



Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Selección de las condiciones de operación en el reformado oxidativo con vapor (OSR) del bio-oil con un catalizador de espinela NiAl_2O_4

Autor:

Ander Aresti Esteban

Directora:

Ana Guadalupe Gayubo Cazorla

© 2017, Ander Aresti Esteban y Ana G. Gayubo Cazorla

Leioa, 26 de Julio de 2017

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.1.	Biomasa: Características, procedencia y derivados	3
1.1.2.	Procesos de producción de hidrógeno	5
1.1.3.	Catalizadores para procesos de reformado de diferentes alimentaciones	9
1.2.	OBJETIVOS	10
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
2.1.	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	11
2.2.	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR FRESCO Y DESACTIVADO	11
2.2.1.	Adsorción-desorción de N ₂	11
2.2.2.	Difracción de rayos X (XRD)	12
2.2.3.	Reducción a temperatura programada (TPR)	12
2.2.4.	Oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar el coque	13
2.3.	EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS	14
2.3.1.	Descripción del equipo	14
2.3.2.	Análisis en línea de los productos de reacción	16
2.3.3.	Condiciones de operación	17
2.4.	ÍNDICES DE REACCIÓN	18
2.5.	ALIMENTACIÓN DE BIO-OIL	19
3.	RESULTADOS	21
3.1.	PROPIEDADES DEL CATALIZADOR FRESCO	21
3.2.	CONTRIBUCIÓN DE LAS RUTAS TÉRMICAS (SIN CATALIZADOR)	22
3.3.	COMPORTAMIENTO CINÉTICO	23
3.3.1.	Efecto de la temperatura de reacción	24
3.3.2.	Efecto de la relación S/C	26
3.3.3.	Efecto de la relación O/C	29
3.3.4.	Efecto del tiempo espacial:	31
3.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS	34
3.4.1.	Reducción a temperatura programada (TPR)	34
3.4.2.	Difracción de rayos X (XRD)	35
3.4.3.	Oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar el coque	37
4.	RESUMEN	43
5.	CONCLUSIONES	44

6. NOMENCLATURA	46
7. BIBLIOGRAFÍA.....	48

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

A día de hoy, la mayor parte de la demanda energética mundial está cubierta por combustibles fósiles como el petróleo, carbón o gas natural. El uso de este tipo de fuentes de energía, causantes de las emisiones de gases de efecto invernadero, es responsable de la contaminación del aire y del aumento de la temperatura global en las últimas décadas (un incremento de 0,79 °C desde 1881) (Hydrogen Council, 2017).

En la Figura 1.1 se puede observar como las energías renovables y las energías con emisiones neutras de carbono solo cubren un 18,2% de la demanda energética mundial.

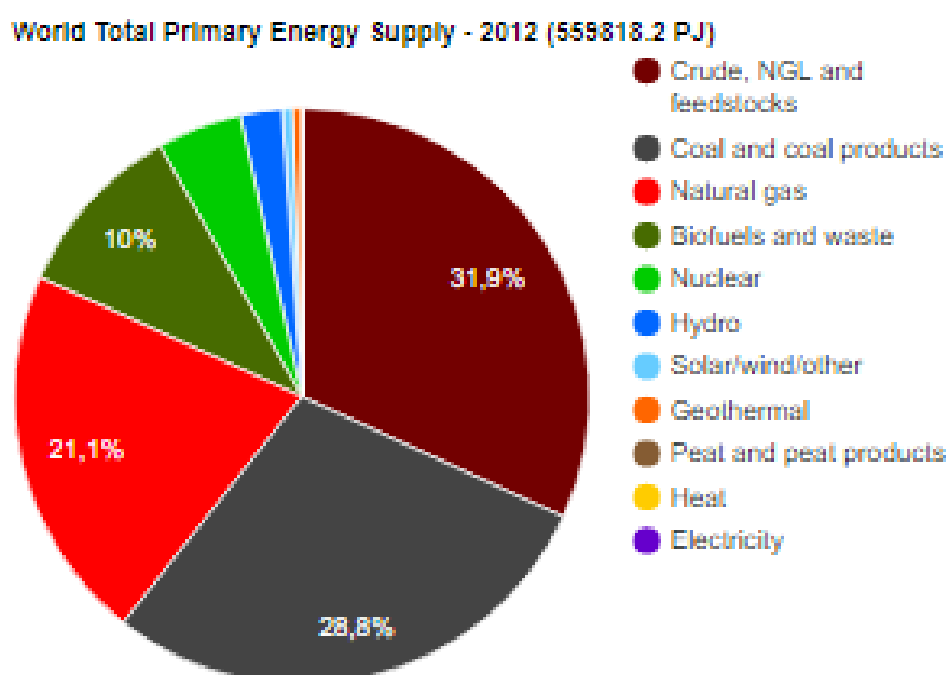


Figura 1.1. Demanda de energía primaria mundial del 2012.

Siendo conscientes del problema, en la World Energy Outlook 2010 diferentes países se reunieron para dar solución a este problema. Se plantearon 3 escenarios energéticos diferentes: *Current Policies Scenario*, que asume las medidas tomadas hasta el momento y considera que van a seguir sin cambios; *New Policies Scenario*, que asume las políticas de ahorro energético y otras intenciones anunciadas por instituciones en conferencias internacionales; y por último el *450 Scenario*, que recoge un conjunto de políticas de emisiones de CO₂ para limitar el aumento de la temperatura de la tierra a 2 °C para 2100 (Jiménez, 2012). Para ello, existe la necesidad de aumentar la demanda energética de las energías renovables y convertir los diferentes sectores energéticos, industriales y transportes neutros en cuanto a emisiones de carbono.

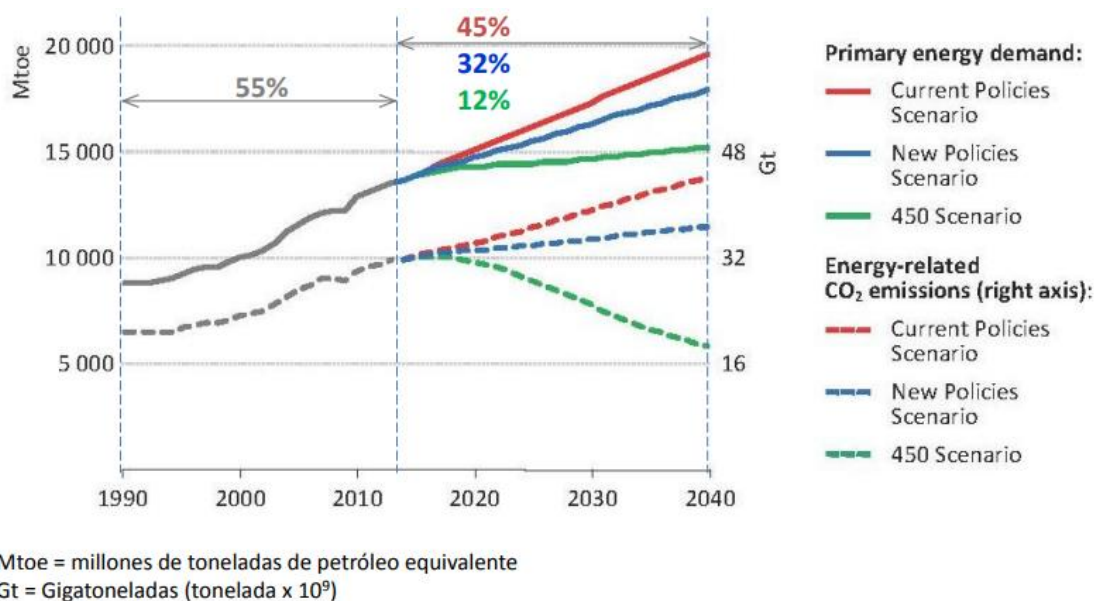


Figura 1.2. Demanda de energía primaria y emisiones de CO₂ por escenario (WEO, 2015)

Con los tres posibles escenarios en mente se comenzaron a implantar medidas de reducción de gases contaminantes tales como la implantación de energías renovables, combustibles alternativos o mejora de la eficiencia energética.

Una de las posibles soluciones consideradas fue el uso del hidrógeno tanto como combustible, como fuente de electricidad. Este elemento tiene el mayor poder calorífico por unidad de masa y emisiones nulas de carbono a la atmósfera.

El hidrógeno no es una materia prima que se encuentra en la naturaleza como el carbón o el petróleo. Su obtención requiere de un gasto energético, por lo que al inicio necesitara de fuentes convencionales de energía. Aun así, a largo plazo, ese gasto podrá ser remplazado por energías renovables convirtiéndose en una combustible libre de emisiones de CO₂.

Es una fuente de energética eficiente en conjunto con una pila de combustible, que combinado con oxígeno, el único residuo que genera es agua. Es una energía limpia que puede ser implementada tanto como fuente de electricidad, como combustible para motores de combustión de vehículos o reactores de lanzamiento de cohetes. En el sector energético también tiene mucha importancia para las centrales nucleares, siendo el deuterio utilizado como moderador para frenar los neutrones en las reacciones de fisión nuclear. Este compuesto también puede que tenga gran importancia para la, todavía en desarrollo, fusión nuclear. En este proceso dos átomos de hidrogeno se fusionan para conseguir un átomo de helio y liberar una cantidad inigualable de calor, aunque aún es un proceso que está lejos de ser implantado.

Por otro lado, también tiene su importancia en la industria química. En las refinerías el hidrógeno es usado para procesos de hidrotreamiento, donde se limpian los productos petrolíferos de contenido de azufre. En otras industrias, el hidrógeno se usa para la síntesis de productos como amoniaco o ácido clorhídrico, hidrogenación de la margarina...

En la actualidad, 96% del hidrógeno proviene de combustibles fósiles, tales como; gas natural, productos petrolíferos y carbón (Figura 1.3). Solo un 4% provienen de procesos limpios como la electrolisis, pero aun con todo, la electricidad generada para utilizar en ese proceso proviene

de combustibles fósiles o de la energía de sobra que se crea en las centrales nucleares principalmente.

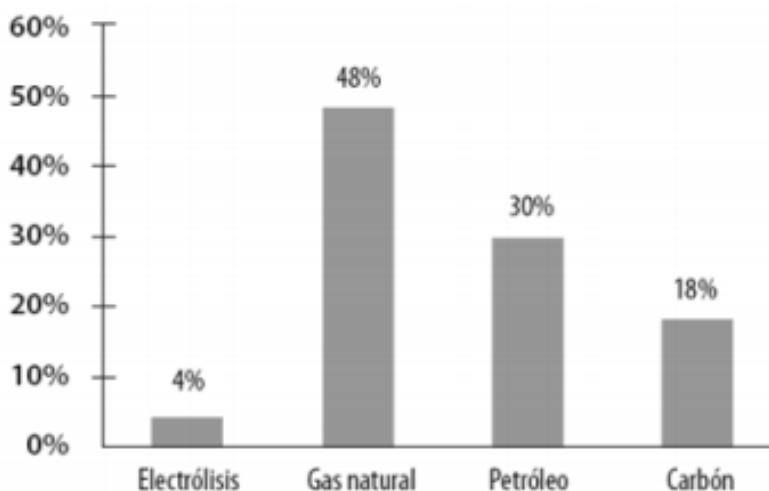


Figura 1.3. Fuentes de energía desde donde se produce H₂.

En otras palabras, a pesar de ser una energía limpia, el proceso de obtención de hidrógeno no lo es, por lo que recientes investigaciones apuntan al interés de desarrollar métodos más sostenibles para su obtención, habiéndose prestado una especial atención a su obtención desde biomasa o compuestos derivados de biomasa.

1.1.1. Biomasa: Características, procedencia y derivados

La denominación de “biomasa” engloba a aquella materia orgánica, procedente de desechos de origen vegetal o animal, que puede ser aprovechada energéticamente. Es un recurso renovable, puesto que no es necesario de mucho tiempo para hacer crecer un cultivo destinado a ello. Por otro lado, a pesar de producir emisiones de CO₂ al ser aprovechado energéticamente, se considera una energía neutra en cuanto a emisiones de carbono. Esto se debe a que todo el carbono que emiten a la atmósfera ha sido previamente adquirido de ella mediante la fotosíntesis de las plantas.

La biomasa tiene diversas utilidades como generar electricidad, calentar residencias, generar combustibles para motores y como fuente de calor para procesos industriales. A parte de ser también un recurso barato, su obtención ayuda a mantener los bosques limpios. Esto ayuda a disminuir la cantidad de incendios y evitar así la pérdida de ecosistemas y deforestación. (Toklu, 2017)

Dependiendo de su procedencia, la biomasa se divide en las siguientes categorías:

- **Biomasa tradicional:** En este grupo generalmente entra la biomasa utilizada en pequeña escala por países en desarrollo. Ejemplo de ello es el uso de la madera, cascara de arroz y otros desechos como combustible.
- **Biomasa moderna:** Este grupo entra la biomasa generada a mayor escala. En función de los procesos de transformación posteriores se dividen en distintos productos:

- Residuos forestales: Son los residuos procedentes de los tratamientos de masas forestales que se obtienen tras la poda, transporte y mantenimiento de las plantaciones.
- Residuos agrícolas leñosos: Proceden de la poda de los diferentes frutales dependiendo de la estación del año.
- Residuos agrícolas herbáceos: Proceden de la paja del cereal y cañotes de maíz.
- Residuos de industrias forestales y agrícolas: Son los desechos que se forman en los tratamientos de diferentes productos como la madera o frutos secos.
- Cultivos energéticos: Son cultivos específicamente destinados a la producción de una biomasa de alto valor energético.

Para el mayor aprovechamiento de la biomasa, ésta pasa por diferentes procesos de transformación termoquímicos o bioquímicos para conseguir productos con alto valor añadido, o simplemente un producto con mejores prestaciones para su uso.

En la Figura 1.4 se pueden observar diferentes procesos termoquímicos o bioquímicos para obtener productos intermedios adecuados para la posterior obtención de H₂ mediante procesos de reformado, o bien procesos de transformación directa de la biomasa a H₂.

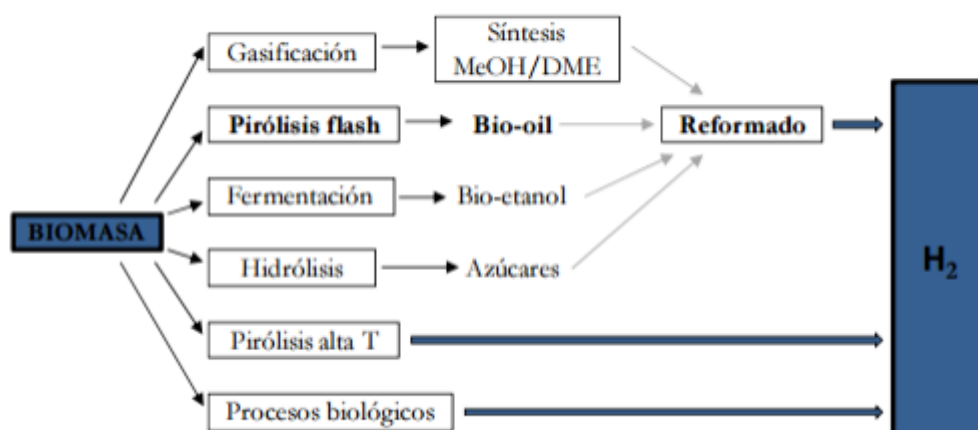


Figura 1.4. Vías de obtención de H₂ a partir de la biomasa. (Aramburu, 2016)

Mediante la gasificación se obtienen biogases tales como MeOH o DME aprovechables para la obtención de energía o como combustibles para motores de combustión interna. El proceso trata de una combustión parcial que genera gases de alto contenido energético.

En la pirólisis flash, la biomasa seca es calentada a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno. De esta manera se da una descomposición térmica de la biomasa, generando un producto líquido, de alto valor energético llamado bio-oil (Meier, 2013).

La biomasa también es una buena opción para conseguir bio-alcoholes como el bio-etanol. Para ello la biomasa pasa por dos tratamientos diferentes. Primero, mediante hidrólisis, se provoca la ruptura de polímeros de glucosa en azúcares sencillos. Una vez se obtengan estos azúcares, la biomasa es sometida a un proceso de fermentación para convertir su contenido de azúcar en etanol (Morales, 2015).

Los productos obtenidos desde biomasa mediante las transformaciones previamente descritas, son productos idóneos para su posterior conversión en H₂ mediante procesos de reformado.

1.1.2. Procesos de producción de hidrógeno

Mediante la tecnología existente, existen diferentes formas de producir H₂ tanto de fuentes renovables como de convencionales (Figura 1.5).

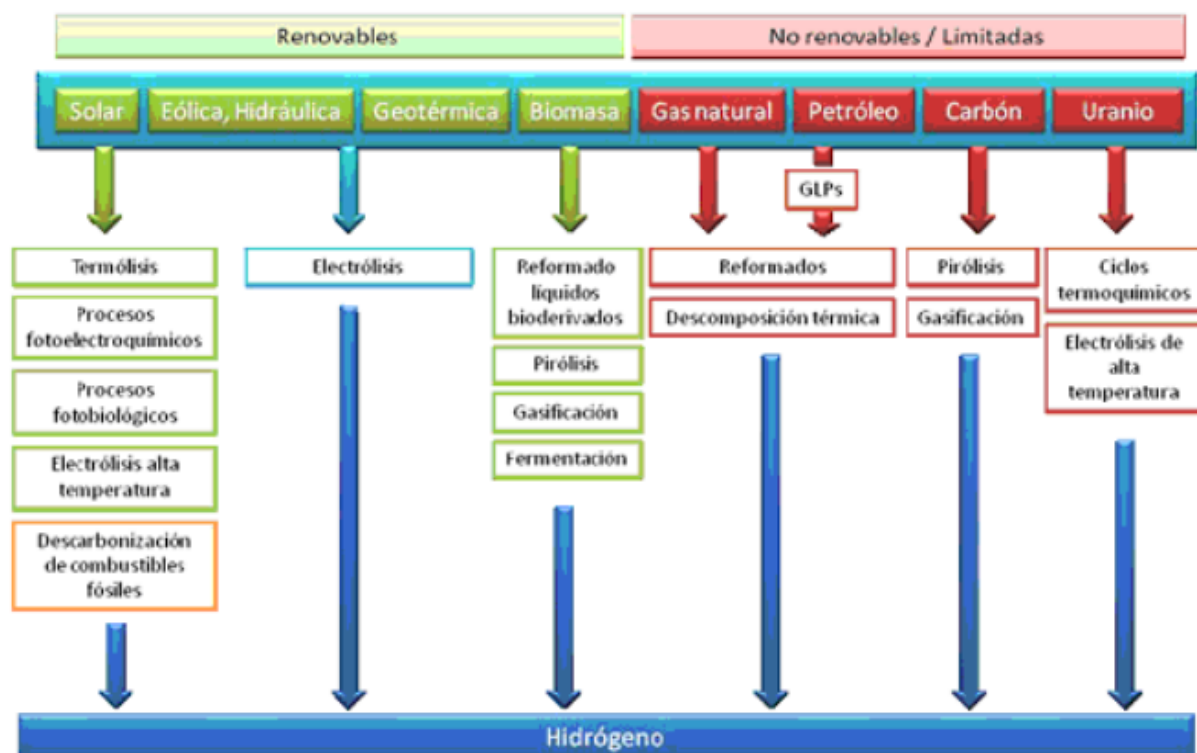


Figura 1.5. Procesos para la producción de hidrógeno clasificados según la fuente de energía.

