

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**CATALYSTS AND CONDITIONS IN THE
OXIDATIVE STEAM REFORMING OF BIO-OIL
FOR STABLE H₂ PRODUCTION**

TESIS DOCTORAL

Aitor Arandia Gutiérrez

Leioa, Mayo 2018

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**CATALYSTS AND CONDITIONS IN THE
OXIDATIVE STEAM REFORMING OF BIO-OIL
FOR STABLE H₂ PRODUCTION**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

presenta

Don Aitor Arandia Gutiérrez

Leioa, Mayo 2018

Llegado este momento, me gustaría agradecer a todas las personas que han formado parte de este trabajo y que directa o indirectamente, con su ayuda, aportaciones y consejos han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, me gustaría dedicar unas líneas a mis directores, la Dra. Ana G. Gayubo y el Dr. Javier Bilbao. Quisiera daros las gracias por la maravillosa oportunidad concedida para iniciarme en el mundo de la investigación, formar parte de este gran grupo de trabajo y por haber confiado en mis posibilidades y capacidades para sacar este trabajo adelante. A lo largo de estos años y gracias a vuestra dedicación, experiencia y conocimientos, que nunca habéis dudado en compartir, he podido crecer y aprender cada día, lo que a buen seguro me ayudará enormemente en mis futuros retos profesionales y personales. En este mismo contexto, me gustaría agradecer al Dr. Andrés T. Aguayo su inestimable ayuda y el incalculable valor de sus consejos que tantas y tantas tesis han guiado durante tantos años.

Hay tres personas que han sido muy importantes en el desarrollo de esta Tesis, tres doctores que han colaborado y aportado mucho gracias a su experiencia en este campo. Gracias al Dr. Aingeru Remiro por guiar y orientar este trabajo cuando más hacía falta. A la Dra. Beatriz Valle por contribuir con sus buenos y apreciados consejos, así como por los buenos momentos compartidos. Y al Dr. Borja Aramburu por iniciarme experimentalmente en el mundo del bio-oil. Gracias a los tres. También, me gustaría dar las gracias a la Dra. Lide Oar-Arteta, que tuvo la paciencia de guiarme y enseñarme durante mis inicios en la experimentación, a la Dra. Carolina Montero por su predisposición a ayudar, enseñar y compartir, así como a I@s Ingenier@s J.Nuñez, I. Martínez, J.A. Maña, A. Aresti y A. Urkitza por lo aportado durante la elaboración de sus trabajos fin de grado.

Los buenos momentos han sido los que han predominado en estos cuatro años y es gracias a todos los investigadores que han pasado por los laboratorios (Álvaro, Mikel, María, Paula, Koke) y a los que hoy desarrollan su Tesis o su vida profesional en los mismos (Rober, Tomás, Pablo, Naiara, Alazne, Ochoa, José, Elena, Patxi, Gorka, Atxutegi, Marta, Idoia, Pedro, Ainara, Eva, a todos los del laboratorio 1, Adriana, Jonan, Adrián, Maitane, Alberto y Miryam). Con todos vosotros he vivido grandes momentos dentro y fuera de los laboratorios y espero que no se queden aquí, sino que duren por muchos años, y solo sean el comienzo de un camino muy largo.

Neljä Suomessa viettämäni kuukautta tarjosivat ainutlaatuisia kokemuksia. Sain mahdollisuuden oppia uusia työskentelytapoja rautaisten ammattilaisten kesellä ja tutustua toisen maan hienoon kulttuuriin. Kiitos Irenelle, Pekalle, Matille ja Johannalle siitä, että sain olla osana ryhmäänne ja oppia niin paljon. Nyt vuorossa on toinen seikkailu lähellä teitä, ja yritän ottaa siitä kaiken irti ahkeran työn ja vaivannäön avulla.

Quiero agradecer enormemente este trabajo a las personas más importantes en mi vida, que son mis padres y mi hermana, y que sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta aquí. Gracias por vuestros sacrificios y esfuerzos, por la educación y valores que me habéis inculcado, que sin duda constituyen una parte importante de esta Tesis.

Last but not least, I would like to thank all the members of the tribunal for attending this Thesis defense and the international referees who favourably evaluated this Thesis.

Con la finalización de este trabajo, se pone un punto y seguido a una etapa muy gratificante a nivel personal y profesional, marcada por los buenos momentos y la posibilidad de aprender algo nuevo cada día, sentimientos que inclinan la balanza holgadamente hacia el lado positivo. Durante estos cuatro años he podido formarme como investigador rodeado de personas de elevada calidad científica y personal y, a partir de ahora, tengo la oportunidad de continuar mi formación pero un poco más lejos de todos vosotros, pero estoy seguro de que seguiréis muy cerca.

Helsinki, Mayo 2018

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos CTQ 2012-35263 y CTQ 2015-68883-R).

Igualmente, gracias a los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU por su inestimable aportación en este trabajo y en especial a Aitor Larrañaga, M. Belén Sánchez y Ana Martínez no solo por los análisis realizados, sino por su dedicación y capacidad de divulgar los aspectos generales de la caracterización de materiales catalíticos.

INDEX

| | |
|---|-----------|
| OBJECTIVES | 3 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 9 |
| 1.1. EL HIDRÓGENO | 12 |
| 1.2. LÍQUIDO DE PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (BIO-OIL) | 15 |
| 1.2.1. Producción | 15 |
| 1.2.2. Técnicas de pirólisis rápida | 16 |
| 1.2.3. Composición y características | 19 |
| 1.2.4. Estabilidad | 21 |
| 1.3. VALORIZACIÓN DEL BIO-OIL | 23 |
| 1.3.1. Valorización directa y valorización física | 23 |
| 1.3.2. Valorización catalítica | 24 |
| 1.3.2.1. Hidrotratamiento/Hidrodeseoxigenación (HDO) | 24 |
| 1.3.2.2. Craqueo catalítico | 26 |
| 1.3.2.3. Esterificación | 28 |
| 1.4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE BIO-OIL Y COMPUESTOS OXIGENADOS | 30 |
| 1.4.1. Reformado de oxigenados modelo | 32 |
| 1.4.1.1. Reformado con vapor (SR) | 33 |
| 1.4.1.2. Reformado oxidativo con vapor (OSR) | 34 |
| 1.4.2. Reformado de la fase acuosa del bio-oil | 36 |
| 1.4.3. Reformado de bio-oil completo (SR y OSR) | 38 |
| 1.4.4. Otros procesos de reformado de oxigenados | 42 |
| 1.4.4.1. Reformado en fase acuosa | 42 |
| 1.4.4.2. Reformado con agua supercrítica | 42 |
| 1.4.4.3. Reformado de plasma | 44 |
| 1.4.4.4. Reformado fotocatalítico | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO | 46 |
| 1.5.1. Formación y eliminación de residuos carbonosos (coque) | 47 |
| 1.5.1.1. <i>Etapa de desactivación</i> | 47 |
| 1.5.1.2. <i>Etapa de regeneración</i> | 52 |
| 1.5.2. Degradación térmica (sinterización) | 54 |
| 1.5.2.1. <i>Etapa de desactivación</i> | 54 |
| 1.5.2.2. <i>Etapa de regeneración</i> | 56 |
| 1.5.3. Envenenamiento | 58 |
| 1.5.3.1. <i>Etapa de desactivación</i> | 58 |
| 1.5.3.2. <i>Etapa de regeneración</i> | 59 |
| | |
| 2. EXPERIMENTAL | 65 |
| 2.1. BIO-OIL | 65 |
| 2.1.1. Obtención | 65 |
| 2.1.2. Técnicas de caracterización | 69 |
| 2.1.2.1. <i>Medidas físico-químicas</i> | 70 |
| 2.1.2.2. <i>Análisis elemental</i> | 70 |
| 2.1.2.3. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i> | 71 |
| 2.1.2.4. <i>Destilación simulada</i> | 71 |
| 2.1.2.5. <i>Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS)</i> | 72 |
| 2.1.3. Propiedades y composición | 73 |
| 2.1.3.1. <i>Propiedades físico-químicas</i> | 73 |
| 2.1.3.2. <i>Composición elemental</i> | 73 |
| 2.1.3.3. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i> | 74 |
| 2.1.3.4. <i>Destilación simulada</i> | 75 |
| 2.1.3.5. <i>Composición del bio-oil (GC/MS)</i> | 77 |
| 2.2. CATALIZADORES | 78 |
| 2.2.1. Catalizadores comerciales | 78 |
| 2.2.2. Catalizadores sintetizados en el laboratorio | 78 |
| 2.2.2.1. <i>Catalizadores soportados</i> | 80 |
| 2.2.2.2. <i>Catalizadores máxicos de tipo espinela NiAl₂O₄</i> | 81 |
| 2.2.2.3. <i>Catalizadores máxicos de tipo perovskita Ni-La</i> | 83 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.3. Técnicas de caracterización | 83 |
| 2.2.3.1. <i>Adsorción-desorción de N₂</i> | 84 |
| 2.2.3.2. <i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i> | 84 |
| 2.2.3.3. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i> | 85 |
| 2.2.3.4. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> | 86 |
| 2.2.3.5. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i> | 86 |
| 2.2.3.6. <i>Oxidación a temperatura programada (TPO)</i> | 87 |
| | |
| 2.3. EQUIPOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS | 89 |
| | |
| 2.3.1. Equipo de reacción | 89 |
| 2.3.1.1. <i>Alimentación de líquidos</i> | 90 |
| 2.3.1.2. <i>Alimentación de gases</i> | 90 |
| 2.3.1.3. <i>Unidad de tratamiento térmico</i> | 91 |
| 2.3.1.4. <i>Unidad de reacción</i> | 92 |
| 2.3.1.5. <i>Muestreo y recogida de productos</i> | 92 |
| 2.3.1.6. <i>Software de control y adquisición de datos</i> | 93 |
| | |
| 2.3.2. Análisis en línea de los productos de reacción | 95 |
| | |
| 2.3.3. Condiciones fluidodinámicas y de operación | 97 |
| | |
| 2.3.4. Índices de reacción | 99 |
| | |
| 2.3.5. Localización de la alimentación de O₂ | 100 |
| 2.3.5.1. <i>Alimentación de O₂ a la etapa térmica</i> | 102 |
| 2.3.5.2. <i>Estrategia adecuada</i> | 105 |
| | |
| 3. DISCRIMINACIÓN DE CATALIZADORES | 111 |
| | |
| 3.1. PROPIDADES DE LOS CATALIZADORES | 113 |
| | |
| 3.1.1. Propiedades físicas | 113 |
| | |
| 3.1.2. Propiedades metálicas | 117 |
| 3.1.2.1. <i>Reducibilidad de los catalizadores (TPR)</i> | 117 |
| 3.1.2.2. <i>Estructura cristalina (Difracción de rayos X)</i> | 123 |
| 3.1.2.3. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> | 129 |

| | |
|---|------------|
| 3.2. COMPORTAMIENTO CINÉTICO EN EL OSR DE BIO-OIL | 132 |
| 3.2.1. Catalizadores soportados | 133 |
| 3.2.2. Catalizadores máxicos de Ni | 139 |
| <i>3.2.2.1. Catalizadores de tipo perovskita de Ni-La</i> | 139 |
| <i>3.2.2.2. Catalizadores de espinela NiAl₂O₄</i> | 143 |
| 3.3. DEPOSICIÓN DE COQUE | 151 |
| 3.3.1. Catalizadores soportados | 153 |
| 3.3.2. Catalizadores máxicos de espinela NiAl₂O₄ | 155 |
| 3.4. CICLOS DE REACCIÓN-REGENERACIÓN | 158 |
| 3.4.1. Catalizadores de Ni | 161 |
| 3.4.2. Catalizadores de Rh | 165 |
| 3.4.3. Discusión de resultados | 169 |
| 4. OSR OF RAW BIO-OIL WITH Rh/ZDC CATALYST | 173 |
| 4.1. PERFORMANCE OF FRESH CATALYST | 174 |
| 4.1.1. Contribution of thermal routes | 174 |
| 4.1.2. Catalytic routes. Effect of reaction conditions | 176 |
| <i>4.1.2.1. Space time</i> | 177 |
| <i>4.1.2.2. Temperature</i> | 177 |
| <i>4.1.2.3. Steam to carbon molar ratio (S/C)</i> | 180 |
| <i>4.1.2.4. Oxygen to carbon molar ratio (O/C)</i> | 182 |
| 4.1.3. Reaction pathways | 184 |
| 4.2. CATALYST STABILITY | 189 |
| 4.2.1. General behavior of catalyst with time on stream | 189 |
| 4.2.2. Effect of operating conditions on catalyst stability | 192 |
| <i>4.2.2.1. Space time</i> | 192 |
| <i>4.2.2.2. Temperature</i> | 195 |
| <i>4.2.2.3. Steam to carbon molar ratio (S/C)</i> | 198 |
| <i>4.2.2.4. Oxygen to carbon molar ratio (O/C)</i> | 200 |
| <i>4.2.2.5. Comparison with the performance of Ni/LaAl catalyst</i> | 202 |

| | |
|---|------------|
| 4.3. CHARACTERIZATION OF DEACTIVATED CATALYST | 206 |
| 4.3.1. Coke deposition | 207 |
| 4.3.1.1. <i>Coke deposition along time on stream</i> | 207 |
| 4.3.1.2. <i>Effect of reaction conditions</i> | 211 |
| 4.3.2. Change in the state of Rh species | 217 |
| 4.3.3. Sintering of Rh | 220 |
| 4.3.4. Support deterioration (aging) | 225 |
| 4.3.5. Discussion of the results | 230 |
| | |
| 5. DEACTIVATION MECHANISM AND REGENERATION OF NiAl₂O₄ SPINEL-TYPE CATALYSTS | 237 |
| 5.1. DEACTIVATION MECHANISM | 239 |
| 5.1.1. Ni/LaAl₁₈O₅ supported catalyst | 240 |
| 5.1.1.1. <i>Evolution with time on stream of the organic composition of liquid product leaving the catalytic step</i> | 242 |
| 5.1.1.2. <i>Coke deposition along time on stream</i> | 244 |
| 5.1.1.3. <i>Evolution of catalyst physical and metallic properties along time on stream</i> | 246 |
| 5.1.1.4. <i>Discussion of the results</i> | 253 |
| 5.1.2. Bulk CP33 catalyst | 256 |
| 5.1.2.1. <i>Evolution with time on stream of the organic composition of liquid product leaving the catalytic step</i> | 257 |
| 5.1.2.2. <i>Coke deposition along time on stream</i> | 258 |
| 5.1.2.3. <i>Evolution of catalyst physical and metallic properties along time on stream</i> | 262 |
| 5.1.2.4. <i>Discussion of the results</i> | 268 |
| 5.2. CATALYSTS REGENERATION | 271 |
| 5.2.1. Ni/LaAl₁₈O₅ catalyst | 272 |
| 5.2.1.1. <i>Performance of the regenerated catalysts</i> | 272 |
| 5.2.1.2. <i>Metallic properties in different states</i> | 275 |
| 5.2.2. CP33 catalyst | 283 |
| 5.2.2.1. <i>Performance of the regenerated catalysts</i> | 283 |
| 5.2.2.2. <i>Metallic properties in different states</i> | 286 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 5.2.3. Discussion of the results | 292 |
| 6. SUMMARY | 301 |
| 7. CONCLUSIONS | 307 |
| 8. NOMENCLATURE | 317 |
| 9. REFERENCES | 323 |
| 10. APPENDIX | 363 |



OBJECTIVES

OBJECTIVES

This Doctoral Thesis is part of a broader line of research within the large bio-refinery concept and aims to contribute to the development of a laboratory-scale process for the production of H₂ from bio-oil, a sustainable route to respond to the growing demand of H₂ as fuel and raw material. This work is framed within the research group ProCat-Vares (Catalytic Processes and Waste Valorization, CPWV) that, during the last decade, has gone into detail about H₂ production via catalytic processes from oxygenated compounds derived from biomass, such as DME (derived from biomass via synthesis gas), ethanol (through hydrolysis-fermentation) or bio-oil (liquid fraction obtained from lignocellulosic biomass by fast pyrolysis). From these results, up to five Doctoral Theses have been presented concerning H₂ production from oxygenates (Vicente, 2012; Remiro, 2012; Oar-Arteta, 2014; Montero, 2015, and; Aramburu, 2016).

Bio-oil is considered a key intermediate in the development of this bio-refinery concept because its production is simple and economical, and especially because it is synthesized from renewable resources, that is, from biomass. Besides these advantages, fast pyrolysis of biomass is an environmentally friendly process that can be located anywhere where there is residual biomass, a raw material with high availability, whose valorization does not modify significantly the agro-alimentary market. Furthermore, bio-oil can be easily transported to classical or redesigned refineries to be converted into fuels, chemical products of interest (olefins or aromatics), or H₂, through catalytic processes (i.e., hydrodeoxygenation, cracking and reforming).

In the research group, there is a large experience in the pyrolysis of different raw materials (such as, lignocellulosic biomass, plastics, tires) that has resulted in a continuous improvement of a laboratory-scale plant based on conical spouted bed reactor technology. Resulting from this research, the design and operation of a pilot plant (Ikerlan-IK4 Technology Center) with capacity to convert 25 kg h⁻¹ has been contributed. It is also relevant as background of this Doctoral Thesis, the original strategy previously developed by the research group, which allows valorizing the raw bio-oil by means of a catalytic process, avoiding the problems

derived from the formation of pyrolytic lignin by vaporizing the feed. This strategy consists of an original two steps reaction system (Valle, 2008). In the first step (thermal treatment of bio-oil), the controlled deposition of the pyrolytic lignin takes place, formed by re-polymerization of the phenolic components derived from the pyrolysis of lignin. In the second step, the catalytic transformation of the remaining volatile stream takes place, using acid or reforming catalysts, depending on the objectives. With this strategy, a high H₂ yield is obtained with respect to its content in the raw bio-oil.

In previous Doctoral Theses (Remiro, 2012; Aramburu, 2016), steam reforming (SR) of raw bio-oil has been studied in depth, reaching a reasonable knowledge of the fundamental aspects, with results that are a reference in the literature. In these works, in addition to obtaining the commented advance in the strategy of reaction and kinetic modeling of the SR of raw bio-oil, the better kinetic behavior of Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst compared to other Ni supported catalysts was verified, and the optimal operating conditions for maximizing H₂ production with high resistance to deactivation were delimited for this catalyst. In any case, the reforming of bio-oil is highly influenced by coke deposition on the active sites, which is more severe than for the reforming of hydrocarbons, and provokes a rapid deactivation of the catalysts. In addition, a gradual sintering of Ni seems inevitable, due to the high reaction temperatures necessary to achieve a high bio-oil conversion, which contributes to the deactivation and has a synergistic effect of favoring the deposition of coke. In this regard, Montero (2015) pointed out the difficulty for total activity recovery of the synthesized Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst used in the SR of ethanol, and the need of an equilibration treatment of the catalyst in order to achieve a reproducible behavior when operating in reaction-regeneration cycles.

With this background, the main objective of this Doctoral Thesis has been the development (on laboratory scale) of the Oxidative Steam Reforming (OSR) of raw bio-oil, with a stable catalyst and in adequate conditions for the industrial-scale implementation of H₂ production from bio-oil. The OSR has been studied in the literature for the reforming of methane, hydrocarbons and raw oxygenates, and helps to mitigate the main problem of SR, which is the high energy requirement.

This is achieved through the *in-situ* partial combustion of some components in the reaction medium, when O₂ is co-fed to the system together with H₂O and bio-oil. Another interesting aspect of the OSR is the possibility of mitigating or overcoming the unavoidable coke deposition on the catalyst. For that purpose, the following specific objectives have been approached:

- i) The tuning of an experimental laboratory unit with two in-line steps (thermal and catalytic), that involves a search for the most suitable oxygen co-feeding strategy (before or after the thermal step) as well as determining the most suitable operating conditions ranges to study essential aspects, such as the catalyst activity, stability and the H₂ yield.
- ii) The selection of suitable catalysts for the oxidative steam reforming of raw bio-oil. For this purpose, different catalysts based on Ni or Rh supported over various oxides and forming different structures (perovskites and spinels, for Ni catalysts) have been synthesized by wide variety of methods (such as, impregnation, auto-combustion, co-precipitation, sol-gel) and assessed in catalytic runs. The composition and properties of the catalysts have been determined by different techniques of characterization, whose results have been used as a reference to explain the behavior of the catalysts. The most suitable catalysts have been selected based on their activity for reforming the oxygenates from the pyrolysis oil, their selectivity towards hydrogen formation, their stability and resistance against the deactivation and, their recovery of activity after regeneration (by coke combustion) of the deactivated samples.
- iii) The improvement of the knowledge for the deactivation of the screened catalysts, establishing a deactivation mechanism that considers the different causes (coke deposition, sintering, structural changes, etc.) and the synergy between them. In parallel, delimiting the effect of the operating conditions on these causes, to establish the adequate conditions for a high and stable H₂ production. For this objective, a detailed characterization of the catalysts in different deactivation states have been necessary, combining different techniques.

- iv) The establishment of an optimal strategy and adequate regeneration conditions (temperature and gas-solid contact during the coke combustion step) to improve, to the extent possible, the recovery of the catalytic activity corresponding to zero time on stream (with fresh catalyst). For this, the recovery of the activity has been explained based on the recovery of the properties of the regenerated catalyst. This objective has required the performance in successive reaction-regeneration cycles.

 - v) The comparison, with a global perspective, of the advantages and disadvantages of the proposed strategies for H₂ production from bio-oil and its contribution to the state of art, identifying the big challenges in which is necessary to keep researching.
-

CAPÍTULO 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial y la evolución de la sociedad están ligados desde hace más de un siglo a la explotación de fuentes fósiles (petróleo, carbón, gas natural), para la producción de materias primas y el aprovechamiento de la energía generada en su combustión, tanto para la producción de energía eléctrica como para el desplazamiento de vehículos. Así, el crecimiento económico, e inherentemente el bienestar social de los ciudadanos de los países desarrollados, ha exigido el crecimiento del consumo energético, y con la estimación de que la población mundial aumentará hasta los 7500 millones de personas en 2025, la previsión de aumento del consumo energético es del 50-60 % respecto al consumo actual (Da Silva Veras y cols., 2017).

