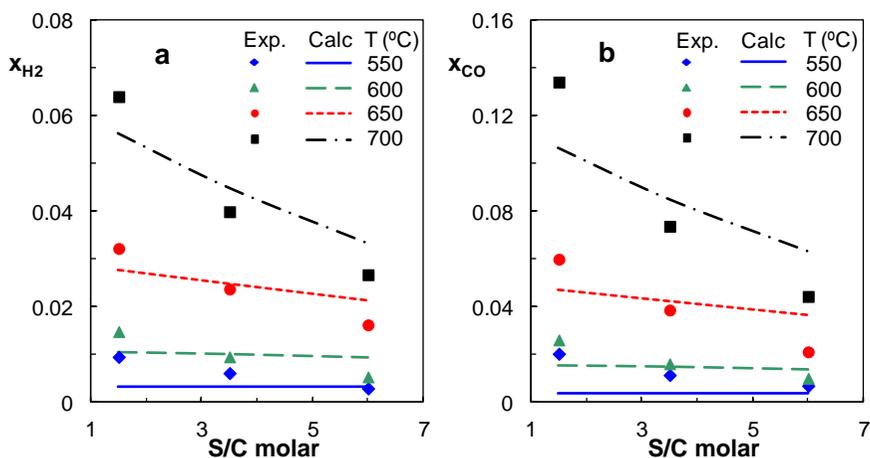


Figura B.1. Evolución con la relación molar S/C alimentada de las fracciones molares de H_2 (a) y CO (b) obtenidas a diferentes temperaturas en ausencia de catalizador en el SR de bio-oil. Puntos: experimental. Líneas: calculado con el modelo T1.

El modelo predice razonablemente bien el importante efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de las rutas térmicas, pero no parece predecir adecuadamente el efecto de la dilución de la alimentación del bio-oil (relación S/C).

Para mejorar el ajuste, cuantificando mejor el efecto atenuante de la presencia de un gran exceso de H_2O sobre la velocidad de reacción de las rutas térmicas, se han propuesto nuevos modelos que consideran las dos etapas de reacción del modelo T1, con diferentes expresiones de velocidad de reacción, bien considerando diferente orden de reacción para el bio-oil en las etapas de descomposición (Ec. (B.5)) o bien incorporando un parámetro, θ^t , que es función del contenido de agua en el medio de reacción (Ec. (B.6)), y para el cual se han probado diferentes expresiones, de tipo hiperbólico, exponencial y potencial (Ecs. (B.7), (B.8) y (B.9), respectivamente).

$$r_{Di} = k_{Di}^t \cdot P_B^{ni} \quad i=1,2 \quad (\text{B.5})$$

$$r_{Di} = k_{Di}^t \cdot P_B \cdot \theta^t \quad i=1,2 \quad (\text{B.6})$$

$$\theta^t = \frac{1}{1 + k_w^t \cdot P_W} \quad (\text{B.7})$$

$$\theta^t = \exp(-k_w^t \cdot P_W) \quad (\text{B.8})$$

$$\theta^t = \frac{1}{P_W^{k_w^t}} \quad (\text{B.9})$$

A los nuevos modelos cinéticos se les ha denominado T1B (potencial), T1C (θ^t hiperbólico), T1D (θ^t exponencial), y T1E (θ^t potencial). La Tabla B.3 recoge el resultado del ajuste obtenido con dichos modelos, así como el análisis de varianza con respecto al modelo T1. Como se observa, todos los nuevos modelos T1i mejoran el ajuste logrado con el modelo T1. En base al análisis de varianzas, no es significativa la mejora obtenida con el modelo potencial T1B, Ec. (B.5), mientras que sí lo es la mejora obtenida con los modelos T1C, T1D y T1E, que incluyen el parámetro θ^t (función de la concentración de agua en el medio de reacción). Entre estos últimos, el modelo T1E (con una función de tipo potencial para θ^t) es el que muestra un mejor ajuste a los datos experimentales de composición obtenidos en ausencia de catalizador, por lo que se ha elegido este modelo para describir la cinética de las rutas térmicas de conversión del bio-oil. No obstante, debe indicarse que este modelo no es significativamente mejor que los modelos T1C o T1D, en base al test de comparación de varianzas.

Tabla B.3. Ajuste obtenido con los modelos T1, T1B, T1C, T1D y T1E y análisis de varianza para comparación de modelos.