Una de las ventajas de este producto, es que puede ser obtenido de diferentes materias primas, siendo el gran reto de hoy en día su obtención mediante métodos renovables o neutros de emisiones de carbono. A continuación se van a mencionar los procesos para su producción, centrandó la atención principalmente en la obtención por vías sostenibles.

1.1.2.1. Reformado con vapor (SR)

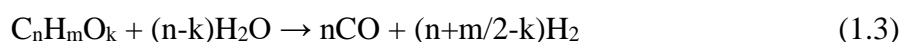
El reformado con vapor de agua ha sido un método utilizado en la industria durante décadas para la producción de hidrógeno. Es un proceso endotérmico en el cual, mediante el uso de hidrocarburos o compuestos oxigenados y vapor de agua, se produce H₂ con un alto rendimiento. Éste, depende de la relación H/C que contenga el reactivo. Por tanto, el compuesto ideal para esta reacción es el CH₄, puesto que es el compuesto con más cantidad de átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono. La reacción es la siguiente (Ramos, 1997):



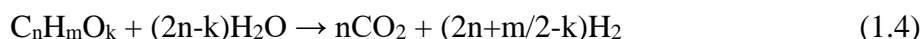
La reacción (Ecuación 1.1) es el reformado del metano, el cual produce gas de síntesis. Es una reacción endotérmica que es favorecida a altas temperaturas, bajas presiones y una relación S/C alta.

La reacción (Ecuación 1.2) es la reacción denominada *Water Gas Shift* (WGS), una reacción adicional que aprovecha el CO formado para producir más cantidad de H₂. Al contrario de la reacción (Ecuación 1.1), ésta es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Aparte de producir más H₂, ayuda a minimizar el carácter endotérmico del reformado (García, 2014).

Como alternativa más sostenible, existe la posibilidad de sustituir los reactivos provenientes de combustibles fósiles, por compuestos oxigenados derivados de la biomasa, como el bio-oil, que es el producto líquido de la pirólisis rápida de biomasa vegetal. Esta alternativa, aparte de provenir de una fuente de energía renovable (biomasa), se considera neutra en cuanto a emisiones de carbono. La reacción es la siguiente (Basagiannis y Verykios, 2006):



A este proceso también le acompaña la reacción WGS (Ecuación 1.2) que combinándolas se conseguiría la siguiente reacción global:



Durante el proceso, en menor grado, se dan reacciones de descomposición o hidrogenación como las que aparecen a continuación (Chattanathan y cols, 2012):



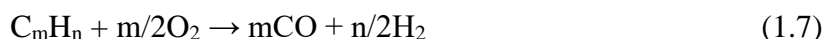
El reformado con vapor tiene como ventaja un alto rendimiento de hidrógeno. Como contrapartida, la reacción es exotérmica, por lo que requiere de un consumo alto de energía. Además, en el esquema de identificación de rutas de reacción del reformado con vapor propuesto por Basagiannis y Verykios (2006), se observan varias reacciones indeseadas (como deshidratación y cetonización) que forman compuestos precursores de coque.

1.1.2.2. Oxidación parcial (POX)

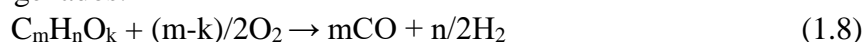
La oxidación parcial consiste en la combustión incompleta de hidrocarburos o compuestos oxigenados tanto con catalizador como sin él. Su carácter exotérmico proporciona la energía necesaria para mantener el proceso a alta temperatura.

La reacción global del POX es la siguiente:

- Para hidrocarburos:



- Para compuestos oxigenados:



Por el contrario, alimentar oxígeno en exceso al proceso promueve una combustión completa y como resultado, la formación de CO₂ y H₂O (Chattahathan y cols, 2012).

Este proceso es una alternativa al reformado con vapor cuanto se busca conseguir una mayor pureza del H₂, puesto que se generan menos subproductos (básicamente CO y CO₂). Otra ventaja es el ahorro energético, puesto que no hay necesidad de una fuente de calor externa dado su carácter exotérmico. En contrapartida, el rendimiento de hidrógeno que se consigue mediante la oxidación parcial es menor; la relación estequiométrica H₂/CO del reformado con vapor de CH₄ es de 3 mientras que el de la oxidación parcial es de 2.

Como atractivo adicional, la rápida cinética de la reacción permite minimizar el tamaño necesitado del reactor y ahorrar más gastos.

1.1.1.3. Reformado oxidativo con vapor (OSR)

El reformado oxidativo con vapor consiste en combinar las reacciones de reformado con vapor con la oxidación parcial con el objetivo de favorecer las desventajas de cada proceso con las ventajas del otro. El SR es un proceso endotérmico, algo indeseado por su alto costo energético. Además, es propenso a la formación de coque, pero su rendimiento de H₂ es alto. Por otro lado, el POX es un proceso exotérmico, no tiene tantos problemas como el SR en cuanto a formación de coque pero su rendimiento no es tan alto. La combinación de estas dos reacciones supone un gran ahorro energético y atenúa la formación de coque de la SR. Hay estudios que se centran en conseguir el punto auto-térmico mediante este proceso, es decir, un balance energético neutro (Reformado Autotérmico, ATR).

Para el caso del bio-oil, la reacción principal sería la combinación de las reacciones (Ecuación 1.2), (Ecuación 1.3) y (Ecuación 1.8), dando como resultado la siguiente estequiometría general:



A pesar de que la oxidación parcial (POX) pueda atenuar la deposición de coque formada en el proceso, el reformado oxidativo con vapor (OSR) del bio-oil sigue teniendo problemas de desactivación por este tipo de compuestos carbonosos depositados sobre los centros metálicos del catalizador, procedentes en su mayoría de la repolimerización de los componentes pesados del bio-oil.

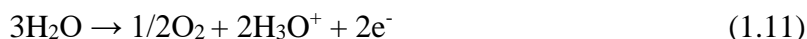
Para solucionar el problema asociado a la rápida desactivación de los catalizadores no solo en procesos de reformado sino también otros procesos de valorización del bio-oil (como la transformación catalítica a hidrocarburos con catalizador de zeolita HZSM-5), se ha demostrado que es eficaz la utilización de un equipo de reacción con 2 etapas en serie (Gayubo y cols., 2010; Remiro y cols., 2013; Valle y cols., 2015): en la primera etapa (etapa térmica, sin catalizador, donde tiene lugar la volatilización del bio-oil) se retiene un producto sólido carbonoso (denominado lignina pirolítica), que se produce por la repolimerización de componentes fenólicos del bio-oil; y en la segunda etapa (reactor catalítico de lecho fluidizado) se produce el reformado de los oxigenados remanentes que salen de la etapa térmica.

1.1.1.4. Electrolisis

La electrolisis consiste en la separación de las moléculas de agua en los átomos que la constituyen. Es una manera limpia de conseguir H₂ puro mediante el uso de electricidad y agua.

Los electrodos se colocan sobre una solución que contiene ácidos, sales, hidróxidos o óxidos metálicos que favorece el movimiento de electrones y aumenta la velocidad de reacción (Fernández-Balaños, 2015).

En el ánodo se produce oxígeno y en el cátodo hidrógeno mediante las siguientes reacciones:



La electrolisis se puede llevar a cabo de dos maneras:

- Electrolisis a baja temperatura: El agua entra en estado líquido y se necesita un consumo alto de electricidad para poder producir hidrógeno. A 25 °C se necesitaría de 237,75 kJ para disociar 1 mol de agua y poder así lograr 1 mol de H₂ con un poder calorífico inferior de 241,82 kJ, es decir, se obtiene un beneficio energético de 1.02 kJ por kJ eléctrico consumido.
- Electrolisis a alta temperatura: El agua se alimenta en estado gaseoso por lo que se requiere de una fuente de calor como puede ser la energía termosolar o energía de reactores nucleares. En este caso a 1000 °C el vapor de agua necesita 177,66 kJ de electricidad para disociarse. Se consiguen 1,37 kJ de energía por cada kJ eléctrico consumido.

1.1.1.5. Reformado seco (DR)

El reformado seco se planteó como posible sustituto del reformado con vapor (SR) dada la gran cantidad de energía que había que proporcionar al proceso (algo indeseable desde un punto de vista industrial). Ugarte y cols. (2017) estudiaron el proceso del reformado seco utilizando biogas como reactivo. Las reacciones del proceso son las siguientes, junto con la reacción WGS (Ecuación 1.2):

- Reformado seco del metano



- Descomposición del metano



- Reacción de Boudouard



El principal problema de esta reacción es la alta deposición de coque sobre el catalizador. Como se puede observar, dos de las cuatro reacciones principales (Ecuaciones 1.13 y 1.14) forman coque (C) durante el proceso provocando la desactivación del catalizador. Por otro lado, dadas las elevadas temperaturas de reacción necesarias, la reacción WGS (Ecuaciones 1.2) está desfavorecida termodinámicamente, y se produce la reacción reversa (r-WGS), que consume el H₂, algo indeseado para el proceso.

En su estudio; Ugarte y cols. (2017), para compensar la alta deposición de coque, utilizan un “*Novel Reactor*” que permite la regeneración del catalizador y la separación del H₂ puro. Los resultados mostraron que es un proceso factible y no se aprecia pérdida de conversión alguna.

1.1.3. Catalizadores para procesos de reformado de diferentes alimentaciones

Una de las principales problemáticas del reformado es la rápida deposición de coque sobre el catalizador (Trimm, 1997). Por ese motivo, el catalizador tiene que ser fácilmente regenerable y con una buena resistencia frente a la sinterización. Además, debe tener una alta actividad, para que la conversión del bio-oil sea máxima, y una alta selectividad hacia la producción de H_2 .

Para los diferentes procesos de reformado (SR, POX, OSR, DR) de diferentes tipos de alimentaciones (metano, hidrocarburos, oxigenados puros, bio-oil), se han empleado una gran variedad de catalizadores, basados tanto en metales nobles como no nobles, utilizando diferentes tipos de soportes (tanto óxidos metálicos, como óxidos mixtos, de tipo perovskitas, espinelas, hidrotalcitas, etc). Li y cols., (2016) han hecho una reciente e interesante revisión sobre el diseño, síntesis, reactividad, selectividad y propiedades electrónicas de catalizadores de reformado de una variedad de compuestos oxigenados (desde simples monoalcoholes a polioles superiores, azúcares, fenoles y mezclas complejas como el bio-oil).

Mediante diferentes estudios, se ha comprobado que los metales nobles son los más activos para procesos de SR y POX. York y cols. (2003) compararon los resultados de diferentes estudios sobre la actividad de diferentes metales nobles, junto a otros que habían demostrado un buen comportamiento, sobre la oxidación parcial del metano. Los resultados obtenidos mostraron el siguiente orden de actividad de los diversos metales estudiados: $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pd > Pt >> Co \approx Fe$. Los metales nobles mostraron una actividad muy elevada respecto a los otros metales. El Ni, como excepción, mostró tan buena actividad como los metales nobles, con la ventaja añadida de su coste mucho menor en comparación con los metales nobles.

Liguras y cols. (2003) estudiaron el comportamiento del Rh, Ru, Pt y Pd sobre Al_2O_3 para el reformado con vapor del etanol a alta temperatura. Se comprobó que el Rh era el más selectivo respecto al H_2 y CO. El orden de selectividad fue el siguiente: $Rh >> Pt > Ru \approx Pd$

Hu y cols. (2016) realizaron un estudio sobre el comportamiento de un catalizador trimetálico de Cu-Zn-Co para el reformado con vapor del ácido acético. Concluyeron que cada metal tenía un rol diferente. El Cu mejoraba la conversión del CO vía WGS, el Co era la especie más activa para el reformado con vapor, mientras que en Zn era el promotor de la actividad catalítica a baja temperatura.

Para comparar la actividad de metales nobles con los no nobles en el reformado con vapor de etanol, Frusteri y cols. (2004) compararon catalizadores de Rh y Pd con catalizadores de Ni y Co, todos ellos soportados por MgO. En el caso de los metales no nobles se sintetizaron catalizadores con mayor porcentaje de metal para compensar su menor actividad. Como resultado, los catalizadores de Rh, Ni y Co exhibieron similares rendimientos en la producción de CO y H_2 siendo el Ni el que mejores resultados obtuvo.

A pesar de su alta actividad, el problema de los metales nobles es su alto precio. Mediante diferentes estudios se ha comprobado que el Ni también comparte la alta actividad de los metales nobles en este tipo de procesos de reformado. Hoy en día, el Ni es el metal más utilizado en este tipo de industria como centro activo de los catalizadores de reformado.

Los catalizadores utilizados para el OSR son muy similares a los utilizados por los procesos de SR y POX, puesto que la OSR es una combinación del POX y del SR. Hasta ahora muchos

estudios de la OSR se han centrado en la producción de hidrógeno a partir de etanol o compuestos oxigenados puros (Medrano y cols., 2008; Gutierrez y cols., 2011), pero son escasos los estudios que abordan el OSR de bio-oil, entre los que cabe mencionar tanto estudios con catalizadores basados en Ni (Paasikailo y cols, 2015), como con metales nobles (Rioche et al., 2005; Rennard et al., 2010; Czernik and French 2014). Mondal y cols. (2015) estudiaron el OSR del bio-etanol sobre un catalizador de Ni/CeO₂-ZrO₂ dopado con Rh como promotor del Ni. El estudio se realizó primero con un catalizador de Ni soportado con CeO₂-ZrO₂. Posteriormente se repitió el ensayo dopando el catalizador con un 1% de Rh. El resultado fue una conversión completa y la mejora del rendimiento de H₂ tras el dopaje con Rh.

En un Trabajo Fin de Grado anterior (Maña, 2016), se estudió las prestaciones para el OSR del bio-oil de catalizadores de espinela NiAl₂O₄ sintetizados por métodos diferentes. Como resultado, observó que el catalizador sintetizado por co-precipitación con un 33% de Ni mostraba una selectividad de H₂ destacable y una alta estabilidad en comparación con los sintetizados por otros métodos. Además, el catalizador mostró una alta capacidad de regeneración (en mufla y a elevada temperatura).

1.2. OBJETIVOS

La finalidad de este trabajo es definir las condiciones óptimas de operación para la obtención de H₂ mediante reformado oxidativo con vapor del bio-oil crudo con catalizador de Ni obtenido a partir de precursor de tipo espinela (NiAl₂O₄), obtenido mediante co-precipitación, dados los buenos resultados que ha dado este catalizador para este proceso en un trabajo previo. Se persigue delimitar las condiciones que conducen a un mejor compromiso de actividad, selectividad de H₂ y estabilidad del catalizador.

Para minimizar los problemas de desactivación asociados al reformado del bio-oil crudo, los estudios se han realizado en un equipo con 2 etapas en serie, con objeto de retener en la primera etapa (etapa térmica) la lignina pirolítica, para minimizar la desactivación del catalizador utilizado en la segunda etapa (reformado). El estudio se ha realizado para tres relaciones S/C diferentes; 1.5, 3 y 6, con el propósito de observar su efecto sobre la deposición de la lignina pirolítica en esta etapa.

Los objetivos específicos que abordan este trabajo son los siguientes:

- Analizar el comportamiento del catalizador para diferentes valores de las variables de operación. Los índices de reacción que se analizarán para cuantificar el comportamiento cinético son la conversión del bio-oil y los rendimientos de los productos de reacción (H₂, CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros C₂-C₄) tanto a tiempo cero como su evolución con el tiempo. Las variables de operación a estudiar son: temperatura, tiempo espacial y composición de la alimentación (relación O/C y S/C) a la entrada del equipo de reacción.
- Delimitar el valor de las variables de operación que proporcione el mejor compromiso de actividad-selectividad de hidrógeno y estabilidad del catalizador.
- Conocer el efecto de las variables de operación sobre la deposición de coque así como sobre otras posibles causas de su desactivación (como la sinterización), con objeto de seleccionar las condiciones que las minimicen.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

El precursor de espinela NiAl_2O_4 se ha obtenido mediante el método de co-precipitación, basado en la disolución de las sales de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Panreac, 99 %) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Panreac, 98 %) en agua destilada, y posterior modificación del pH mediante un agente precipitante, que da como resultado el precursor de espinela de níquel (Boukha y cols, 2014).

Para sintetizar 5 g de este precursor, se han utilizado los siguientes reactivos: disolución 0,6 M de NH_4OH (preparado a partir de una disolución de 5 M), 8,23 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 21,24 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, lo que corresponde a un contenido de Ni en el catalizador del 33%.

El procedimiento de preparación es el siguiente: se disuelven los dos sólidos en un vaso de precipitado de 500 ml con la mínima cantidad de agua destilada posible. Se mantiene la disolución con agitación durante 30 minutos, tras lo cual se añade lentamente, mediante una bureta, la disolución de amonio hidróxido sobre el vaso de precipitado donde se encuentran los dos sólidos en disolución, hasta alcanzar un $\text{pH}=8$, y se mantiene en agitación durante 30 minutos.

Después se filtra a vacío el sólido obtenido mediante un embudo Büchner y se deja secar en una estufa a 100°C hasta que pierda todo su contenido de agua.

Una vez seco, se calcina en mufla a 850°C durante 4 h, utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por último, el catalizador se muele y se tamiza hasta conseguir un tamaño de partícula de entre 125 y $250\ \mu\text{m}$, que es necesario para operar en régimen cinético, sin limitación de la difusión interna en el catalizador, según se ha determinado en trabajos previos (Vicente, 2012).

El catalizador sintetizado se ha denominado CP33, en atención al método de síntesis utilizado (co-precipitación) y a su contenido de Ni (33 % en peso).

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR FRESCO Y DESACTIVADO

Para determinar las propiedades físico-químicas del catalizador (bien fresco o en diferentes estados de desactivación) se ha caracterizado mediante cuatro técnicas analíticas diferentes.

2.2.1. Adsorción-desorción de N_2

La absorción física o fisisorción es una técnica de análisis de las propiedades texturales mediante la interacción de un gas y el sólido a caracterizar.

Procedimiento experimental: Se ha utilizado el equipo *AutoChem II* de la casa *Micromeritics* para medir la superficie específica del catalizador. El equipo mide la cantidad de gas adsorbido a presiones menores a la atmosférica y su protocolo a seguir es el siguiente:

- Desgasificación de la muestra, mediante una corriente de nitrógeno, durante 10 horas a 300°C y con una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar impurezas.