La alarma tecnológica originada por temor a un futuro sin combustibles fósiles es debida a que se trata de una materia prima finita. Además, la inestabilidad socio-económica que genera su extracción y comercialización (principalmente del petróleo), y la concienciación de la comunidad internacional sobre el peligro de los gases de efecto invernadero y sus consecuencias de aceleración del cambio climático, son factores que han contribuido a priorizar el desarrollo de tecnologías alternativa y limpias, que utilicen fuentes renovables (Hanley y cols, 2017).

En el llamado “Acuerdo de París” de 2015, los países firmantes se comprometieron a establecer medidas para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, con el objetivo de mantener el límite del calentamiento global en menos de 2 °C de aumento respecto de la temperatura media de la era preindustrial. Este acuerdo pretendió dar continuidad al protocolo de Kyoto (firmado en 1997 y en vigor desde 2005), cuya vigencia termina en el año 2020. Entre las medidas a establecer, se encuentran la adaptación de las tecnologías ya existentes para cumplir con estrictos niveles de contaminación, y el fomento del desarrollo e implantación de nuevas tecnologías más respetuosas con el medio ambiente. La retirada del apoyo por parte del gobierno de los Estados Unidos, en junio de 2017, ha supuesto un grave contratiempo, que entorpece de manera significativa el que seguramente sea hasta la fecha, el mayor reto tecnológico de la comunidad científica e industrial.

En el World Energy Outlook (WEO) celebrado en 2016, se analizó la situación prevista del sector energético en el año 2040, si se cumple estrictamente lo estipulado en el Acuerdo de París. Entre las conclusiones: i) el 37% de la energía se producirá a partir de fuentes renovables, en comparación con el 23 % actual; ii) habrá 150 millones de vehículos eléctricos en circulación (1,3 millones actualmente), iii) el crecimiento en la demanda mundial de gas natural será del 50 %, desbancando completamente al carbón del mercado energético; iv) las emisiones de CO₂ se estabilizarán en torno a 30 Gt CO₂/año, pero no se cumplirá con el objetivo de los 2 °C de aumento límite de la temperatura, que exigiría de un mundo de generación neutra de CO₂ para el año 2100. Completando este análisis, los datos aportados en el último WEO (2017) han servido para evidenciar el fin próximo del petróleo y del carbón como fuentes de energía, basando el futuro de la energía mundial en la explotación de las reservas de gas natural, incluso por medios no convencionales (*fracking*). A pesar de esto, estudios recientes ponen en entredicho el potencial del gas natural como relevo energético del petróleo a corto plazo, en base a factores económicos, de extracción, transporte y tecnológicos (Costello, 2017; McGlade y cols., 2018).

En este marco incierto y en pleno debate sobre la sostenibilidad ambiental y la urgencia de soluciones, han surgido diferentes plataformas tecnológicas, que engloban rutas de producción sostenible, y entre ellas destacaremos la plataforma de la biorefinería. La agencia internacional de la energía (IEA) define esta plataforma como el conjunto de rutas para el procesado de forma sostenible de la biomasa, en aras de su conversión en productos (alimentos o materias primas) y combustibles (bioenergía) (IEA Bioenergy, 2014). Entre las rutas de valorización de biomasa, reciben una gran atención en la actualidad las de producción de H₂, consideradas clave para hacer realidad la denominada “economía del hidrógeno”. Este concepto fue acuñado en la década de 1970 en respuesta a la primera gran crisis del petróleo. Su evolución está unida al desarrollo de la tecnología y con la valorización de biomasa como materia prima adquiere la naturaleza de “sostenible”. Moliner y cols. (2016) han relacionado la evolución de la economía del hidrógeno con un ciclo de expectación o “Hype cycle” (Figura 1.1) que tuvo su momento álgido en los años 1990, por el protocolo de Kyoto y la crisis del petróleo, para llegar hacia un periodo de desilusión al comenzar el siglo XXI,

motivado por la crisis económica y el auge de las baterías como alternativa al H₂ en los automóviles. Nos encontramos en un periodo de auge y consolidación tecnológica, encaminado hacia un periodo de productividad, con la previsión de la producción y valorización del H₂ a gran escala desde fuentes y con tecnologías sostenibles en torno al año 2030.

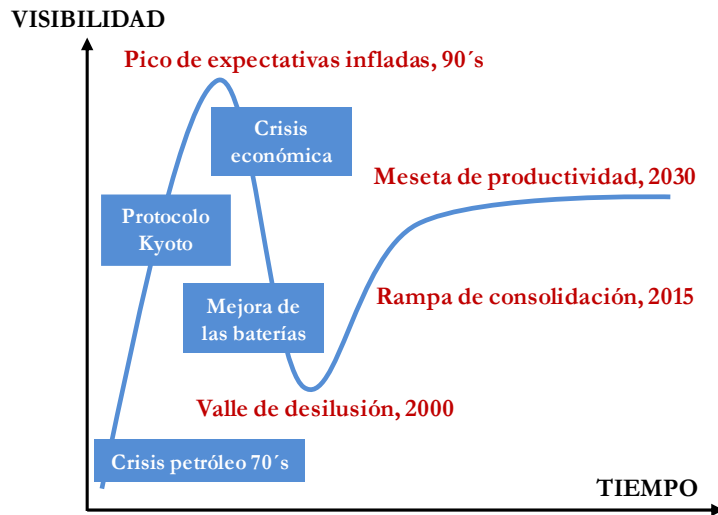


Figura 1.1. Ciclo de expectación o “Hype cycle” de la evolución de la visibilidad de la “economía del hidrógeno” (Moliner y cols., 2016).

El problema básico de la producción de H₂ es su carácter de constituyente atómico de la estructura de moléculas estables (hidrocarburos, oxigenados y agua). Así, atendiendo a la materia prima, los procesos de producción del hidrógeno se pueden dividir en: i) los de reformado de combustibles fósiles mediante tecnologías convencionales, y ii) los que utilizan tecnologías renovables (incluyendo procesos termoquímicos y biológicos), con biomasa o agua como materias primas (Nikolaidis y Poullikkas, 2017). Actualmente, la principal ruta de producción de H₂ es el reformado con vapor de metano, que es la ruta más económica, pero tiene como contrapartida una elevada emisión de gases de efecto invernadero (Dincer y Acar, 2015). Así, y ante las dificultades tecnológicas de la valorización de agua, las rutas de producción desde biomasa son más atractivas y presentan mejores perspectivas de implantación a gran escala y a corto plazo (Li y cols, 2016a).

1.1. EL HIDRÓGENO

El mercado mundial de la energía se encuentra en plena etapa de transición tecnológica desde los procesos tradicionales de obtención de energía a partir de materias primas fósiles no renovables (carbón, petróleo y gas natural), progresando hacia la implantación de nuevos procesos, en un marco sostenible y respetuoso con el medio ambiente, que busca como objetivo a medio-largo plazo un balance neutro de emisiones de gases de efecto invernadero. Este objetivo, que es la idea utópica en el horizonte del desarrollo del mercado energético global, orienta el foco de la atención del sector industrial de la energía en las conocidas como energías renovables y, en particular, en la producción de H₂ (Luo y cols., 2017).

El hidrógeno es considerado un vector energético, como la electricidad, que puede ser producido y transportado. Es un combustible limpio, de nula toxicidad, no presenta capacidad de formación de ozono (Balat, 2008) y su combustión, altamente eficiente, solamente genera vapor de agua como subproducto. Además, la densidad energética del H₂ es muy elevada, con una potencia calorífica neta de 122 MJ kg⁻¹, un valor hasta 2.75 veces superior a la potencia calorífica de combustibles de origen fósil (Balat y Kirtay, 2010).

La producción anual de H₂ es de 50-65 millones de t, de los cuales cerca del 50 % se emplea en la síntesis de amoníaco (industria de los fertilizantes) y el 35 % en procesos de refinado de fracciones de petróleo (hidrodesulfuración del petróleo y craqueo de hidrocarburos pesados), mientras que el 15 % restante se emplea en la síntesis de metanol, industria metalúrgica, electrónica o alimentaria. Bakenne y cols. (2016) han realizado un completo estudio acerca de la distribución de las materias primas en los procesos de síntesis de H₂ y sus posteriores usos a nivel mundial (Figura 1.2). En la actualidad, el 95 % de la producción mundial tiene lugar mediante procesos de reformado de fuentes fósiles (46 % gas natural, 30 % derivados del petróleo y 19 % carbón) y solo el 3 % es obtenido por electrólisis del agua. La obtención de H₂ a partir de fuentes renovables (biomasa, nuclear, eólica, solar, geotérmica) representa el 2 % restante (Ahmed y cols., 2015; Hanley y cols., 2017).

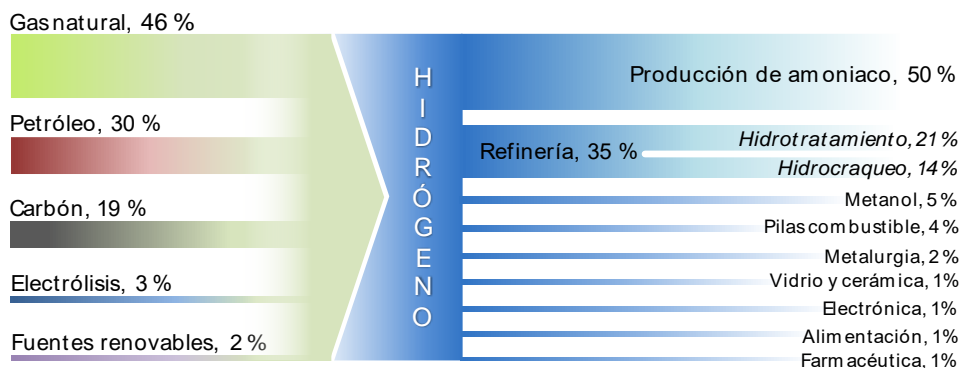


Figura 1.2. Esquema general de la obtención y demanda del H_2 (Bakenne y cols., 2016).

A pesar de que el H_2 puede ser producido, almacenado y transportado, para después ser consumido *ex-situ*, existen tecnologías en desarrollo para facilitar la producción y consumo en el mismo proceso. Esta es la capacidad de las denominadas pilas de combustible, adecuadas para producir energía tanto en sistemas estacionarios como en sistemas móviles (Dincer y Rosen, 2011; Ball y Weeda, 2015). Es una tecnología altamente eficiente, con las cualidades de una batería convencional, pero con la ventaja de que no se agota si dispone de combustible. La implicación del H_2 en las pilas de combustible puede ser: i) como materia prima, como sucede en las celdas de combustible de baja temperatura (tipo membrana de intercambio protónico, PEMFC), o; ii) como producto intermedio en pilas que emplean otro combustible como materia prima (gas natural, biogás, metanol, DME, etc.), y que necesitan un reformador y alta temperatura de trabajo (celdas tipo óxido sólido, SOFC o carbonato fundido, MCFC) (Neef, 2009; Hinaje y cols., 2012).

Las previsiones temporales sobre la transición efectiva desde la denominada “economía del petróleo” a la “economía del H_2 ”, se establecen en el periodo 2030-2050 (Hanley y cols., 2017), si el grado de transición está condicionado por factores económicos variantes, tales como el precio del crudo, o situaciones de bonanza o crisis económica. En estas previsiones, y por la necesidad imperante de mitigar la emisión neta de CO_2 , despiertan un gran interés el desarrollo de los procesos de obtención de H_2 desde biomasa lignocelulósica, una fuente renovable e inagotable, de elevada disponibilidad y cuya valorización puede integrarse con

una política agrícola y forestal adecuada para un balance neutro de CO₂. Las rutas de producción de H₂ desde biomasa lignocelulósica (Figura 1.3) pueden dividirse en (Navarro y cols., 2009; Tanksale y cols., 2010):

- i) Directas, mediante procesos termoquímicos y biológicos, tales como la hidrólisis, pirólisis rápida y gasificación de biomasa.
- ii) Indirectas, de conversión de compuestos oxigenados intermedios (etanol, bio-oil, dimetil-éter, etc.) mediante procesos de reformado catalítico y *Water Gas Shift (WGS)*, para la conversión completa a H₂ y CO₂.

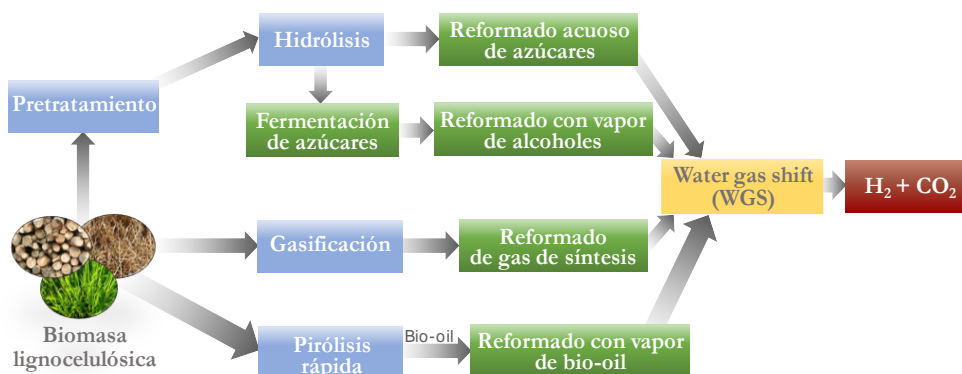


Figura 1.3. Rutas de obtención de H₂ a partir de biomasa lignocelulósica (Chen y He, 2011).

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

1.2.1. Producción

La pirólisis de biomasa consiste en la descomposición térmica de sus componentes orgánicos en un medio no oxidante o con una concentración de O₂ menor que la necesaria para la completa combustión de la biomasa. Los productos son, una fracción líquida (bio-oil), un residuo sólido (*char*) y una fracción de gases no condensables, formada principalmente por CH₄, H₂, CO y CO₂ (Balat y cols., 2009).

Dependiendo de la velocidad de calentamiento y del tiempo de residencia de la biomasa en el reactor, la pirólisis puede considerarse lenta o rápida (Demirbas y Balat, 2007; Balat y cols., 2009). Los procesos de pirólisis lenta, con tiempo de residencia de la biomasa de horas o días facilitan la obtención de *char*, al verse favorecidas las reacciones de repolimerización de los componentes de la biomasa, principalmente de la lignina (Demirbas y Arin, 2002). En cambio, la pirólisis rápida, con elevadas velocidades de calentamiento (10^3 - 10^4 °C s⁻¹), bajos tiempos de residencia (menores de 0.5 s) y temperatura moderada (450-550 °C), permite alcanzar un elevado rendimientos de bio-oil (Venderbosch y Prins, 2010). Los rendimientos típicos de la pirólisis rápida son: 60-75 % de bio-oil, 15-25 % de *char* y 10-20 % de gas (Amutio y cols., 2012a).

En el proceso de pirólisis de biomasa transcurren 3 etapas en serie: eliminación de la humedad (evaporación), descomposición primaria y descomposición secundaria (White y cols., 2011; Collard y Blin, 2014). Dependiendo de la naturaleza de la biomasa y de los enlaces químicos predominantes, durante las reacciones de descomposición primaria de los constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), ocurren básicamente reacciones de formación de *char*, despolimerización y fragmentación. El *char* está constituido por múltiples cadenas de compuestos aromáticos policíclicos, las cuales se generan mediante reacciones de reordenamiento intra- e intermolecular, que dan lugar a la formación de anillos bencénicos que se combinan para crear estructuras policíclicas (Banyasz y cols., 2001; Van de Velden

y cols., 2010). Como resultado de la despolimerización se obtienen moléculas más pequeñas, volátiles pero condensables a temperatura ambiente, y que forman parte del bio-oil en forma de monómeros, dímeros y hasta trímeros (García-Pérez y cols., 2007; Mullen y cols., 2011). Con las reacciones de fragmentación tiene lugar la ruptura de los enlaces covalentes de algunos componentes, con la formación de gases no condensables y agua, y de moléculas orgánicas de bajo peso molecular, condensables a temperatura ambiente (Van de Velden y cols., 2010; Vamvuka, 2011).

Debido a la inestabilidad de algunas moléculas formadas en las etapas descritas, pueden seguir reaccionando (descomposición secundaria) mediante reacciones de craqueo y condensación. Las reacciones de craqueo tienen similitudes con las de fragmentación de la descomposición primaria en cuanto a los productos formados (Blanco López y cols., 2002; Neves y cols., 2011) y las reacciones de condensación dan lugar a la formación de compuestos más pesados a partir de la recombinación de compuestos volátiles. A pesar de la complejidad del sistema de reacciones implicadas en la pirólisis de biomasa, se ha alcanzado un conocimiento razonablemente bueno sobre el efecto general de los variables de operación sobre los rendimientos de productos y la composición del bio-oil (Goyal y cols., 2008; Luo y cols., 2013; Gable y Brown, 2016).

1.2.2. Tecnologías de pirólisis rápida

La pirólisis rápida de biomasa puede realizarse con limitado impacto ambiental en unidades deslocalizadas, mediante tecnologías sencillas y de bajo coste, aplicables a diferentes tipos de biomasa (Anex y cols., 2010; Bridgwater, 2012). A pesar del progreso tecnológico alcanzado a escala de planta piloto, el principal reto es el escalado (Jahirul y cols., 2012).

Las tecnologías de pirólisis flash basan su diseño en alcanzar una rápida velocidad de calentamiento, un corto tiempo de residencia de los productos y una eficaz condensación de los volátiles. Destacan por sus prestaciones, los reactores de lecho fluidizado burbujeante, lecho fluidizado circulante, rotatorios, ablativos, de tornillo, y spouted bed cónico (Bridgwater, 2012; Mulligan y cols., 2015). El

reactor spouted bed cónico, que como los fluidizados no requiere de accionamiento mecánico para el movimiento de la biomasa, y ofrece un régimen isoterma, resulta especialmente adecuado para el manejo de sólidos, que como la biomasa, tienen una textura irregular y malas condiciones de fluidización. Otras ventajas, además de la sencillez de su diseño y construcción, y reducida pérdida de carga, son la alta velocidad de transferencia de materia y de calor entre las fases gas y sólido, y el reducido tiempo de residencia de los volátiles (Aguado y cols., 2000; Olazar y cols., 2001; Amutio y cols., 2011, 2012a).

El régimen fluidodinámico en el spouted bed cónico se describe en la Figura 1.4. Con el aumento de la velocidad del gas fluidizante, el movimiento de las partículas evoluciona desde el régimen de spouted bed (b), hasta el régimen de jet spouted bed (spouted bed diluido) (d), con un régimen intermedio de transición (c). En el reactor se identifican tres zonas, en las que el contacto gas-sólido tiene diferentes características:

- i) Zona de “*Spout*” o central, de ascenso del sólido con una baja concentración de partículas (elevada porosidad), desde la entrada del gas hasta la zona de la fuente (iii).
- ii) Zona anular, exterior al *spout*, correspondiente a un lecho móvil de flujo descendente de los sólidos, que se incorporan a la zona de *spout*.
- iii) Zona de la fuente, en la que las partículas que acceden desde el *spout* cambian su trayectoria para incorporarse a la zona anular. En esta zona pueden distinguirse dos regiones: 1) central, con flujo de partículas ascendente y, 2) periférica, en la que las partículas descienden hacia la zona anular.

El movimiento cíclico característico de las partículas facilita la extracción continua del *char*, mediante una salida lateral, dispuesta en la pared del reactor, donde el *char* circula preferentemente.

Amutio y cols. (2012a) estudiaron el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos en la pirólisis de serrín de pino en este reactor (Figura 1.5), estableciendo 500 °C como la temperatura óptima para maximizar el rendimiento de bio-oil (75 % en peso).

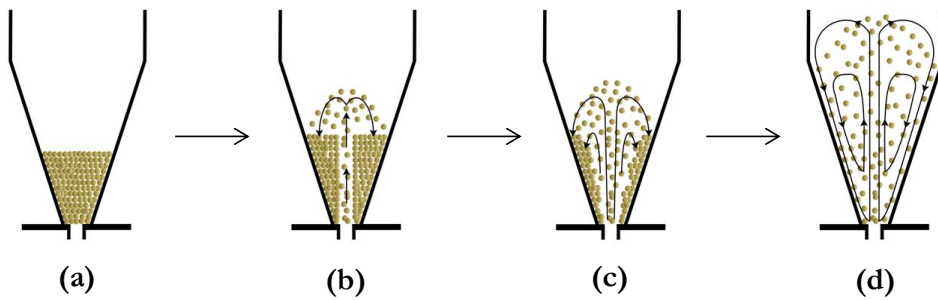


Figura 1.4. Movimiento de las partículas en un reactor spouted bed cónico: (a) sin movimiento; (b) régimen de spouted bed; (c) régimen de transición; (d) régimen de jet spouted bed.

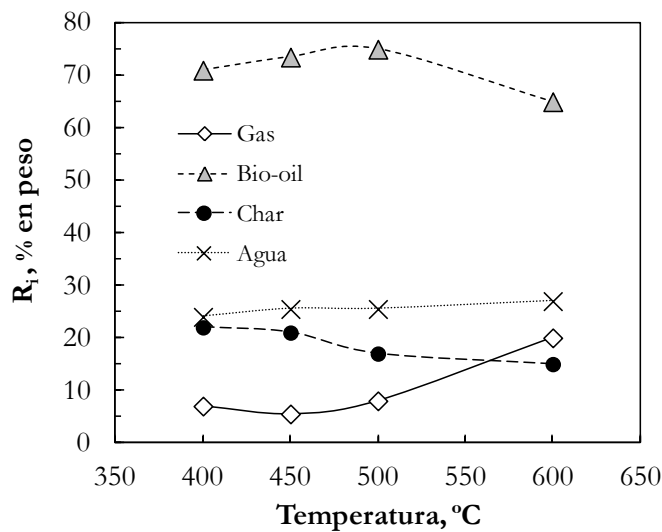


Figura 1.5. Efecto de la temperatura sobre los rendimientos (en % en peso) de gas, bio-oil y char (Amutio y cols., 2012a).