	Modelo T1	Modelo T1B	Modelo T1C	Modelo T1D	Modelo T1E
FO	0.1328	0.0978	0.0537	0.0577	0.0473
SSE	0.0095	0.0067	0.0038	0.0040	0.0031
SSE _{H2}	4.17·10 ⁻⁴	2.76·10 ⁻⁴	1.26·10 ⁻⁴	1.85·10 ⁻⁴	1.85·10 ⁻⁴
SSE _{CO}	2.39·10 ⁻³	1.47·10 ⁻³	7.86·10 ⁻⁴	7.82·10 ⁻⁴	5.71·10 ⁻⁴
SSE _{CO2}	2.11·10 ⁻⁴	1.40·10 ⁻⁴	1.06·10 ⁻⁴	1.02·10 ⁻⁴	8.57·10 ⁻⁵
SSE _{CH4}	2.20·10 ⁻⁴	1.42·10 ⁻⁴	8.88·10 ⁻⁵	9.49·10 ⁻⁵	7.25·10 ⁻⁵
SSE _W	5.16·10 ⁻³	3.54·10 ⁻³	2.35·10 ⁻³	2.43·10 ⁻³	1.79·10 ⁻³
SSE _B	1.06·10 ⁻³	7.34·10 ⁻⁴	2.78·10 ⁻⁴	3.36·10 ⁻⁴	3.42·10 ⁻⁴
SSE _{HCS}	4.979·10 ⁻⁵	7.806·10 ⁻⁵	3.982·10 ⁻⁵	4.307·10 ⁻⁵	3.042·10 ⁻⁵
p	12	12	12	12	12
n _c	7	7	7	7	7
q	4	6	6	6	6
v	80	78	78	78	78
σ ² ·10 ⁵	11.89	8.318	4.834	5.089	3.494
Comparación		T1B - T1	T1C - T1	T1D- T1	T1E - T1
σ _i ² /σ _j ²		1.380	2.46	2.337	3.012
F(1-α, v _i , v _j) mejora significativa?		1.452	1.452	1.452	1.452
		NO	SI	SI	SI
Comparación			T1E - T1C	T1E - T1D	
σ _i ² /σ _j ²			1.224	1.289	
F(1-α, v _i , v _j) ¿mejora significativa?			1.457	1.457	
			NO	NO	

Los parámetros cinéticos de mejor ajuste para este modelo T1E y sus intervalos de confianza al 90%, viene dados por las siguientes ecuaciones, donde la constante se expresa en mol (cm³·h)⁻¹·atm⁻¹ y R en Kcal (mol K)⁻¹.

$$k_{D1}^t = 2.57 (\pm 0.24) \cdot 10^{-3} \left[\frac{-22.62 (\pm 2.74)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (\text{A.10})$$

$$k_{D2}^t = 2.61 (\pm 0.45) \cdot 10^{-3} \left[\frac{-9.38 (\pm 5.48)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

$$k_W^t = 4.56 (\pm 1.32) \cdot 10^{-1} \left[\frac{-12.93 (\pm 3.91)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

La Figura B.2 muestra la evolución experimental (puntos) y calculada con el modelo T1E (líneas) de la fracción molar de H₂ y CO en función de la relación molar S/C de alimentación y para diferentes temperaturas. Comparando estos resultados con los de la Figura B. 1 (Modelo T1), se aprecia la mejora que conlleva el modelo T1E respecto al modelo T1 para predecir el efecto del exceso de agua en la alimentación sobre las rutas térmicas de conversión en el SR de bio-oil. El nivel de mejora en el ajuste global obtenido con el modelo T1E respecto al modelo T1 se puede visualizar más claramente en la Figura B.3, que muestra los gráficos de paridad para la composición de los componentes del medio de reacción correspondientes a ambos modelos.

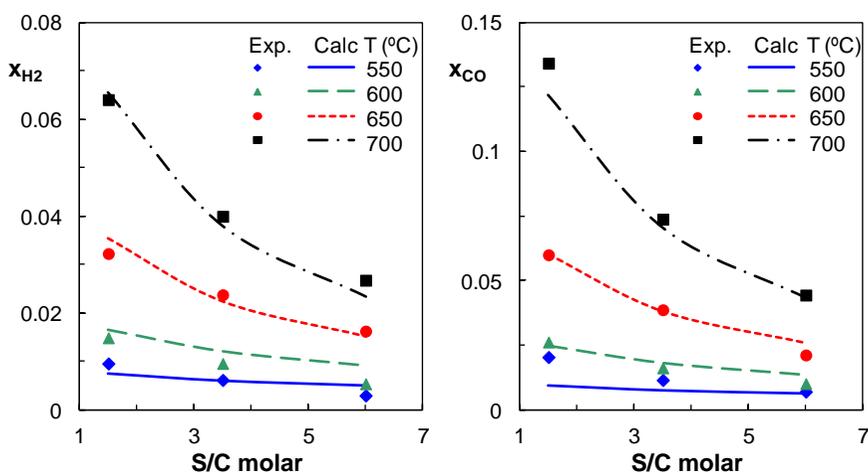


Figura B.2. Evolución con la relación molar S/C alimentada de las fracciones molares de H₂ (a) y CO (b) obtenidas a diferentes temperaturas en ausencia de catalizador en el SR de bio-oil. Puntos: experimental. Líneas: calculado con el modelo T1E.