- Se recalcula el peso de la muestra para posteriormente poder observar la ganancia de masa por adsorción.
- Se introduce el sólido a analizar en un baño de nitrógeno líquido a 77 K (temperatura de ebullición del N₂)
- La adsorción-desorción de N₂ se ha realizado en múltiples etapas de equilibrio (en el intervalo de presiones relativas de 0,01 a 1), registrándose los valores de presión de equilibrio de cada etapa y conocido el volumen de N₂ añadido, hasta la saturación de la muestra a la temperatura de ebullición del N₂ líquido.

2.2.2. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es un fenómeno físico en el cual se hace interaccionar un haz de rayos X, de determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. El método de análisis se basa en la dispersión del haz de rayos X causada por el sólido a analizar. Cada pico obtenido en el difractograma, está asociado a una familia de planos cristalinos identificados por los índices de Miller h,k,l , cuya posición angular es de 2θ que dependen de un espacio interplanar d_{hkl} y de la longitud de onda de la radiación λ . De esta manera se determinan las propiedades estructurales y cristalográficas del catalizador a analizar.

La información se obtiene mediante un espectro de difracción de rayos X interpretado en los difractogramas. Para poder completar el análisis, los datos obtenidos se comparan con datos de referencia para obtener los ángulos, intensidad de las refracciones y reflexiones de la muestra.

Para la determinación de las especies cristalinas presentes en la muestra se hace una comparación con el difractograma de su respectiva muestra en polvo. En la actualidad, JCPDS (Joint Comite on Powder Diffraction Standards) recoge aproximadamente unos 64000 espectros de difracción de diferentes materiales cristalinos en una base de datos que tienen comercializada.

Procedimiento experimental: Se ha utilizado un difractómetro modelo *X PERT-MDP* de la casa *Philips*, con geometría Bragg-Bretano, equipado con un anticátodo de cobre y monocromador secundario modelo *PW3373/00 LFD DK 127227* utilizando unas condiciones de 40kV y 40mA. El software utilizado en el *X PERT Data Collector v2*.

Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales (SGIKER) de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

2.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica consiste en estudiar el proceso de reducción de un sólido a partir de una corriente reductora de H₂ diluido en un gas auxiliar, calentando la muestra a velocidad constante y midiendo el H₂ consumido durante la reducción, que genera variaciones en la conductividad térmica, que se analizan por medio de un detector TCD. Este ensayo sirve para poder analizar la capacidad de reducción del catalizador y para determinar la temperatura necesaria para su reducción.

Procedimiento experimental: El equipo utilizado ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics* provisto de un detector TCD. El procedimiento es el siguiente:

- Se colocan 0,03 g de muestra del catalizador en un tubo de cuarzo y se realiza una etapa de limpieza con He a 200 °C durante 1 hora.
- Después, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente.
- Por último, se hace circular una corriente de argón e hidrógeno, (con relación de $H_2/Ar = 1/9$) a través del catalizador mientras la muestra se calienta con una rampa de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 900°C y se mantiene así durante 1 hora.

2.2.4. Oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar el coque

La Oxidación a Temperatura Programada (TPO) es un tipo de análisis termogravimétrico (TGA). En una termogravimetría se mide la pérdida o ganancia de masa que experimenta una muestra con el tiempo al someterla a una determinada atmósfera (inerte o reactiva), existiendo 3 tipos diferentes de análisis: isoterma, cuasi-isoterma y el dinámico. El TPO pertenece al último tipo, y consiste en someter la muestra a una rampa de temperatura controlada en una atmósfera oxidante.

En este caso el análisis se utiliza para cuantificar la cantidad de coque depositada en el catalizador.

Procedimiento experimental: El equipo utilizado es el *Thermo Scientific TGA Q5000IR* conectado a un espectrómetro de masas *ThermoStar* de la casa *Balzars Instruments*. Para en análisis se introducen entre 0,025-0,03 g de muestra. El proceso es el siguiente:

- Se estabiliza la muestra de catalizador a 50 °C, tras lo cual es sometido a una etapa de combustión en corriente de aire (50 ml/min) hasta 850 °C, mediante una rampa de calentamiento de 5 °C/min.
- La temperatura se mantiene a 850 °C durante 10 minutos.
- Para finalizar, se realiza una etapa de enfriamiento de 20 °C/min hasta temperatura ambiente.

La corriente de salida se analiza con un espectrómetro de masas (MS), modelo *Pfeiffer Vacuum Prisma*, donde se analiza la señal del CO_2 . Esta medida es importante porque en los catalizadores de Ni, el Ni^0 reducido presente en el catalizador desactivado se oxida durante el ensayo TPO, de modo que el aumento de masa debido a la oxidación del Ni, enmascara la pérdida de masa debida a la combustión del coque. Por ello, para analizar esta combustión del coque, es necesario el seguimiento de los gases de combustión (básicamente CO_2 , porque se produce una combustión completa del coque) mediante MS en línea, siendo necesario previamente un calibrado de la señal obtenida en el MS. De esta manera, mediante integración del área bajo la curva de TPO obtenida (señal calibrada del CO_2 analizada) se cuantifica y determina la cantidad de coque depositado en el catalizador, mientras que la posición de los picos de combustión en el perfil TPO indica la naturaleza (tipos) del coque depositado.

2.3. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS

2.3.1. Descripción del equipo

Los ensayos cinéticos se realizan en un reactor catalítico automatizado *Microactivity-Reference (PID Eng&Tech)* mostrado en la Figura 2.1, que permite operaciones a altas temperaturas (900 °C).

Dispone de seis líneas de alimentación: las primeras dos son para sustancias líquidas (agua y bio-oil) y las otras cuatro para alimentar gases de reacción e inertes (He, N₂, H₂ y aire). Estas últimas, son reguladas por controladores de flujo másico *Bronkhorst Hogh-Tech* con los siguientes valores máximos en cada línea: 300 ml/min de N₂, 500 ml/min de aire y 100 ml/min para H₂ y He.

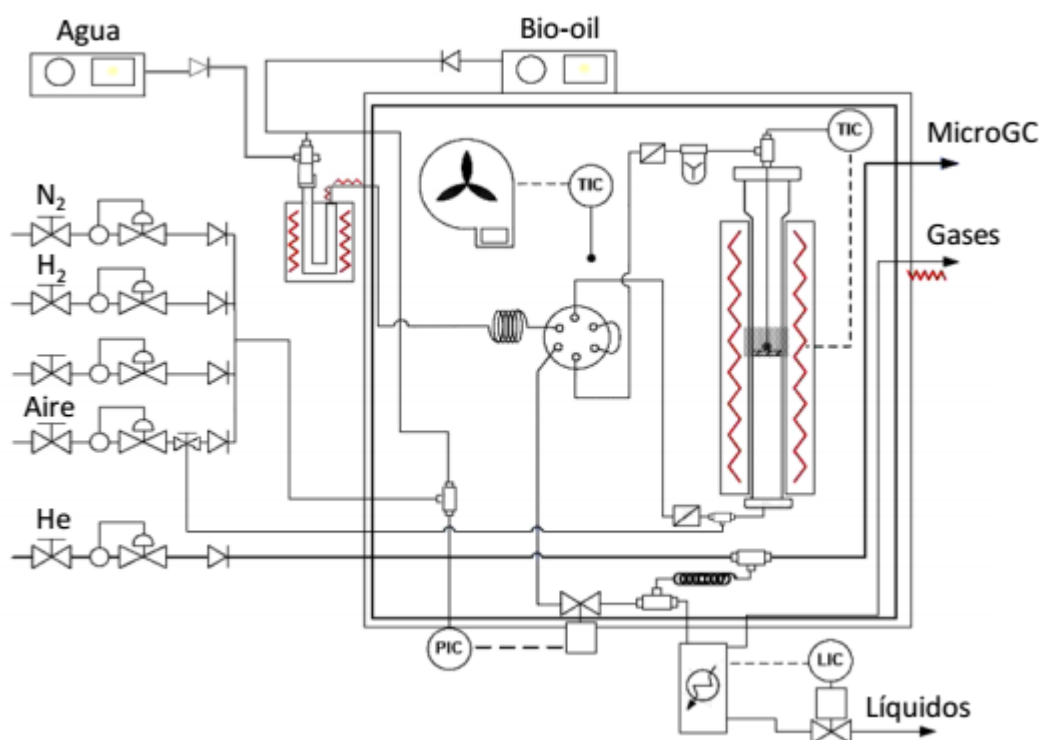


Figura 2.1 Esquema del equipo de reacción para el OSR del bio-oil.

El equipo de reacción se divide en seis diferentes zonas:

1. Zona de alimentación: El bio-oil se alimenta mediante una jeringa de inyección *Harvard Apparatus* de 34,9mm de diámetro. El agua, en cambio, por medio de una bomba de impulsión *Gilson 307 HPLC*.
2. Entrada de gases: La alimentación de gases proviene de la red de distribución de gases, tanto los utilizados para la limpieza como los de reacción. Se dispone de 4 líneas de entrada: N₂ (gas inerte), H₂ (gas reductor), aire sintético (gas de reacción) y He (gas portador para el cromatógrafo). Las líneas de N₂ e H₂ se unen en una única corriente y entran en la caja de reacción donde la mezcla se precalienta a 300°C y después pasa a la unidad de tratamiento térmico (pirolizador). Por otro lado, las líneas de aire y He también se precalientan en la caja de reacción por separado. Después, el aire pasa al reactor de lecho

fluidizado directamente sin entrar al pirolizador. De esta manera se evita que las reacciones de combustión comiencen en la etapa del tratamiento térmico, con lo que se maximiza la formación de H_2 (Arandia y cols., 2017).

3. Pirolizador: Durante las etapas de almacenamiento, bombeo y calentamiento del bio-oil, ciertos productos (los derivados de la pirolisis de la lignina) se repolimerizan formando residuos sólidos denominados “lignina pirolítica”. Estos productos provocan atascos y la desactivación del catalizador, por ello, suponen un problema a escala industrial ya que disminuyen el rendimiento del proceso. Para evitarlo, el equipo está dotado de un pretratamiento térmico donde el bio-oil es llevado a unas condiciones de 500°C. En esta etapa, la lignina se va depositando en el pirolizador, evitando así que se pueda formar dentro del reactor. Este equipo consiste en un tubo con forma de U y un valor de diámetro alto (1,27 cm) para que la deposición de la lignina no obstruya el flujo del reactivo.
4. Reactor de lecho fluidizado: La etapa de reacción se lleva a cabo en un reactor con lecho fluidizado de acero inoxidable 316. Su diámetro interior es de 22mm y tiene un volumen de aproximadamente 43cm³. La longitud total de este equipo es de 460mm donde en 116mm de ellos ocurrirá la reacción. Para poder soportar el catalizador, tiene incorporado una placa porosa que permite la correcta distribución de los gases. El reactor se encuentra dentro de un horno que consiste en, una carcasa de acero inoxidable, recubierto por dentro con material refractario, y una resistencia eléctrica interna, con lo que se conseguirá la temperatura necesaria dentro de la caja. El control del reactor es llevado a cabo por un controlador de temperatura digital Toho TTM-005 Series. La lectura es llevada a cabo mediante termopares tipo K que se encuentran en contacto directo con el lecho del catalizador.
5. Salida de productos: Los productos de salida son conducidos al micro-cromatógrafo para su posterior análisis. El gas auxiliar (He) diluye y arrastra la muestra de salida hasta el micro-GC donde de forma continua se analiza la composición de ésta.
6. Deposito líquido (Peltier): Los productos que no pasan por el micro-GC se condensan a 0°C y pasan por este depósito. El nivel de este último es controlado mediante un controlador PID Toho TTM-005 que valora la señal medida por un sensor capacitivo situado en el interior del separador.

La supervisión y control del equipo de reacción, así como la adquisición de datos en tiempo real 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, permitiendo el envío de valores de punto consigna a los dispositivos de control y la lectura de los valores actuales del proceso. Sin embargo, el verdadero 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. La adquisición de los datos se realiza de manera automática cada 10 s. 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, 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.

2.3.2. Análisis en línea de los productos de reacción

El análisis de los productos de reacción se ha llevado a cabo utilizando un micro-cromatógrafo de gases (Micro GC Agilent 3000), provisto de un sistema de control de temperatura de entrada de muestra (hasta 140 °C), sistema de inyección y cuatro módulos analíticos. El sistema de inyección permite controlar la cantidad de muestra que se analiza, actuando sobre el tiempo de succión y el tiempo de inyección.

El análisis en línea de la composición de la corriente de productos se realiza con un micro-cromatógrafo de gases MicroGC VARIAN CP-490, con 4 módulos analíticos con detectores TCD cada uno de ellos:

- A) Tamiz molecular (MS-5), para análisis de gases permanentes (H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO)
- B) Porapak Q (PPQ) para análisis de hidrocarburos C₂–C₄, CO₂, H₂O y oxigenados ligeros (MeOH y DME)
- C) 5CB (CPSIL), para separación de la fracción C₅–C₁₁
- D) Stabilwax para separación de oxigenados pesados.

Los módulos analíticos A y B (con las columnas MS-5 y PPQ) disponen de un microinyector con reflujo (backflush) con volumen de inyección variable, que permite la programación de flujos, así como la inversión de flujo en cada columna para evitar que compuestos no deseados ingresen en la misma.

El tiempo de muestreo es de 10 segundos, con 2 segundos de tiempo de estabilización y analiza cada muestra durante 200 segundos, siendo el ciclo de análisis total de 5 minutos en continuo.

Para el tratamiento de datos en este proceso únicamente se tienen en cuenta los canales A, B y D debido a que los hidrocarburos que se analizan en el canal C son mayores a 5 átomos de C, compuestos que prácticamente no se detectan en la corriente de productos en el proceso estudiado. En la Tabla 2.1 se indican las condiciones del método de análisis del micro-GC utilizadas:

Tabla 2.1. Condiciones utilizadas en los canales del Micro-GC VARIAN CP-490.

Canal	A	B	D
Columna	MS-5	PPQ	Stabilwax
Temperatura columna (°C)	80	95	105
Temperatura inyector (°C)	90	110	110
Tiempo de inyección (ms)	20	20	50
Tiempo de backflush (s)	10	25	-
Presión (psi)	20	20	15

Para la adquisición y procesamiento de datos se dispone de un software Star Toolbar, que permite integrar las áreas cromatográficas mediante un método que puede ser diseñado previamente por el usuario. El área de cada uno de los picos cromatográficos es proporcional a la fracción molar de ese compuesto presente en la muestra, debiendo tener en cuenta los factores específicos de calibrado de las áreas cromatográficas. Los factores de calibrado del MicroGC

VARIAN CP-490 se presentan en la Tabla 2.2, y se han calculado analizando muestras patrón de composición conocida, se ha tomado como referencia el CO₂.

Tabla 2.2. Factores de calibrado del cromatógrafo MicroGC VARIAN CP-490.

Columna	Compuesto	Factor
A	H ₂	69
	O ₂	0.91
	N ₂	0.94
	CH ₄	1.280
	CO	1.130
B	CH ₄	0.000
	CO ₂	1.000
	Etileno	0.997
	Etano	0.894
	Agua	2.2
	Propileno	0.795
	Propano	0.759
	n-butano	2
t-buteno	3.13	
D	Acetaldehido	0.09
	Acetona	0.077
	hidroxiacetaldehido	0.2
	EtOH	0.095
	Propanol	0.1
	2,3-butadione	0.4
	Oxig-3	0.35
	Oxig-4	0.45

2.3.3. Condiciones de operación

Los ensayos se han realizado en lecho fluidizado, ya que de esta forma se minimizan los gradientes de temperatura, manteniendo la isothermicidad y minimizando la desactivación del catalizador por la deposición de coque.

Para garantizar la correcta fluidización se requiere la dilución del lecho con un sólido inerte (CSi) que posea buenas condiciones fluidodinámicas, favoreciendo además tener que utilizar una menor cantidad de catalizador para alcanzar una determinada altura de lecho. El CSi es inerte en el proceso y su tamaño de partícula es de 37 μm , lo que permite su separación por medio de tamizado del catalizador, para el posterior estudio por separado de ambos sólidos. En estudios previos (Vicente, 2012) se determinó que la velocidad mínima de fluidización para el conjunto de catalizador - inerte (CSi) en el reactor se encuentra en el rango de 0,4-0,6 cm/s. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones fluidodinámicas con las que se ha trabajado para obtener estabilidad del lecho y reproducibilidad en los ensayos.

Tabla 2.3. Condiciones fluidodinámicas en los ensayos de OSR del bio-oil

Velocidad mínima de fluidización, cm/s	0,5
Caudal de fluidización mínima cm ³ /s	1,9
Velocidad lineal de gases/velocidad mínima de fluidización	~ 9,9
Caudal total a la temperatura de reacción, cm ³ /s	~ 18,8
Altura del lecho/diámetro del lecho	2
Masa de catalizador, g	0,3– 1,2

Durante la etapa de calentamiento del reactor y previamente a la reacción, se realiza la activación del catalizador mediante reducción de los centros metálicos con una corriente del 10 % en volumen de H₂ en He, hasta la temperatura de reducción de 850 °C, la cual ha sido definida a partir del perfil de TPR que se mostrará posteriormente.

Para los ensayos cinéticos se han utilizado los siguientes valores de las variables de operación:

- Temperatura: 600 °C, 700 °C y 750 °C
- Relación O/C: 0 (correspondiente a SR), 1.5, 3 y 5
- Relación S/C: 1.5 , 3 y 6
- Tiempo espacial: 0.075, 0.15 y 0.3 g_{catalizador}/g_{bio-oil}
- Tiempo de reacción: variable, dependiendo de las condiciones de operación, incluyendo estados de desactivación completa.

2.4. ÍNDICES DE REACCIÓN

La conversión de bio-oil se calcula a partir del caudal molar de oxigenados a la entrada y salida (bio-oil no reaccionado) del lecho catalítico, en base a la siguiente expresión:

$$X = \frac{F_{BO,e} - F_{BO,s}}{F_{BO,e}} \quad (2.1)$$

El caudal molar de bio-oil a la entrada del lecho ($F_{BO,e}$) se calcula a partir del caudal molar de bio-oil alimentado al sistema de reacción y la fórmula empírica del bio-oil (obtenida a partir del análisis GC/MS mostrado en el apartado siguiente). Después de la etapa del tratamiento térmico, se recalcula la fórmula empírica del bio-oil que entra al lecho catalítico, restando la lignina pirolítica que se deposita en esa unidad de reacción. Para este cálculo se considera la velocidad de deposición de la lignina y su composición elemental, que bajo las condiciones utilizadas en este trabajo es de C_{4,6}H_{6,3}O_{2,4}. El caudal molar de bio-oil a la salida del reactor ($F_{BO,s}$) es calculado a partir de la fracción molar de oxigenados (analizados por microGC) y el número total de moles a la salida del reactor, determinados al aplicar un balance de materia al lecho catalítico.