Entre los retos para el escalado de esta tecnología, están la disminución del caudal de gas inerte y del requerimiento energético de la pirólisis. Estos retos han sido resueltos con la propuesta de la pirólisis a vacío para reducir el caudal de gas inerte (López y cols., 2010; Amutio y cols., 2011) y la pirólisis autotérmica, mediante la combustión controlada (con una reducida concentración de aire con el N_2), para la combustión preferente de los gases (hidrocarburos ligeros) y *char* en el medio de reacción (Amutio y cols., 2012b).

1.2.3. Composición y características

El bio-oil es un líquido viscoso de color marrón, polar, hidrofílico y con un olor característico, compuesto por una compleja mezcla de componentes, que como se ha descrito en el Apartado 1.2.1, son producto de las reacciones de despolimerización y fragmentación de los constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina). Químicamente, consiste en una mezcla de hidrocarburos oxigenados (>300) de diferentes familias: ácidos, alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, ésteres, fenoles, azúcares, furanos, compuestos nitrogenados y otros oxigenados (Alonso y cols., 2010; Bridgwater, 2012, Zhang y cols., 2013). Las propiedades físicas del bio-oil son consecuencia de la concentración de estos compuestos, que a su vez dependerá de muchos factores, como son: el tipo y pretratamiento de la biomasa, tamaño y forma de la misma, humedad y contenido de ceniza, y de las condiciones en el proceso de pirólisis (T, velocidad de calentamiento de la biomasa, tiempo de residencia y sistemas de filtración, enfriamiento y condensación).

El contenido de H₂O es un factor clave para las propiedades físicas y químicas del bio-oil y suele determinarse mediante el método estandarizado de Karl-Fischer. Individualmente, el H₂O es el compuesto más abundante en el bio-oil, independientemente de la naturaleza de la biomasa. Proviene de la humedad original del bio-oil y de las reacciones de deshidratación en el proceso de pirólisis, y su contenido varía en el intervalo 20-50 % en masa, dependiendo del tipo de biomasa (menor para madera y mayor para residuos agroforestales). Normalmente, el H₂O se encuentra disuelta con la fracción orgánica, pero esta fracción tiene una solubilidad limitada. Con altos contenidos de H₂O, las estructuras y enlaces que conforman una sola fase se destruyen, con lo que el bio-oil se separa en una fase acuosa y otra orgánica, con diferente poder calorífico, densidad, viscosidad, estabilidad y pH (Stedile y cols., 2015).

El contenido de oxígeno del bio-oil depende del contenido de H₂O y varía en el intervalo 35-60 % en peso. El oxígeno se encuentra presente en casi todos los compuestos orgánicos del bio-oil, y estos son los responsables de su polaridad y de la baja miscibilidad con combustibles fósiles (no polares) (Lu y cols., 2009; Zacher

y cols., 2014). Además, el elevado contenido en oxígeno repercute en que sea un biocombustible con un bajo poder calorífico, alta corrosividad e inestabilidad, propiedades que serán discutidas posteriormente.

El bio-oil tiene valores de pH entre 2 y 4. Esta acidez es debida a la presencia de ácidos orgánicos, principalmente ácido acético, que convierten al bio-oil en un líquido muy corrosivo sobre todo a elevadas temperaturas, y obligan a la utilización de materiales resistentes a la corrosión durante su manejo y almacenamiento (Darmstadt y cols, 2004). Está bien establecido que la temperatura de condensación de los volátiles de pirólisis es un factor determinante en la acidez final del bio-oil, de forma que el pH aumenta al disminuir la temperatura de condensación (Asadullah y cols., 2007; Yin y cols., 2013).

La viscosidad es otra de las propiedades importantes del bio-oil, por su importancia en el diseño de equipos y reactores químicos que manejan bio-oil. Generalmente, la viscosidad dinámica del bio-oil varía en un amplio intervalo (10-100 cP, a 40 °C) dependiendo de la biomasa y de las condiciones de pirólisis (Zhang y cols., 2007; Lu y cols., 2009). Un calentamiento moderado del bio-oil por debajo de 80 °C reduce su viscosidad y facilita su bombeo y atomización, sin alterar significativamente su composición, algo que si ocurre por encima de 80 °C. Por encima de esta temperatura, los compuestos más ligeros se evaporan y se favorecen las reacciones de envejecimiento del bio-oil (aging) y el aumento de la viscosidad (Bridgwater, 2012). La disminución o control de la viscosidad también se puede conseguir mediante la adición de pequeñas cantidades de alcoholes, tales como metanol o etanol (Diebold y Czernik, 1997; Lu y cols., 2008), que además mejoran la estabilidad del bio-oil al atenuar las velocidades de las reacciones secundarias durante su almacenamiento.

Como ya se ha comentado, el elevado contenido en H₂O del bio-oil e inherentemente de oxígeno, tienen como consecuencia un bajo poder calorífico y un reducido número de cetano, lo que dificulta su utilización directa como biocombustible (Zacher y cols., 2014). Así, el poder calorífico superior del bio-oil está en torno a 20 MJ kg⁻¹ (Bridgwater, 2012; Zhang y cols., 2013; Bertero y cols., 2014). Por otro lado, la densidad es de 1.1-1.2 mg mL⁻¹, mayor que la de los combustibles fósiles (~0.8 mg mL⁻¹). Por tanto, la densidad energética por unidad

de volumen del bio-oil puede alcanzar el 50-60 % del valor de los combustibles de origen fósil (Lu y cols., 2009).

1.2.4. Estabilidad

Las propiedades indicadas del bio-oil (alta viscosidad, elevado contenido de agua y alta corrosividad por la presencia de ácidos) y su composición química, explica su inestabilidad química y térmica, y su elevada sensibilidad a pequeños cambios en las condiciones de almacenamiento (Chiaramonti y cols., 2007; Garcia-Perez y cols., 2010). La polaridad de los compuestos del bio-oil es un aspecto clave para la estabilidad y es muy variable en función de la temperatura, tiempo de almacenamiento, atmósfera, luz que incide sobre el líquido, etc. Un ejemplo de circunstancia que cambia la polaridad del bio-oil es el avance de la esterificación de alcoholes y ácidos orgánicos, altamente polares, para producir ésteres y agua, compuestos de muy baja y alta polaridad, respectivamente (Boucher y cols., 2000; Yang y cols., 2015). Este aumento en la diferencia de polaridad de los compuestos que forman el bio-oil, aumenta las probabilidades de que pueda separarse en dos fases, orgánica y acuosa (Chen y cols., 2014).

Yang y cols. (2015) propusieron que la actividad del bio-oil durante su almacenamiento (envejecimiento) se debe asociar a la elevada acidez y también guarda relación con la lejanía del equilibrio termodinámico de las reacciones implicadas. Esto favorece progresivamente las reacciones en serie y en paralelo (polimerización, condensación, esterificación, oxidación, etc.) de los oxigenados, cuya velocidad está favorecida por el aumento de la temperatura (Bridgwater, 2012; Chen y cols., 2014), por lo que el bio-oil debe ser almacenado en frío para ralentizar la extensión de estas reacciones. Tanto Oasmaa y Kuoppala (2003) como Chaala y cols. (2004), analizaron el cambio de algunas propiedades del bio-oil en su almacenamiento durante seis meses. Los primeros observaron un aumento del contenido de H₂O del 27 al 30 %, con un contenido de sólidos invariable. En cambio, Chaala y cols. (2004) no observaron una variación considerable en el contenido de H₂O, pero sí un aumento del contenido en peso de sólidos del 0.55 al 0.84 % y un aumento del 8 % de los compuestos con un peso molecular superior a 500.

La adición de solventes polares (principalmente metanol o etanol en cantidades cercanas al 10 % en peso) ha demostrado ser una medida sencilla y eficiente en la estabilización de bio-oil durante su almacenamiento, ya que se consigue frenar el avance de las reacciones de envejecimiento del bio-oil y el aumento de su viscosidad con el tiempo (Diebold y Czernik, 1997).

Por tanto, las aplicaciones industriales del bio-oil pasan por mejorar su estabilidad durante el almacenamiento mediante técnicas que permitan mantener las propiedades físico-químicas originales.

1.3. VALORIZACIÓN DEL BIO-OIL

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de las principales rutas para la valorización del bio-oil, entre las que a grandes rasgos pueden distinguirse las de valorización directa, física y catalítica. La composición (elevado contenido en agua y oxígeno) y las propiedades del bio-oil, comentadas en el Apartado 1.2, no son adecuadas para su utilización directa como biocombustibles o como materia prima en diferentes procesos, por lo que habitualmente se requieren procesos de adecuación de su composición.

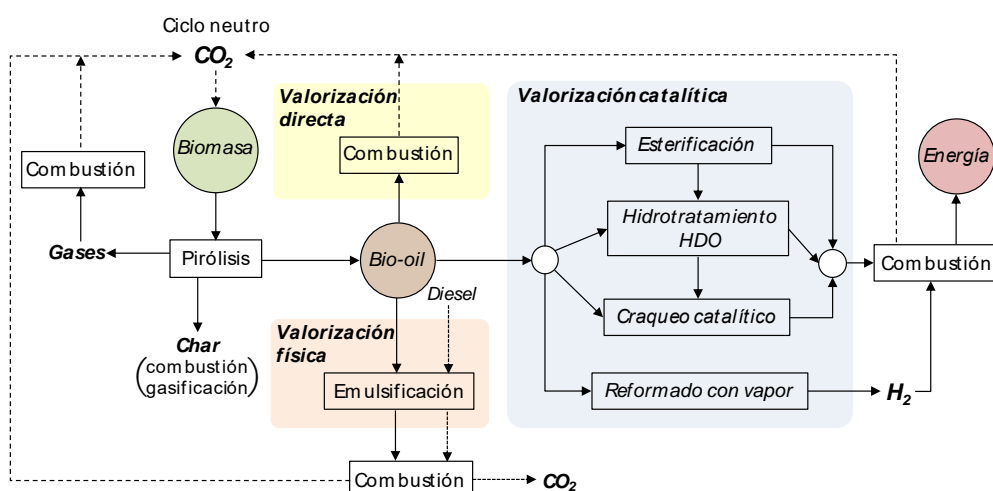


Figura 1.6. Esquema de las rutas de valorización de bio-oil.

1.3.1. Valorización directa y valorización física

El bio-oil presenta un notable potencial para generación de calor o electricidad en regiones sin disponibilidad de combustibles fósiles, y sus componentes fenólicos pueden utilizarse en la producción de resinas y adhesivos (Effendi y cols., 2008; Choi y cols., 2015), reactivos químicos (Bennett y cols., 2009; Uzun y cols., 2010) e incluso aromatizantes en la industria alimentaria (Khor y cols., 2009). Para la utilización de bio-oil como combustible a nivel industrial, en calderas, hornos, hervidores o turbinas, se deben seguir una serie de estrictas normas que se encuentran bien definidas en la norma ASTM D-7544. En general, el cumplimiento de estas normas también requiere ciertas modificaciones para

mejorar la eficiencia de los equipos, como la instalación de sistemas de retención de partículas y de eliminación de depósitos de material carbonoso (Bertero y cols., 2012).

En vehículos de automoción, la mezcla física de bio-oil y diesel tiene el inconveniente de la baja miscibilidad de ambas fases, lo que requiere la emulsificación mediante el empleo de surfactantes químicos de bajo coste (Ikura y cols., 2003). Las adecuadas condiciones de emulsificación de la mezcla bio-oil/bio-diesel (40/60 % en volumen) fueron definidas por Jiang y Ellis (2010a): 4 % en volumen de surfactante (octanol), 30 °C y 15 min de agitación de la mezcla a 1200 rpm. En un trabajo posterior (Jiang y Ellis., 2010b) estudiaron los cambios en las propiedades físico-químicas de la mezcla tras ser almacenada a 80 °C durante 180 h, determinando la elevada estabilidad del nuevo bio-combustible con una mínima reducción de la acidez, viscosidad y peso molecular medio. El empleo de surfactantes comerciales (Span-80, Tween-85, Atlox 4914) también ha sido estudiado para la emulsificación de bio-oil y diesel, con resultados satisfactorios (Prakash y cols., 2013; Lin y cols., 2016).

1.3.2. Valorización catalítica

1.3.2.1. Hidrotratamiento/Hidrodesoxigenación (HDO)

El hidrotratamiento es una ruta catalítica empleada en refinería para reducir contenidos de O, N y S en corrientes heterogéneas, con objeto de mejorar sus propiedades como combustible. En los procesos de hidrotratamiento, el oxígeno es eliminado en forma de H₂O, CO₂ y CO, mientras que el nitrógeno y el azufre son convertidos a NH₃ y H₂S, respectivamente, bajo condiciones de alta presión (superiores a 70 bar) y moderada temperatura (300-450 °C) con H₂ como reactante (Mortensen y cols., 2011; Xiu y cols., 2012). En la hidrodeseoxigenación (HDO) de bio-oil, el oxígeno reacciona con el H₂ para formar H₂O, saturando los enlaces C-C de los hidrocarburos, siendo el objetivo reducir el contenido en peso de oxígeno total por debajo del 5 %, para que el líquido resultante tenga una viscosidad adecuada y puede ser empleado como combustible (Huber y Corma, 2007; Elliott y cols., 2012). Las reacciones en la HDO comprenden reacciones de desoxigenación

(ruptura del enlace C-O), hidrogenación (saturación de enlaces C=O y anillos aromáticos), hydrogenólisis, hidrocrackeo, decarbonilación y decarboxilación, entre otras (Pstrowska y cols., 2014).

Como se ha comentado, el proceso de HDO está estrechamente relacionado con el proceso de hidrodesulfuración (HDS) de corrientes del petróleo para la separación del azufre de los compuestos orgánicos y, por este motivo, los catalizadores empleados en ambos procesos no difieren demasiado. Convencionalmente, para la HDO de oxigenados se han empleado catalizadores bimetalicos de Ni-Mo, Co-Mo y NiW, soportados sobre Al₂O₃ y/o SiO₂, que son los utilizados en refinería para la HDO de derivados del petróleo, etapa simultánea de la hidrodesulfuración (HDS) (Nava y cols., 2009; Ryymin y cols., 2010; Huber y Corma, 2007). En la actualidad, en la HDO de oxigenados (compuestos modelo de los componentes del bio-oil), o de las fracciones del bio-oil, se utilizan catalizadores de metales nobles y de metales de transición de menor coste, pero sin el tratamiento de sulfuración requerido en refinería. Wildschut y cols. (2009) compararon el comportamiento en la HDO de bio-oil de varios catalizadores de metales nobles (Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/Al₂O₃, Pt/C y Pd/C), con el de catalizadores de metales de transición (Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃), determinando la mayor actividad y estabilidad del catalizador Ru/C.

Yakovlev y cols. (2009) evaluaron el comportamiento de diferentes catalizadores de Ni soportado sobre diferentes óxidos (Al₂O₃, ZrO₂ y CeO₂) en la HDO de metoxibenceno, destacando el potencial del catalizador Ni-Cu/CeO₂ en la completa eliminación del oxígeno. Para el mismo compuesto modelo, Sankaranarayanan y cols. (2015) seleccionaron el catalizador Ni/HZSM-5 como el más adecuado entre diferentes catalizadores de Ni y Co sobre diferentes soportes (HZSM-5, SBA-15 y Al-SBA-15), con una elevada actividad para las reacciones de hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización e isomerización. En los últimos años, se ha intensificado el estudio de catalizadores de metales de transición para la HDO de compuestos modelo del bio-oil (metoxibenceno, guayacol, fenol, o-cresol, etc.) (Bykova y cols., 2014; Koike y cols., 2016; Rodríguez-Aguado y cols., 2017) y de bio-oil (Cheng y cols., 2017).

Uno de los mayores retos para la instalación de un proceso HDO de bio-oil es satisfacer de forma sostenible el elevado consumo de H₂ (Elliott y cols., 2012). Venderbosch y cols (2010), investigaron la relación de este requerimiento con el grado de desoxigenación del bio-oil y concluyeron que para una casi completa desoxigenación se necesita una relación de 25 mol H₂ (kg_{bio-oil})⁻¹, si bien esta relación depende de la composición del bio-oil.

1.3.2.2. Craqueo catalítico

Las reacciones de craqueo catalítico para la desoxigenación del bio-oil se realizan con catalizadores ácidos, a presión atmosférica, y sin alimentación de H₂, lo que reduce considerablemente los costes de operación respecto a la HDO (Vitolo y cols., 1999; Wang y cols., 2012). El craqueo de oxigenados consiste en un sistema de reacciones (Corma y cols., 2007; Domine y cols., 2008): 1) reacciones de deshidratación; 2) craqueo de moléculas de elevado peso molecular; 3) reacciones de producción de H₂; 4) reacciones de consumo de H₂; y 5) reacciones de crecimiento de moléculas, mediante enlaces C-C (principalmente aromáticos por condensación aldólica o Diels-Alder). En estas reacciones, hay una reducida producción de H₂, por reacciones secundarias de deshidrogenación/decarbonilación (con la consiguiente formación de CO, CO₂ y coque grafitico) y reformado con vapor-WGS, que es consumido en la hidrogenación de moléculas intermedias, favoreciendo la formación de alcanos.

Los catalizadores más utilizados por su eficacia en la eliminación de oxígeno son las zeolitas, siendo la HZSM-5 y la HY las más empleadas, cuyas propiedades facilitan la formación de olefinas y aromáticos. Adjaye y Bakhshi (1994), fueron pioneros en el estudio del comportamiento de varios catalizadores ácidos (HZSM-5, HY, H-mordenita, sílice-alúmina) en el craqueo de corrientes oxigenadas, en el intervalo de 330-410 °C, determinando la mayor selectividad a hidrocarburos (principalmente aromáticos) con el menor contenido en oxigenados de la zeolita HZSM-5, así como una mayor resistencia a la formación de coque. El buen comportamiento de la zeolita HZSM-5 ha sido demostrado en estudios posteriores en el craqueo catalítico de bio-oil completo (Hew y cols., 2010; Valle y cols., 2010; Jamil y cols., 2016; Choi y cols., 2017), de la fracción acuosa (Gayubo y cols., 2004) y de compuestos modelo (Samolada y cols., 2000).

El co-procesado del bio-oil junto con corrientes de refinería en unidades FCC se encuentra limitado por la baja miscibilidad del bio-oil con los hidrocarburos, la inestabilidad química y la tendencia a la formación de coque. Algunos autores han propuesto la estabilización parcial del bio-oil en una etapa previa de HDO, como una estrategia eficiente para la reducción de compuestos altamente reactivos, precursores en la formación de coque. El co-procesado de una mezcla de bio-oil/LCO (bio-oil hidrotratado, 15/85 % en peso) fue estudiado por Samolada y cols. (1998) sobre un catalizador comercial USY dopado con diferentes contenidos de Re_2O_3 . El de mayor contenido en Re (0.6 % en peso), resultó ser el más activo, con un rendimiento de gasolina del 25 % y un contenido en coque menor del 1 %. La bio-gasolina obtenida presentó un mayor contenido en aromáticos (mayor RON) y menor en parafinas y naftenos respecto de los valores típicos de la fracción gasolina del FCC. El mayor contenido en aromáticos también fue observado por Lappas y cols. (2009) en el craqueo de una mezcla bio-oil/LCO/VGO (15 % bio-oil). Fogassy y cols. (2010) estudiaron el craqueo de la mezcla de bio-oil hidrotratado/VGO (20/80 % peso) en un lecho fijo (simulando un reactor FCC) sobre un catalizador típico de FCC y determinaron una sinergia positiva con la adición de bio-oil, que favorece el aumento de la conversión global, aunque con un mayor contenido de coque (2 % para un 80 % de conversión). El rendimiento de las fracciones gasolina y LCO no se vio alterado por la adición de bio-oil, aunque el estudio de la composición de la gasolina reveló una alta concentración en parafinas, olefinas ligeras y alquil-bencenos, así como la presencia de fenoles y alquil-fenoles, lo que revela la baja reactividad de estos compuestos en condiciones de FCC. Esta sinergia positiva fue también observada por Ibarra y cols. (2016) en el craqueo de una mezcla 20/80 % en peso (bio-oil/VGO), con un elevado grado de desoxigenación (95 % en peso para un 70 % de conversión). La co-alimentación de bio-oil mejoró el rendimiento de naftenos, olefinas y parafinas lineares y ramificadas, con un contenido en aromáticos similares a los obtenidos en el craqueo de VGO.

Estos resultados sugieren que la co-alimentación de cantidades cercanas al 20 % en peso de bio-oil junto con alimentaciones convencionales de unidades FCC puede ser una opción tecnológicamente viable y, aunque existen pequeñas

diferencias en las selectividades de algunas fracciones, la calidad de los combustibles obtenidos se mantiene en los estándares exigidos en refinería.

1.3.2.3. Esterificación

La esterificación de los ácidos carboxílicos del bio-oil persigue la estabilización del bio-oil mediante la neutralización de su acidez por conversión a ésteres. En paralelo a esta reacción, tiene lugar la acetilación de aldehídos, cetonas y azúcares. La reacción requiere la adición de alcoholes (más de un 30 % en peso), temperaturas moderadas (60-120 °C) y el empleo de catalizadores fuertemente ácidos. Para alcanzar una elevada conversión, es necesario desplazar el equilibrio termodinámico de estas reacciones mediante la eliminación del H₂O del medio de reacción (20-40 % en peso) (Gunawan y cols., 2012).

Si bien el H₂SO₄ es un catalizador homogéneo muy eficiente en la esterificación de los ácidos carboxílicos del bio-oil y eficaz en la reducción de su viscosidad (Doshi y cols., 2005), el poder corrosivo del H₂SO₄ y la necesidad de una posterior neutralización, han aconsejado el uso de catalizadores ácidos sólidos (Ciddor y cols., 2015; Liu y cols., 2015). También se recurre al empleo de elevados contenidos de alcohol (principalmente metanol y etanol) para favorecer el equilibrio de la reacción de esterificación. Esta iniciativa tiene el inconveniente de la disminución del poder calorífico del bio-oil, por lo que se necesita una etapa complementaria de destilación para separar y recuperar el alcohol en el bio-oil tratado (Junming y cols., 2008).