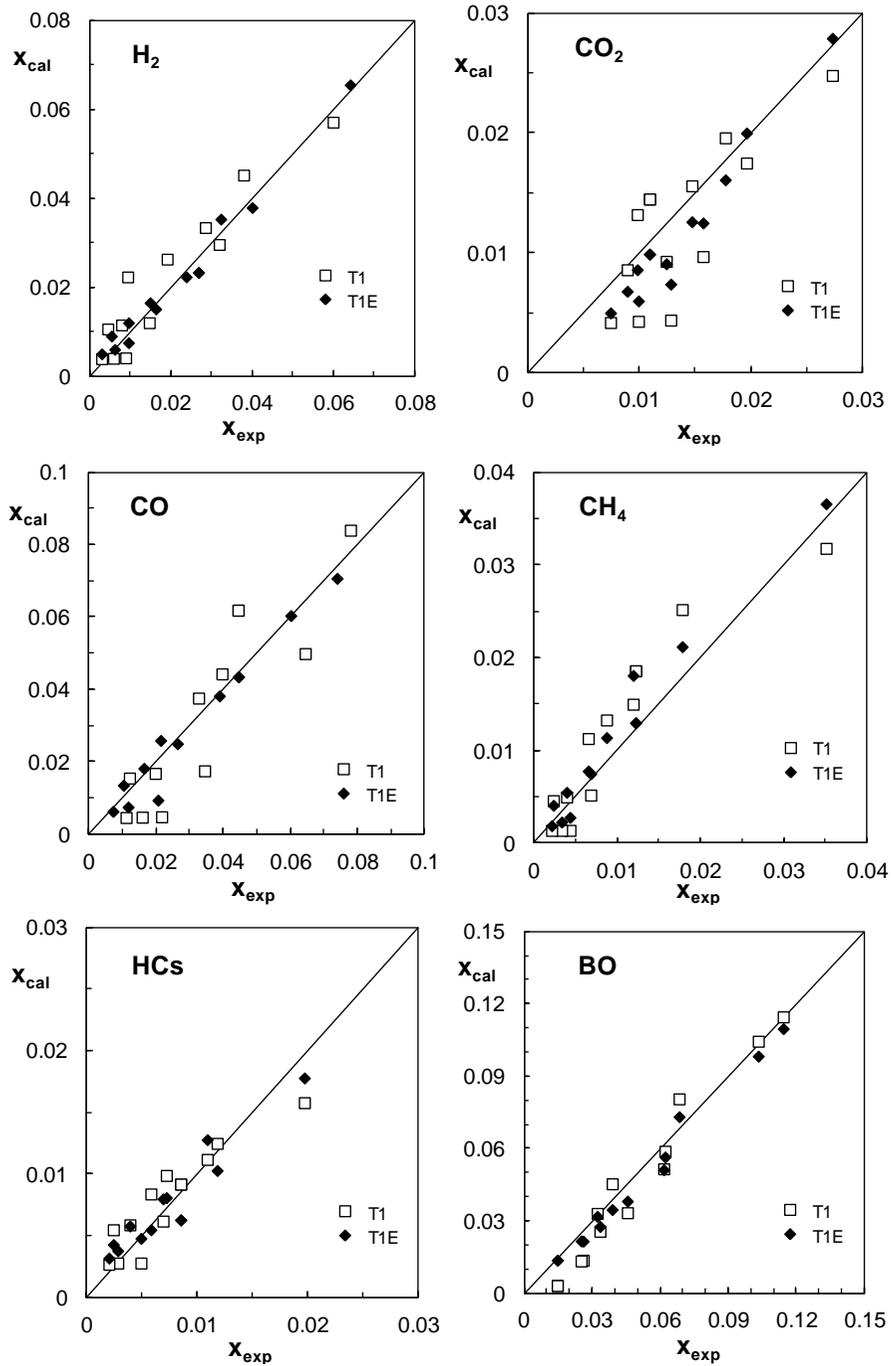


Figura B.3. Gráficos de paridad para los componentes del medio de reacción obtenidos con los modelos T1 y T1E para cuantificar la contribución de las rutas térmicas en el SR de bio-oil.

ANEXO C. MEJORAS DEL MODELO CINÉTICO DE LA CONTRIBUCIÓN CATALÍTICA

Se describen en este Anexo la adecuación de diferentes expresiones cinéticas para las etapas del esquema cinético propuesto para el SR del bio-oil (Figura 7.5), que persiguen mejorar el grado de ajuste a los datos experimentales obtenidos con el Modelo Base (Ecs. (7.22)-(7.28)). El nivel adecuación de las nuevas expresiones cinéticas se ha ido analizando secuencialmente, aislando determinadas etapas del esquema de reacción, para las cuales se ha testado el nivel de ajuste de las nuevas expresiones cinéticas propuestas, manteniendo para el resto de etapas las expresiones del Modelo Base. El procedimiento seguido se describe a continuación.