El rendimiento de hidrógeno (R_{H_2}) se calcula como el porcentaje del máximo permitido por estequiometría (que procede del hidrógeno producido de la reacción, del bio-oil y agua), mediante la siguiente expresión:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{\left(2n + \frac{m}{2} - k\right) * F_{C,e}} \quad (2.2)$$

siendo F_{H_2} el caudal molar de hidrógeno obtenido y $F_{C,e}$ el caudal de átomos de C en la alimentación, y los valores n , m y k corresponden a la composición atómica de C, H y O. respectivamente en el bio-oil alimentado al reactor, cuyo valor medio (en las diferentes condiciones estudiadas) en este caso ha sido de $C_{4,0}H_{7,0}O_{2,8}$.

El rendimiento de los productos carbonados de reacción (R_i) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{F_i}{F_{C,e}} \quad (2.3)$$

siendo F_i el caudal molar de producto obtenido (CO_2 , CO , CH_4 , o hidrocarburos ligeros C_2 - C_4 , definidos abreviadamente como HC)

El caudal molar de cada producto se calcula multiplicando su fracción molar por el caudal molar total de gases de salida. Como ya se ha mencionado en el Apartado 2.3.2, el área integrada de cada uno de los picos cromatográficos es proporcional a la fracción molar de ese producto presente en la muestra; multiplicando el área integrada por los factores específicos de calibrado de cada componente.

2.5. ALIMENTACIÓN DE BIO-OIL

En la Tabla 2.4 aparece la composición elemental del bio-oil que se ha utilizado como reactivo en este trabajo, denominado BTG-BTL, el cual ha sido suministrado por Biomass Technology Group (BTG) (Holanda), y que ha sido obtenido mediante pirolisis rápida de serrín de madera de pino.

Tabla 2.4. Análisis elemental del bio-oil BTG-BTL:

Análisis elemental	%
C	55,41
H	6,23
O	38,36
Formula empírica	$C_{4,6}H_{6,3}O_{2,4}$

El contenido en volumen del agua del bio-oil es del 26%, mediante la técnica de Karl-Fischer. Su densidad total es de 1,105 g/ml. La composición química se ha determinado a través del GC-MS y se muestra en la Tabla 2.5

Puesto que la etapa térmica conlleva la deposición de lignina pirolítica por re-polimerización de componentes del bio-oil, la composición del bio-oil que entra al reactor de reformado (bio-oil tratado) es diferente de la del bio-oil crudo mostrada en la Tabla 2.5. Se ha analizado el efecto de la relación S/C tanto sobre el contenido de lignina pirolítica depositada como sobre la composición del bio-oil tratado resultante, que se muestra también en la Tabla 2.5

Tabla 2.5. Composición química (% masa) del bio-oil BTG-BTL crudo y a la salida de la etapa térmica, y cantidad de lignina pirolítica depositada en la etapa térmica, para diferentes S/C (1.5, 3 y 6):

Análisis elemental	Bio-oil crudo	S/C = 1,5	S/C = 3	S/C = 6
Ácidos	35,32	12,13	9,53	4,32
Ácido acético	17,07	9,3	8,33	3,65
Ácido fórmico	13,06	-	-	-
Cetonas	15,55	55,96	50,27	43,91
1-Hydroxy-2-Propanone	7,44	20,4	25,84	21,28
Acetona	1,80	4,1	5,47	4,04
2-Pentanone	1,54	-	-	-
Ésteres	9,41	6,62	4,33	3,51
2(5H)-Furanone	1,93	2,71	-	-
Anhídrido acético	1,66	-	-	-
Furan, 2,5-dihydro-	0,32	0,38	1,17	1,08
4-Methyl-5H-furan-2-one	1,22	-	-	-
Alcoholes	2,55	3,78	5,9	7,84
1,3-Dioxan-5-ol	-	0,51	0,76	0,59
Aldehídos	6,24	12,69	19,74	29,46
Furfural	1,99	4,0	5,86	5,41
2-Furancarboxaldehyde-5-hydroxymethyl	1,87	0,32	0,54	-
9-Octadecenal	-	3,4	4	18,62
Éteres	0,48	0	0	0
Sacáridos	15,09	1,81	0,76	0
Levoglucosano	10,90	1,4	0,76	-
3,4-Anhydro-d-galactosan	2,06	0,4	-	-
Fenoles	15,36	3,44	7,59	6,82
Alquil-fenoles	2,05	2,87	3,29	3,51
Guayacoles	6,90	0,45	1,4	0,26
Catecoles	1,43	0,13	2,91	3,07
Otros	4,87	3,58	1,89	4,13
Lignina pirolítica (g)	-	21,5	17,9	15,1

Se pueden observar diferentes cambios en la composición del bio-oil a la salida de la etapa térmica. El aumento del S/C provoca la disminución de sacáridos y ésteres y provoca la desaparición de todos los éteres. Por otro lado, disminuye la cantidad de fenoles (principales precursores de la formación de coque), siendo la cantidad mínima con un S/C de 1,5. Además, el aumento de la relación S/C provoca una atenuación en la cantidad de lignina pirolítica depositada sobre la etapa térmica. Éste cambio en la composición del bio-oil que entra a la etapa de reformado deberá tenerse en cuenta a la hora de explicar la desactivación del catalizador a diferentes valores de S/C.

3. RESULTADOS

3.1. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR FRESCO

Mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno, se han determinado las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro), que se muestran en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Propiedades físicas del catalizador.

$S_{\text{BET}}(m^2/g)$	$D_p(\text{nm})$	$V_p(\text{cm}^3/g)$
86,6	11,1	0,24

En los difractogramas XRD de la Figura 3.1 se muestra la estructura cristalina, tanto del catalizador calcinado fresco, como en su fase reducida. En el catalizador calcinado fresco, se pueden observar picos de difracción en los ángulos $2\theta = 19.2^\circ, 31.5^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59.6^\circ$ y 65.5° , todos correspondientes a la espinela NiAl_2O_4 (JCPDS PDF 00-010-0339) (Benrabaa y cols, 2017).

Una vez reducido el catalizador se puede comprobar que no quedan restos de NiAl_2O_4 . Los picos visibles en los ángulos $2\theta = 37.6^\circ, 46.2^\circ$ y 67° pertenecen al óxido de aluminio Al_2O_3 (JCPDS PDF 01-080-1385), mientras que los picos en los ángulos $2\theta = 44.6^\circ, 51.8^\circ$ y 76.4° son del Ni^0 (JCPDS PDF 00-004-850).

El tamaño de partícula del Ni^0 en el catalizador reducido es de 11.7 nm, calculado mediante la ecuación de Scherrer a partir del pico en $2\theta = 52^\circ$ correspondiente a Ni^0 en el plano (2 0 0).

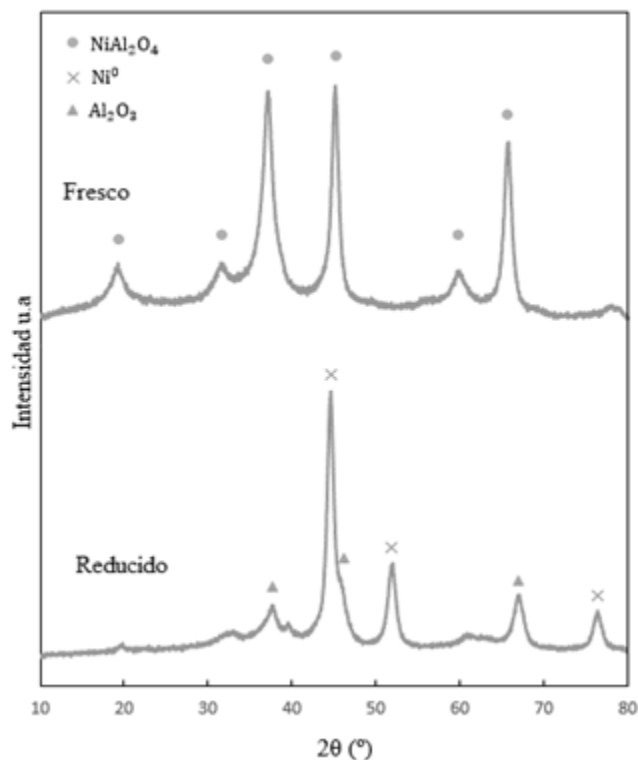


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X del catalizador CP33 fresco y reducido.

En la Figura 3.2 se observa la reducibilidad de las especies de Ni del catalizador mediante el perfil TPR.

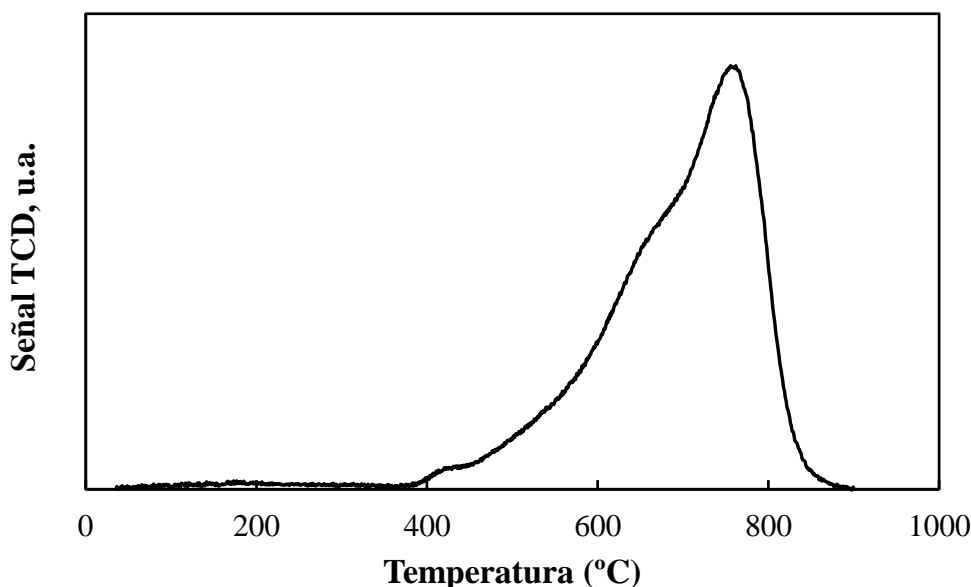
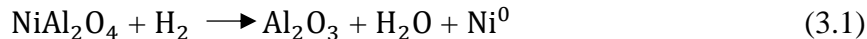


Figura 3.2 Perfil TPR del catalizador CP33 fresco.

Al inicio del ensayo la composición del catalizador es de aluminato de níquel. Al reducirlo a alta temperatura con hidrógeno se da la siguiente reacción:



El pico mostrado con máximo a 750 °C, proviene de la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 dando lugar a la fase activa de Ni^0 soportado sobre Al_2O_3 ($\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$). Como se puede ver en los resultados, el catalizador se reduce completamente a partir de 850 °C, por lo que, el catalizador se ha reducido in situ en el reactor a dicha temperatura para conseguir la reducción deseada.

3.2. CONTRIBUCIÓN DE LAS RUTAS TÉRMICAS (SIN CATALIZADOR)

Debido a la importancia que pueden tener para una correcta interpretación de los resultados cinéticos obtenidos con el catalizador de reformado, se ha estudiado previamente la contribución de las rutas térmicas (ausencia de catalizador) a la conversión del bio-oil en condiciones de reformado oxidativo con vapor. Este estudio se ha hecho para diferentes temperaturas y con dos relaciones S/C diferentes (1,5 y 3), para relación O/C=0.5 (que es la relación utilizada en la mayoría de los ensayos cinéticos con catalizador). Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Analizando los datos de la Tabla 3.2, se puede observar que en el rango de temperaturas de reformado, hay una elevada conversión del bio-oil en condiciones de OSR y la mayoría de los compuestos oxigenados se descomponen a CO , CO_2 y en menor medida a CH_4 e hidrocarburos ligeros, lo que indica que las principales reacciones que tienen lugar en ausencia de catalizador, para la relación O/C estudiada, son las de descomposición de los oxigenados mediante decarbonilación/decarboxilación, así como de oxidación principalmente incompleta a CO en

vez de completa a CO_2 (dado el mayor rendimiento de CO que de CO_2), y son menos importantes las reacciones de descomposición mediante craqueo para dar metano e hidrocarburos.

Tabla 3.2. Conversión del bio-oil y los rendimientos de productos obtenidos en ausencia de catalizador para diferentes temperaturas, con relación molar S/C=1,5 y 3, y para O/C=0.5

S/C	T (°C)	X _{bio-oil}	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	HC
1,5	600	0,62	0,015	0,25	0,27	0,04	0,06
	700	0,76	0,021	0,16	0,44	0,06	0,09
	750	0,81	0,024	0,15	0,49	0,07	0,093
3	600	0,60	0,014	0,25	0,26	0,036	0,057
	700	0,74	0,021	0,17	0,42	0,061	0,092
	750	0,79	0,025	0,16	0,45	0,068	0,10

Con una relación S/C = 1,5, el aumento de temperatura aumenta la conversión del bio-oil y rendimiento del CO considerablemente, y en menor medida los rendimientos de HC, CH₄ y H₂, siendo este último aumento el más insignificante. Por el contrario, la cantidad de CO₂ generada disminuye al aumentar la temperatura en el intervalo 600-760 °C. El aumento del rendimiento de CO con la temperatura y disminución del de CO₂ indica que, con el aumento de la temperatura, se potencian las reacciones de decarbonilación y/o oxidación incompleta a CO, así como las de craqueo (estas en menor medida), y que se desfavorece la decarboxilación y/o oxidación completa a CO₂. El bajo rendimiento de H₂ obtenido pone de manifiesto que no tienen lugar reacciones de reformado en ausencia de catalizador.

Con una relación S/C = 3, se aprecia una ligera atenuación de la conversión del bio-oil, pero la tendencia en la evolución de los rendimientos de productos al aumentar la temperatura es cualitativamente la misma que la observada para baja relación S/C. Por otro lado, comparado con los datos a S/C = 1,5, el rendimiento del CO es algo más bajo y el de CO₂ aumenta ligeramente, lo que indica que el aumento de la cantidad de agua beneficia de forma sutil la oxidación completa de los compuestos oxigenados. En cuanto a los rendimientos de H₂, CH₄ y HC, el aumento de la relación S/C no muestra efectos apreciables.

3.3. COMPORTAMIENTO CINÉTICO

En este apartado se ha analizado el efecto de la temperatura, relación O/C, relación S/C y tiempo espacial sobre el comportamiento cinético del catalizador CP33 en el reformado oxidativo con vapor del bio-oil. Los intervalos de las variables de operación estudiadas han sido:

- Temperatura: 600, 700 y 750 °C
- Relación molar S/C: 1,5, 3 y 6
- Relación molar O/C: 0,15, 0,3 y 0,5
- Tiempo espacial: 0,075, 0,15 y 0,3

El resto de condiciones de operación, que se han mantenido constantes, han sido:

- Reducción del catalizador a 850 °C durante 2 h.
- Presión total: 1,4 bares (la reacción se realiza a presión atmosférica pero el equipo crea una sobrepresión de 0,4 bares).
- Caudales: $Q_{\text{He}} = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$; $Q_{\text{N}_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$; $Q_{\text{Bio-oil}} = 0,08 \text{ ml}/\text{min}$
- Tamaño de partícula del catalizador: 0,125-0,25mm

Se ha estudiado el efecto de las variables de operación tanto sobre los índices de reacción a tiempo cero como sobre la evolución con el tiempo de estos índices de reacción, para analizar la estabilidad del catalizador (desactivación). Cabe indicar que en las figuras que muestran los índices de reacción a tiempo cero no se ha incluido los valores de conversión, dado que se ha obtenido conversión inicial completa en todas las condiciones de operación estudiadas, lo que pone de manifiesto la alta actividad del catalizador CP33 para el OSR del bio-oil. Excepto al analizar el efecto del tiempo espacial, tampoco se muestran los rendimientos iniciales de hidrocarburos (HC), dado que fueron insignificantes al inicio de la reacción en todas las condiciones en presencia de catalizador.

3.3.1. Efecto de la temperatura de reacción

En este apartado se muestra el efecto de la temperatura de reformado (600 °C, 700 °C y 750 °C) sobre los índices de reacción a tiempo cero (Figura 3.3) y sobre la estabilidad del catalizador (Figura 3.4). En las tres reacciones se han mantenido constantes las relaciones S/C, O/C y el tiempo espacial con los siguientes valores:

- $S/C = 6$
- $O/C = 0,5$
- $W/F_0 = 0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$

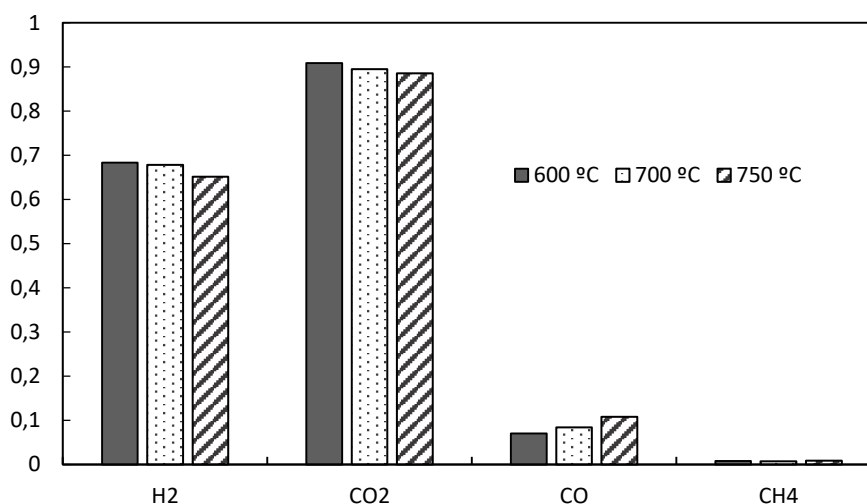


Figura 3.3. Rendimientos iniciales de los productos de reacción en el OSR de bio-oil con catalizador CP33 para diferentes temperaturas. $S/C=6$; $O/C=0,5$; $W/F_0=0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Según se ve en la Figura 3.3, al aumentar la temperatura los rendimientos del H₂ y CO₂ disminuyen y el del CO aumenta, siendo en general pequeñas estas variaciones de rendimientos. Este resultado se explica porque el aumento de la temperatura desfavorece la reacción de *Water*

Gas Shift (WGS), (exotérmica), y por ello se obtiene menos cantidad de hidrógeno. El rendimiento de metano es sumamente bajo, y no se observa un efecto apreciable de la temperatura en el mismo.