Entre los catalizadores ácidos utilizados, los de Zr sulfatados tienen unas especiales características ácido-base superficiales, mejoradas por la presencia de especies sulfato (enlaces S=O), que incrementan la fuerza ácida Lewis del Zr (Breitkopf y cols., 2005). Junming y cols. (2008) analizaron la esterificación del bio-oil con etanol sobre un catalizador SO₄²⁻/ZrO₂ entre 55-77 °C obteniendo una importante reducción de la densidad y de la acidez (de 1.15 a 0.93 g cm⁻³ y el pH de 2.86 a 6.21, respectivamente) y un aumento del poder calorífico superior (HHV) de 14.2 a 23 MJ kg⁻¹. Un aumento similar del HHV del bio-oil tratado por esterificación con etanol y ácido acético (de 13.5 a 24.8 MJ kg⁻¹) fue conseguido por Song y cols. (2010) utilizando un catalizador SO₄²⁻/SiO₂-TiO₂ con el que

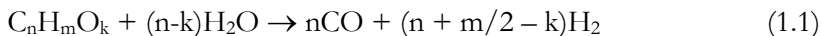
consiguieron una reducción del contenido de ácidos orgánicos desde el 11.5 hasta el 3.23 % en peso, propiedades que se mantuvieron constantes 6 meses después.

Las zeolitas también han sido ampliamente empleadas para la esterificación de ácidos como una alternativa más respetuosa con el medio ambiente, y sus propiedades, tamaño de poro, densidad de centros ácidos e hidrofobicidad, han sido centro de debate en la mayoría de trabajos (Peters y cols., 2006; Kirumakki y cols., 2006; Berard y cols., 2012). La versatilidad en la síntesis de estos catalizadores permite el diseño de materiales de elevada estabilidad hidrotérmica y altamente hidrófobos, lo que desplaza rápidamente el agua formada de los centros ácidos potenciando una elevada conversión (Milina y cols., 2014).

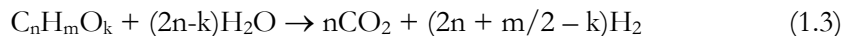
1.4. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE BIO-OIL Y COMPUESTOS OXIGENADOS

La obtención de H₂ mediante reformado catalítico de bio-oil es una ruta viable, sencilla y relativamente económica, cuyo desarrollo se ha visto potenciado porque al interés creciente de valorización de la biomasa debe añadirse el progreso en el desarrollo tecnológico de la producción de bio-oil por pirólisis rápida. Entre las diferentes alternativas, el reformado con vapor de bio-oil recibe mayor atención por su mayor rendimiento de H₂ y porque no requiere la costosa separación del H₂O, requerida en otras rutas de valorización del bio-oil. Son numerosos los artículos que resumen los aspectos generales de esta reacción, como son el efecto sobre la producción de H₂ de la alimentación, catalizador, tipo de reactor y condiciones de operación (Seyedeyn-Azad y cols., 2011; Trane y cols., 2012; Remón y cols., 2015).

De forma general, la reacción de reformado con vapor de oxigenados (C_nH_mO_k) ocurre en dos etapas:



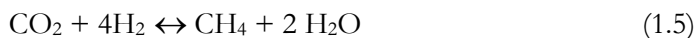
Combinando la reacción de reformado con la de gas de agua (WGS), Ec. (1.2), la estequiometría del reformado con vapor de bio-oil, con conversión completa, es:



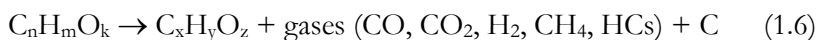
La alta endotermicidad de la reacción de reformado (Ec. 1.1), exige una elevada temperatura de trabajo, lo que favorece el desplazamiento hacia la izquierda de la reacción WGS (Ec. 1.2), por lo que es habitual una notable concentración de CO en el medio de reacción (Trane y cols., 2012). El máximo rendimiento de H₂ que se puede alcanzar, de acuerdo con la estequiometría (Ec. 1.3) es (2n+m/2-k) mol H₂ (mol_{oxigenado})⁻¹, aunque el rendimiento real es menor por la limitación termodinámica de la reacción WGS y por la existencia de las reacciones secundarias

(Ecs. 1.4-1.9). Así, repercuten en el rendimiento de H₂, las reacciones de metanación (Ecs. 1.4 y 1.5) y de formación/gasificación de coque (Ecs. 1.6-1.9) (Chen y cols., 2017a).

Reacciones de metanación:



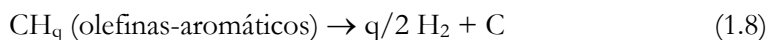
Craqueo / descomposición de oxigenados:



Reacción de Boudouard para formación de coque:



Craqueo/descomposición de olefinas y aromáticos para formación de coque:



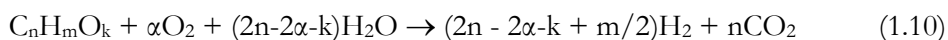
Gasificación de coque:



La complejidad del sistema de reacción dificulta el diseño de un catalizador selectivo para las reacciones de reformado de oxigenados e hidrocarburos (subproductos), WGS y gasificación del coque, y que a su vez, inhiba las reacciones de metanación y formación de coque (Kumar y cols., 2017).

La naturaleza endotérmica del reformado con vapor y la necesidad de vaporización de elevados contenidos de H₂O, junto con la elevada desactivación del catalizador por deposición de coque (asociado a la repolimerización de algunos compuestos fenólicos en el bio-oil (Chattanathan y cols., 2012)), son los principales retos a abordar para el progreso hacia la implementación del reformado con vapor a escala industrial.

El reformado con adición de O_2 al reactor, co-alimentado junto con el vapor de H_2O , recibe el nombre de reformado oxidativo con vapor (*Oxidative Steam Reforming*, OSR) y es una estrategia idónea para mitigar las necesidades energéticas de la reacción de reformado con vapor, porque esta energía es aportada in situ por la oxidación parcial de componentes del medio de reacción. Además, también se produce la combustión del coque depositado en el catalizador, atenuando la desactivación (Paasikallio y cols., 2015). El inconveniente, es que la oxidación parcial afecta a los productos H_2 y CO , con la consiguiente disminución del rendimiento de H_2 (Czernik y French, 2014). La estequiometría general de la reacción de reformado oxidativo con vapor es:



Mediante un adecuado ajuste de la relación molar O/C , se puede alcanzar un régimen energéticamente neutro, en el que no es necesario un aporte de calor externo. Estas condiciones corresponden al reformado autotérmico (*Autothermal Reforming*, ATR), en el que se combina la oxidación parcial (*Partial Oxidation*, PO) y del reformado con vapor (*Steam reforming*, SR).

1.4.1. Reformado de oxigenados modelo

El establecimiento de un mecanismo de reacción para el reformado con vapor está dificultado por la heterogeneidad del bio-oil, con diferentes familias de oxigenados, de diferente naturaleza y reactividad, y con sinergias en el mecanismo de reformado de cada componente. Esta complejidad dificulta el diseño de un catalizador óptimo, y justifica el esfuerzo experimental de comparación y mejora de catalizadores (Xu y cols., 2013a; Wang y cols., 2013).

Además, el manejo del bio-oil completo (como es obtenido) presenta importantes problemas, debido a la presencia de compuestos muy reactivos, de los cuales los derivados de la pirólisis de la lignina en la biomasa, principalmente compuestos fenólicos, repolimerizan fácilmente y a baja temperatura para formar lignina pirolítica (LP), cuya deposición origina problemas en la alimentación del bio-oil y desactiva rápidamente el catalizador, bloqueando incluso el flujo en el

reactor. Para evitar estos problemas y también para progresar en el conocimiento del mecanismo de reformado, muchos estudios han abordado el reformado de compuestos modelo, representativos de las familias de oxigenados más abundantes en el bio-oil (Rioche y cols., 2005; Takanabe y cols., 2006; Trane-Restrup y cols., 2013).

1.4.1.1. Reformado con vapor (SR)

El ácido acético se considera representativo de la familia de los ácidos carboxílicos, una de las mayoritarias del bio-oil (10-30 % en peso). La mayoría de las investigaciones de reformado del ácido acético se han realizado con catalizadores de metales de transición, especialmente Ni y Co (Galdámez y cols., 2005; Li y cols., 2012; Assaf y cols., 2013; Nogueira y cols., 2014; Xie y cols., 2015; Goicoechea y cols., 2016; Hu y cols., 2017; Nabgan y cols., 2017) y en menor medida con catalizadores de Cu y Fe (Mohanty y cols., 2012; Wang y cols., 2015; Karaman y cols., 2017). Hu y Lu (2010) demostraron el buen comportamiento del Ni frente a otros metales de transición (Co, Fe y Cu) también soportados sobre Al_2O_3 , logrando la conversión completa y una selectividad de H_2 del 93 %, en reactor de lecho fijo durante 100 h, sin desactivación aparente por coque. También se han estudiado catalizadores de metales nobles, tales como Rh, Ru, Pt y Pd, sobre diferentes soportes (Rioche y cols., 2005; Basagiannis y Verykios, 2007; Vagia y Lemonidou, 2010; Feroso y cols., 2014; Da Silva y cols., 2017).

Estos estudios de reformado del ácido acético, han puesto de manifiesto que los catalizadores de Rh, Pt y Ni son muy eficientes en la producción de H_2 . El interés de los catalizadores de Ni se sustenta en su menor coste, pero sufren una más rápida desactivación por deposición de coque, la cual puede ser atenuada con diferentes estrategias en la preparación del catalizador. Así, los soportes de óxidos mixtos de Ce-Zr son eficaces para favorecer la oxidación del coque depositado (Takanabe y cols., 2006; Matas-Güell y cols., 2009; Thaicharoensutcharittham y cols., 2011), mientras que el soporte La_2O_3 aumenta la estabilidad de los catalizadores de Ni, por la incorporación de centros básicos y la formación de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, disminuyendo la deposición de coque (Basagiannis y Verykios, 2006).

La formación de acetona y acetaldehído como productos intermedios en el reformado de ácido acético y etanol, explica que sean compuestos modelo ampliamente estudiados. Debido a la alta reactividad de la acetona (y del etanol), la mayor parte de los estudios se han realizado con catalizadores de bajo coste, de Ni y Co (Hu y cols., 2012; Vicente y cols., 2014a; Guil-Lopez y cols., 2015; Braga y cols., 2016). El acetol, un compuesto que está formado por grupos funcionales carbonilo e hidroxilo, ha sido también estudiado como un compuesto modelo de las familias de las cetonas y alcoholes (Fu y cols, 2013; Wang y cols., 2014).

Algunos fenoles y derivados, tales como furfural, cresol, guayacol y tolueno, han sido estudiados como compuestos modelo representativos del tar (fracción orgánica del bio-oil) (Matas-Güell y cols., 2011; García-García y cols., 2015; Mei y cols., 2016; Artetxe y cols., 2017). Tanto Tomishige y cols. (2003) como Rioche y cols. (2005), demostraron que los catalizadores con contenidos de Rh por debajo del 1 % en peso son los más activos y estables en el reformado de los compuestos fenólicos, mitigando la formación de coque. Chen y cols. (2015) estudiaron el efecto de la adición de pequeñas trazas de Pd sobre un catalizador de Ni en el reformado oxidativo de tar, mejorando la reducibilidad y la dispersión del Ni, y con ello su comportamiento cinético.

1.4.1.2. Reformado oxidativo con vapor (OSR)

Vagia y Lemonidou (2008) realizaron un análisis termodinámico del reformado autotérmico de ácido acético, acetona y etilenglicol delimitando las condiciones de operación óptimas (temperatura, relación H_2O/O_2 /oxigenado y presión) para maximizar la producción de H_2 con el mínimo gasto energético: 627 °C; relación vapor/oxigenado = 6 (9 para la acetona); presión = 1 atm y relación O_2 /oxigenado = 0.33, 0.26 y 0.62 (ácido acético, etilenglicol y acetona, respectivamente), con un rendimiento de H_2 en todos los casos que es un 20 % menor del correspondiente al reformado con vapor.

En la bibliografía acerca del OSR de compuestos oxigenados, la atención principal se ha centrado en el reformado de alcoholes (principalmente etanol, y en menor medida metanol y glicerol) como compuestos modelo, siendo los catalizadores más estudiados entre los de metales de transición los de Ni y Co

soportados sobre Al_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 (Srisiriwat y cols., 2009; De Lima y cols., 2009; Andonova y cols., 2011; Pérez-Hernández y cols., 2011; Muñoz y cols., 2017). Los catalizadores de metales nobles estudiados han sido de Rh, Ir y Pt (De Lima y cols., 2008; Gutiérrez y cols., 2011; Cai y cols., 2013; Han y cols., 2013).

Baruah y cols. (2015), realizaron una revisión acerca del ATR de etanol y de los avances en la tecnología y diseño de catalizadores, comprobando que hasta el año 2009, casi el 60 % de los estudios sobre ATR de etanol se realizaron sobre catalizadores de metales nobles y un 25 % sobre metales de transición. Esta tendencia cambió drásticamente en los siguientes 5 años (periodo 2009-2014), en los que el empleo de metales de transición (principalmente Ni y Co) acaparó el 61 % de los estudios, debido a su menor coste.

La fase CeO_2 , bien como soporte puro o formando parte de una mezcla de óxidos mixtos, ha sido tradicionalmente la más empleada como soporte de los catalizadores, por sus buenas propiedades redox y alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, que promueve la combustión del coque y de sus precursores (Mondal y cols., 2015; Han y cols., 2017). Cai y cols. (2013) compararon el efecto de tres soportes ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, ZnO y TiO_2) en la actividad de un catalizador bimetálico de Co-Ir en el reformado oxidativo con vapor de bio-etanol y comprobaron el papel del soporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ para atenuar la sinterización del Co y la deposición de coque.

Otra estrategia que ha conducido a la mejora de la actividad, selectividad de H_2 y la resistencia a la desactivación de los catalizadores ha sido el empleo de catalizadores bimetálicos, de Ni y Co, dopados con pequeñas cantidades de metales nobles (Mondal y cols., 2015; Palma y cols., 2017) u otros metales tales como Fe, Zn, K o Cu (Fierro y cols., 2005; Grelluk y cols; 2015).

En los últimos años, se ha comenzado a trabajar con catalizadores másicos, de estructura homogénea, como son los óxidos de tipo perovskita (ABO_3 , A=alcalino, alcalinotérreo o lantánido; B=metal de transición) o espinela (AB_2O_4 , A y B cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente) (Nair y Kaliaguine, 2016). La principal ventaja de estos catalizadores respecto a los catalizadores soportados es la elevada dispersión metálica que se consigue al

reducir el metal a partir de una estructura definida, lo que disminuye la formación de coque (Chen y cols., 2010). Además, la fuerte interacción metal-soporte de estos catalizadores mejora la estabilidad térmica del catalizador y por tanto, reduce la tendencia a la sinterización del metal.

1.4.2. Reformado de la fase acuosa del bio-oil

El reformado con vapor de la fracción acuosa de bio-oil ha sido abordado en la bibliografía como una aproximación más real al reformado de bio-oil completo que el reformado de compuesto modelo (Apartado 1.4.1). Esta alimentación es más compleja, pero a la vez más realista y su valorización mediante reformado tiene interés industrial, especialmente si la fracción orgánica se valoriza por otras rutas (como la extracción de fenoles o su acondicionamiento como bio-combustible).

La adición de agua al bio-oil completo genera la separación de la mezcla en dos fases. La fase acuosa está principalmente formada por los oxigenados solubles en agua, ácidos, cetonas, alcoholes, aldehídos, algunos fenoles y azúcares, y evidentemente con altos contenidos de agua, tanto la del bio-oil completo, como la añadida para la separación de fases. La fase orgánica (hidrófoba) contiene los compuestos insolubles en el agua, de elevado peso molecular y principalmente derivados de la lignina en la biomasa. Al no ser alimentados estos compuestos al reactor de reformado, se reducen los problemas operacionales asociados a su repolimerización en la vaporización, como el taponamientos de los conductos, y la formación de coque de naturaleza térmica sobre el catalizador (Kechagiopoulos y cols., 2006). La fase hidrófoba (25-30 %), puede ser valorizada como sustituyente del fenol en resinas fenol-formaldehído (Czernik y Bridgwater, 2004).

La formación de coque, aunque menor que en el reformado del bio-oil completo es un problema mayor que en el reformado de la mayor parte de compuestos modelo y está favorecida por la elevada temperatura necesaria para el reformado de los oxigenados menos reactivos. Wu y cols. (2008) y Ortiz-Toral y cols. (2011) demostraron que las especies de menor peso molecular en la fracción acuosa son más fácilmente reformables a H_2 que las especies de mayor peso molecular (levoglucosano, guayacol, furfural). Estas especies más pesadas necesitan

150-200 °C más de temperatura, y relaciones S/C un 50 % más altas que para el reformado de oxigenados ligeros y, aún así, generan una severa deposición de coque por descomposición térmica y polimerización.

Pueden establecerse tres principios básicos para atenuar la velocidad de formación de coque tanto en el reformado con vapor de la fase acuosa de bio-oil, como del bio-oil completo: i) mejorar la adsorción del H₂O en el catalizador, con el uso de materiales básicos; ii) modificar las propiedades superficiales de los catalizadores, incorporando óxidos y promotores metálicos, y; iii) favorecer la oxidación del coque, bien mediante co-alimentación de oxígeno o mediante el uso de soportes con propiedades redox en el catalizador (García y cols., 2000; Rennard y cols., 2010; Medrano y cols., 2011; Seyedejn-Azad y cols., 2014).

También puede reducirse la deposición de coque y/o su incidencia en la desactivación mediante un reactor o sistema de reactores adecuado. Así, el bloqueo del flujo por la deposición de coque en los reactores de lecho fijo (Kechagiopoulos y cols., 2006), es evitado en un reactor de lecho fluidizado, en el que el contacto gas-sólido y el régimen de mezcla para el sólido (con una cantidad de coque depositada uniforme), favorecen la gasificación del coque (Czernik y cols., 2002; Remiro y cols., 2013a; Remón y cols., 2013). Resulta más eficaz para atenuar la desactivación un sistema de reacción con dos etapas en línea (Figura 1.7), como el propuesto para el reformado con vapor de la fracción acuosa o del bio-oil completo (Remiro y cols., 2013a,b; Valle y cols., 2014a). El primer reactor consiste en un tubo de acero inoxidable en forma de U en el que repolimeriza y se deposita la lignina pirolítica a una temperatura controlada, separando así la fracción de componentes del bio-oil fácilmente repolimerizables (fenólicos mayoritariamente). Los volátiles remanentes son reformados en el reactor catalítico de lecho fluidizado, dispuesto en línea, con una menor desactivación por coque que la que tiene lugar sin la etapa previa, por la presencia de una menor cantidad de compuestos fenólicos en el medio de reacción.

Un antecedente de este sistema con dos etapas fue la propuesta de Wu y cols. (2008), que emplearon un prerreformador del bio-oil, sobre dolomita, en el que tiene lugar la deposición de la lignina pirolítica, y la corriente de salida

(principalmente CH_4) era reformada sobre un lecho con un catalizador de Ni/MgO .

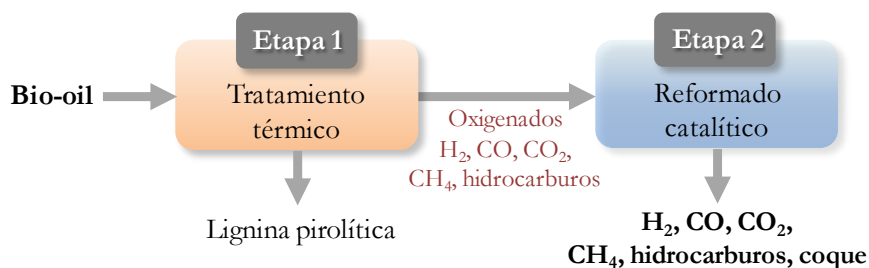


Figura 1.7. Esquema del sistema de reacción de dos etapas propuesto para el reformado de bio-oil (Remiro y cols., 2013a,b; Valle y cols., 2014a).

1.4.3. Reformado de bio-oil completo (SR y OSR)

El reformado con vapor de bio-oil completo es un reto experimental, debido a la compleja composición del bio-oil, dependiente de la biomasa y de las tecnologías y condiciones de pirólisis, así como a la presencia de compuestos que repolimerizan, generando problemas operacionales y una elevada deposición de coque sobre el catalizador. Los resultados más relevantes en el reformado con vapor de bio-oil completo se resumen en la Tabla 1.1, dividida en trabajos realizados en lecho fijo y lecho fluidizado. Como se ha mencionado en el Apartado 1.4.2, la utilización de un reactor de lecho fluidizado para el reformado y de una etapa previa para la separación de la lignina pirolítica minimizan los problemas operacionales. El reformado oxidativo de bio-oil ha sido poco estudiado en la bibliografía, si bien como se ha comentado al comienzo del Apartado 1.4, la co-alimentación de O_2 otorga importantes ventajas desde el punto de vista energético, ya que mitiga los requerimientos de calor intrínsecos al reformado. Algunos trabajos se han centrado en el análisis teórico y termodinámico del proceso. Vagia y Lemonidou (2008), mediante simulación del reformado de una mezcla que simula el bio-oil, compuesta por ácido acético, etilenglicol y acetona (relación molar 4/1/1) calcularon que en condiciones de ATR son necesarios 0.245 kmol de mezcla para producir 1 kmol de H_2 a $627\text{ }^\circ\text{C}$, para una relación $\text{H}_2\text{O/C} = 3$ y a presión atmosférica, mientras que el máximo rendimiento estequiométrico de H_2 es cercano al 85 %. Leijenhurst y cols. (2013) estudiaron

teórica y experimentalmente el ATR de bio-oil de pirólisis de madera pino, en una instalación con reactor adiabático y con capacidad para tratar 1.5 kg h^{-1} de bio-oil y con catalizadores de Ni y Pt/Rh/Pd. Estos autores propusieron un modelo termodinámico para determinar la influencia de las variables del proceso sobre el rendimiento de gases, su composición y temperatura, y haciendo hincapié en el consumo energético, aspecto importante en el escalado.