Adecuaciones para el metano

Se han hecho ajustes utilizando nuevas ecuaciones cinéticas para las etapas que involucran únicamente al CH₄ (etapas 3 y 5 en la Figura 7.5), asumiendo para el resto de etapas del esquema cinético las ecuaciones de velocidad correspondientes a reacciones elementales (Modelo Base) y con los valores de las constantes cinéticas previamente calculados (Tabla 7.3). Las ecuaciones alternativas propuestas se muestran en la Tabla C.1, y consideran:

- M1- una ecuación cinética empírica potencial de orden n para la contribución catalítica de la etapa DE1 de descomposición del bio-oil (a CH₄+CO+H₂).
- M2- la inclusión de un denominador con un término de adsorción de H₂O en la ecuación cinética del SRM (para tener en cuenta la posible atenuación por el exceso de agua sobre la velocidad de la reacción SRM).
- M3- la inclusión de un término de adsorción de agua en la ecuación cinética de la etapa SRM, y para la contribución catalítica de la etapa DE1 de descomposición del bio-oil (a CH₄+CO+H₂) considera una ecuación del tipo de la Ec. (7.16) propuesta para la contribución térmica de esta etapa.
- M4- que la constante de equilibrio de la reacción SRM es un parámetro ajustable según la expresión de Arrhenius (dado que se trata de una reacción endotérmica, con aumento de la constante de equilibrio con la temperatura).

La función objetivo a optimizar en este caso incluye únicamente la suma de cuadrados residuales para el CH₄ (FO_{CH_4}).

Tabla C.1. Ecuaciones cinéticas alternativas al Modelo Base para las etapas que involucran formación-desaparición de CH₄.

Modelo	Ecuaciones cinéticas
M1	$(r_{DE1})_0 = \rho_b k_{DE1} P_B^n + \frac{k_{D1}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (C.1)
	$(r_{SRM})_0 = \rho_b k_{SRM} (P_M P_W - P_{H2}^3 P_{CO} / K_{SRM})$ (7.26)
M2	$(r_{DE1})_0 = \rho_b k_{DE1} P_B + \frac{k_{D1}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (7.24)
	$(r_{SRM})_0 = \rho_b \frac{k_{SRM} (P_M P_W - P_{H2}^3 P_{CO} / K_{SRM})}{1 + K_W P_W}$ (C.2)
M3	$(r_{DE1})_0 = \rho_b \frac{k_{DE1} P_B}{P_W^{k_W^t}} + \frac{k_{D1}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (C.3)
	$(r_{SRM})_0 = \rho_b \frac{k_{SRM} (P_M P_W - P_{H2}^3 P_{CO} / K_{SRM})}{1 + K_W P_W}$ (C.2)
M4	$(r_{DE1})_0 = \rho_b k_{DE1} P_B + \frac{k_{D1}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (7.24)
	$(r_{SRM})_0 = \rho_b k_{SRM} (P_M P_W - P_{H2}^3 P_{CO} / K_{SRM})$ (7.26)
	$K_{SRM} = K_{SRM}^* \exp \left[-\frac{E_{SRM}^{eq}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]$ (C.4)

Al igual que las constantes cinéticas, la constante de adsorción para el agua, K_W , se calcula mediante la expresión reparametrizada, Ec. (C.5), en la que K_W^* es la constante de adsorción a una temperatura de referencia, T^* , y ΔH es la entalpía de adsorción del agua:

$$K_W = K_W^* \exp \left[\frac{\Delta H_W}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (C.5)$$

En la Tabla C.2 se recogen los resultados de los ajustes realizados con el Modelo Base y con los modelos alternativos M1 – M4, incluyendo el valor de la función objetivo (FO_{CH_4}), la suma de cuadrados residual del CH₄, (SSE_{CH_4}) y los resultados del análisis de varianzas que compara los ajustes con los nuevos modelos respecto al

Modelo Base. Los resultados ponen de manifiesto que únicamente la inclusión de un término de adsorción de agua en la ecuación SRM supone una mejora respecto del modelo base. No obstante, dicha mejora no es significativa en base al análisis de varianza.

Tabla C.2. Resultados de los ajustes para cuantificar la formación de CH₄ con el Modelo Base y los modelos M1-M4, y análisis de varianza de los modelos M1-M4 respecto al modelo Base.