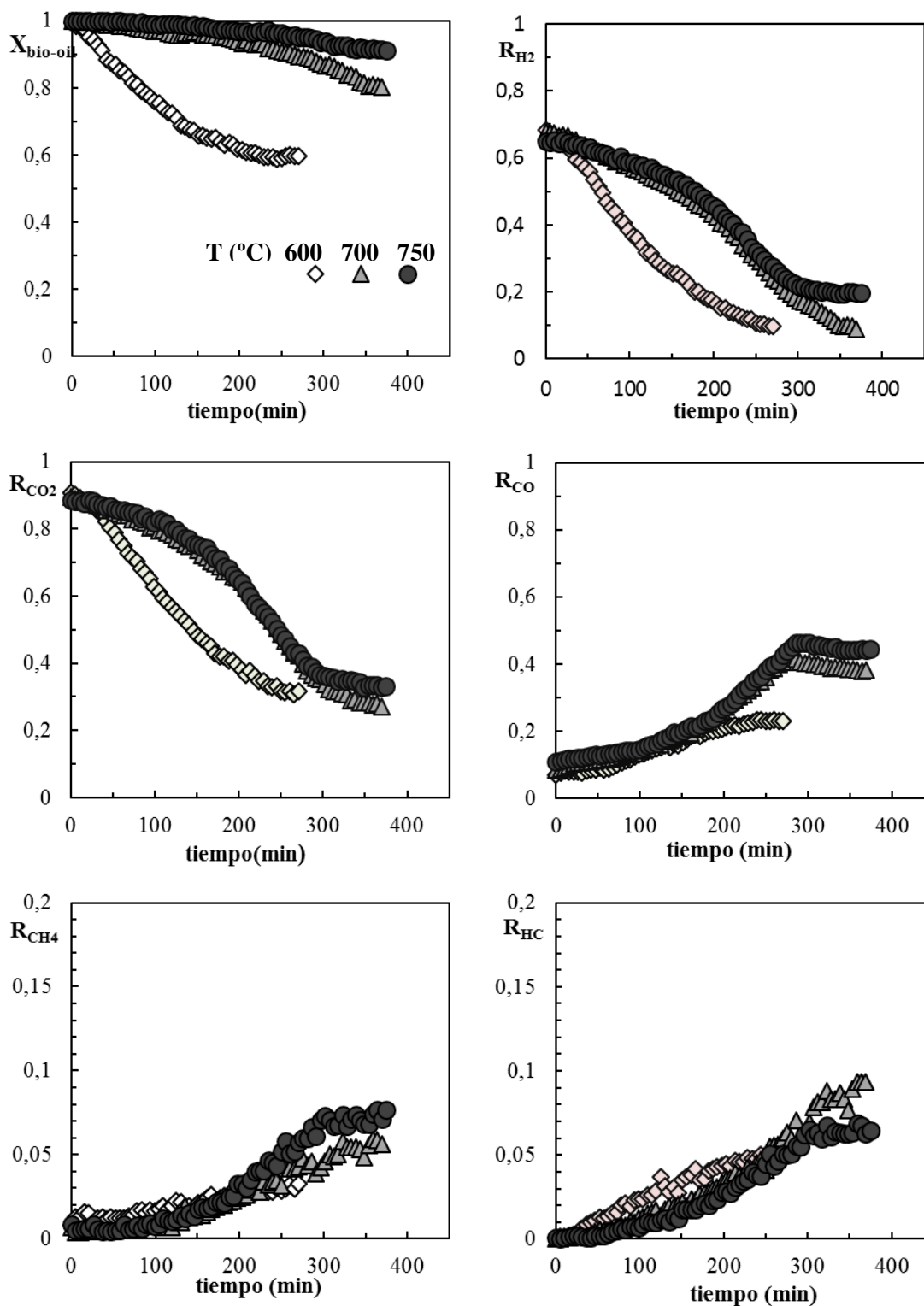


Figura 3.4. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad del catalizador CP33 en el OSR del bio-oil. a) conversión del bio-oil, b) rendimiento de H_2 , c) rendimiento de CO_2 , d) rendimiento de CO , e) rendimiento de CH_4 y f) rendimiento de hidrocarburos. $\text{S/C}=6$; $\text{O/C}=0.5$; $\text{W/F}_0=0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

La Figura 3.4 muestra la evolución de la conversión del bio-oil y rendimiento de los productos de la reacción a las tres temperaturas estudiadas. En los tres casos se aprecia la ya comentada conversión completa del bio-oil a tiempo cero. Por otro lado, esta conversión disminuye a una velocidad más elevada a 600 °C, lo que indica que el catalizador sufre una desactivación rápida, aproximándose a los valores de conversión y rendimientos de productos a los obtenidos mediante rutas térmicas a partir de 4h.

El rendimiento del CO aumenta el tiempo de reacción hasta alcanzar un máximo, debido a una desactivación selectiva de la reacción WGS, que se desactiva más rápidamente que otras reacciones del esquema cinético que conducen a la formación de CO. A partir de determinado tiempo de reacción, las reacciones de formación de CO (bien el reformado de los oxigenados del bio-oil o su oxidación incompleta) se ven también afectadas por la desactivación del catalizador, lo que explica la disminución del rendimiento de CO a partir del máximo, y que posteriormente se va aproximando lentamente hacia el rendimiento de CO que se obtiene mediante las rutas térmicas (el cual se alcanzará a tiempos de reacción suficientemente elevados, cuando el catalizador esté totalmente desactivado).

Los rendimientos de los subproductos minoritarios (CH₄ e HC, que son productos intermedios en el esquema de reacción, formados por craqueo del bio-oil y consumidos mediante reacciones de reformado con vapor) aumentan continuamente a lo largo de la reacción, lo que se explica por la desactivación de las reacciones de reformado con vapor en los que se consumen estos compuestos. En general, no se observan diferencias significativas en el aumento de estos rendimientos con el tiempo para las diferentes temperaturas.

Al aumentar la temperatura a 700 °C, la variación con el tiempo de la conversión del bio-oil y los rendimientos de los productos mayoritarios (H₂, CO₂ y CO) se ralentiza significativamente, lo que indica una atenuación de la desactivación. Sin embargo, un posterior aumento de la temperatura hasta 750 °C prácticamente no conlleva variación en la velocidad de desactivación observada, dado que los índices de reacción son casi idénticos a los obtenidos a 700 °C.

Desde un punto de vista industrial, es más conveniente trabajar a menor temperatura por el menor gasto energético que esto conlleva. Además a menor temperatura la sinterización es menor, lo que facilitará la recuperación de la actividad del catalizador tras la regeneración del mismo por combustión del coque. De esta manera, se puede considerar que 700 °C es la temperatura más adecuada de reacción, que ofrece un mejor compromiso de elevado rendimiento de H₂ y con menor formación de CO y mayor estabilidad del catalizador.

3.3.2. Efecto de la relación S/C

En este apartado se ha estudiado el comportamiento del catalizador CP33 para tres relaciones S/C diferentes (1.5, 3 y 6). Los resultados de rendimientos de productos a tiempo cero se muestran en la Figura 3.5, mientras que la evolución con el tiempo de la conversión y rendimiento de productos se muestran en la Figura 3.6. En las tres reacciones se han mantenido constantes la temperatura, relación O/C y el tiempo espacial con los siguientes valores:

- Temperatura = 700 °C
- O/C = 0,5
- $W/F_0 = 0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

En la Figura 3.5 se observa un considerable aumento del rendimiento del H₂ y del CO₂ según va aumentando la relación vapor/carbono (S/C). El aumento de la cantidad de agua a la entrada, favorece las reacciones tanto de reformado como de WGS, lo que explica el aumento de los rendimientos de H₂ y CO₂ mencionados. Así mismo, la reducción del rendimiento de CO a mayores relaciones S/C, pone de manifiesto también el desplazamiento de la *Water Gas Shift*.

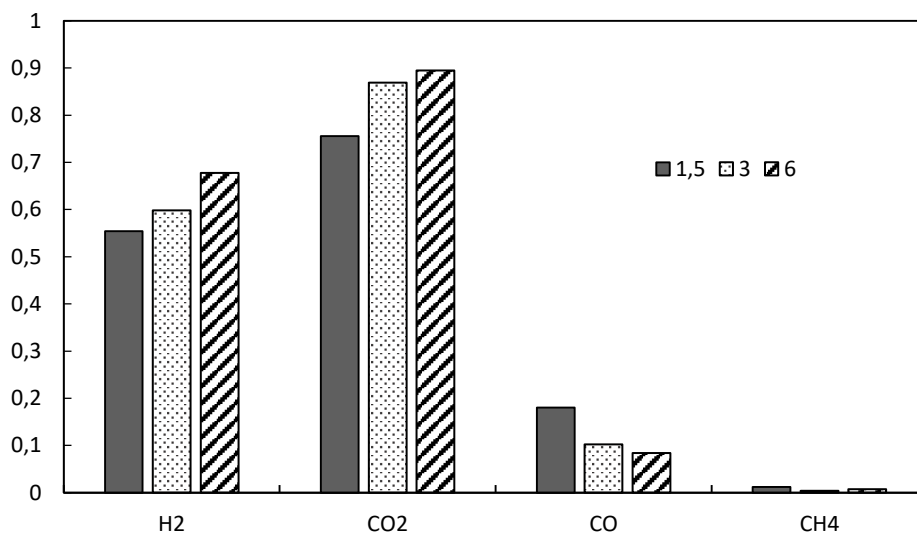


Figura 3.5. Rendimientos iniciales de los productos de reacción en el OSR del bio-oil con catalizador CP33 para diferentes relaciones S/C. 700 °C, O/C=0.5, W/F₀=0.15 $\frac{g_{catalizador}}{h} / \frac{g_{bio-oil}}{h}$.

Tal y como se muestra en la Figura 3.6, el aumento de la relación S/C provoca disminución más rápida de la conversión del bio-oil, lo que en principio es un resultado inesperado. Así, en otros estudios sobre OSR, se ha comprobado que el alimentar agua en exceso en el OSR de isobutanol, además de favorecer la reacción WGS, ayuda a reducir la cantidad de coque formado y, por tanto, atenúa la desactivación del catalizador de Ni/Al₂O₃ (Dhanala y cols, 2015). Aramburu (2016) comprobó que el aumento de la relación S/C supone una ligera atenuación de la desactivación de un catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ en el SR del bio-oil, aunque la atenuación observada era mucho menor que la que se observaba con ese mismo catalizador en el SR de etanol.

En este caso, la WGS sí que se favorece en relaciones S/C altas (dado el alto rendimiento de hidrógeno y aumento del CO a medida que se desactiva el catalizador), pero la cantidad de coque (como se mostrará en el apartado siguiente) aumenta con la relación S/C, y es la principal responsable de la mayor velocidad de desactivación observada para elevada relación S/C.

A causa de la desactivación, los rendimientos de H₂ y CO₂ caen rápidamente a relaciones S/C altas. Con una relación S/C = 1,5 en cambio, los rendimientos varían muy lentamente a medida que se desactiva el catalizador, de forma casi lineal, en el periodo de tiempo estudiado. El rendimiento del CO aumenta a medida que se desactiva el catalizador para la reacción de WGS (que sufre una más rápida desactivación, como ya se ha indicado), pero a relaciones de vapor/carbono de 3 y 6 llega hasta un máximo (que se alcanza a tiempo más corto cuanto mayor es la relación S/C) y a continuación comienza a disminuir, cuando la desactivación afecta también significativamente a la reacción del reformado.

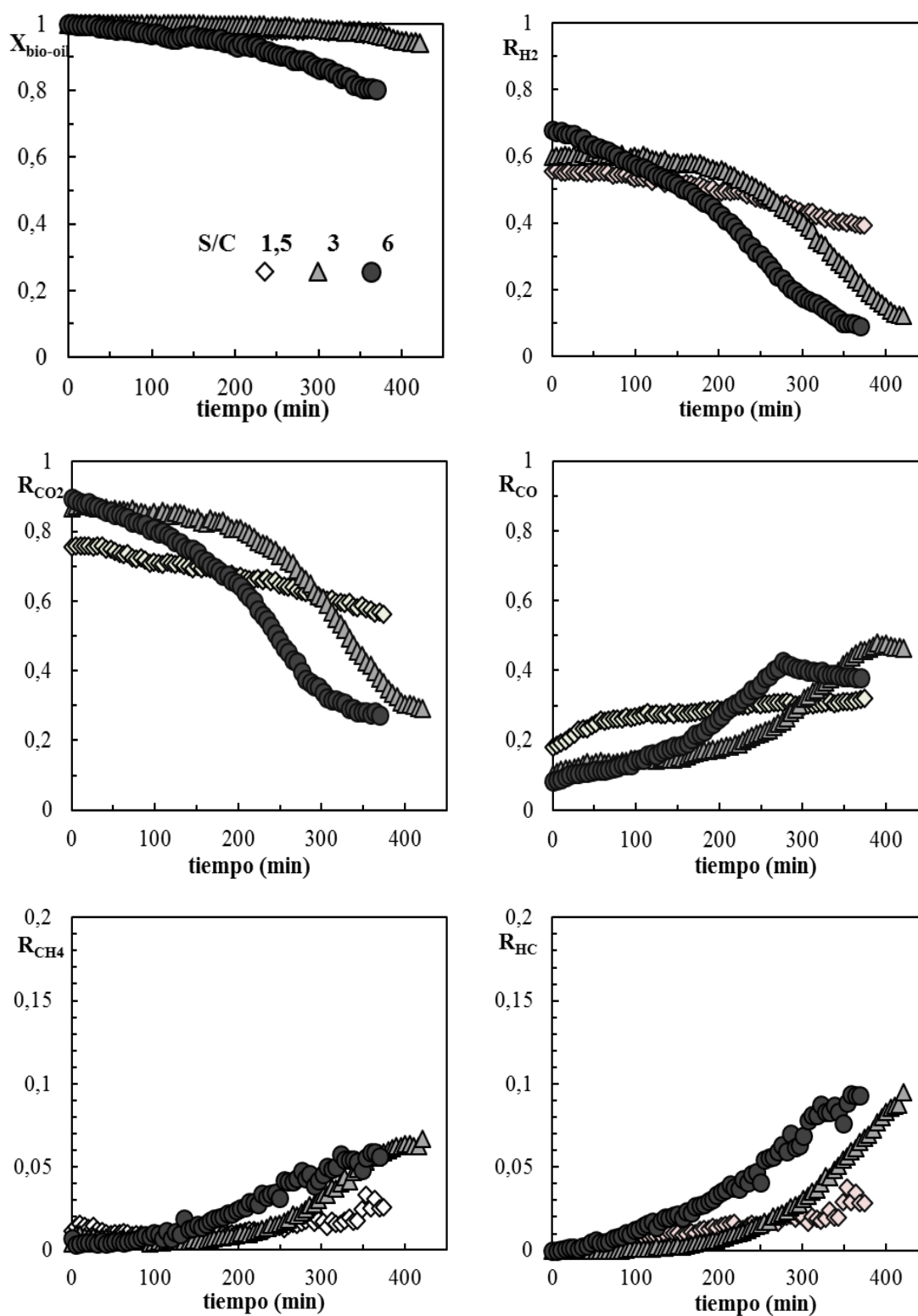


Figura 3.6. Efecto de la relación S/C sobre la estabilidad del catalizador CP33 en el OSR del bio-oil. a) conversión del bio-oil, b) rendimiento de H_2 , c) rendimiento de CO_2 , d) rendimiento de CO , e) rendimiento de CH_4 y f) rendimiento de hidrocarburos. 700°C ; $\text{O/C}=0.5$; $\text{W/F}_0=0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h/g}_{\text{bio-oil}}$.

Los rendimientos de CH_4 e hidrocarburos van en aumento a medida que se desactiva el catalizador, a causa de la desactivación de las reacciones de reformado donde éstos se consumen.

En base a un mejor compromiso entre rendimiento inicial de H_2 y estabilidad del catalizador, y teniendo en cuenta también que la combustión parcial de la alimentación es interesante desde un punto de vista económico debido a su carácter exotérmico (que ayuda a compensar el alto requerimiento energético del proceso SR), una relación $\text{O/C} = 0.3$ parece ser la más adecuada, dado que para mayor relación S/C el rendimiento inicial de H_2 disminuye muy notablemente, mientras que la atenuación de la desactivación no es tan elevada.

3.3.3. Efecto de la relación O/C

En estos ensayos se han estudiado los índices de reacción en el OSR del catalizador de espinela en diferentes relaciones O/C diferentes (entre 0 y 0.5). En estas reacciones se han mantenido constantes la temperatura, relación S/C y el tiempo espacial con los siguientes valores:

- Temperatura = 700 °C
- $\text{S/C} = 3$
- $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{bio-oil}} = 0,15$

Los rendimientos de productos a tiempo cero se muestran en la Figura 3.7, mientras que la evolución con el tiempo de la conversión y los rendimientos de productos se muestra en la Figura 3.8. Tal y como se muestra en los resultados de la Figura 3.7, el aumento de la relación O/C disminuye el rendimiento del H_2 a tiempo 0. La presencia de oxígeno favorece la reacción de POX, por lo que, como se ha mencionado anteriormente, se produce una relación H_2/CO más baja que con el reformado con vapor. Además, a mayor presencia de oxígeno se favorece una combustión completa de los oxigenados, así como de otros productos carbonosos, lo que aumenta la cantidad de CO_2 producido y reduce la cantidad de CO .