Yan y cols. (2012) compararon los resultados en el ATR y en el SR de bio-oil a baja temperatura ($500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$) sobre un catalizador de Ni/CuZnAl. El mayor rendimiento de H_2 en el ATR (64.3 %, con una conversión de bio-oil casi completa) lo obtuvieron a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ con las relaciones S/C de 3, y O/C de 0.34 y una velocidad espacial, WHSV de 1.5 h^{-1} . Ahora bien, el rendimiento de H_2 fue un 20 % inferior al obtenido mediante SR, debido al consumo de oxigenados por combustión.

Czernik y French (2014) estudiaron la distribución de productos en el ATR de tres bio-oils obtenidos a partir de diferentes biomásas (pino, roble y álamo), sobre un catalizador de Pt/ Al_2O_3 (0.5 % en peso de Pt), en el intervalo ($800\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$), con las relaciones S/C de 2.8-4 y O/C de 0.9-1.1, con una velocidad espacial de 2000 h^{-1} . Los resultados del rendimiento de H_2 estuvieron en el intervalo 70-83 %. En este trabajo se concluyó que la composición elemental del bio-oil tiene un gran impacto sobre el rendimiento de H_2 , siendo este mayor, cuanto mayor es el contenido de carbono y menor de oxígeno. Este resultado, es acorde con el obtenido por Tande y Dupont (2016) en el estudio termodinámico del ATR de bio-oil, porque estos autores determinaron que el rendimiento de H_2 y la concentración de los otros productos son independientes de la composición química del bio-oil, pero fuertemente dependientes de su composición elemental (C, H y O).

Tabla 1.1. Producción de H₂ mediante reformado con vapor de bio-oil en reactores de lecho fijo y lecho fluidizado con diferentes catalizadores.

| Reactor | Catalizador | Condiciones de operación | X, % | R _{H2} , % ^a | Producción H ₂ (% peso) ^b | Referencia |
|------------|--|---|------|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Lecho Fijo | Rh, Pt, Pd en Al ₂ O ₃ y CeZrO ₂ | 650-950 °C GHSV = 3090 h ⁻¹ S/C = 5-10.8 | - | 75 | 14.5 ^{d*} | Rioche y cols., 2005 |
| | C12A7-O ₃ /M M=Mg, K, Ce | 250-750 °C GHSV = 10000 h ⁻¹ S/C = 1.5-9 | 96 | 80 | 20.1 [*] 12.4 ^{d*} | Wang y cols., 2007 |
| | Ni-CNT (Ni = 5,15, 35 % peso) | 250-750 °C GHSV = 12000 h ⁻¹ S/C = 2-6.1 | 94.9 | 92.5 | 17.5 [*] | Hou y cols., 2009 |
| | Ni/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 650-950 °C LHSV = 0.8-2.5 h ⁻¹ S/C = 3-14 | - | 68.27 | - | Lan y cols., 2010 |
| | 1-Dolomita 2- Ni/MgO | T ₁ = 700-900 °C T ₂ = 600-800 °C W _B H _{SV1} = 0.5-5 h ⁻¹ GHSV ₂ = 1800-14400 h ⁻¹ (S/C) ₁ =1-16; (S/CH ₄) ₂ =1-4 | 100 | 81.1 | 13.2 ^{d*} | Wu y cols., 2008 |
| | Ni/Al ₂ O ₃ Ni-MgO/Al ₂ O ₃ Ru-NiAl ₂ O ₃ (Ni = 0-18 %; Ru = 0.5 %) | 750-950 °C W _B H _{SV} = 13 h ⁻¹ S/C = 5 | 81 | 85 | 14.3 ^{d*} | Salehi y cols., 2011 |
| | Ni-Ce/Al ₂ O ₃ (Ni = 5.1-20.4 %) | 700-900 °C W _B H _{SV} = 8-24 h ⁻¹ S/C = 1-9 | - | 71.4 | 11. ^{d*} | Fu y cols., 2014 |
| | Ni/ZrO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ (Ni = 0-18 %) | 850 °C W _B H _{SV} = 13 h ⁻¹ S/C = 5 | - | 92 | 20.1 [*] 15.5 ^{d*} | Seyedeyn-Azad y cols., 2012 |

Continuación Tabla 1.1.

| Reactor | Catalizador | Condiciones de operación | X ₂ , % | R _{H₂} , % ^a | Producción H ₂ (% peso) ^b | Referencia |
|------------------|---|---|--------------------|---|---|------------------------|
| Lecho Fluidizado | NiO/MgO | 500-800 °C WHSV = 0.2-0.8 h ⁻¹ S/C = 8-20 | 91 | 56.3 | 13.1* | Xu y cols., 2010 |
| | Ni/MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 500-800 °C LHSV = 0.2-1.5 h ⁻¹ S/C = 8-20 | - | 75.88 | - | Lan y cols., 2010 |
| | Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 600-800 °C G _{C1} LHSV ₁ = 8000-156000 h ⁻¹ S/C = 1-15 | 100 | 95 | 11.7 ^d | Remiro y cols., 2013b |
| | Ni/dolomita | 500-800 °C WHSV = 0.2-1 h ⁻¹ S/C = 8-20 | 80 | 45 ^c | - | Lan y cols., 2014 |
| | Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 550-700 °C WHSV = 2.6-25 h ⁻¹ S/C = 1.5-6 | 100 | 92 | 16.2 ^d | Valle y cols., 2018a,b |
| | | | | | | |

^a Rendimiento de H₂ referido al máximo estequiométrico; ^b Producción de H₂ definida como g_{H₂}/100 g_{orgánico}; ^c Concentración de H₂ en la corriente de gas (% vol); ^d Producción de H₂ definida como g_{H₂}/100 g_{bio-oil}; * calculado a partir del rendimiento de H₂ y la composición del bio-oil.

1.4.4. Otros procesos de reformado de oxigenados

1.4.4.1. Reformado en fase acuosa

El reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming, APR*) de oxigenados persigue la producción de H₂ e hidrocarburos ligeros, principalmente alcanos C₂-C₆, como subproductos. La reacción tiene lugar a baja temperatura (200-260 °C) y a una presión cercana al punto de burbuja de la mezcla (15-50 bar), lo que favorece el avance de la reacción WGS y por tanto, la formación de H₂ con bajo contenido de CO. En consecuencia, la corriente gaseosa puede ser directamente alimentada a pilas de combustible (Cortright y cols., 2002). Además, la descomposición térmica de los oxigenados es mínima, por lo que la corriente de oxigenados no convertida puede ser recirculada al reactor (Davda y cols., 2003). También es destacable que se reducen drásticamente los requerimientos energéticos respecto al SR, porque no se requiere la vaporización del bio-oil (Wen y cols., 2008).

El APR es especialmente interesante para la valorización de la fracción acuosa del bio-oil, constituida por una mezcla de oxigenados (entre 1-10 % en peso) y agua. Sin embargo, el estudio de la tecnología está en un estado primario, y se ha realizado con oxigenados modelo, tales como glicerol (Ciftci y cols., 2012; Bastan y cols., 2018), metanol (Coronado y cols., 2017; Strekova y cols., 2018), ácido acético (Nozawa y cols., 2014, 2017), acetaldehído (Shabaker y Dumesic, 2004) o azúcares (Tanksale y cols., 2007). Coronado y cols. (2016) han revisado el estado de la bibliografía del proceso APR de oxigenados, haciendo hincapié en los reactores, alimentaciones, catalizadores y condiciones de operación.

1.4.4.2. Reformado con agua supercrítica

El reformado con agua supercrítica (*Supercritical Water Reforming, SCWR*), ha atraído una considerable atención (Penninger y cols., 2006; Abdullah y Croiset., 2014; Gutiérrez Ortiz y cols., 2016). El concepto “supercrítica” se refiere a un estado del agua en donde la distinción entre estado líquido y gaseoso deja de existir, esto es, cuando la temperatura y la presión están por encima del punto crítico (647 K y 221 bar) (Anger y cols., 2011).

El SCWR es un proceso completamente diferente a los que utilizan agua en fase líquida o en fase gas, y presenta respecto a estos las siguientes ventajas:

- i) Respecto al reformado en fase líquida, el agua supercrítica presenta una constante dieléctrica menor y, también un menor contenido de enlaces de hidrógeno con interacciones débiles. Estas propiedades facilitan la miscibilidad del agua con los compuestos orgánicos y gases en el medio de reacción, por lo que las reacciones tienen lugar en una única fase fluida en lugar de en un sistema multifásico como el reformado convencional (Kruse y Dinjus., 2007). Esta situación y la ausencia de cambios de fase, reducen las limitaciones por transferencia de masa, dando lugar a reacciones más rápidas, con conversión completa (Hodes y cols., 2004).
- ii) La densidad del agua supercrítica es mayor que la densidad del vapor de agua, lo que conduce a una mayor producción por unidad de tiempo y de volumen. También, la mayor conductividad térmica y el calor específico del agua supercrítica favorece la transmisión del calor requerido por las reacciones endotérmicas de reformado (Anger y cols., 2011).
- iii) En condiciones supercríticas pueden ocurrir la degradación de los radicales libres y reacciones iónicas, de forma que el producto iónico del agua supercrítica puede ser mayor, en varios órdenes de magnitud, respecto al valor del agua a presión ambiental. Por tanto, el agua puede actuar como catalizador ácido/base debido a la alta concentración de iones H_3O^+ y OH^- . Debido a estas características del medio de reacción, la velocidad intrínseca de descomposición de los oxigenados del bio-oil es muy rápida, y se pueden obtener mayores rendimientos de H_2 a baja temperaturas (Bühler y cols., 2002).
- iv) La mayor parte de productos intermedios, incluidos hidrocarburos, son completamente solubles en agua supercrítica debido a su baja viscosidad dinámica y alta difusividad, lo que contribuye a una nula formación de compuestos sólidos indeseables, tales como *char* y *tar* (Kruse, 2009).

- v) La corriente rica en H₂ que se obtiene a altas presiones puede ser almacenada directamente, eliminando los costes asociados a las etapas de compresión del gas (Byrd y cols., 2008; Mattos y cols., 2012).

1.4.4.3. Reformado de plasma

La mayoría de las tecnologías de reformado antes comentadas requieren una elevada temperatura para la producción de corrientes ricas en H₂, lo que limita la eficiencia energética de estos procesos. El plasma reduce esta limitación, porque permite el reformado en condiciones ambientales, y las ventajas de su utilización para la producción de H₂ han sido explicadas por Du y cols. (2015).

El plasma es una corriente con una elevada densidad energética, originada por la presencia de electrones, iones, radicales, etc. Al contrario que en los procesos de reformado convencionales, donde las reacciones ocurren por adsorción de los reactantes, seguida de reacciones químicas en la superficie del catalizador, en el reformado de plasma las moléculas son directamente activadas y disociadas mediante colisión con electrones, átomos y radicales altamente cargados de energía (Paulmier y cols., 2005). Así, es un tipo de reformado con rápidos tiempos de respuesta, y en el que por tanto, se reducen las limitaciones provocadas por los periodos de calentamiento de otros procesos de reformado. Esta característica hace adecuada su utilización para producción de H₂ de manera deslocalizada (como puede ser en vehículos de transporte). Otras ventajas son: una elevada eficiencia energética global, alta compatibilidad con diferentes materias primas (hidrocarburos y oxigenados) y costes razonablemente bajos (Neyts y cols., 2015).

1.4.4.4. Reformado fotocatalítico

Los procesos fotoquímicos, a diferencia de los procesos termoquímicos, prácticamente no presentan límites en cuanto a requerimientos energéticos, al utilizar la luz solar. Sus antecedentes para la producción de H₂ se basan en los resultados de Fujishima y Honda (1972) en la separación del agua mediante fotocatalisis con un electrodo de TiO₂, bajo radiación ultravioleta.

Desde el punto de vista termodinámico, la conversión de energía del fotón a energía química mediante separación de los elementos del agua, es una reacción muy compleja con una gran variación de la energía libre de Gibbs ($\Delta G^{\circ}_{298} = 237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es por ello que en las últimas décadas, el principal objetivo ha sido el desarrollo de nuevos materiales y nuevas tecnologías para mejorar la reacción redox. La eficiencia de la fotocatalisis es baja y dependiente de muchos factores, tales como la separación de las cargas, los sobrepotenciales generados, la movilidad y tiempo de vida de los electrones excitados, los cuales afectan significativamente al rendimiento global del proceso.

Entre las iniciativas para mejorar la eficiencia de la reacción, está la utilización de reactantes que actúen como agente donante o aceptor de electrones (Tsuji y cols., 2005; Kudo y Miseki, 2009). En este sentido, se ha estudiado el papel de productos derivados de la biomasa, tales como metanol, etanol, glicerol, celulosa o glucosa entre otros (Fu y cols., 2008; Luo y cols., 2009; Puga, 2016). Desde un punto de vista termodinámico, el empleo de estos compuestos renovables favorece la obtención de H_2 y alivia las restricciones asociadas a la separación del agua (Bowker, 2012), pero con el inconveniente de que se forma CO_2 como subproducto. A pesar de ello, el hecho de utilizar reactantes derivados de la biomasa en lugar de derivados de fuentes fósiles, hace que se considere una tecnología que puede permitir alcanzar un balance neutro de carbono.

1.5. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO

La desactivación o pérdida de actividad de los catalizadores heterogéneos, es un fenómeno no deseado, pero inevitable en muchos procesos químicos. Por ello, son continuos los esfuerzos dirigidos al desarrollo de nuevas tecnologías de reacción y nuevos catalizadores, que minimicen, retrasen y/o permitan revertir la desactivación, de forma que el catalizador pueda ser regenerado y recupere la actividad del catalizador fresco (Moulijn y cols., 2001).

En las últimas décadas, se han realizado varias revisiones en las que se ordenan razonablemente los avances en el conocimiento de los aspectos fundamentales de la desactivación de los catalizadores, refiriéndose a los procesos catalíticos en general (Forzatti y Lietti, 1999; Bartholomew, 2001), a procesos de refinería (Cerqueira y cols., 2008; Marafi y cols., 2017) o de reformado (Spivey, 2011; Pasel y cols., 2016). En estos trabajos se establecen las rutas principales de desactivación, que variarán en función de las características del catalizador y de las condiciones de operación.

De una manera muy general, las rutas de desactivación catalítica pueden clasificarse en función de su naturaleza (química, térmica y mecánica), del origen y mecanismo (formación de coque, sinterización, envenenamiento, o cambios de fase como resultado de reacciones vapor-sólido o sólido-sólido). En los procesos con catalizadores ácidos o básicos, la desactivación por deposición de coque es el mecanismo más habitual, mientras que cuando se emplean catalizadores metálicos soportados, además de este mecanismo es notable la importancia de la sinterización del metal (Bartholomew, 2001; Satyanarayana y cols., 2016). La desactivación por envenenamiento de la fase metálica puede ser otra de las causas más habituales en el reformado de corrientes de refinería y de otras combustibles fósiles (gas natural, carbón) con importante concentración de compuestos con S, N, y metales. Estos mecanismos de desactivación de los catalizadores metálicos, y su nivel de reversibilidad se han analizado en los siguientes apartados.

1.5.1. Formación y eliminación de residuos carbonosos (coque)

1.5.1.1. Etapa de desactivación

La desactivación por coque es debida a la evolución sobre la superficie del catalizador de determinadas especies (reactantes, productos o intermedios de reacción), consideradas precursores del coque, que dan lugar a estructuras carbonosas (con reducida relación H/C) que se conocen genéricamente como “coque”. El coque bloquea los centros activos, los cuales pueden también ser activos en la formación y evolución del coque con el tiempo, y posteriormente (en un mayor grado de desarrollo) el coque también bloquea los poros del catalizador y, por tanto, el acceso de los reactantes. Este mecanismo, por su naturaleza, puede considerarse como una reacción química compleja, condicionada por la reactividad de las moléculas precursoras del coque y catalizada. Desde otra perspectiva, también puede considerarse como un proceso térmico, cuando son importantes en la formación de coque las reacciones de descomposición de los precursores del coque. Incluso, puede considerarse también como un fenómeno físico, como es el bloqueo de las bocas de los poros o la estructura porosa del catalizador.

Las diferentes formas de desactivación por coque han sido clasificadas por Bartholomew (2001), distinguiendo los mecanismos de: i) quimisorción de componentes “ligeros” del coque, en una monocapa que bloquea individualmente los centros activos; ii) fisorción de estructuras de coque en múltiples capas sobre los centros activos (metal, óxidos metálicos, centros ácidos o básicos); iii) bloqueo de las bocas de poros y la consecuencia del deterioro de las propiedades físicas en el acceso y capacidad de adsorción de los reactantes.

La formación y deposición de coque sobre catalizadores metálicos es un fenómeno inevitable en reacciones con hidrocarburos (Beltramini y Datta, 1991; Hou y cols., 2014) y oxigenados (Li y cols., 2016a; Ochoa y cols., 2017a), y está estrechamente relacionado con las condiciones de operación. Entre los resultados de la bibliografía sobre SR de oxigenados, se han realizado notables avances en el conocimiento del efecto de la temperatura sobre el contenido y naturaleza de coque. Ochoa y cols. (2017a) han estudiado el efecto de las condiciones de operación (temperatura y relación vapor/carbono, S/C) y el diferente papel de las

familias de oxigenados del bio-oil en la deposición de coque sobre un catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃, identificándose dos tipos o fracciones del coque de diferente naturaleza y ubicación en la partícula de catalizador, así como diferente importancia en la pérdida de actividad. Se ha comprobado la gran capacidad desactivante del coque encapsulante, que bloquea los centros de Ni y cuya formación está muy favorecida en condiciones de baja temperatura (550 °C), y por tanto de limitado avance del reformado, por la elevada concentración de oxigenados en el medio de reacción (sobre todo fenoles y polioles), precursores del coque encapsulante. Estos autores concluyeron también que, tanto la temperatura como la relación S/C tienen un alto impacto sobre la deposición y naturaleza del coque, pero en cambio, la morfología del coque está más influenciada por la temperatura y menos por el contenido de vapor de agua en el medio de reacción. A 700 °C, el mecanismo de formación de coque es diferente del que observaron a 550 °C, con la formación significativa de coque estructurado (filamentos de carbono) de menor impacto en la desactivación que el coque encapsulante.

Atendiendo al efecto de la temperatura en la deposición de coque en su efecto en la desactivación, se seleccionó el intervalo 650-700 °C para minimizar la desactivación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el SR de la fracción acuosa del bio-oil (Remiro y cols., 2013a), de la mezcla bio-oil/bio-etanol (Remiro y cols., 2014) y del bio-oil completo (Valle y cols., 2018a). A esta temperatura se consigue un notable avance de las reacciones de reformado de oxigenados e hidrocarburos, y por otro lado, se favorece la gasificación del coque.

En los procesos de SR de CH₄ e hidrocarburos (responsables de la producción mayoritaria de H₂ en la actualidad) y que se realizan a elevada temperatura, el coque es principalmente filamentoso, y su formación se asocia a la presencia en el medio de reacción de CO (Latorre y cols., 2011), CH₄ (Trimm, 1997) e hidrocarburos (Blanco y cols., 2014) y la formación tiene lugar, por la reacción de Boudouard, descomposición del CH₄ y craqueo de los hidrocarburos, respectivamente. Estas reacciones están favorecidas por el aumento de la temperatura (Trane y cols., 2012). Los filamentos de carbono crecen por lo general a partir de las partículas metálicas, ya que el C difunde a través de ellas para formar carburos metálicos, los cuales a su vez difunden hacia el soporte, donde ocurre una

precipitación preferencial generando el crecimiento de fibras, las cuales en su crecimiento arrastran cristales de Ni hacia el exterior de la partícula de catalizador (Karim y cols., 2010). Por lo general, este tipo de coque no tiene un efecto relevante sobre la desactivación, ya que por su elevada porosidad permite el acceso de los reactantes a los centros metálicos. El problema real es cuando el contenido es muy grande y, en consecuencia, también es grande el número de partículas metálicas arrastradas en el extremo del filamento. Este crecimiento del coque filamentosamente también puede causar la fragmentación de las partículas de catalizador y en la regeneración por combustión la pérdida de metal activo (Trane y cols., 2012).

Para disminuir la velocidad de formación de filamentos de carbono ha sido estudiada la adición al catalizador de pequeñas cantidades de promotores metálicos alcalinos (Mg, Ca, Ba, etc.), los cuales bloquean parte del metal activo, evitando la etapa inicial de nucleación carbono-metal (Bengaard y cols., 2002; Alipour y cols., 2014). El inconveniente es que el bloqueo de parte del metal activo disminuye la actividad de los catalizadores. Otras técnicas estudiadas para evitar la rápida desactivación de catalizadores de Ni en reacciones de reformado, se basan en la utilización de catalizadores bimetálicos, dopando el catalizador con metales de transición (Liu y cols., 2011; Tankov y cols., 2014), con metales nobles, de elevada actividad (Rh, Pt, Pd, etc.) y/o con metales de tierras raras (La, Ce, Zr, etc.). La utilización de estos metales, en forma de óxido y formado parte del soporte resulta eficaz para limitar la formación de coque (Liu y cols., 2011; Nair y cols., 2014).

Atendiendo a la importancia de la etapa de nucleación en la formación de fibras, se ha determinado la importancia del tamaño de partícula de las cristalitas metálicas, que deben tener un tamaño suficientemente grande para que ocurra la etapa de nucleación. Por tanto, favoreciendo la dispersión metálica, con la formación de pequeños cristales metálicos, disminuye la formación de fibras, porque su desarrollo no está energéticamente favorecido en esas condiciones (Alberton y cols., 2007). Algunos autores han establecido el tamaño de 5 nm como crítico para que tenga lugar la etapa de nucleación en catalizadores de Ni (Rostrup-Nielsen y cols., 2002), mientras que otros elevan ese tamaño mínimo hasta los 7 nm (Tang y cols., 2000) o 10 nm (Kim y cols., 2000).