	Modelo Base	Modelo M1	Modelo M2	Modelo M3	Modelo M4
$10^3 \cdot FO_{CH_4}$	9.230	8.994	8.674	9.307	9.207
$10^4 \cdot SSE_{CH_4}$	3.168	3.075	2.967	3.153	3.160
p	45	45	45	45	45
n _e	1	1	1	1	1
q	4	5	6	6	6
v	41	40	39	39	39
$10^6 \cdot \sigma^2$	7.726	7.686	7.607	8.085	8.102
σ_i^2 / σ_j^2		1.005	1.016	<1	<1
F(1- α , v _i , v _j)		1.695	1.695		
¿Mejora significativa?		NO	NO		

Adecuaciones para el lump de hidrocarburos

Igualmente, se han realizado ajustes con nuevas expresiones cinéticas para las etapas que involucran solo a los HCs (etapas 4 y 6 en la Figura 7.5), asumiendo que el resto de etapas son elementales y con los valores de las constante cinéticas de la Tabla 7.3. Los nuevos modelos propuestos (Tabla C.3) consideran:

HC1- la inclusión de un denominador con un término de adsorción de agua en la ecuación cinética del SRHC (para tener en cuenta la posible atenuación por el exceso de agua sobre la velocidad de esta reacción)

HC2- una ecuación empírica de tipo potencial para la etapa de SRHC, con órdenes n y m para HCs y H₂O, respectivamente

HC3- una ecuación empírica de tipo potencial tanto para la etapa de reformado de hidrocarburos, como para la descomposición a CO₂+HCs+H₂.

La función objetivo a optimizar en estos ajustes incluye únicamente la suma de cuadrados residuales para los HCs.

En la Tabla C.4 se recogen los resultados de los ajustes realizados con el Modelo Base y con los modelos alternativos HC1-HC3, incluyendo el valor de la función objetivo (FO_{HCs}), la suma de cuadrados residual del lump HCs, (SSE_{HCs}) y los resultados del análisis de varianzas que compara los ajustes con los nuevos modelos respecto al Modelo Base.

Tabla C.3. Ecuaciones cinéticas alternativas la Modelo Base para las etapas que involucran formación-desaparición de HCs.

Modelo	Ecuaciones cinéticas
HC1	$(r_{DE2})_0 = \rho_b k_{DE2} P_B + \frac{k_{D2}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (7.25)
	$(r_{SRHC})_0 = \rho_b \frac{k_{SRHC} P_{HC} P_W}{1 + K_W P_W}$ (C.5)
HC2	$(r_{DE2})_0 = \rho_b k_{DE2} P_B + \frac{k_{D2}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (7.25)
	$(r_{SRHC})_0 = \rho_b k_{SRHC} P_{HC}^n P_W^m$ (C.6)
HC3	$(r_{DE2})_0 = \rho_b k_{DE2} P_B^d + \frac{k_{D2}^t \cdot P_B}{P_W^{k_W^t}}$ (C.7)
	$(r_{SRHC})_0 = \rho_b k_{SRHC} P_{HC}^n P_W^m$ (C.6)

Tabla C.4. Resultados de los ajustes para cuantificar la formación de HCs con el Modelo Base y con los modelos HC1, HC2 y HC3 y análisis de varianza para comparación de modelos.

	Modelo Base	Modelo HC1	Modelo HC2	Modelo HC3
$10^3 \cdot FO_{HCs}$	9.384	8.209	6.692	6.370
$10^5 \cdot SSE_{HCs}$	8.958	7.587	5.755	5.286
p	45	45	45	45
n_c	1	1	1	1
q	4	6	6	7
v	41	39	39	38
$10^6 \cdot \sigma^2$	2.185	1.945	1.476	1.391
σ_i^2 / σ_j^2		1.123	1.481	1.571
$F(1-\alpha, v_i, v_j)$		1.696	1.696	1.704
mejora		NO	SI	SI

significativa?

Los resultados ponen de manifiesto que en este caso todos los nuevos modelos propuestos suponen una mejora respecto al Modelo Base (que considera elementales la reacción de descomposición del bio-oil, DE2, y la de reformado de hidrocarburos, SRHC), pero esta mejora sólo es significativa para los modelos HC2 y HC3 (que no incluyen término de adsorción del agua). Ahora bien, entre estos dos últimos, la mejora del modelo HC3 (con 7 parámetros) respecto al modelo HC2 (de 6 parámetros), no es significativa, dado que el cociente varianzas para ambos modelos tiene un valor de $\sigma_1^2/\sigma_2^2= 1.06$, que es inferior al valor de la función crítica F de Fischer para los correspondientes grados de libertad ($F=1.707$).

Si bien no se muestra el conjunto de parámetros de mejor ajuste para cada modelo, para los modelos que consideran ecuaciones cinéticas de tipo potencial (HC2 y HC3), los parámetros de mejor ajuste obtenidos para los órdenes de reacción han sido: $n=1.12$ y $m=0.43$ para el modelo HC2 y $d=0.92$, $n=1.07$ y $m=0.47$ para el modelo HC3. Por ello, se ha considerado oportuno considerar valores fijos de $d=1$, $n=1$ y $m=0.5$ para los órdenes de reacción del bio-oil, HCs y H₂O, respectivamente, en las ecuaciones cinéticas para las etapas DE2 y SRHC.