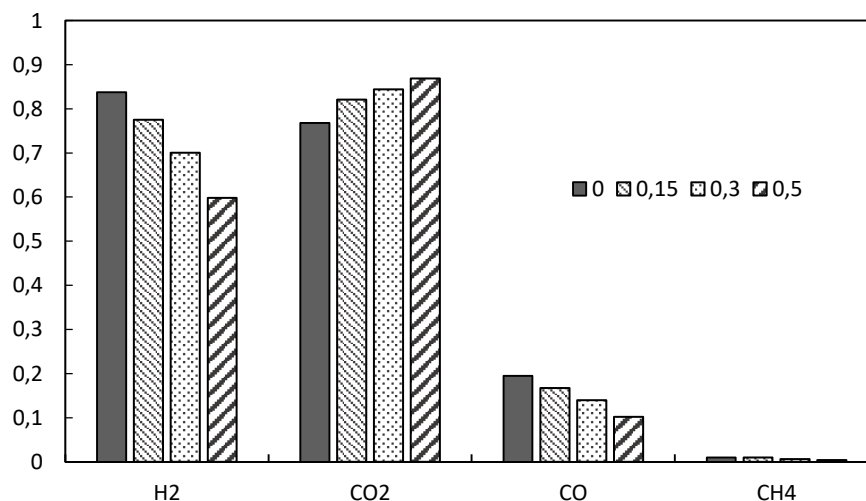


Figura 3.7. Rendimientos iniciales de los productos de reacción en el OSR del bio-oil con catalizador CP33 para diferentes relaciones O/C . 700 °C, $\text{S/C} = 3$, $W/F_0 = 0.15$ $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{bio-oil}}$

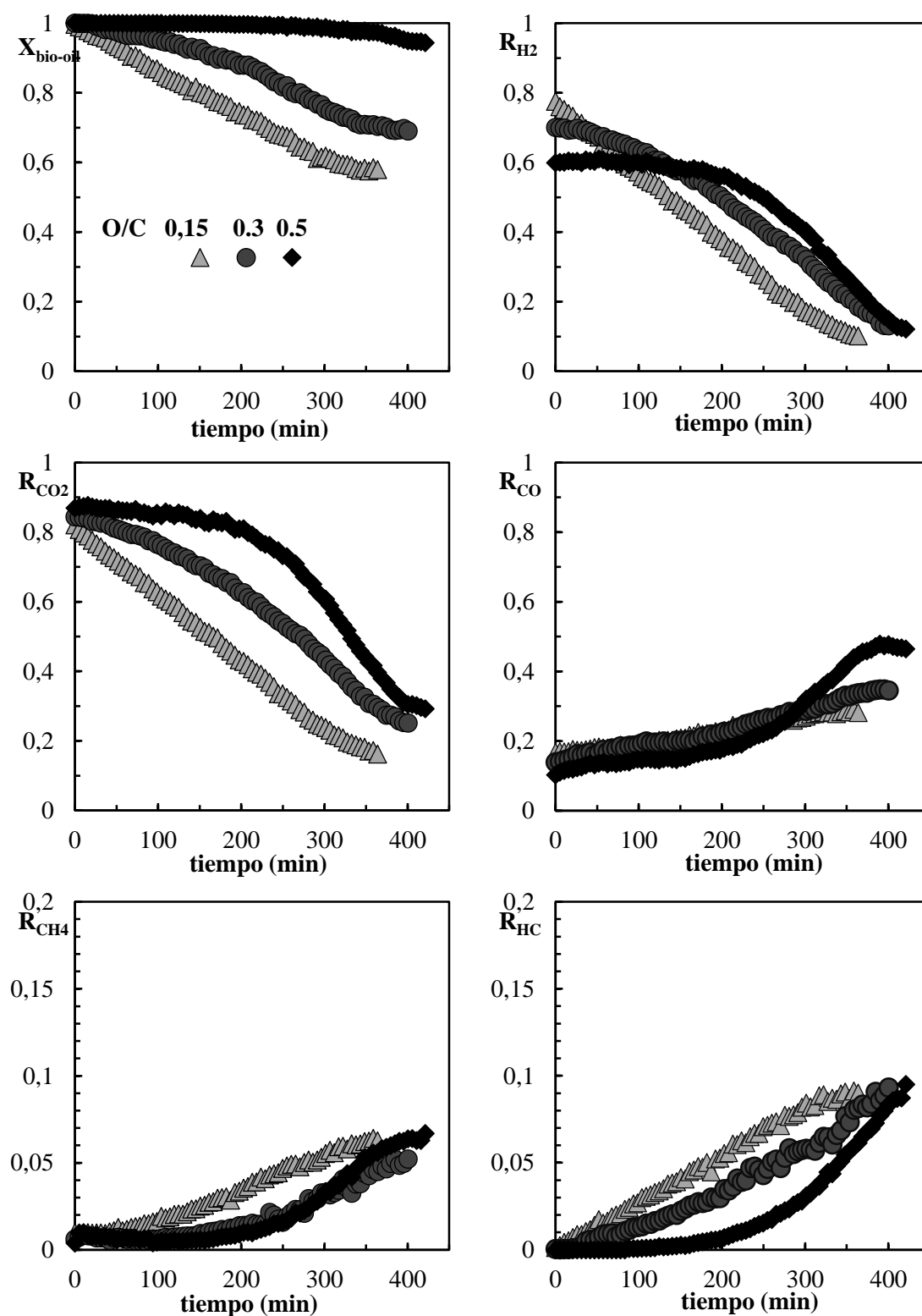


Figura 3.8. Efecto de la relación O/C sobre la estabilidad del catalizador CP33 en el OSR del bio-oil. a) conversión del bio-oil, b) rendimiento del H_2 , c) rendimiento del CO_2 , d) rendimiento del CO , e) rendimiento del CH_4 y f) rendimiento de los hidrocarburos. $700\text{ }^\circ\text{C}$, $S/C = 3$, $W/F_0 = 0.15\text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$

La desactivación del catalizador es considerablemente menor con relaciones O/C altas, como se puede observar en la Figura 3.8, en la cual la conversión (gráfica a) y los rendimientos de H₂ y CO₂ (gráficos b y c, respectivamente) disminuye más rápidamente para baja relación O/C, mientras que los rendimientos de productos minoritarios, CH₄ e hidrocarburos (gráficos e y f) aumentan más rápidamente para baja relación O/C. Como cabe esperar (y se mostrará en el apartado siguiente), la alta concentración de oxígeno a altas temperaturas promueve la combustión del coque depositado, atenuando así la desactivación. De esta manera, con una relación O/C = 0,5 se consigue una conversión casi completa del bio-oil durante todo el ensayo.

El rendimiento del H₂ disminuye a medida que el catalizador se desactiva para las reacciones de reformado y de WGS. Esta desactivación de las reacciones de reformado y WGS origina también un descenso del rendimiento de CO₂, que es más lento para mayor relación O/C. No obstante, es destacable que para relación O/C = 0.5 el rendimiento de CO₂ al cabo de 7 h de reacción mantiene un valor elevado (de 0.29), muy superior al correspondiente a las rutas térmicas a esta temperatura (Tabla 3.2). Este resultado indica que para este tiempo de reacción el catalizador mantiene aún una elevada actividad para las reacciones de combustión, a pesar de sufrir una desactivación muy apreciable para las reacciones de reformado y WGS, lo que justifica la elevada conversión del bio-oil al cabo de 7 h de reacción para esta elevada relación O/C.

3.3.4. Efecto del tiempo espacial:

El efecto del tiempo espacial sobre el comportamiento cinético del catalizador CP33 en el OSR del bio-oil se ha estudiado con ensayos a tres tiempos espaciales diferentes (0.075, 0.15 y 0.3). En las tres reacciones se han mantenido constantes la temperatura, relación S/C y O/C con los siguientes valores:

- Temperatura = 700 °C
- S/C = 3
- O/C = 0,5

En la Figura 3.9 se muestran los valores de los rendimientos de productos a tiempo cero, incluyendo los valores obtenidos mediante rutas térmicas (sin catalizador), mientras que en la Figura 3.10 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de productos.

El aumento del tiempo espacial entre 0- 0.075 g_{catalizador}h/g_{bio-oil} supone un muy rápido aumento de los rendimientos de H₂ y de CO₂, así como disminución del de CO, mientras que para un tiempo espacial superior a 0.075 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}, los rendimientos varían muy poco. Este resultado pone de manifiesto la gran actividad del catalizador de espinela NiAl₂O₄ para el OSR de bio-oil, siendo muy activo para las reacciones de reformado y de WGS, de modo que ya desde bajo tiempo espacial se obtienen valores de rendimientos que se acercan a los del equilibrio termodinámico. También se puede apreciar una pequeña cantidad de CH₄ a tiempo espaciales altos, mientras que los hidrocarburos desaparecen por completo a alto tiempo espacial. Este resultado indica que el catalizador es también muy activo para el reformado del CH₄ y de los hidrocarburos (especialmente de éstos), formados por descomposición/craqueo de los oxigenados mediante rutas térmicas.

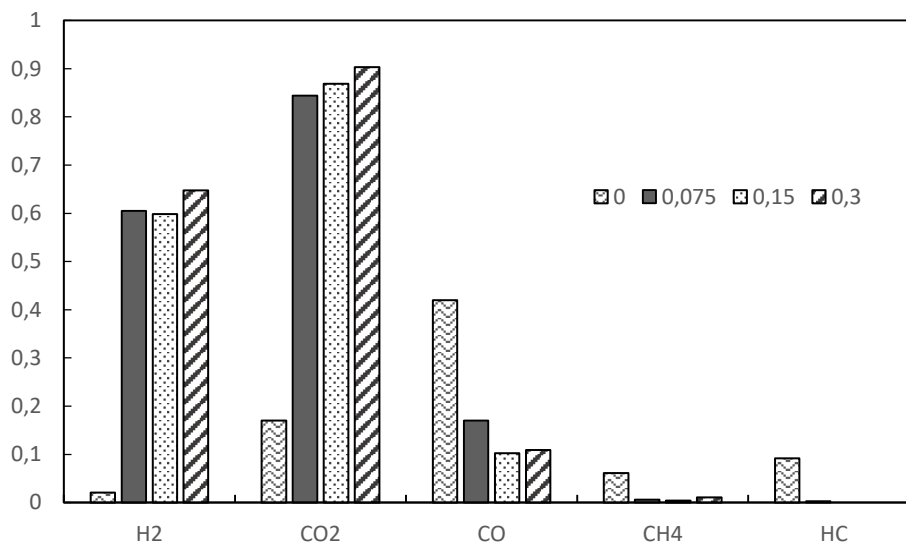


Figura 3.9. Rendimientos iniciales de los productos de reacción en el OSR del bio-oil con catalizador CP33 para diferentes tiempos espaciales. 700 °C, S/C = 3, O/C=0.5.-

Los resultados de la Figura 3.10 ponen de manifiesto que al aumentar el tiempo espacial se produce una notable atenuación de la desactivación del catalizador. A tiempos espaciales medios y altos no hay una desactivación apreciable al inicio de la reacción y la conversión del bio-oil es prácticamente completa durante gran parte de la reacción.

A tiempo espacial bajo ($0,075 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) la desactivación comienza a notarse desde el inicio de la reacción, como puede verse en la Figura 3.10a, se observa una notable disminución de conversión a lo largo de las 4 h de reacción. Se puede apreciar igualmente desde el inicio, una disminución de los rendimientos de H₂ y CO₂ (Figuras 3.10b y 3.10c, respectivamente) y aumento de subproductos como CO, CH₄ y HC (Figuras 3.10d-f, respectivamente), debido a la de las reacciones de reformado y WGS mediante las cuales se forman H₂ y CO₂ y se consumen los subproductos.

Con el valor medio del tiempo espacial ($0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) la conversión del reactivo es casi completa durante 5 h de reacción. Los rendimientos se mantienen sin mucha variación hasta pasadas 3.5 h, tiempo a partir del cual los rendimientos de H₂ y CO₂ caen de forma rápida y aumentan los de CO, CH₄ y HC.

A valores altos de tiempo espacial ($0,3 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$) la conversión de mantiene prácticamente completa durante toda la reacción, donde no hay cambios destacables en los rendimientos por desactivación hasta pasadas 8 h, y posteriormente los rendimientos del H₂ y CO₂ comienzan a caer y los del CO, CH₄ e hidrocarburos a subir, siendo la variación con el tiempo más lenta que la observada para menores valores del tiempo espacial.

Desde un punto de vista industrial, convendrá trabajar con exceso de catalizador (en régimen termodinámico) para minimizar la desactivación del catalizador.

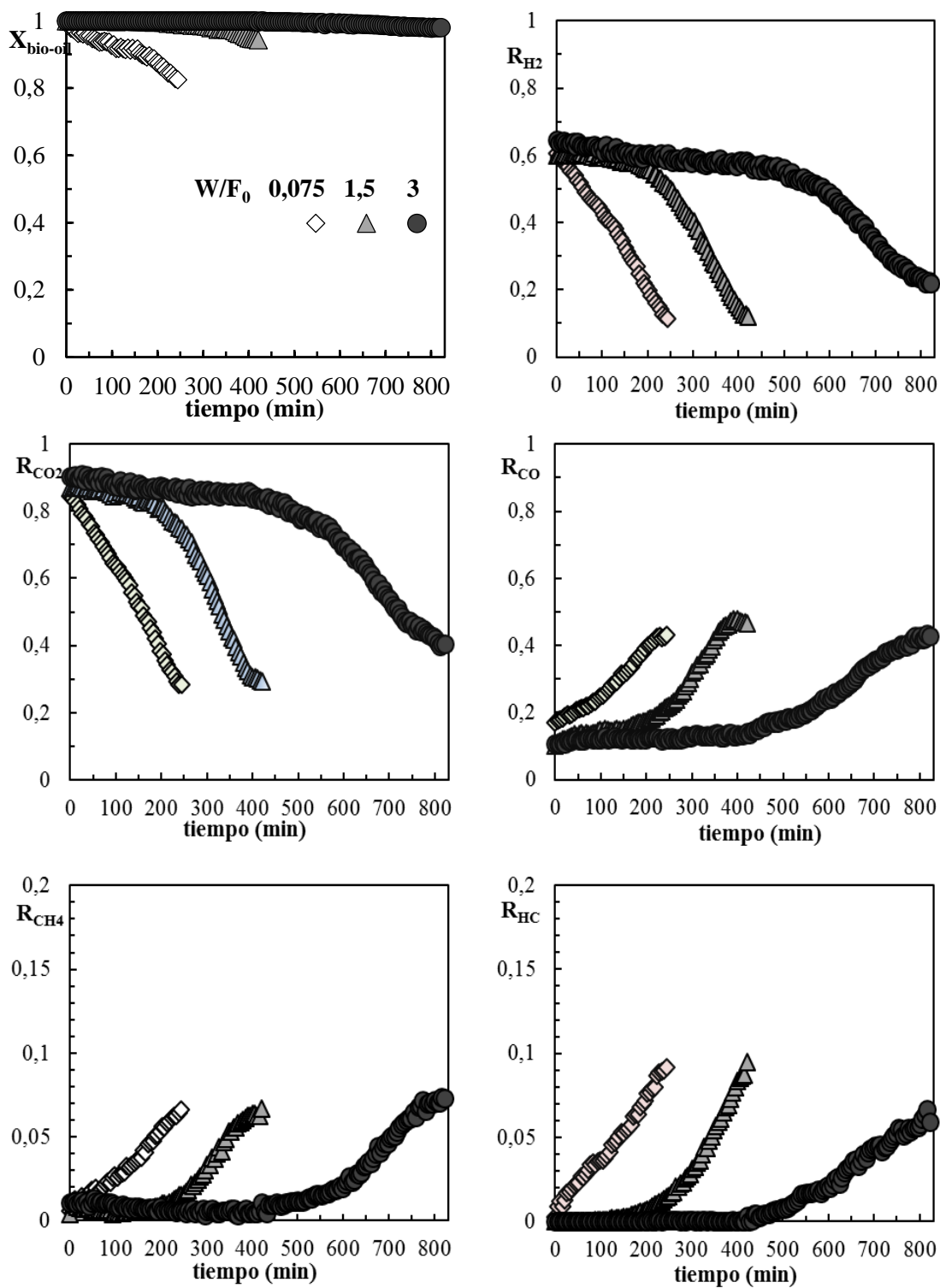


Figura 3.10. Efecto del tiempo espacial sobre la estabilidad del catalizador CP33 en el OSR del bio-oil. a) conversión del bio-oil, b) rendimiento del H₂, c) rendimiento del CO₂, d) rendimiento del CO, e) rendimiento del CH₄ y f) rendimiento de los hidrocarburos. 700 °C, S/C = 3, O/C=0.5.

3.4. CARAZTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DESACTIVADOS

Para explicar las diferentes velocidades de desactivación observadas, se han analizado los catalizadores desactivados mediante tres técnicas alternativas, que permiten identificar las posibles causas de la desactivación del catalizador:

- i) Reducción a temperatura programada (TPR) para determinar la posible oxidación del Ni^0 , que es la fase activa para esta reacción.
- ii) Difracción de rayos X (XRD), para analizar las fases metálicas presentes, con objeto de corroborar los resultados de TPR (en cuanto a la posible presencia de especies de Ni oxidadas), así como para determinar la posible desactivación por sinterización del Ni^0 (analizando el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer).
- iii) Oxidación a temperatura programada (TPO) para analizar la deposición de coque, que suele ser identificada como la principal causa de desactivación de los catalizadores de reformado.

3.4.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 3.11 se muestra el perfil de la reducción a temperatura programada del catalizador desactivado en unas condiciones tomadas como ejemplo, comparado con la reducción del catalizador fresco. Como se observa, el perfil TPR del catalizador desactivado no muestra ningún pico de reducción. Este mismo resultado se ha obtenido para otros los catalizadores desactivados con diferentes condiciones de reacción (resultados no mostrados). Por ello, se puede concluir que no hay oxidación del Ni^0 en el reformado oxidativo con vapor del bio-oil, por lo que la oxidación del metal no es una causa de desactivación para el catalizador CP33.

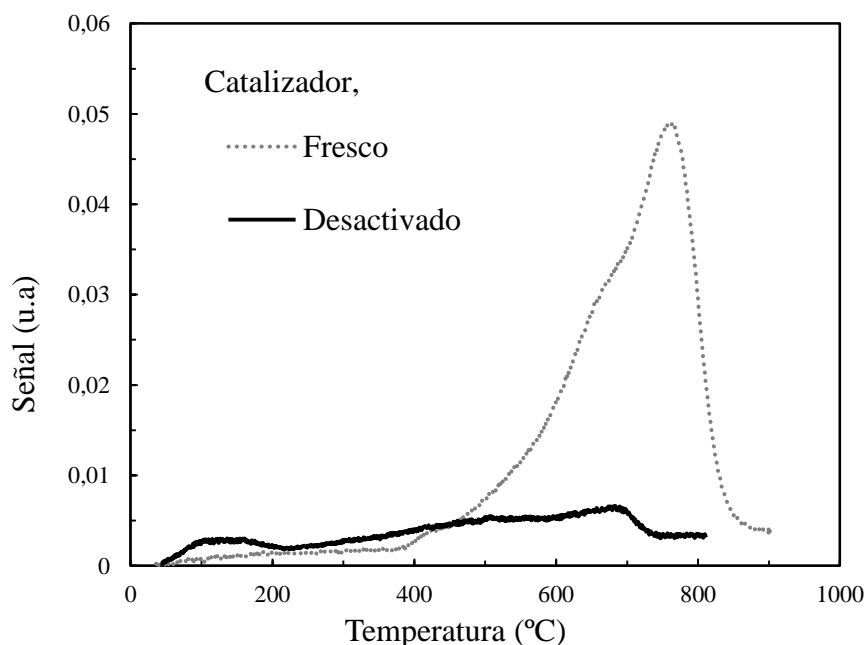


Figura 3.11. Comparación de los perfiles TPR del catalizador CP33 fresco y desactivado.

3.4.2. Difracción de rayos X (XRD)

En el difractograma XRD de la Figura 3.12, correspondiente a un catalizador desactivado en unas condiciones tomadas como ejemplo, tampoco se observan picos de NiO y este mismo resultado se ha obtenido para todos los catalizadores desactivados que se han analizado, por lo que se corrobora la conclusión de que no hay oxidación del Ni⁰.

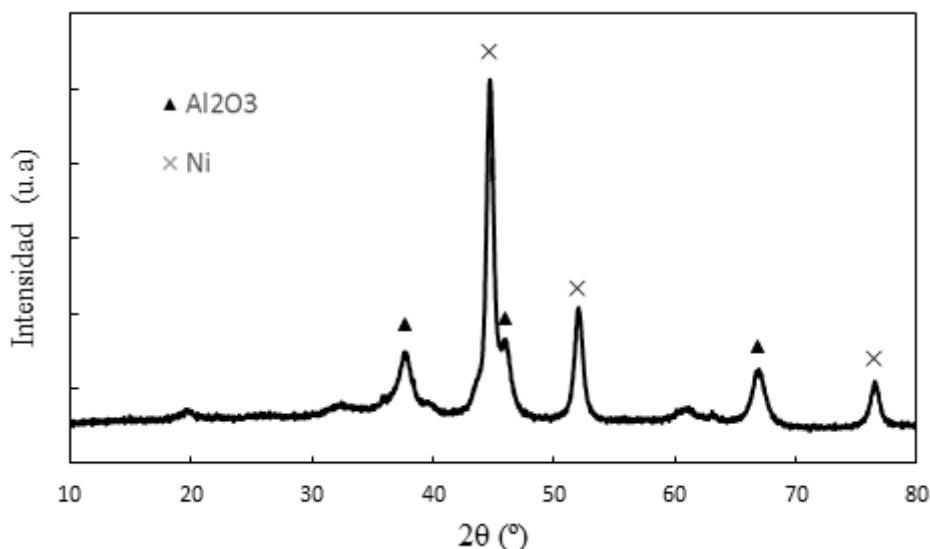


Figura 3.12. Difractograma de rayos X del catalizador CP33 desactivado.