El interés por la formación de coque en el SR de oxigenados ha surgido más recientemente que en el SR de hidrocarburos. La teoría de formación de coque filamentosos a partir de los precursores CO y CH₄, también ha sido desarrollada en el reformado de compuestos oxigenados (Sánchez-Sánchez y cols., 2007; Montero y cols., 2015a; Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a). La principal diferencia respecto al reformado de CH₄ y de hidrocarburos está relacionada con la temperatura, menor en el SR de oxigenados, al estar limitada para minimizar su craqueo térmico y las reacciones de decarbonilación y descarboxilación. En consecuencia, la formación de coque encapsulante tiene una mayor importancia que en el reformado de CH₄ y de hidrocarburos. Además, la complejidad del bio-oil, con oxigenados de diferente naturaleza y reactividad, aconseja el estudio de los mecanismos de formación de coque, a partir de los resultados correspondientes al SR de oxigenados puros, modelos de las familias en el bio-oil.

En una tesis previa del grupo de investigación (Montero, 2015) quedó demostrado que la velocidad de desactivación del catalizador Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ en el SR de etanol está estrechamente relacionado con la velocidad de formación de coque y con su naturaleza, la cual está relacionada con la concentración de los diferentes componentes del medio de reacción. En la Figura 1.8 se muestra un esquema de la evolución del coque durante 20 h de reacción, a 500 °C, en la que se identifican tres etapas claramente diferenciadas en la formación y evolución del coque (Montero y cols., 2015a). En la primera etapa (hasta 4 h de reacción), el catalizador mostró un comportamiento estable con elevada conversión y en estas condiciones el coque (analizado por técnicas analíticas, TPO, XRD, TEM, SEM, FTIR, XPS) es mayoritariamente filamentosos, y se considera que se forma por descomposición de CH₄ y reacción de Boudouard a partir de CO. Durante esta etapa los filamentos de carbono arrastran en su extremo partículas de Ni que queda desligado del soporte.

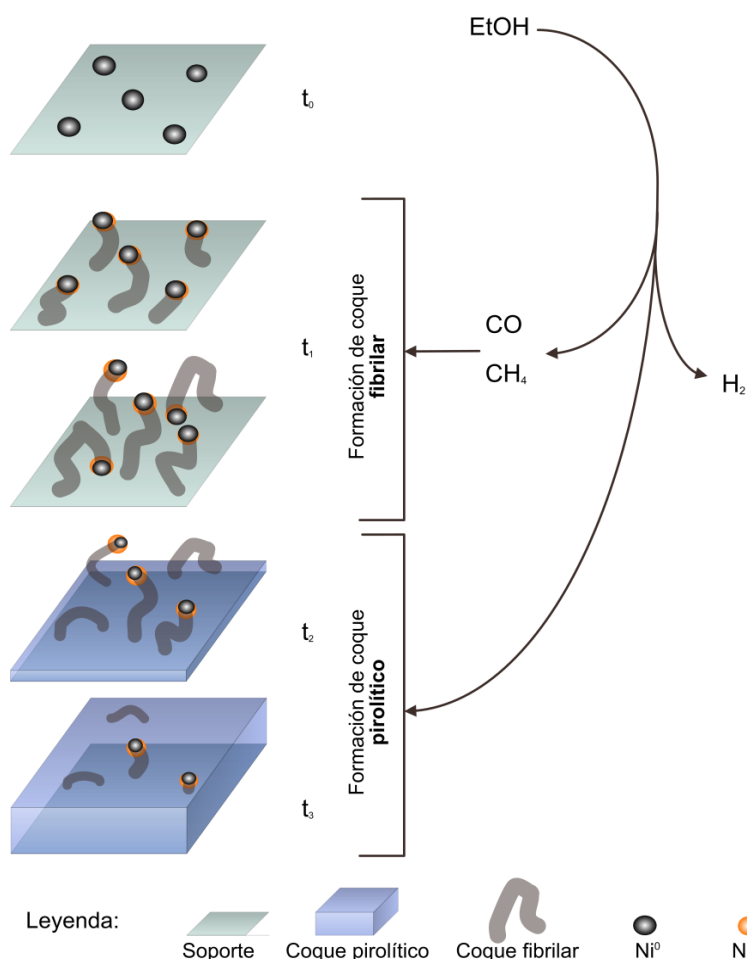


Figura 1.8. Esquema de las etapas de cambio morfológico de las partículas de Ni⁰ y de coque en la desactivación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el reformado de etanol (Montero y cols., 2015a).

En la segunda etapa (entre 4 y 8 h), la conversión de etanol disminuye con el tiempo, lo que es atribuido a que la naturaleza del coque que se forma en este periodo es diferente y ahora es coque amorfo (pirolítico). Este cambio en el mecanismo formación y naturaleza del coque es explicado por la disminución de la concentración de precursores de coque filamentosos (CO y CH₄) y, por el aumento de hidrocarburos C₂ en el medio de reacción, que fomentan la formación de coque amorfo, generando una rápida desactivación por encapsulamiento de los centros activos. Finalmente, en la tercera etapa (8-20 h) se observó la transformación de coque filamentosos en no-filamentosos, pero con un elevado grado de grafitización. El análisis de las muestras con diferente grado de desactivación demostró que una

fracción del Ni es arrastrada en los extremos de las fibras, mientras que el Ni que se mantiene unido al soporte acaba siendo encapsulado por el coque no-filamentoso.

Recientemente, Ochoa y cols. (2017a) han correlacionado la naturaleza del coque depositado a diferentes temperaturas (550 y 700 °C) en el SR de bio-oil sobre catalizador de Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ con la composición del medio de reacción. Observaron que la formación de coque de naturaleza filamentosa es casi inexistente a 500 °C, condiciones en las que hay muy baja concentración de CO, CH₄ e hidrocarburos en el medio de reacción, mientras que el coque filamentoso es mayoritario a 700 °C, temperatura que favorece la formación de mayores concentraciones de CO, CH₄ e hidrocarburos, sobre todo a medida que transcurre la reacción y el catalizador se va desactivando debido a la sinterización de Ni a esta elevada temperatura. Estos resultados permitieron identificar a los subproductos carbonosos (CO, CH₄ e hidrocarburos), como precursores de la formación del coque filamentoso en el SR de bio-oil, al igual que en el reformado de hidrocarburos.

Por el contrario, la formación de coque encapsulante (con alta capacidad desactivante) fue mínima a 700 °C, temperatura a la que la conversión se mantuvo elevada a lo largo de la reacción, mientras que era mayoritaria a 550 °C, temperatura a la que se produjo una rápida disminución de la conversión, lo que permitió identificar como responsables de la deposición de coque encapsulante a los oxigenados no convertidos, los cuales, tras quedar adsorbidos en los centros metálicos, sufren mecanismos de condensación hacia estructuras de coque amorfas y encapsulantes. Entre estos oxigenados, los fenoles (principalmente los de alto contenido en oxígeno, como los metoxifenoles) y los alcoholes (entendiendo principalmente los polioles, como levoglucosano) son los que tienen una mayor contribución a la deposición de coque encapsulante.

1.5.1.2. *Etapa de regeneración*

Al igual que en los catalizadores ácidos y en otros catalizadores metálicos desactivados en diferentes procesos, el coque depositado en los catalizadores de reformado de oxigenados es eliminado mediante combustión con aire (Simson y cols., 2011; Lónyi y cols., 2013; Gao y cols., 2015) o por gasificación con vapor de

agua (Wang y cols., 1998; Lónyi y cols., 2013). Para reducir los riesgos de deterioro de las propiedades del catalizador también se ha ensayado la oxidación con CO₂ (Wang y cols., 1998; Bednarczuk y cols., 2015) y la hidrogenación del coque, siendo la combustión con oxígeno y la gasificación con vapor de agua las estrategias más estudiadas.

La regenerabilidad de los catalizadores desactivados en el SR de oxigenados modelo y del bio-oil ha sido poco estudiada en la bibliografía y con resultados dispares. Así, Wu y Liu (2011), estudiaron la regeneración de un catalizador de Ni/MgO-Al₂O₃ desactivado en el SR de m-cresol. La total eliminación del coque por combustión (600 °C) y gasificación (850 °C) resultó eficaz para la casi completa recuperación (no total) de la conversión y del rendimiento de H₂, respecto a los valores para el catalizador fresco, siendo ligeramente mayor la actividad del catalizador regenerado por gasificación. Estos autores atribuyeron la caída de la actividad a la contribución de la pérdida de metal en la regeneración, y de la sinterización metálica evidenciada por un considerable aumento del tamaño medio de las cristalitas de Ni. La eficacia de las estrategias de combustión y gasificación del coque fue menor para Lónyi y cols. (2013) en la regeneración de un catalizador monolítico de Ni/ γ -Al₂O₃, cuya actividad disminuía progresivamente en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

La pérdida física de Ni durante la etapa de regeneración ha sido también observada por otros autores en diferentes procesos de reformado (Czekaj y cols., 2007; Davidian y cols., 2007), y también en otras reacciones como la hidrodeoxigenación de compuestos fenólicos (Shafaghat y cols., 2016), y se atribuye al desplazamiento de las partículas metálicas situadas en los extremos de los filamentos de carbono. Estos resultados difieren de los obtenidos por Lobo y cols. (2011), que explican la recuperación de la actividad, por la posible reintegración del metal en el soporte durante la gasificación del coque filamentoso.

Como se ha ido comentando, la eliminación del coque depositado en el reformado de compuestos oxigenados es una etapa aparentemente sencilla, pero es necesario el empleo de elevadas temperaturas (a partir de 600 °C) para que sea efectiva. Esta condición, presenta un importante efecto secundario como es la

sinterización de la fase metálica, cuyos aspectos más relevantes se discuten en el siguiente apartado.

1.5.2. Degradación térmica (sinterización)

1.5.2.1. Etapa de desactivación

La desactivación por sinterización es un fenómeno activado por la temperatura, que da lugar a la pérdida de superficie activa por modificación del tamaño de los cristales metálicos (Bartholomew, 2001). Pero no solo la temperatura afecta al aumento del tamaño de partícula de cristal, porque el complejo mecanismo de sinterización también depende de otros factores, tales como el ambiente oxidante o reductor, la composición y estructura del catalizador y la morfología del soporte (Sehested, 2003).

Aunque la desactivación por sinterización está siempre ligada a la disminución del área efectiva del metal activo, en algunos casos, también puede estar relacionada con el aumento del tamaño de cristal de las partículas del soporte y con la consiguiente disminución de la superficie específica del catalizador. En cualquier caso, y por su importancia, la mayoría de trabajos que estudian el fenómeno de la sinterización en procesos de reformado, han centrado el objetivo en mejorar la dispersión y la resistencia a la aglomeración de las partículas metálicas activas (Challa y cols., 2011; Morales-Cano y cols., 2015; Sehested y cols., 2014).

Respecto a los mecanismos que rigen el aumento de tamaño de partículas de metal, se puede distinguir básicamente dos: i) migración libre del metal sobre la superficie del soporte, seguida de la colisión y unión de dos o más partículas metálicas y, ii) migración atómica desde una partícula de metal hasta otra, a través del soporte o en la fase vapor, lo que permite la transferencia de masa de una partícula metálica a otra sin necesidad de movimiento físico libre de partículas (Hansen y cols., 2013). Este último mecanismo se conoce como proceso de maduración de Ostwald o “*Ostwald ripening, OR*” y su similitud con el otro ha dado lugar a numerosos estudios acerca de cuál prevalece. Para distinguir los mecanismos, se ha comprobado que es eficaz el conocimiento del perfil de distribución del tamaño de partículas metálicas mediante imágenes TEM (Fuentes y

Salinas-Rodríguez, 2001; Datye y cols., 2006; Hansen y cols., 2013). Así, distribuciones asimétricas con pronunciadas pendientes descendentes a la derecha del valor máximo de frecuencia (hacia mayores tamaños de diámetro) y un diámetro máximo similar al diámetro promedio, son características propias de sinterización vía mecanismo OR.

La fuerza que impulsa a la circulación de las partículas metálicas en la superficie de un soporte es el potencial químico, mayor para las partículas de menor tamaño, debido a su mayor radio de curvatura, respecto de las partículas más grandes (Datye y cols., 2006). Ahora bien, el grado de sinterización no solo depende del potencial químico, sino también de las condiciones, medio de reacción, estado de oxidación-reducción del metal, distancia entre las partículas metálicas, y difusividad y concentración de las partículas metálicas en la superficie (Sehested y cols., 2014).

Los parámetros que más influencia tienen sobre la sinterización en las reacciones de SR son la temperatura y la composición en el exterior de la partícula de catalizador, afectando de forma significativa el contenido de vapor de agua (elevado en estas reacciones). Sehested y cols. (2004, 2006) estudiaron, mediante análisis experimentales y simulaciones, la sinterización de las partículas de Ni en función del tiempo, temperatura, presiones parciales de H₂O e H₂ y tipo de soporte, reproduciendo las condiciones habituales en procesos de SR. Demostraron que por encima de 700 °C, la sinterización del Ni en el catalizador Ni/Al₂O₃ está gobernada por el mecanismo OR, antes explicado, en una atmósfera en la que la relación H₂O/H₂ es la unidad, y que la sinterización es mayor cuanto mayor es esta relación. Para estos autores, la presencia de vapor y/o H₂ en el medio de reacción genera especies Ni₂-OH en la superficie de las partículas de Ni, que identificaron como las causantes de la sinterización del metal. Remiro y cols., (2013a) analizaron el efecto de la temperatura de reacción (600-800 °C) y de la presión parcial de agua en el medio de reacción (con caudales de agua en el intervalo de 0.035-0.5 mL(min)⁻¹) sobre la sinterización de la fase metálica del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el SR de bio-oil. Determinaron que la sinterización del Ni es severa a 800 °C, mientras que a 700 °C es apreciable con altos contenidos de agua, y a 600 °C es insignificante independientemente del

caudal de agua utilizado. Estos resultados fueron complementados por Ochoa y cols. (2017a) para el mismo catalizador, que observaron un menor grado de sinterización a 700 °C, si bien con una menor duración de los ensayos (7 h en lugar de las 10 h de los ensayos de Remiro y cols. (2013a)).

Para la estabilidad de los catalizadores de reformado es importante la estabilidad hidrotérmica de los soportes, cuyos óxidos no han de sufrir cambios estructurales importantes, ni reaccionar con el metal promoviendo la formación de fases menos activas (Xu y cols., 2001; Ferrandon y Krause, 2006; Blas y cols., 2016). Algunas de las estrategias anti-sinterización para mejorar la estabilidad consisten en el empleo de soportes equilibrados a alta temperatura (como Al_2O_3 fase δ - o θ -), la incorporación de metales alcalinotérreos o óxidos de tierras raras, y la formación de estructuras ultra-estables tales como espinelas (Oar-Arteta y cols., 2014; Shang y cols., 2017). El empleo de estructuras cristalinas como perovskitas (De Araujo y cols., 2008; Lim y cols., 2009; Jeon y cols., 2017), hexaaluminatos (Gardner y cols., 2013; Quitete y cols., 2014; Parsland y cols., 2015) y pirocloros (Kumar y cols., 2016; Weng y cols., 2017), son otras alternativas viables para la estabilización del metal activo sobre estructuras térmicamente más estables. Una estrategia con buenas perspectivas para mejorar la estabilidad de las partículas metálicas y reducir la velocidad de sinterización del metal en catalizadores soportados, consiste en dispersar el metal sobre el soporte, para después encapsularlo con el mismo óxido del soporte u otro material (como sílice porosa), que permite la difusión de los reactantes hasta el metal (Zeng y cols., 2014a; Silencieux y cols., 2015; Zhu y cols., 2017). Con esta técnica se protegen físicamente las partículas metálicas y se reduce su energía libre, imposibilitando la migración y por tanto, la coalescencia.

1.5.2.2. Etapa de regeneración

Las alternativas expuestas en el Apartado 1.5.2.1 para atenuar la sinterización, desafortunadamente tienen limitaciones y una eficacia parcial (Banerjee y cols., 2013), por lo que transcurrido un tiempo oportuno de reacción el catalizador debe ser regenerado. La regeneración tiene como objetivo la recuperación del tamaño original de las partículas de metal, y consiste en tratamientos encaminados a la re-dispersión del metal, en una evolución contraria a

la sinterización. La actividad y la estabilidad catalítica son por lo general inversamente proporcionales al diámetro de partículas metálicas (Behafarid y Roldan-Cuenya, 2013), por lo que la capacidad de recuperación de la actividad catalítica estará condicionada por el éxito en la re-dispersión del metal. Así como el estudio del fenómeno de la sinterización y de las estrategias para prevenirla se ha extendido a catalizadores de metales de transición y de metales nobles, sin embargo, los estudios de regeneración se han centrado principalmente en catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Au, etc.), lo que se explica por su mayor coste. Entre las estrategias para re-dispersar el metal aglomerado, la oxidación-reducción y la cloración-oxicloración de los catalizadores son las técnicas más habituales (Morgan y cols., 2015).

La re-dispersión del metal mediante ciclos de oxidación-reducción con O_2 e H_2 , respectivamente, sigue el esquema de oxidación del metal seguido por la reducción del óxido metálico, y debe realizarse en ciclos cortos para evitar la sinterización del metal reducido. Ruckenstein y Malhotra (1976) definieron el fenómeno de re-dispersión ("*strain*" model o modelo de tensión) sobre catalizadores de Pt como una serie de etapas, en las que el factor clave del éxito es la tensión a la que se ven sometidas las partículas de Pt (en estado oxidado y en unas condiciones concretas), que cuando alcanzan un estado de estrés suficientemente alto, comienzan a fracturarse generando partículas de menor tamaño, altamente dispersas. Mediante reducción, los óxidos metálicos vuelven al estado metálico pero manteniendo la dispersión alcanzada durante la fragmentación. La temperatura y la interacción metal-soporte son los dos factores más importantes en la capacidad de re-dispersión del metal aglomerado (Tatarchuk y Dumesic, 1981). La eficacia de esta estrategia ha sido comprobada aplicandola a catalizadores de Pt (Arteaga y cols., 1999; Monzón y cols., 2003; Tanabe y cols., 2008; Kamiuchi y cols., 2009) y Pd (Kubacka y cols., 2009; Lupescu y cols., 2016), y en menor medida, a catalizadores de Rh (Ishiguro y cols., 1998), Re (Okal y Kubicka., 2001) y Au (Romero-Sarria y cols., 2007; Kartusch y cols., 2012), y depende a grandes rasgos de dos condiciones, como son: i) que el metal pueda ser completamente oxidado en las condiciones seleccionadas, y; ii) que la reducción del óxido no favorezca la sinterización, esto es, que la temperatura de reducción sea menor que la temperatura de sinterización del metal.

Por otro lado, el empleo de compuestos halógenos (principalmente Cl y Br) para la regeneración de catalizadores ha estado bastante extendido, aunque su mayor complejidad respecto a la técnica anterior, explica que haya ido dejando paso a técnicas más simples e igualmente eficientes (Morgan y cols., 2015). Análogamente a la técnica de oxidación-reducción, la cloración-oxiclорación ha sido desarrollada básicamente para catalizadores de Pt (Pieck y cols., 1996; Garetto y cols., 2009) y Pd (Feeley y Sachtler, 1991; Lambrou y cols., 2012). El mecanismo de cloración-oxiclорación de metales tiene las siguientes etapas: i) los átomos metálicos son oxidados en corriente de O₂; ii) las partículas de óxido metálico son atacadas por iones Cl⁻, formando las especies MO_xCl_y; iii) las especies MO_xCl_y se fragmentan en partículas de menor tamaño; iv) las partículas MO_xCl_y, de menor tamaño y mayor movilidad, migran hacia la superficie del soporte, siendo redispersadas.

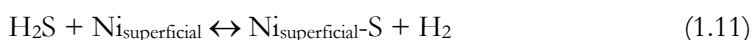
1.5.3. Envenenamiento

1.5.3.1. Etapa de desactivación

El envenenamiento corresponde a la desactivación del catalizador por la quimisorción de impurezas o componentes del medio de reacción, con la consiguiente ocupación de los centros activos. Por tanto, el mecanismo de desactivación requiere una afinidad química, y para que ocurra, la capacidad de adsorción de las moléculas nocivas para el catalizador (venenos) debe ser superior a la del resto de moléculas presentes en el medio de reacción. El envenenamiento es en general irreversible, como sucede cuando los venenos son metales, o está sujeto a un equilibrio como con el H₂S en catalizadores metálicos, o con H₂O en materiales hidrofílicos (Hashemnejad y Parvari, 2008).

Además, la quimisorción de los venenos sobre la superficie de los catalizadores puede tener un carácter selectivo o no selectivo. El envenenamiento no selectivo corresponde a la adsorción homogénea de las especies de veneno en todos los centros activos, por lo que la velocidad de desactivación depende del contenido de veneno en la alimentación y la actividad tiene una relación lineal con el tiempo de reacción (o con la cantidad de veneno adsorbida). En cambio, en el

envenenamiento selectivo, la adsorción depende de alguna característica de los centros activos (estado de oxidación, posición en la estructura o fuerza ácida, etc.), por lo que la actividad disminuye con el tiempo mediante una relación no lineal (Argyle y Bartholomew, 2015). Una situación habitual de envenenamiento de los catalizadores metálicos es la quimisorción de H_2S , formando especies superficiales muy estables en los catalizadores de Ni. En la adsorción de H_2S sobre Ni (Ec. 1.11), el calor de adsorción es de 150 kJ mol^{-1} , mientras que el calor de reacción para la formación de NiS es de 80 kJ mol^{-1} .