Adecuaciones para las reacciones SRB y WGS

Finalmente, se han realizado ajustes con nuevas expresiones cinéticas para las etapas de reformado con vapor y WGS (etapas 1 y 2 en la Figura 7.5), asumiendo como elementales el resto de etapas y con los valores de las constantes cinéticas previamente calculado (Tabla 7.3). Los nuevos modelos propuestos (Tabla C.5) consideran:

SRBWGS1- la inclusión de un denominador con un término de adsorción de agua en las ecuaciones cinéticas SRB y WGS.

SRBWGS 2- una ecuación empírica de tipo potencial para la etapa SRB, con órdenes n y m para bio-oil y H₂O, respectivamente.

SRBWGS 3- la ecuación mecanística propuesta por Bakhtiari y cols. (2015), Ec. (7.1), para la etapa SRB.

SRBWGS 4- que la constante de equilibrio de la reacción WGS es un parámetro ajustable según una expresión exponencial que disminuye con la temperatura (dado que se trata de una reacción exotérmica).

Tabla C.5. Ecuaciones cinéticas alternativas la Modelo Base para las etapas SRB y WGS.

Modelo	Ecuaciones cinéticas
SRBWGS1	$(r_{\text{SRB}})_0 = \rho_b \frac{k_{\text{SRB}} P_B P_W^{0.9}}{1 + K_W P_W} \quad (\text{C.8})$
	$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b \frac{k_{\text{WGS}} (P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}})}{1 + K_W P_W} \quad (\text{C.9})$
SRBWGS2	$(r_{\text{SRB}})_0 = \rho_b k_{\text{SRB}} P_B^n P_W^m \quad (\text{C.10})$
	$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b k_{\text{WGS}} (P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}}) \quad (7.23)$
SRBWGS3	$(-r_A) = k \frac{(P_A - P_C^2 P_D P_E^7 / (K_P P_B^3))}{\left(1 + K_A \frac{P_C^2 P_D P_E^7}{P_B^3} + K_B \frac{P_C P_E^2}{P_B} + K_C \frac{P_C P_D P_E^5}{P_B^2}\right)} \quad (\text{C.11})$
	$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b k_{\text{WGS}} (P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}}) \quad (7.23)$
SRBWGS4	$(r_{\text{SRB}})_0 = \rho_b k_{\text{SRB}} P_B P_W^{0.9} \quad (7.22)$
	$(r_{\text{WGS}})_0 = \rho_b k_{\text{WGS}} (P_{\text{CO}} P_W - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{WGS}}) \quad (7.23)$
	$K_{\text{WGS}} = K_{\text{WGS}}^* \exp \left[+ \frac{E_{\text{WGS}}^{\text{eq}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (\text{C.12})$

En la Tabla C.6 se recogen los resultados de los ajustes realizados con el Modelo Base y con los modelos alternativos SRBWGS1 - SRBWGS3, incluyendo el valor de la función objetivo (FO', que incluye la suma ponderada de los cuadrados residuales de H₂, CO, CO₂ y bio-oil), la suma de cuadrados residual total y la individual para cada uno de los cuatro componentes, y los resultados del análisis de varianzas de los ajustes con los nuevos modelos respecto al Modelo Base (utilizando el test F alternativo, Ec. (7.14), dado el elevado valor del n° de grados de libertad en estos ajustes).

Los resultados ponen de manifiesto que la única mejora respecto del modelo Base se consigue al considerar para la constante de equilibrio de la reacción WGS valores diferentes a los predichos por los principios básicos de la termodinámica, esto es, que la constante de equilibrio viene dada por una expresión de tipo exponencial decreciente con la temperatura. Con ello se consigue reducir a más de la mitad la suma de cuadrados residual para el CO y CO₂, y también se consigue una

notable disminución de la suma de cuadrados residual del H₂. Es de destacar que la utilización de la ecuación mecanística propuesta por Bakhtiari y cols. (2015) para una mezcla equimolar de oxigenados conduce a un ajuste mucho peor que la simple Ec. (7.23) correspondiente a asumir como elemental la etapa SRB del esquema cinético.

Tabla C.6. Resultados de los ajustes con las nuevas expresiones cinéticas propuestas para las etapas SRB y WGS y análisis de varianza para comparación de los nuevos modelos respecto al Modelo Base.