A partir del pico en $2\theta=52^\circ$ de los difractogramas de rayos X, se ha calculado con la ecuación de Scherrer el tamaño de partícula del Ni⁰ en los catalizadores utilizados en las diferentes condiciones de operación, para analizar el efecto de estas condiciones sobre la desactivación por sinterización. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados calculados para los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas.

Tabla 3.3. Tamaño de partícula del Ni⁰ en el catalizador fresco reducido y en los catalizadores desactivados a diferentes temperaturas, para S/C=6 y O/C=0.5.

Temperatura (°C)	600	700	750
tiempo (h)	4.50	6.15	6.25
Tamaño de Ni ⁰ (nm)	13,1	15,4	17.2

Se observa que para las tres temperaturas se produce un ligero aumento del tamaño medio del cristal de Ni⁰ respecto del catalizador fresco y reducido (11.7 nm), que indica una ligera sinterización. El aumento de la temperatura provoca una mayor sinterización del Ni⁰, que puede afectar a los rendimientos de productos y conversión del bio-oil y causar una ligera desactivación del catalizador. La diferencia entre 600 °C y 700 °C no es muy significativa, si se tiene en cuenta la diferente duración de ambos ensayos, siendo sensiblemente inferior el de 600 °C, mientras que entre 700 y 750 °C sí hay un aumento más apreciable del tamaño de partícula metálica, dado que en este caso la duración de ambos ensayos fue prácticamente la misma. La sinterización del Ni también ha sido observada anteriormente por Ochoa y cols., (2017) en el

SR de bio-oil sobre un catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ (preparado por impregnación del soporte con el Ni), de modo que con el aumento de la temperatura de reformado en el intervalo 550-700 °C se producía un aumento del tamaño de partícula metálica a casi el doble. En otro trabajo, Remiro y cols., (2017) han concluido que la sinterización que sufre este catalizador suportado de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ a 700 °C debía ser una causa importante de su desactivación en reformado de bio-oil, dado que se observó un nivel de desactivación muy similar tanto de condiciones de SR (en las que había una importante deposición de coque) que en condiciones de OSR (para las cuales la deposición de coque estaba muy atenuada).

Sin embargo, el hecho de que el catalizador CP33 (preparado a partir de estructura tipo espín de NiAl₂O₄) se desactive más rápido a menor temperatura (Figura 3.4), para la cual la sinterización es menor (Tabla 3.3) pone de manifiesto que la sinterización del Ni⁰, aunque afecte a la desactivación, no debe ser la causa principal de desactivación para el catalizador CP33, siendo la principal causa de su desactivación la deposición de coque en el catalizador (como se analiza en el siguiente apartado).

Los valores de tamaño promedio de partícula de Ni⁰ de los catalizadores desactivados para las diferentes relaciones S/C (obtenidos a partir de los difractogramas XRD) se muestran en la Tabla 3.4. Como se observa en esta tabla, aumenta ligeramente el tamaño de partícula de Ni⁰ al aumentar la relación S/C. Esto concuerda con la más rápida desactivación observada para los valores de S/C altos, si bien, como se ha comentado, la sinterización no es causa predominante de la desactivación para este catalizador. Un ligero aumento del tamaño de partícula metálica al aumentar la relación S/C también se ha observado en el SR de bio-oil sobre catalizador de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ (Ochoa y cols., 2017),

Tabla 3.4. Tamaño promedio de partícula del Ni⁰ para el catalizador desactivado con diferentes relaciones S/C, a 700 °C, O/C=0.5 y W/F₀=0,15 g_{catalizador}/h/g_{bio-oil}.

Relación S/C	1,5	3	6
tiempo (h)	6.24	7.02	6.15
Tamaño de Ni ⁰ (nm)	13,3	14,3	15,4

En la Tabla 3.5 se muestra el tamaño de partícula del Ni⁰ para el catalizador desactivado con las diferentes relaciones O/C. Se observa un ligero crecimiento del tamaño del Ni⁰ a medida que aumenta la relación O/C en el intervalo 0 – 0.3, mientras que para mayor O/C no se observa un posterior aumento del tamaño del Ni⁰. Al igual que con la temperatura, este resultado no es coherente en principio con la desactivación observada en la Figura 3.8, donde se ha observado que al aumenta la relación O/C la desactivación del catalizador era menor. Todo apunta, de nuevo, a que la principal causa de la desactivación proviene de la deposición de coque y no de la sinterización del Ni para este catalizador CP33.

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados del tamaño de Ni⁰ para catalizadores desactivados en ensayos con diferentes tiempos espaciales, para el resto de condiciones de operación iguales. Como se observa, el tamaño de partícula aumento al aumentar el tiempo espacial. Esto se debe a que el tiempo de reacción para cada ensayo no ha sido el mismo. Los tiempos de reacción han sido programados hasta observar la desactivación casi completa del catalizador para la formación de H₂. De esta manera, a tiempos espaciales mayores, el ensayo ha sido más largo, por lo que el catalizador ha estado expuesto a las diferentes condiciones de operación por más

tiempo, lo que ha promovido la mayor sinterización. Es destacable que el tamaño de partícula aumenta apreciablemente hasta un tiempo de reacción de 7 h, y a tiempo de reacción superior el aumento de tamaño de cristal de Ni⁰ es muy poco apreciable. Este resultado pone de manifiesto que la sinterización que sufre el Ni no es un proceso lineal con el tiempo, sino que tiene lugar preferentemente al inicio de la reacción.

Tabla 3.5. Tamaño de partícula del Ni⁰ para el catalizador desactivado con diferentes relaciones O/C, a 700 °C, S/C=3 y W/F₀=0,15 g_{catalizador}h/g_{bio-oil}.

Relación O/C	0	0,15	0,3	0,5
tiempo (h)	7.19	6.07	6.67	7.02
Tamaño de Ni ⁰ (nm)	11,9	13,1	14,2	14,3

Tabla 3.6. Tamaño de partícula del Ni⁰ para el catalizador desactivado con diferentes tiempos espaciales, a 700 °C, S/C=3 y O/C=0.5

W/F ₀ (g _{catalizador} h/g _{bio-oil})	0,075	0,15	0,3
tiempo (h)	4.10	7.02	13.69
Tamaño de Ni ⁰ (nm)	13,2	14,3	14,7

De todos los resultados de los estudios XRD de catalizadores desactivados en diferentes condiciones, se puede concluir que el aumento de temperatura, especialmente por encima de 700 °C, así como el aumento de la relación S/C (en todo el intervalo 1,5 – 3) y el aumento de la reacción O/C (en el intervalo 0 – 0.3) contribuyen a un ligero aumento del tamaño de partícula del catalizador, y este aumento del tamaño de partícula tiene lugar preferentemente a tiempos de reacción relativamente cortos (por debajo de 6 h), y para tiempos superiores no parece haber un aumento significativo del tamaño de partícula. Por tanto, durante el proceso OSR del bio-oil con el catalizador CP33 tiene lugar una pequeña sinterización del Ni, pero esa sinterización no parece ser la causa principal de la desactivación de este catalizador.

3.4.3. Oxidación a temperatura programada (TPO) para cuantificar el coque

Los resultados de los análisis de oxidación a temperatura programada (perfiles TPO) de los catalizadores desactivados para diferentes temperaturas, relaciones S/C, relaciones O/C y tiempos espaciales se muestran en las Figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16, respectivamente. Estas figuras muestran los perfiles de variación de masa con el tiempo (referidas a la masa de catalizador) en función de la temperatura de combustión.

La complejidad del coque depositado en este proceso con este catalizador, con varios picos de combustión, tiene tendencias difíciles de explicar por los diversos factores que afectan a la deposición de coque, como son: i) las condiciones de operación, ii) la composición del medio de reacción (dependiente a su vez de las condiciones de operación), iii) el hecho de que la deposición de coque evoluciona continuamente a lo largo del proceso, y sólo tenemos la "visión final" (tras parar la reacción) y que para poder explicar mejor el efecto de las condiciones de operación sobre la deposición de coque sería necesario conocer la "dinámica" de la formación del coque, es decir, su evolución a lo largo del tiempo de reacción.

En las Figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16 se muestran dos picos de combustión; el primero se muestra en el intervalo de temperatura de 300 a 500 °C y pertenece a un coque encapsulante de estructura amorfa (a causa de su proximidad a la fase metálica, el carácter desactivante de este tipo de coque es mayor). Su proximidad a la fase activa metálica favorece la combustión a temperaturas más bajas (Remiro y cols, 2013, 2017). El segundo pico (intervalo de temperatura de 500 a 650 °C) pertenece a un coque de naturaleza más fibrilar, depositado sobre el soporte del catalizador (su combustión no es favorecida por el contacto directo con la fase metálica) y contiene, en mayor medida, hidrocarburos poliaromáticos condensados formados por la descomposición de CH_4 e hidrocarburos.

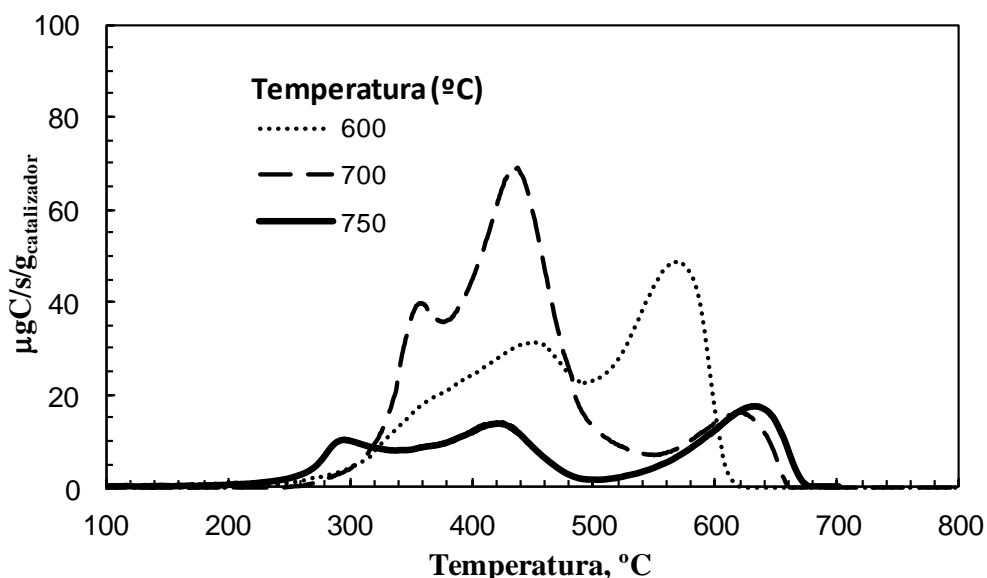


Figura 3.13. Perfiles TPO para el catalizador CP33 en el OSR del bio-oil desactivado a diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: $S/C=6$; $O/C=0.5$; $W/F_0=0.15$ $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

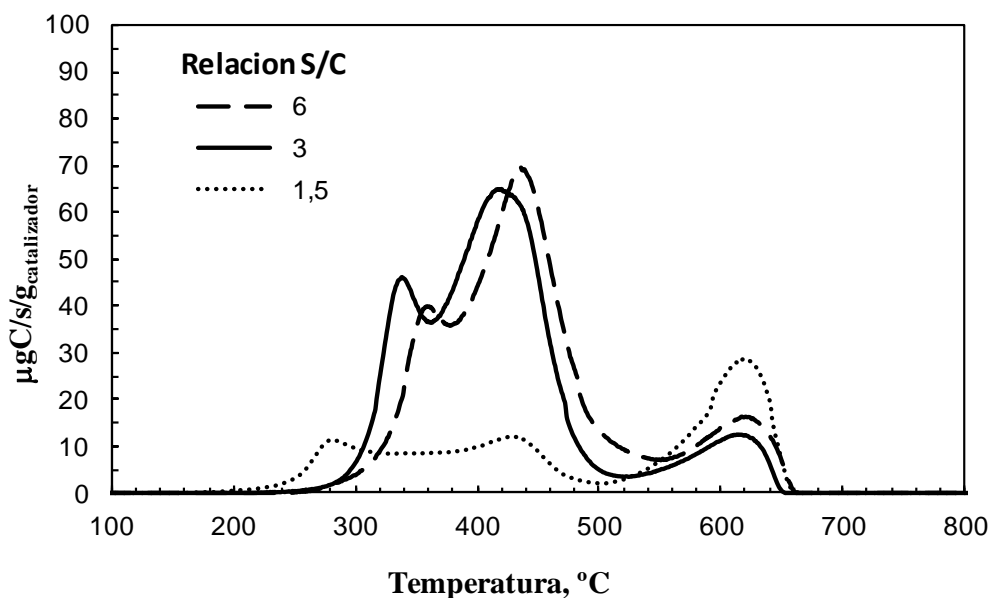


Figura 3.14. Perfiles TPO para el catalizador CP33 en el OSR del bio-oil desactivado con diferentes relaciones S/C , para 700 °C, $O/C=0.5$ y $W/F_0=0.15$ $\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

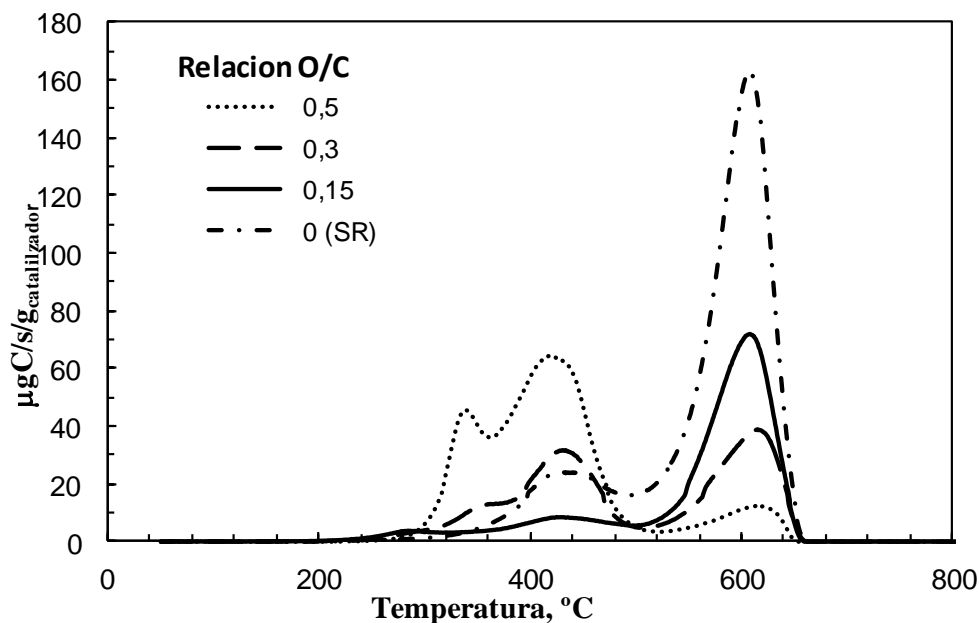


Figura 3.15. Perfiles TPO para el catalizador CP33 en el OSR del bio-oil desactivado con diferentes relaciones O/C, para 700 °C, S/C=3 y $W/F_0=0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

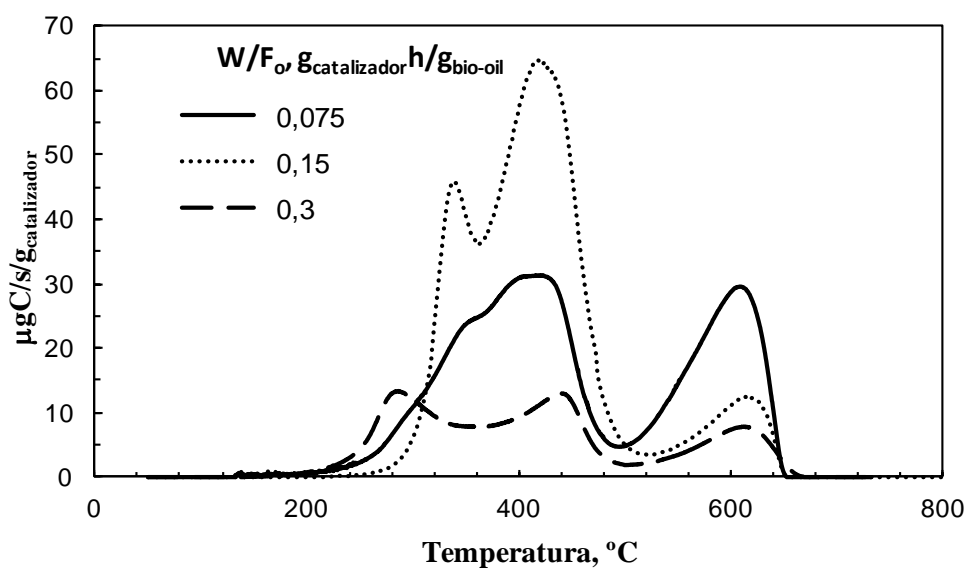


Figura 3.16. Perfiles TPO para el catalizador CP33 en el OSR del bio-oil desactivado con diferentes tiempos espaciales, para 700 °C, S/C=3 y O/C=0.5.

El contenido total de coque (C_c) depositado sobre el catalizador en las diferentes condiciones de operación se ha obtenido por integración del área bajo los perfiles de TPO mostrados en las Figuras 3.13-3.16, y se recogen en las Tablas 3.7-3.10, respectivamente. En estas tablas se incluyen también los valores de la velocidad promedio de formación de coque (r_{cc}), expresado en $\text{mg}_{\text{coque}}/(\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{min})$, calculado dividiendo el contenido de coque (expresado en $\text{mg}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{catalizador}}$) entre el tiempo de reacción total de cada ensayo. Este dato de la velocidad de formación de coque es importante para una mejor interpretación de los resultados de deposición de coque, puesto que como se ha dicho, la formación de coque es un proceso que depende del tiempo de reacción, y la duración de los experimentos cinéticos ha sido diferente.

Tabla 3.7. Contenido (C_c) y velocidad promedio de deposición de coque (r_{C_c}) a diferentes temperaturas, para $S/C=6$, $O/C=0.5$ y $W/F_0=0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	600	700	750
Cc (% peso)	9,75	10,80	4,20
Velocidad de deposición de coque ($\text{mg}_{\text{coque}}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min})$)	0,361	0,293	0,112

Tabla 3.8. Contenido (C_c) y velocidad promedio de deposición de coque (r_{C_c}) para diferentes relaciones S/C , a 700°C , $O/C=0.5$ y $W/F_0=0,15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$.