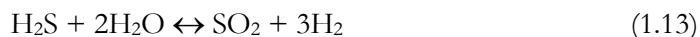
Así, una vez formada la monocapa de NiS en la superficie de la partícula de metal, esta monocapa es tan altamente estable que inhabilita a las especies de Ni superficiales para activar las reacciones químicas del esquema cinético.

Está bien establecido en la bibliografía la elevada sensibilidad de los catalizadores de Ni en el reformado de corrientes con pequeñas concentraciones de compuestos de azufre (Yung y cols., 2009). Esta circunstancia debe tenerse en cuenta en el reformado de bio-oil, cuyo contenido de azufre, en el intervalo 0-2000 ppm, alcanza los valores más elevados cuando la biomasa es un residuo herbáceo (Stedile y cols., 2015). Ahora bien, la velocidad de desactivación por envenenamiento por azufre de los catalizadores de Ni en procesos de reformado, depende de varios factores, tales como el tipo de compuesto de azufre (H_2S , CS_2 , mercaptanos, tiofenos, etc.), las propiedades del catalizador, las condiciones de operación y la reactividad para el reformado de las moléculas en la alimentación (Ashrafi y cols., 2008).

1.5.3.1. Etapa de regeneración

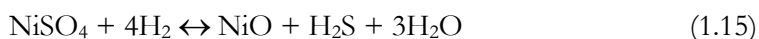
La elevada estabilidad de las especies formadas por quimisorción, explica que la separación del veneno y la recuperación de la fase inicial de metal solamente puede llevarse a cabo en unas condiciones muy concretas, generalmente en atmósferas reductoras (Lombard y cols., 2006; Esmacili y Rahimpour, 2017) o ligeramente oxidantes (Hepola y Simell, 1997), a alta temperatura (mayor de $600 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, tomando como referencia la regeneración de un catalizador

típico de reformado, de Ni/Al₂O₃ envenenado con azufre, la etapa de regeneración, al contrario que la de desactivación, es extremadamente lenta (Appari y cols., 2014; Li y cols., 2010). Los tratamientos más habituales para la eliminación de azufre de las especies de NiS y posterior redispersión del Ni, consisten en exposiciones prolongadas en corrientes de vapor de H₂O, H₂, O₂, o combinación de algunos de ellos en ciclos sucesivos. La etapa de regeneración más eficaz para la separación del azufre es el tratamiento de “*steaming*” con vapor de agua a elevada temperatura, con formación de H₂S y SO₂:



De acuerdo con Rostrup-Nielsen (1971), el azufre adsorbido puede ser eficazmente eliminado por encima de 600 °C, en condiciones en las que todo el Ni pase a estar en forma oxidada, como NiO, y no haya metales alcalinos que conducirían a la formación de sulfatos. La oxidación de la fase metálica obliga a la operación en ciclos de *steaming*-reducción para la reactivación de la fase metálica del catalizador.

La presencia de O₂ con una pequeña concentración en la corriente de vapor de H₂O favorece la oxidación del NiS y la consiguiente formación de H₂S (Ec. 1.12). Sin embargo, una elevada concentración de O₂ puede conducir a la formación de NiSO₄, para cuya descomposición es necesaria la presencia de altos contenidos de H₂, según la ecuación (Li y cols., 2010):



Paralelamente, la alimentación de H₂ en exceso en la corriente de *steaming* puede favorecer la rápida reducción del NiO formado (Ec. 1.14) y el desplazamiento hacia la izquierda de la Ec. (1.13), y en consecuencia también de la Ec. (1.12), dando lugar a la re-adsorción del H₂S en los centros de Ni. Por otro lado, la eliminación del azufre en corriente únicamente de H₂, es por lo general

poco eficiente ya que requiere una temperatura muy elevada para su eliminación en forma de H_2S , promoviendo la sinterización del metal (Argyle y Bartholomew, 2015). Atendiendo a estos comentarios, la recuperación de la actividad de catalizadores de Ni desactivados por azufre, debe realizarse siguiendo un detallado protocolo, con secuencias de *steaming* combinadas con etapas de oxidación y/o reducción, con un adecuado control de las presiones parciales de O_2 y H_2 , respectivamente, para evitar la formación de nuevas especies de azufre y la re-adsorción sobre la superficie del metal del H_2S desorbido.



CAPÍTULO 2

Experimental

2. EXPERIMENTAL

En este apartado se describen en primer lugar los métodos de obtención de las alimentaciones de bio-oil (líquido de pirólisis) empleadas durante el desarrollo de la Tesis Doctoral y las técnicas de caracterización utilizadas para una correcta identificación de su composición y propiedades (Apartado 2.1). A continuación, se detallan los métodos de síntesis de los catalizadores y las técnicas de caracterización de los mismos en diferentes estados (frescos, desactivados y regenerados) (Apartado 2.2). Finalmente, se describe el equipo de reacción, así como el procedimiento y metodología de análisis de datos (Apartado 2.3).

2.1. BIO-OIL

2.1.1. Obtención

Se han empleado tres alimentaciones de bio-oil diferentes durante la Tesis Doctoral, en función de su disponibilidad. Dos de los tres bio-oils han sido suministrados por el centro tecnológico *Ikerlan-IK4* (Miñano, Álava), y se han obtenido empleando como fuente de biomasa el serrín de pino y serrín de chopo, en una planta piloto a escala semi-industrial, con capacidad de 25 kg h⁻¹ de biomasa (Fernandez-Akarregi y cols., 2013). El otro bio-oil fue suministrado por la empresa *BTG Bioliqids BV* (Enschede, Países Bajos) y sintetizado a partir de serrín de pino en una planta con capacidad para tratar 5 t/h de biomasa con un rendimiento de bio-oil del 70 %. En esta Memoria, los diferentes bio-oils utilizados se han nombrado como: bio-oil *IK-1* (suministrado por *Ikerlan*, a partir de pino), bio-oil *IK-2* (suministrado por *Ikerlan*, a partir de chopo) y bio-oil *BTG* (suministrado por la empresa *BTG Bioliqids BV*).

La planta piloto de *Ikerlan-IK4* se esquematiza en la Figura 2.1. Está diseñada para operar en régimen continuo y presenta como núcleo principal un reactor de *spouted bed* cónico diseñado a partir de estudios hidrodinámicos previos a temperatura ambiente en los laboratorios de la Universidad del País Vasco (Olazar y cols., 1992; Altzibar y cols, 2009; Amutio y cols, 2011) y de un equipo a escala de laboratorio diseñado para alimentar 300 g h⁻¹ de biomasa (Amutio y cols, 2011; Amutio y cols, 2012a), plástico (Olazar y cols, 2009; Erkiaga y cols, 2015; Barbarias

y cols, 2016) y neumáticos (Lopez y cols, 2010; Alvarez y cols, 2017; Lopez y cols, 2017). El reactor *spouted bed* cónico, con el añadido de un tubo central que mejora notablemente la hidrodinámica del lecho, presenta la ventaja de ser altamente versátil respecto a las condiciones de operación y a la heterogeneidad de la alimentación, como en el caso de los residuos agroforestales (Mathure y cols, 1974, Cui y Grace, 2008).

El equipo está formado principalmente por un sistema de alimentación de biomasa en continuo; una zona de precalentamiento de gases; un reactor de *spouted bed* cónico; un sistema de limpieza de los productos gaseosos de la pirólisis conformado por 2 ciclones en serie (retención del char) y una zona de condensación de gases, que permite la separación del bio-oil de los gases no condensables. Finalmente, estos gases no condensables son quemados, y los gases remanentes son recirculados y empleados como gas fluidizante en el reactor.

En esta planta piloto se alcanza un rendimiento máximo de bio-oil del 65.8 % en masa a 480 °C, que es solo ligeramente inferior al obtenido en el reactor a escala de laboratorio (Fernandez-Akarregi y cols., 2013). Esta ligera diferencia se debe principalmente al mayor tiempo de residencia de los volátiles en el reactor de la planta piloto, que favorece las reacciones de craqueo de los productos de la pirólisis. Por otro lado, la inclusión de un tubo central mejora la hidrodinámica del lecho y permite la operación estable con un menor caudal de gas. Además, el régimen hidrodinámico alcanzado permite la eliminación continua del char, evitando su acumulación, y también promueve una elevada velocidad de transferencia de calor entre fases, favoreciendo la isothermicidad del lecho.

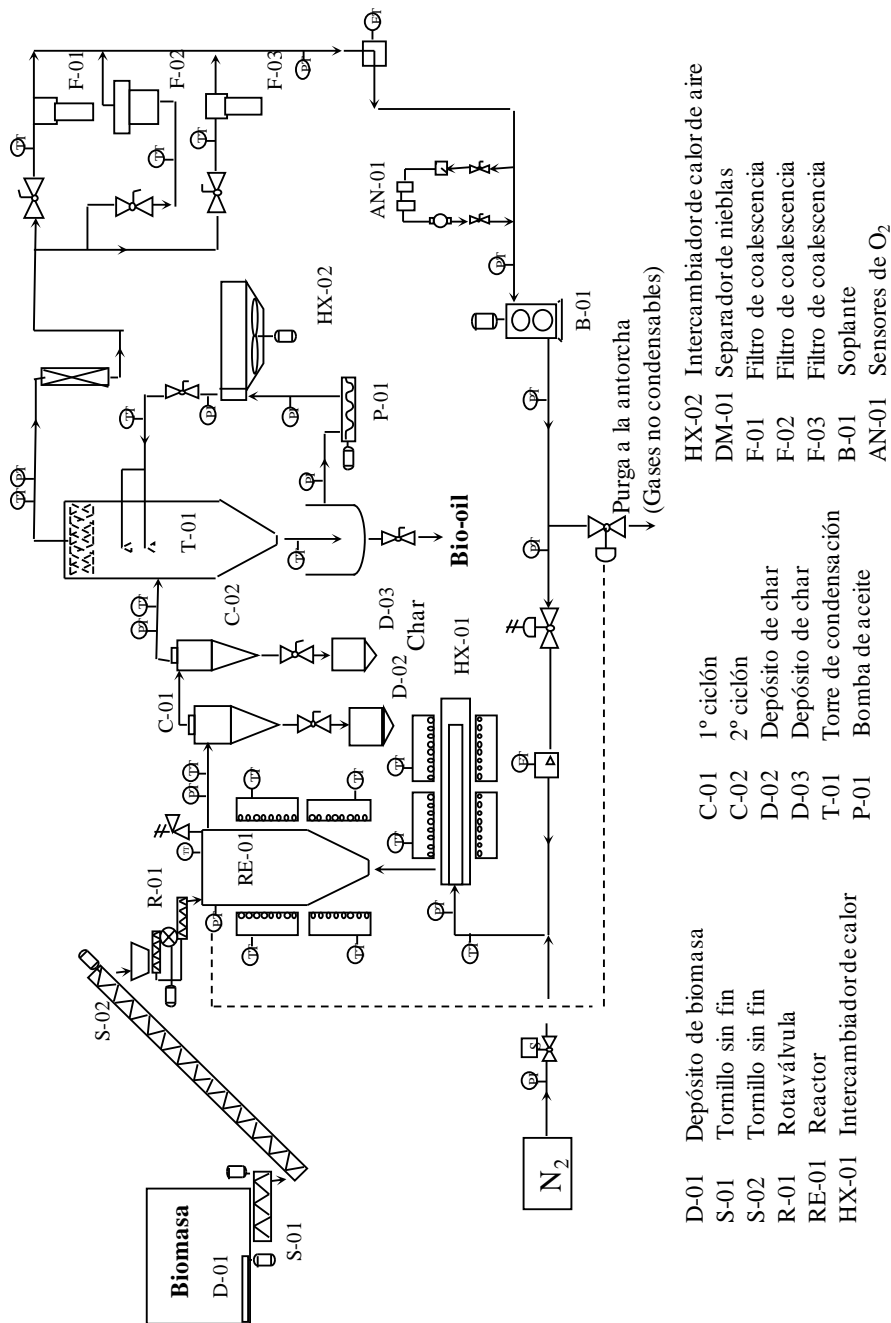


Figura 2.1. Esquema de la planta semi-industrial de pirólisis de biomasa *Ikerlan/IK-4* para obtener bio-oil.

El elemento central de la planta es el reactor de “*spouted bed*” cónico (Figura 2.2), de acero inoxidable (316L), capaz de trabajar hasta 800 °C.

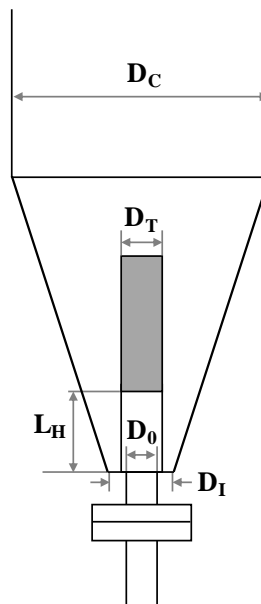


Figura 2.2. Factores geométricos del contactor de “*spouted bed*” cónico de la planta de pirólisis de biomasa de *Ikerlan IK-4*.

Las dimensiones principales del reactor y del tubo central son: diámetro superior ($D_C = 242$ mm), diámetro de la base del reactor ($D_I = 52$ mm), diámetro de entrada de N_2 ($D_0 = 25$ mm), diámetro del tubo central ($D_T = 36$ mm), ángulo del cono ($\gamma = 32^\circ$), altura de arrastre ($L_H = 80$ mm), con una altura del tubo de 280 mm y una altura total del reactor de 1030 mm. En el reactor se dispone un lecho de 6 kg de arena comercial (A-GR207, Sibelco Minerales), con una densidad de 2600 kg m^{-3} y un tamaño de partícula de 0.1-2.3 mm.

Por otro lado, el bio-oil suministrado por *BTG Bioliqids BV* se ha obtenido en una planta de 5 t h^{-1} con un reactor RCR (*Rotating Cone Reactor*) cuyo diseño permite trabajar con un sistema de reducidas dimensiones en comparación con otras tecnologías, pudiéndose alcanzar un rendimiento de bio-oil del 70 % en masa. Este tipo de reactor surge como una idea evolucionada del reactor ablativo y fue propuesto en el año 1989 en la Universidad de Twente como una alternativa real a

los procesos que empleaban un lecho fluidizado con un gas inerte como agente fluidizante (Venderbosch y Prins, 2010).

En la planta de BTG (Figura 2.3), la biomasa se alimenta al reactor junto con un caudal de arena, que actúa como portador de calor en el reactor. Los gases de pirólisis atraviesan varios ciclones antes de ser enfriados en el condensador, mientras que los gases no condensables que salen del condensador, el char y la arena son introducidos en un combustor, en donde el calor generado en la combustión es capturado en forma de vapor de alta presión. La arena calentada en el combustor es transportada nuevamente al reactor, previo paso por un enfriador que ajusta la temperatura de la arena al valor adecuado para su alimentación al reactor. La ausencia de un gas portador, reduce las dimensiones del reactor, que permite tratar grandes cantidades de biomasa por unidad de tiempo con altos rendimientos de bio-oil.

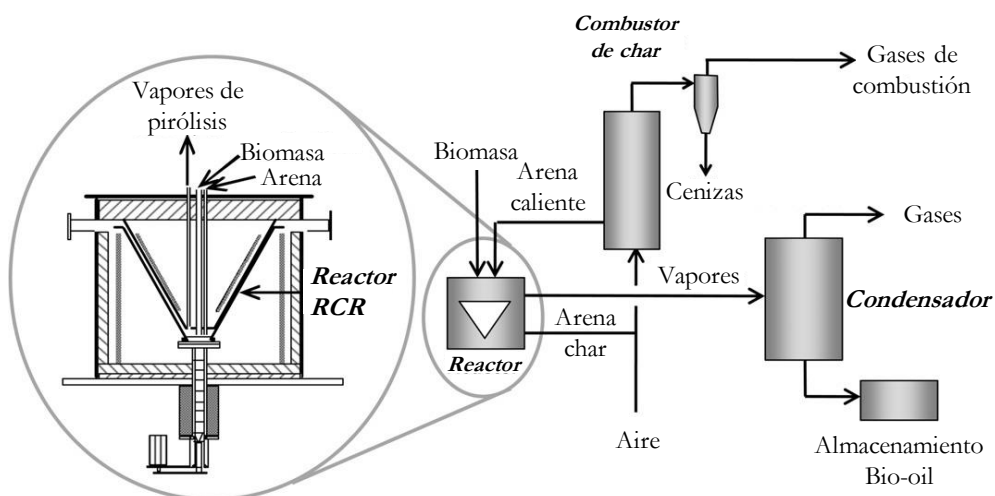


Figura 2.3. Esquema de la planta industrial de pirólisis de biomasa con reactor RCR. (Bridgwater, 2012).

2.1.2. Técnicas de caracterización

Se han utilizado diferentes técnicas de caracterización para determinar algunas de las propiedades físico-químicas de la compleja mezcla de compuestos oxigenados que constituyen el bio-oil.

2.1.2.1. Medidas físico-químicas

Mediante valoración volumétrica Karl Fischer se ha determinado el contenido en masa de agua de los bio-oils utilizados. Los resultados se han obtenido en un equipo *Metrohm KF Titrino Plus 870*, que opera a temperatura y presión ambiental siguiendo la norma ASTM E-203. El equipo requiere de un calibrado con agua desionizada.

El pH se ha determinado con un pH-metro *Hanna Instruments 8417*, en condiciones atmosféricas, previo calibrado con patrones estándares de diferente pH (1, 4, 7 y 10).

La viscosidad ha sido determinada con un viscosímetro capilar *Ubbelohde* con bola de nivel suspendida a 40 °C, mientras que la densidad volumétrica se ha obtenido mediante picnometría, por comparación con un líquido de referencia (agua).

2.1.2.2. Análisis elemental

La composición elemental (C, H, N y O) se ha determinado mediante un analizador *LECO TruSpec CHN Macro* en etapas sucesivas. Primeramente, se realiza una purga de la muestra, seguida por una etapa de combustión hasta 950 °C en corriente de O₂. Los gases salientes pasan a un segundo horno a 850 °C para asegurar su completa combustión. El contenido de C se mide como CO₂ y el contenido de H en forma de H₂O, mediante un infrarrojo de alta selectividad. Una parte de los gases de combustión es arrastrada por un flujo de He hasta una celda de Cu que transforma los NO_x en N₂, cuya concentración se mide en un detector de conductividad térmica (*TCD*). Finalmente, el contenido de O se calcula por diferencia.

A partir de la composición elemental en base seca y libre de cenizas se ha estimado el poder calorífico superior (HHV) de las diferentes alimentaciones utilizadas, con la ecuación propuesta por Channiwala y Parikh (2002) (Ec. 2.1), adecuada para la estimación del HHV de biocombustibles (Fassinou y cols., 2011).

$$\text{HHV (MJ kg}^{-1}\text{)} = 34.91 \cdot \text{C} + 117.83 \cdot \text{H} - 10.34 \cdot \text{O} - 1.51 \cdot \text{N} + 10.05 \cdot \text{S} \quad (2.1)$$

2.1.2.3. Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros se han obtenido en un espectrofotómetro *FTIR Nicolet 6700*, usando una celda de transmisión con 100 escaneos sobre la muestra y una resolución de 4 cm⁻¹. La preparación de la muestra se ha realizado mediante impregnación de una gota de bio-oil en una pastilla de unos 150 mg de KBr (pureza > 99 %) anteriormente prensada. Previamente al análisis de la muestra se ha realizado un análisis de referencia (*background*) de una pastilla de KBr sin muestra, para después restar esta señal al espectro de muestra+KBr y eliminar las posibles señales relativas al KBr. En la Tabla 2.1 se recoge la asignación de bandas características en muestras con hidrocarburos oxigenados.

Tabla 2.1. Asignación de las bandas FTIR de los enlaces típicos en hidrocarburos oxigenados.

| Nº de onda, cm ⁻¹ | Vibración de enlace | Grupo funcional |
|------------------------------|--|-------------------------------------|
| 3400 | O-H tensión | Alcoholes, Fenoles, Ácidos, Agua |
| 2925 | C-H tensión | Alifáticos |
| 1720 | C=O tensión | Ácidos, Aldehídos, Cetonas, Ésteres |
| 1652 | C=C tensión | Dienos |
| 1590 | C _{ar} -C tensión | Aromáticos |
| 1460 | C-H deformación asimétrica | Grupo Alquilo |
| 1253 | C _{ar} -O deformación en el plano | Aromáticos |
| 1090 | C-O tensión | Alcoholes, Fenoles |
| 610 | O-H flexión fuera del plano | Alcoholes, Fenoles |

2.1.2.4. Destilación simulada

Se ha empleado un cromatógrafo *Agilent 6890 GC* equipado con una columna *Simdis D2887 Fast/Ext.* (10 m x 0.53 mm x 0.88 μm) y un detector FID, previamente calibrado con muestras patrón de punto de ebullición conocido. La secuencia de calentamiento se muestra en la Figura 2.4. En los ensayos se ha

empleado H_2 como gas portador, un *split ratio* de 2.5, $350\text{ }^\circ\text{C}$ en el inyector y $320\text{ }^\circ\text{C}$ en el detector.

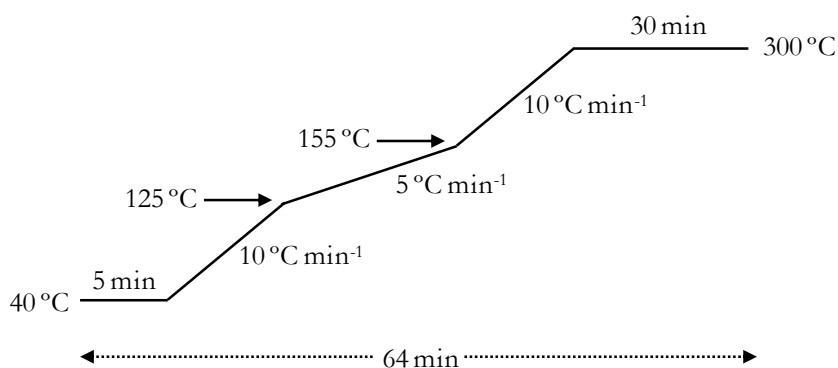


Figura 2.4. Secuencia de calentamiento en el análisis del bio-oil por destilación simulada.