	Modelo Base	Modelo SRBWGS1	Modelo SRBWGS2	Modelo SRBWGS3	Modelo SRBWGS4
FO'	0.1154	0.1154	0.1147	0.1472	0.0706
SSE'	0.0548	0.0546	0.0538	0.0749	0.0307
SSE _{H2}	$3.34 \cdot 10^{-2}$	$3.33 \cdot 10^{-2}$	$3.24 \cdot 10^{-2}$	$5.03 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$
SSE _{CO}	$6.97 \cdot 10^{-3}$	$7.10 \cdot 10^{-3}$	$7.19 \cdot 10^{-3}$	$7.98 \cdot 10^{-3}$	$3.07 \cdot 10^{-3}$
SSE _{CO2}	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$5.51 \cdot 10^{-3}$
SSE _B	$9.92 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$9.85 \cdot 10^{-4}$
p	45	45	45	45	45
n _c	4	4	4	4	4
q	4	6	6	7	6
v	176	174	174	173	174
$10^4 \cdot \sigma^2$	3.113	3.139	3.093	4.327	1.767
Ec. (7.16)		0.1969	1.8600	<0	46.20
F(1- α , v _i -v _j , v _i)		3.048	3.048		3.048
mejora significativa?		NO	NO	NO	SI

ANEXO D. DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Esta Tesis Doctoral ha dado lugar a la publicación de 6 artículos en revistas internacionales de reconocido prestigio, así como a 17 contribuciones en congresos de índole nacional e internacional.

D.1. PUBLICACIONES EN REVSTAS CIENTÍFICAS

Tabla D.1. Artículos en revistas científicas derivados de la Tesis.

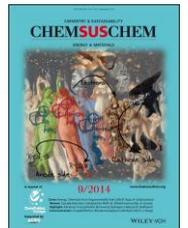
	<p>Autores: Borja Aramburu, Beatriz Valle, Claudia Santiviago, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo.</p> <p>Título: Effect of Temperature on the Catalytic Performance of Dolomite for H₂ Production by Steam Reforming of a Bio-oil/ethanol Mixture.</p> <p>Chem. Eng. Trans, 37 (2014), 451–456</p> <p>Índice de Impacto (SJR 2014): 0.432</p>
	<p>Autores: Aingeru Remiro, Beatriz Valle, Borja Aramburu, Andrés T. Aguayo, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo.</p> <p>Título: Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol.</p> <p>Appl. Catal. B: Environ., 147 (2014), 402-410</p> <p>Índice de Impacto (JCR 2014): 7.435</p>
	<p>Autores: Aitor Ochoa, Borja Aramburu, María Ibáñez, Beatriz Valle, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo, Pedro Castaño.</p> <p>Título: Compositional insights and valorization pathways for carbonaceous material deposited during bio-oil thermal treatment.</p> <p>ChemSusChem., 7 (2014), 2597-2608</p> <p>Índice de Impacto (JCR 2014): 7.657</p>
	<p>Autores: Beatriz Valle, Borja Aramburu, Claudia Santiviago, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo.</p> <p>Título: Upgrading of bio-oil in a continuous process with dolomite catalyst.</p> <p>Energy Fuel., 25 (2014), 6419-6428</p> <p>Índice de Impacto (JCR 2014): 2.790</p>

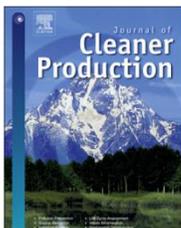
Tabla D.1. Otros artículos en revistas científicas.

Autores: Aingeru Remiro, Beatriz Valle, Borja Aramburu, Andrés T. Aguayo, Javier Bilbao, and Ana G. Gayubo.

Título: Steam Reforming of the Bio-Oil Aqueous Fraction in a Fluidized Bed Reactor with in Situ CO₂ Capture.

Ind. Eng. Chem. Res., 52 (2013), 17087–17098

Índice de Impacto(JCR 2014): 2.557



Autores: Beatriz Valle, Aingeru Remiro, Borja Aramburu, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo.

Título: Strategies for maximizing the bio-oil valorization by catalytic transformation.

J. Cleaner Prod., 88 (2015), 345–348

Índice de Impacto (JCR 2014): 3.844

D.2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Tabla D.2. Contribuciones a congresos nacionales e internacionales.

	<p>Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT). Zaragoza, España 2011.</p> <p>Título: Efecto de la relación vapor/bio-oil en el reformado sobre un catalizador de Ni/La₂O₃-Al₂O₃.</p> <p>Autores: B. Valle, A. Remiro, J. Vicente, B. Aramburu, A.G. Gayubo.</p>
	<p>9th Green Chemistry Conference (9GCC). Madrid, España 2011.</p> <p>Título: Temperature effect on steam reforming of bio-oil over Ni based catalyst with in situ capture of CO₂.</p> <p>Autores: B. Valle, A. Remiro, B. Aramburu, A.G. Gayubo, J. Bilbao.</p>
	<p>III Jornadas de Investigación de la Facultad de Ciencia y Tecnología y VII Jornadas de Presentación de Empresas y Centros de Innovación Tecnológica. Leioa, España 2012.</p> <p>Título: Bio-refinery.</p> <p>Autores: A. T. Aguayo, B. Aramburu, A. Ateka, P. B. Benito, J. Bilbao, P. Castaño, E. Eperlde, J. Ereña, M. Gamero, A. G. Gayubo, M. Ibañez, C. Montero, L. Oar-Arteta, P. Pérez-Urriarte, A. Remiro, I. Sierra, B. Valle, J. Vicente.</p>
	<p>The Energy & Materials Research Conference (EMR). Torremolinos, España 2012.</p> <p>Título: Effect of the temperature in a pre-reforming reactor with dolomite for H₂ production by crude bio-oil steam reforming in a two-step reactor system.</p> <p>Autores: B. Aramburu, B. Valle, C. Santiviago, A.G. Gayubo, J. Bilbao.</p>
	<p>20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA). Praga, Republica Checa 2012.</p> <p>Título: Temperature effect on steam reforming of crude bio-oil over Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst in a two-step reaction system</p> <p>Autores: B. Aramburu, A. Remiro, B. Valle, A.G. Gayubo, J. Bilbao.</p>