Relación molar S/C	1,5	3	6
Cc (% peso)	5,03	10,55	10,8
Velocidad de deposición de coque ($\text{mg}_{\text{coque}}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min})$)	0,134	0,252	0.293

Tabla 3.9. Contenido (C_c) y velocidad promedio de deposición de coque (r_{C_c}) para diferentes relaciones O/C , a 700°C , $S/C=3$ y $W/F_0=0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$

Relación molar O/C	0	0.15	0.3	0.5
Cc (% peso)	16.7	7.85	7.57	10.55
Velocidad de deposición de coque ($\text{mg}_{\text{coque}}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min})$)	0.387	0.216	0.189	0.259

Tabla 3.10. Contenido (C_c) y velocidad promedio de deposición de coque (r_{C_c}) para diferentes tiempos espaciales, a 700°C , $S/C=3$ y $O/C=0.5$:

W/F_0 ($\text{g}_{\text{catalizador}}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$)	0,075	0,15	0,3
Cc (% peso)	8,24	10,55	3,5
Velocidad de deposición de coque ($\text{mg}_{\text{coque}}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min})$)	0,335	0,25	0,043

En la Figura 3.13 se muestra un desplazamiento hacia mayor temperatura de combustión del segundo pico de combustión del coque al aumentar la temperatura de reformado, que indica que la temperatura de reformado tiene un gran efecto sobre la naturaleza del coque depositado y/o su ubicación en el catalizador. Este efecto solo se observa para diferentes temperaturas y no al cambiar otras variables de operación.

A vista de los resultados, en la Tabla 3.7 se observa como a mayor temperatura se atenúa la velocidad promedio de deposición de coque sobre el catalizador, que en general puede explicarse porque a medida que aumenta la temperatura se favorece la combustión de los precursores del coque y del propio coque que se ha ido formando (dada la presencia de O_2 en el medio). Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre cada uno de los picos de combustión de coque (de baja o de alta temperatura) es diferente. El contenido de coque mostrado en el

segundo pico disminuye al aumentar la temperatura (cambio muy notable de 600 a 700 °C, y poco importante entre 700-750 °C), lo que se debe a que la combustión o gasificación del coque se favorece a temperaturas altas. Sin embargo, el contenido de coque que quema a baja temperatura pasa por un máximo a 700 °C, que puede explicarse por dos efectos contrapuestos que tiene la temperatura sobre este tipo de coque: por un lado, al aumentar la temperatura se promueve la degradación de los compuestos oxigenados, que repolimerizan y quedan depositados sobre el catalizador originando este coque; por otro lado, a mayor temperatura favorece la gasificación/combustión del coque y además aumenta la conversión del bio-oil (Figura 3.4), lo que disminuye la cantidad de compuestos oxigenados en el medio, principales responsables de la formación de este tipo de coque en el reformado de bio-oil (Aramburu, 2016). Teniendo esto en cuenta, el mayor contenido de este tipo de coque a 700 °C parece indicar que el aumento de temperatura de 600 a 700 °C favorece más la degradación de los oxigenados precursores del coque que la combustión o gasificación de este coque.

La Tabla 3.8 muestra como aumenta la velocidad promedio de deposición de coque a medida que aumenta la relación S/C, al contrario que se ha observado en otros trabajos sobre reformado con vapor de bio-oil (Aramburu, 2016), o en general en el reformado de otras alimentaciones (Vicente, 2012; Remiro y cols., 2013; Montero, 2015), donde el efecto ha sido justamente el opuesto, es decir, el aumento de la relación S/C contribuye a atenuar la deposición de coque, aunque esta atenuación es mucho menor en el reformado del bio-oil que en el reformado de compuestos oxigenados puros (Aramburu, 2016). Al igual que en el caso, de la temperatura, el efecto de la relación S/C es diferente sobre los dos tipos de coque. Por un lado, el aumento de la relación S/C disminuye la cantidad de coque que quema a elevada temperatura de combustión, al igual que se ha observado en otros estudios sobre el reformado con vapor del bio-oil (Aramburu, 2016). Por otro lado, el coque que se quema a menor temperatura aumenta mucho con la relación S/C, efecto que también ha sido observado en el SR de bio-oil con catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃, aunque en mucho menor proporción que la observada en este trabajo (Aramburu, 2016; Ochoa y col., 2017). Este gran aumento del coque que quema a baja temperatura explica la rápida desactivación a relaciones S/C altas observada en la Figura 3.6. Esto se debe a que la relación S/C tiene una gran relevancia en la composición del bio-oil de salida de la etapa térmica previa al reactor de reformado. Como se ha observado en un apartado anterior (apartado 3.2), con valores de S/C bajos se deposita una mayor cantidad de lignina pirolítica en la etapa térmica, y se produce un bio-oil tratado con un mayor contenido de compuestos de tipo aldehído y de naturaleza fenólica, que son los responsables de una mayor deposición de coque sobre el catalizador de reformado en la segunda etapa del equipo de reacción (Gayubo y cols., 2005).

En cuanto al efecto del O/C sobre la deposición de coque, en la Figura 3.15 se observa como disminuye el pico de combustión a alta temperatura, a medida que aumenta el O/C. Es un resultado esperado y que explica la atenuación de la desactivación para valores altos de O/C. Por el contrario, el resultado de coque que quema a baja temperatura (coque encapsulante de carácter más desactivante) aumenta a medida que sube el valor de O/C, lo que es un resultado inesperado y anómalo, puesto que no explica la atenuación de la desactivación a valores de O/C altos. Este resultado puede deberse a un error de análisis (concretamente, por causa de una avería en el espectrómetro de masas en línea con la termobalanza, que es con lo que se cuantifica el coque que quema a baja temperatura, que está pendiente de ser solucionada), por lo que estos ensayos TPO deben repetirse, pero por limitación de fechas ha sido imposible repetir estos ensayos a tiempo de poder incluirlos en este trabajo, para poder verificar los resultados.

En la Figura 3.16 se observa como el aumento del tiempo espacial atenúa en gran medida ambos picos de combustión de coque. A mayor tiempo espacial se observa una atenuación de la

deposición de coque sobre el catalizador (Tabla 3.10). A tiempos espaciales altos el catalizador permanece activo durante más tiempo hasta su desactivación y su conversión permanece elevada. De esta forma permanecen menos compuestos oxigenados en el ambiente (principales precursores del coque) y la deposición de coque es menor. A tiempos espaciales bajos la conversión comienza a caer desde el comienzo (Figura 3.10) lo que provoca una mayor deposición de coque por la presencia de los compuestos oxigenados que no han reaccionado.

4. RESUMEN

En este trabajo se han estudiado las condiciones de operación óptimas del reformado oxidativo con vapor del bio-oil crudo, utilizando un catalizador de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), teniendo en cuenta, tanto el rendimiento a tiempo cero de los productos principales, como la velocidad de desactivación del catalizador.

Con objeto de conocer las diferentes propiedades el catalizador fresco, se ha caracterizado mediante las siguientes técnicas analíticas: adsorción-desorción de N_2 (propiedades físicas), XRD (propiedades estructurales) y TPR (reducibilidad).

El proceso se ha llevado a cabo en un equipo de reacción con dos etapas en serie; la primera, una etapa térmica a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para provocar la deposición controlada de lignina pirolítica, y la segunda, un reactor de lecho fluidizado. El equipo dispone de un micro-GC para análisis de gases.

Se ha estudiado el efecto de la etapa térmica con diferentes relaciones S/C (1.5, 3 y 6) para conocer la composición del bio-oil a la entrada del reactor. Estos estudios se han realizado en ausencia de catalizador.

Posteriormente se han comparado los rendimientos de los productos principales (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 y HC) y la conversión del bio-oil obtenidos con el catalizador a diferentes temperaturas ($600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $750\text{ }^\circ\text{C}$), relación S/C (1.5, 3 y 6), relación O/C (0, 0.15, 0.3 y 0.5) y tiempo espacial (0.075, 0.15 y 0.3) hasta su desactivación. Además, se han estudiado las rutas térmicas (en ausencia de catalizador) con un valor de O/C = 0,5 a diferentes temperaturas (600 , 700 y $750\text{ }^\circ\text{C}$) y relaciones S/C (1,5 y 3) para conocer los rendimientos y conversión del bio-oil cuando el catalizador está completamente desactivado.

Por último, con el propósito de estudiar las causas de desactivación, se han caracterizado los catalizadores desactivados mediante análisis XRD (para conocer el nivel de sinterización), TPO (para conocer la cantidad y la naturaleza del coque depositado) y TPR (para determinar la posible la oxidación de las especies de Ni).

5. CONCLUSIONES

Una vez estudiada el comportamiento cinético (actividad y estabilidad) del catalizador de espinela NiAl_2O_4 en el OSR del bio-oil crudo, con diferentes condiciones de reacción, así como las rutas térmicas de conversión del bio-oil, se extraen las siguientes conclusiones:

- El análisis de la etapa térmica, previa al reactor de reformado, evidencia que el aumento de la relación S/C disminuye la cantidad de lignina pirolítica depositada en esta etapa y además, provoca un cambio en la composición del bio-oil que se alimenta al reactor, de modo que contiene más compuestos precursores de formar coque, lo que tendrá un posterior efecto sobre la desactivación del catalizador.
- En ausencia de catalizador (rutas térmicas) hay una elevada conversión del bio-oil en condiciones de OSR (entre 0,6 y 0,81), siendo los principales CO y CO_2 y en menor medida CH_4 e hidrocarburos ligeros, lo que indica que las principales rutas de conversión del bio-oil en ausencia de catalizador, son las de descomposición de los oxigenados mediante decarbonilación/decarboxilación, y oxidación principalmente incompleta a CO en vez de completa a CO_2 , y son menos importantes las reacciones de descomposición mediante craqueo para dar metano e hidrocarburos.
- Los ensayos de reformado con catalizador a diferentes temperaturas han mostrado que el aumento de la temperatura entre 600 y 700 °C disminuye el rendimiento de H_2 pero atenúa notablemente la velocidad de desactivación, mientras que por encima de 700 °C la atenuación de la desactivación es poco importante, porque se atenúa la deposición de coque se promueve la sinterización del catalizador. De esta manera, se puede considerar 700 °C como la temperatura óptima para este proceso, por el mejor comportamiento cinético y el gasto energético que conlleva es más asequible.
- En cuanto a la relación S/C, su aumento conlleva un incremento notable del rendimiento de H_2 , pero provoca una más rápida desactivación del catalizador y, además, conlleva un mayor gasto energético. Por ello, se ha considerado la relación S/C = 3 como óptima para el proceso, por un lado por su alto rendimiento de H_2 (sin una diferencia considerable comparada con el rendimiento obtenido con S/C = 6) y por su aceptable resistencia frente a la desactivación del catalizador.
- El aumento de la relación O/C conlleva una considerable atenuación de la desactivación del catalizador, pero el rendimiento del hidrógeno disminuye considerablemente. En base a un mejor compromiso entre rendimiento inicial de H_2 y estabilidad del catalizador, y teniendo en cuenta también que la combustión parcial de la alimentación es interesante desde un punto de vista económico debido a su carácter exotérmico (que ayuda a compensar el alto requerimiento energético del proceso SR), una relación O/C = 0.3 parece ser la más adecuada.
- Desde un punto de vista industrial, convendrá trabajar con elevado tiempo espacial (exceso de catalizador, y por tanto, en régimen termodinámico) para minimizar la desactivación del catalizador.
- Ninguno de los análisis de TPR ha mostrado algún pico perteneciente a NiO , por lo que se ha descartado la oxidación del Ni^0 como posible causa de desactivación.
- Mediante el análisis por XRD se ha observado un aumento del tamaño de cristal al aumentar cualquiera de las variables de operación (temperatura, relación S/C y relación O/C) que no concuerda con la velocidad de desactivación del catalizador observada en las diferentes condiciones. De ahí se deduce que la sinterización no es la principal causa de la desactivación del catalizador.

- El análisis TPO ha mostrado una disminución de la velocidad de deposición de coque al aumentar la temperatura, el tiempos espaciales y al disminuir la relación S/C. Esto concuerda con el efecto de estas variables de operación sobre la velocidad de desactivación observada, por lo que se deduce que la deposición de coque es la principal causa de la desactivación del catalizador en este proceso.

6. NOMENCLATURA

Cc	Coque depositado sobre el catalizador, $\text{mg}_{\text{coque}}/\text{mg}_{\text{catalizador}}$
d_p	Diámetro de poro, nm
F	Caudal molar, mol/min
O/C	Relación molar oxígeno/carbono
Q	Caudal volumétrico, ml/min
r_{Cc}	Velocidad promedio de formación de coque, $\text{mg}_{\text{coke}}/(\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{min})$
R	Rendimiento
S/C	Relación molar vapor/carbono
S	Superficie específica, cm^2/g
T	Temperatura, °C
V_p	Volumen de poro, cm^3/g
W	Masa de catalizador, g
X	Conversión, %

Símbolos griegos

λ	Longitud de onda
θ	Ángulo de difracción, radianes

Acrónimos

ATR	Reformado autotérmico (Autothermal Reforming)
BET	Brunauer, Emmett y Teller
DR	Reformado seco (Dry Reforming)
JCPDS	Comité mixto de estándares de difracción de rayos X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
MS	Espectrometro de masas (Mass Spectrometry)
POX	Oxidación parcial (Partial Oxidation)
OSR	Reformado oxidativo con vapor (Oxidative Steam Reforming)
SR	Reformado con vapor (Steam Reforming)

TCD	Detector de conductividad térmica (Thermal Conductivity detector)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermal Gravimetric Analysis)
TPO	Oxidación a temperatura programada (Temperature Programmed Oxidation)
TPR	Reducción a temperatura programada (Temperature Programmed Reduction)
WEO	World Energy Outlook
WGS	Reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift)
XRD	Difracción de rayos X (X-ray Diffraction)

7. BIBLIOGRAFÍA

Aramburu, B., 2016. Reformado con vapor de bio-oil: Condiciones para el proceso en dos etapas y modelado cinético. Universidad del País Vasco; Tesis doctoral.

Arandia A., Remiro A., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A., 2017. Operating strategies for the oxidative steam reforming (OSR) of raw bio-oil in a continuous two-step system. *Chem. Eng. Trans.* 57, 217-222.

Basagiannis A., Verykios X., 2006. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Applies Catalysis A: General* 308, 182-193

Benrabaa R., Barama A., Boukhlof H., Guerrero-Caballero J., Rubbens A., Bordes-Richard E., Lofberg A., Vannier R., 2017. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 12989-12996

Boukha Z., Jimenez C., de Rivas B., González J.R., Gutiérrez J.I., Lopez R., 2014. Synthesis, characterization and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions. *Appl. Catal. B: Environ.* 158, 190-201.

Chattahathan, S.A., Adhikari, A., Abdoulmoumine, N., 2012. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16, 2366-2372

Czernik, S., French, R., 2014. Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 744-750.

Dhanala V., Maity S.K., Shee D., 2015. Oxidative steam reforming in isobutanol over Ni/ α -Al₂O₃ catalysts: A comparison with thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27, 153-163.

Fernández-Bolaños C., 2015. Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Sevilla, 92-122

Frusteri F., Freni S., Spadaro L., Chiodo V., Bonura G., Donato S., Cavallaro S., 2004. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications* 5, 611-615

García S. 2014. Reformado de hidrocarburos logísticos sobre catalizadores de NiAl₂O₄ de prestaciones mejoradas. Trabajo fin de grado, Universidad del País Vasco.

Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Valle, B., Bilbao, J., 2005. Undesired Components in the Transformation of Biomass Pyrolysis-Oil into Hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1233-1251.

Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Pyrolytic lignin removal to valorise biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 132-144

Gutierrez, A., Karinen, R., Airaksinen, S., Kaila, R., Krause, A.O.I., 2011. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 8967-8977.

Hu X., Zhang L., Lu G., 2016. Steam reforming of acetic acid over Cu-Zn-Co catalyst for hydrogen generation: Synergistic effects of the metal species. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 13960-13969

Hydrogen Council, 2017. How hydrogen empowers the energy transition.

Jiménez E., 2012. Escenarios energéticos globales y planificación energética española. El papel de los consumidores difusos: transporte y residencia. Ministerio de Fomento, 57-59

Li, D., Li, X., Gong, J., 2016. Catalytic reforming of oxygenates: state of the art and future prospects. *Chem. Rev.* 116, 11529-11653.

Liguras D., Kondarides D., Verykios X., 2003. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 345-358

Maña J., 2016. Reformado oxidativo con vapor del bio-oil utilizando catalizadores de Ni tipo espinela. Trabajo fin de grado Universidad del País Vasco.

Medrano, J.A., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J., 2008. Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 4387-4396.

Meier, D., van de Beld, B., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Oasmaa, A., Preto, F., 2013. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 20, 619-641.

Mondal T., Pant K., Dalai A., 2015. Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 2529-2544

Montero, C. 2015. Condiciones de proceso y modelado cinético del reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃, Universidad del País Vasco; Tesis doctoral.

Morales S., 2015. Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.

Ochoa, A., Aramburu, B., Valle, B., Resasco, D., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., 2017. Role of oxygenates and effect of operating conditions in the deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil. *Green Chem.*, en prensa, DOI: 10.1039/C7GC01432E.

Paasikallio, V., Azhari, A., Kihlman, J., Simell, P., Lehtonen, J., 2015. Oxidative steam reforming of pyrolysis oil aqueous fraction with zirconia pre-conversion catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 12088-12096.

Ramos Carpio M.G., 1997. Refino de petróleo, gas natural y petroquímica, 1º ed. Sección de Publicaciones ETSII, Madrid.

Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2013. Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin, *Energ. Fuels* 27, 7549-7559.

- Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2017. Comparison of Ni Based and Rh Based Catalyst Performance in the Oxidative Steam Reforming of Raw Bio-Oil. *Energ. Fuels*, in press DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00735.
- Rennard, D., French, R., Czernik, S., Josephson, T., Schmidt, L., 2010. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 4048-4059.
- Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F.C., Breen, J.P., Burch, R., 2005. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 61, 130-139.
- Ugarte P., Durán P., Lasobras J., Soler J., Menéndez M., Herguido J., 2017. Dry reforming of biogas in fluidized bed: Process intensification. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 13589-13597
- Toklu E., 2017. Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy* 107, 235-244
- Trimm D.L., 1997. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. *Catalysis Today* 37, 233-238
- Valle, B., Remiro, A., Aramburu, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2015. Strategies for maximizing the bio-oil valorization by catalytic transformation. *J. Clean. Prod.* 88, 345-348.
- Vicente, 2012 *Catalizadores y condiciones de proceso para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de dimetil éter y de etanol*, Universidad del País Vasco; Tesis doctoral.
- World Energy Outlook 2015.
- York A., Xiao, T., & Green, M., 2003. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topic in Catalysis*, 345-358.