Tabla D.2. Continuación.

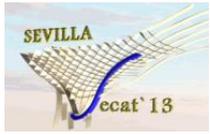
	<p>1st International Congress on Bioenergy. Portalegre, Portugal 2013.</p> <p>Título: Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures over Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst: Effect of operating conditions.</p> <p>Autores: B. Aramburu, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>
	<p>1st International Congress on Bioenergy. Portalegre, Portugal 2013.</p> <p>Título: Thermodynamic analysis of oxidative steam reforming of crude bio-oil for hydrogen production.</p> <p>Autores: C.R. Montero, B. Valle, B. Aramburu, A.G. Gayubo, J. Bilbao.</p>
	<p>International Conference on Engineering and Mathematics (ENMA). Bilbao, España 2013.</p> <p>Título: Thermodynamic analysis of the steam reforming of a simulated bio-oil for Hydrogen production</p> <p>Autores: C.R. Montero, B. Valle, B. Aramburu, A.G. Gayubo, J. Bilbao.</p>
	<p>Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT). Sevilla, España 2013.</p> <p>Título: Influencia de la calcinación y reducción del Ni/La₂O₃-Al₂O₃ en la obtención de H₂ mediante reformado con vapor de bio-oil.</p> <p>Autores: B. Aramburu, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>
	<p>Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ). Santander, España 2013.</p> <p>Título: Catalizadores de Ni para la obtención de H₂ mediante reformado con vapor de mezclas bio-oil/bio-etanol</p> <p>Autores: B. Valle, B. Aramburu, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>
	<p>8th Conference on sustainable development of Energy, Water and Environment systems. Dubrovnik, Croacia 2013.</p> <p>Título: Strategies for maximizing the bio-oil valorization by catalytic transformation.</p> <p>Autores: B. Valle, A. Remiro, B. Aramburu, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>

Tabla D.2. Continuación.

	<p>IV Jornadas de Investigación de la Facultad de Ciencia y Tecnología y VII jornadas de Presentación de Empresas y Centros de Innovación Tecnológica. Leioa, España 2014.</p>
	<p>Título: Innovations in catalytic processes.</p>
	<p>Autores: A. T. Aguayo, B. Aramburu, A. Arandia, A. Ateka, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, P. Castaño, G. Elordi, E. Eperlde, J. Ereña, A. Errekatxo, M. Gamero, I. García, A. G. Gayubo, A. Gutierrez, I. Hita, M. Ibañez, C. Montero, L. Oar-Arteta, R. Palos, P. Pérez-Urriarte, A. Remiro, M. Sánchez-Contador, I. Sierra, B. Valle.</p>
	<p>GPE-4th International Congress on Green Process Engineering. Sevilla, España 2014.</p>
	<p>Título: Compositional insights of the carbonaceous material deposited during the bio-oil thermal treatment (pyrolytic lignin).</p>
	<p>Autores: A. Ochoa, B. Aramburu, M. Ibañez, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño.</p>
	<p>International Congress on Biomass (iconBM). Florence, Italia 2014.</p>
	<p>Título: Effect of temperature on the catalytic performance of dolomite for H₂ production by steam reforming of a bio-oil/ethanol mixture.</p>
	<p>Autores: B. Aramburu, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>
	<p>II International Congress of Chemical Engineering (ANQUE-2014). Madrid, España 2014.</p>
	<p>Título: Coke deposition on Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst in crude bio-oil steam reforming</p>
	<p>Autores: B. Aramburu, C. Montero, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.</p>
	<p>21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014. Praga, República Checa 2014.</p>
	<p>Título: Steam reforming of bio-oil in a two-reactor system in series: Effect of temperature in the pre-reforming reactor with a low cost catalyst.</p>
	<p>Autores: B. Aramburu, B. Valle, C. Santiviago, A. G. Gayubo, J. Bilbao.</p>

Tabla D.2. Continuación.

13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.
Barcelona, España 2014.

Título: Effect of temperature on Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst deactivation by coke during crude bio-oil steam reforming.

Autores: B. Aramburu, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.