2.1.2.5. Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS)

Se ha empleado un equipo *GC/MS-QP2010S* de *Shimadzu*, equipado con una columna *BPX-5* de 50 m de longitud, 0.22 mm de diámetro y $0.25\text{ }\mu\text{m}$ de espesor que permite operar hasta $370\text{ }^\circ\text{C}$ y es capaz de detectar trazas de compuestos tanto polares como no polares. La identificación de los compuestos se ha realizado mediante comparación de los espectros con los almacenados en la librería *NIST 147* incluida en el software *GC/MS Postrun Analysis*, mientras que la cuantificación se ha realizado con un factor de conversión obtenido a partir del análisis de muestras patrón de concentración conocida. En la Figura 2.5, se muestra la secuencia de temperatura seguida para la separación de los compuestos volátiles del bio-oil.

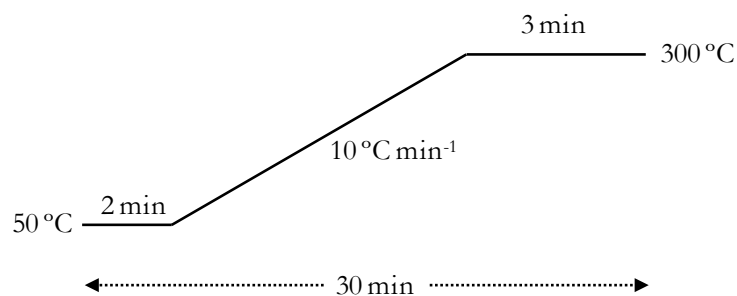


Figura 2.5. Secuencia de calentamiento en el análisis del bio-oil mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas.

2.1.3. Propiedades y composición

A continuación, se muestran los resultados de caracterización del líquido de pirólisis mediante las técnicas descritas en el Apartado 2.1.2.

2.1.3.1. Propiedades físico-químicas

En la Tabla 2.2 se recogen las propiedades físico-químicas de las diferentes alimentaciones utilizadas. Hay que destacar la importante variación en el contenido de agua, que tiene una gran relevancia sobre el resto de propiedades del bio-oil. Los dos bio-oils obtenidos en la planta de *Ikerlan* (IK-1 e IK-2) tienen una gran diferencia en el contenido de agua, lo que pone de manifiesto el notable efecto del tipo de biomasa sobre este parámetro. Igualmente, el bio-oil *BTG* tiene un menor contenido de agua que el bio-oil *IK-1* a pesar de ser obtenido de serrín de pino, debido presumiblemente a la diferente humedad de la biomasa de origen.

Como muestran los resultados de la Tabla 2.2, un mayor contenido de agua da lugar a un mayor pH, una menor densidad y una notable disminución de la viscosidad a 40 °C. Todas las propiedades físico-químicas para los diferentes bio-oils están en consonancia con los valores habituales del bio-oil obtenido por pirólisis rápida de biomasa (Czernik y Bridgwater, 2004; Stedile y cols., 2015).

Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas de los tres bio-oils utilizados.

| Propiedad | Bio-oil <i>IK-1</i> | Bio-oil <i>IK-2</i> | Bio-oil <i>BTG</i> |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Contenido de agua, % | 37 | 48.5 | 26 |
| pH | 3.3 | 3.9 | 2.9 |
| Densidad a 25 °C, mg mL ⁻¹ | 1.105 | 1.10 | 1.112 |
| Viscosidad a 40 °C, cP | 8.5 | 4.8 | 14.6 |

2.1.3.2. Composición elemental

Los datos de composición elemental en base seca de las tres alimentaciones se muestran en la Tabla 2.3, junto con su respectiva fórmula empírica y el poder calorífico superior. La composición en base seca de los tres bio-oils analizados es muy similar, independientemente del tipo de biomasa empleado, y se encuentra

dentro del intervalo habitual de composición del bio-oil en la bibliografía. Así, la composición está dentro del intervalo determinado por Stedile y cols. (2015) para el C ($59.7 \pm 14.2\%$) y para el O ($29.7 \pm 15.2\%$). Además, la composición del bio-oil de chopo (*IK-2*) es muy similar a la del bio-oil utilizado por Diebold y Czernik (1997). Cabe mencionar que no se ha detectado la presencia de S mediante análisis elemental en ninguna de las alimentaciones utilizadas.

Tabla 2.3. Análisis elemental y fórmula empírica de las tres alimentaciones empleadas.

| Compuesto, % | Bio-oil <i>IK-1</i> | Bio-oil <i>IK-2</i> | Bio-oil <i>BTG</i> |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| C | 50.52 | 52.4 | 55.41 |
| H | 7.14 | 5.9 | 6.23 |
| O | 42.4 | 41.7 | 38.36 |
| N | - | - | - |
| S | - | - | - |
| Fórmula empírica | $C_{4.21}H_{7.14}O_{2.65}$ | $C_{4.36}H_{5.9}O_{2.6}$ | $C_{4.61}H_{6.23}O_{2.39}$ |
| HHV (MJ kg⁻¹)* | 21.66 | 20.93 | 22.71 |

*Calculada con la Ec. (2.1).

El poder calorífico superior (HHV) es similar, pero ligeramente mayor el de los bio-oils obtenidos a partir de serrín de pino. Estos valores del HHV son acordes con los de la bibliografía (Mohan y cols., 2006; Zhang y cols., 2007; Xiu y Shahbazi, 2012).

2.1.3.3. Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 2.6 se muestran los espectros FTIR de las tres alimentaciones, donde se han identificado bandas correspondientes a los enlaces típicos en compuestos oxigenados (Tabla 2.1).

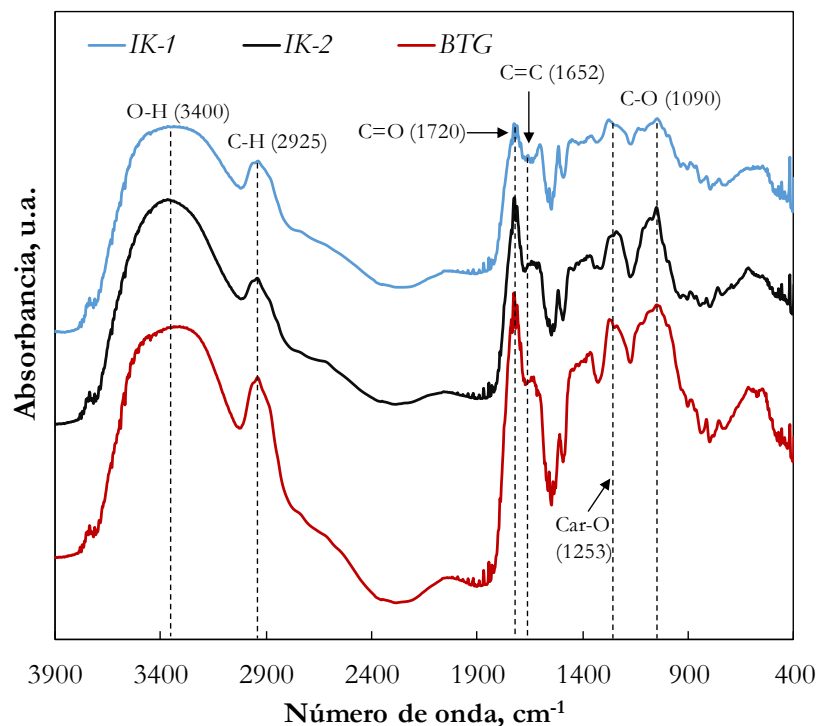


Figura 2.6. Espectros FTIR y asignación de bandas más comunes para los tres bio-oils utilizados.

El alto contenido de agua da lugar a un pico muy ancho a 3000-3600 cm^{-1} , que impide ver grandes diferencias en la vibración O-H de grupos como alcoholes y fenoles. Se identifica la presencia de enlaces de alifáticos insaturados y de compuestos aromáticos, cuyo enlace C-H vibra a 2925 cm^{-1} , así como a 1253 cm^{-1} (vibración asociada al enlace $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$). La presencia de grupos funcionales tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos se identifica mediante los picos a 1720 cm^{-1} , asociados a la vibración de tensión C=O.

2.1.3.4. Destilación simulada

Las curvas de destilación simulada de los tres bio-oils se muestran en la Figura 2.7a, mientras que la evolución de la intensidad de la señal con el tiempo de análisis se muestra en la Figura 2.7b. Los dos bio-oils obtenidos a partir de serrín de pino (IK-1 y BTG) muestran una curva bastante similar, con idéntico punto de ebullición inicial cercano a los 50 °C. El bio-oil BTG es más ligero, con una fracción

gasolina (hasta 212 °C) del 51.8 %, frente al 41.9 % del *IK-1*. Igualmente, el bio-oil *IK-1* presenta el mayor porcentaje de compuestos en las fracciones de aceite de ciclo ligero (LCO) (212-340 °C) y de aceite de ciclo pesado (HCO) (más de 340 °C). Por otro lado, el bio-oil *IK-2* es claramente el más ligero, con una elevada fracción de compuestos dentro la fracción gasolina (71.8 %) y un pequeño contenido en oxigenados (2.8 %) dentro de la fracción más pesada (HCO).

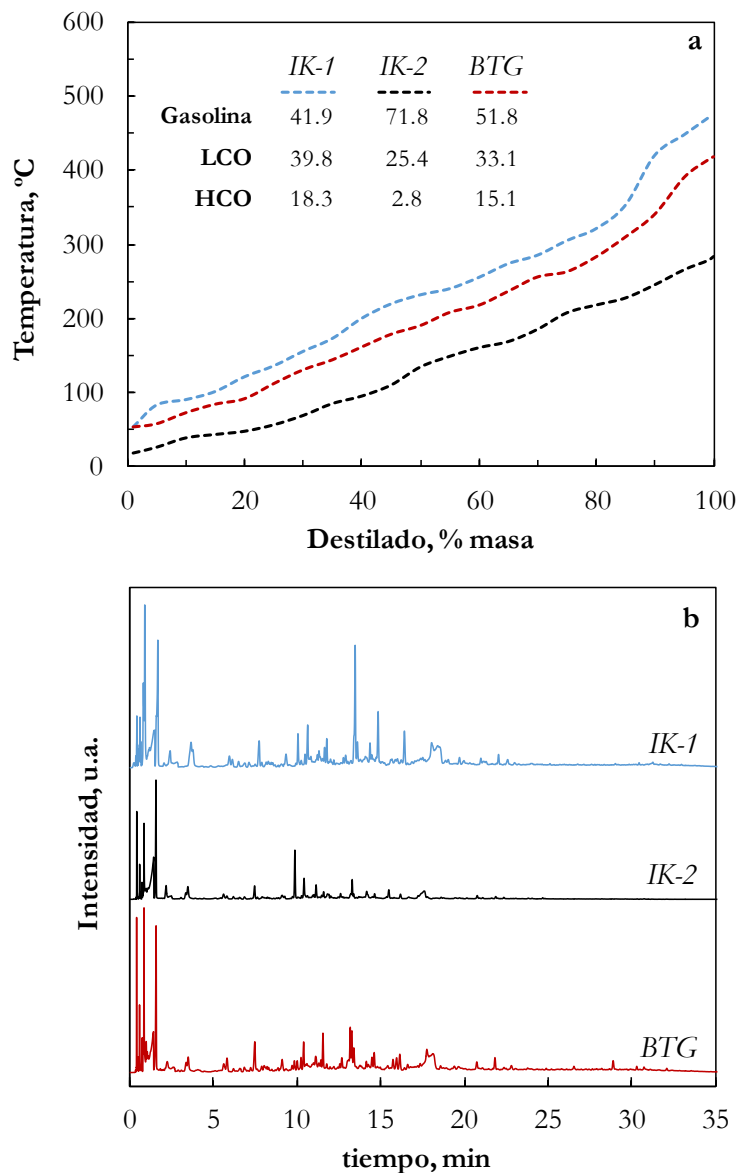


Figura 2.7. Perfiles de destilación simulada (a) y evolución con el tiempo de la señal de análisis (b), para los tres bio-oils utilizados.

2.1.3.5. Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS)

En la Tabla 2.4 se muestra la concentración de los principales grupos de oxigenados determinados mediante análisis GC/MS.

Tabla 2.4. Composición (% en masa) de los bio-oils utilizados.

| Grupo/Compuesto | Bio-oil <i>IK-1</i> | Bio-oil <i>IK-2</i> | Bio-oil <i>BTG</i> |
|------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Ácidos | 33.84 | 39.72 | 35.32 |
| <i>ácido acético</i> | 25.25 | 33.4 | 17.07 |
| Cetonas | 22.63 | 20.28 | 15.55 |
| <i>acetona</i> | 1.06 | 0.45 | 1.8 |
| <i>1-hidroxi-2-propanona</i> | 15.53 | 13.31 | 7.44 |
| Alcoholes | 1.16 | 2.53 | 2.55 |
| Aldehídos | 8.19 | 2.10 | 6.24 |
| Éteres | 0.58 | 0.37 | 0.48 |
| Ésteres | 3.79 | 9.51 | 9.41 |
| Fenoles | 11.57 | 15.6 | 15.36 |
| <i>alquil-fenoles</i> | 2.93 | 4.72 | 2.05 |
| <i>guayacoles</i> | 2.26 | 3.31 | 6.9 |
| <i>catecoles</i> | 5.38 | 2.89 | 1.43 |
| <i>siringoles</i> | 0.11 | 1.62 | 0.12 |
| Sacáridos | 16.90 | 9.89 | 15.09 |
| <i>levoglucosano</i> | 14.61 | 7.56 | 10.9 |
| Sin identificar | 1.34 | - | - |

Analizando el efecto de la naturaleza de la biomasa sobre la composición del bio-oil, parece existir un mayor contenido de aldehídos y sacáridos, y menor de ácidos, en el bio-oil obtenido a partir de serrín de pino, respecto del obtenido con serrín de chopo, una tendencia observada también por Remón y cols. (2015). A parte de estas diferencias, no se han observado grandes variaciones en la composición de los tres bio-oils, que están básicamente compuestos por ácidos (mayoritariamente ácido acético), cetonas (principalmente 1-hidroxi-2-propanona), fenoles y sacáridos (levoglucosano), con un contenido intermedio en aldehídos y ésteres y un bajo contenido en alcoholes y éteres.

2.2. CATALIZADORES

Los ensayos cinéticos se han realizado con catalizadores sintetizados en el laboratorio y con dos catalizadores comerciales. Los metales activos son Ni y Rh, cuyo buen comportamiento en procesos de reformado de oxigenados e hidrocarburos está bien establecido en la bibliografía. A continuación se describen los catalizadores utilizados y las técnicas de preparación y de caracterización.

2.2.1. Catalizadores comerciales

En la Tabla 2.5 se muestran las especificaciones de los catalizadores comerciales de Ni y Rh, denominados G90 (suministrado por *Sud Chemie*) y Rh/ZDC (suministrado por *Fuel Cell Materials*), respectivamente. El catalizador de Ni (G90) suministrado en forma de anillo perforado (19 x 16 mm), consta de una fase metálica de Ni soportada en Al₂O₃, dopada a su vez con Ca. Estos anillos fueron molidos y las partículas resultantes fueron tamizadas entre 125-250 μm. El catalizador soportado de Rh sobre CeO₂ dopado con ZrO₂ (Rh/ZDC) fue suministrado en forma de polvo, por lo que fue prensado y molido hasta el tamaño deseado (125-250 μm) para su correcta utilización en el reactor. El tamaño de partícula de catalizador utilizado, tanto para los catalizadores comerciales como para los sintetizados en el laboratorio, fue seleccionado en anteriores estudios (Vicente, 2012; Remiro, 2012), con objeto de tener una adecuada fluidización y evitar limitaciones difusionales.

Tabla 2.5. Denominación, formulación y composición de los catalizadores comerciales.

| Catalizador | Formulación | Contenido metálico |
|-------------|--|--------------------|
| G90 | NiO, CaAl ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ | 10 % |
| Rh/ZDC | Rh ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ | 2 % |

2.2.2. Catalizadores sintetizados en el laboratorio

En la Tabla 2.6 se muestran las denominaciones simplificadas de los catalizadores sintetizados en el laboratorio, que se han agrupado en soportados

(sobre óxidos metálicos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, de CeO_2 y de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) y máscicos (con estructura tipo espinela de Ni-Al y de tipo perovskita de Ni-La). Se indica en la tabla el contenido metálico nominal, y algunos datos relativos al proceso de síntesis, que se describe en más detalle en los siguientes apartados. Los catalizadores soportados se han preparado por el método de impregnación a humedad incipiente (I), mientras que los catalizadores máscicos se han sintetizado por los métodos de autocombustión (tanto los de tipo espinela como los de perovskita) (A), co-precipitación (CP) y/o sol-gel (SG) (estos dos últimos métodos solo considerados en el caso de los catalizadores de tipo espinela). A continuación se describen los diferentes métodos de preparación.

Tabla 2.6. Formulación, contenido metálico, temperatura de calcinación y método de preparación de los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | | Nombre | % en peso metálico | $T_{\text{calc}}, ^\circ\text{C}$ | Método síntesis* |
|--------------------------------------|--|------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------|
| Soportados | Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ | Ni/LaAl | 10 % Ni | 550 | I |
| | | Ni/LaAl850 | 10 % Ni | 850 | I |
| | Ni/ CeO_2 | Ni/Ce | 15 % Ni | 550 | I |
| | Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ | 5Ni/CeZr | 5 % Ni | 550 | I |
| | | 15Ni/CeZr | 15 % Ni | | |
| | Rh/ CeO_2 | Rh/Ce | 0.5 % Rh | 550 | I |
| Máscicos | Espinela NiAl_2O_4 | A17 | 17 % Ni | 850 | A |
| | | A33 | 33 % Ni | | |
| | | CP17 | 17 % Ni | 850 | CP |
| | | CP33 | 33 % Ni | | |
| | | SG17 | 17 % Ni | 850 | SG |
| | SG33 | 33 % Ni | | | |
| | Perovskita LaNiO_3 | LaNiO_3 | 23.9 % Ni | 700 | A |
| Perovskita La_2NiO_4 | La_2NiO_4 | 14.6 % Ni | | | |

* I=impregnación, A=autocombustión, CP=co-precipitación, SG=sol-gel.

2.2.2.1. Catalizadores soportados

Todos los catalizadores soportados se han preparado mediante impregnación a humedad incipiente de los correspondientes soportes, utilizando una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Panreac*, 99 %) para la impregnación del Ni y una solución de RhCl_3 (*Aldrich Chemistry*, 38-40 % de Rh) para la impregnación del Rh.

Para la preparación del soporte de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, se ha partido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suministrada por *Derivados del Flúor*, con un tamaño de partícula de 125-250 μm , que se ha secado a 110 °C durante 24 h para eliminar la humedad superficial. Posteriormente, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha impregnado con una disolución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Alfa Aesar*, 99.9 %) (con concentración adecuada para obtener un contenido nominal del 10% en peso de La en el soporte) en un rotavapor *Buchi R-114*, a 65 °C y en condiciones de vacío. El sólido resultante se ha secado a 110 °C durante 24 h y se ha calcinado a 900 °C durante 3 h, formando así el soporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (LaAl) (Fatsikotas y Verykios, 2004).

El soporte de CeO_2 (Ce) se ha sintetizado a partir de una disolución acuosa de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (*Aldrich*, 99.9 %) que ha sido añadida gota a gota a una disolución de hidróxido de amonio con agitación continua hasta precipitación completa, a un pH cercano a 9.5. El material obtenido se ha calentado a 100 °C durante 96 h, se ha centrifugado y lavado con agua desionizada hasta que el agua de filtrado alcanza un pH de 7. Finalmente, se seca a 120 °C durante 12 h y se calcina a 500 °C durante 12 h (da Silva y cols., 2010).

El soporte de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CeZr), en una relación en peso 80/20, se ha preparado a partir de una disolución acuosa con las cantidades estequiométricas de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (*Aldrich*, 35 %), a la cual se ha añadido gota a gota una disolución acuosa de KOH (20 % en peso) en condiciones constantes de pH y temperatura de 10.5 y 80 °C, respectivamente. El precipitado se mantiene a 80 °C durante 72 h, se lava con agua destilada y se seca en dos etapas, esto es, durante 48 h a temperatura ambiente y 6 h a 120 °C. Finalmente, el material se calcina a 800 °C durante 6 h (Roh y cols., 2004).

La impregnación de cada soporte con la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o de RhCl_3 se ha realizado también en rotavapor *Buchi R-114* a $65\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando las cantidades de solución adecuadas para obtener los contenidos nominales de metal en cada catalizador indicados en la Tabla 2.6. El sólido obtenido se seca durante 24 h y posteriormente se calcina durante 2-4 h a la temperatura deseada (indicada en la Tabla 2.6). Finalmente, el catalizador se tamiza hasta el tamaño de partícula deseado (125-250 μm).

2.2.2.2. Catalizadores máxicos de tipo espinela NiAl_2O_4

Los catalizadores con estructura de espinela de Ni-Al se han preparado por tres métodos diferentes (autocombustión, co-precipitación y sol-gel) y con dos contenidos diferentes de Ni (17 % y 33 %). Estos catalizadores se han denominado con unas siglas correspondientes al método de preparación y al contenido de Ni, esto es, *A* para el método de autocombustión, *CP* para el co-precipitación y *SG* para el del sol-gel, seguido de 17 o 33, en función del contenido total de Ni del catalizador. Los procedimientos de síntesis se detallan a continuación.

Autocombustión

Para la síntesis de la espinela de Ni-Al mediante autocombustión se ha partido de las cantidades estequiométricas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Panreac*, 99 %) y un combustible que también actuará como agente acomplejante y que dará lugar a la reacción de autocombustión (urea o glicina). Esta técnica permite la obtención de sólidos altamente homogéneos con un adecuado tamaño de cristal (Stella and Nesaraj, 2010). El empleo de agentes acomplejantes tiene dos objetivos en la síntesis de la espinela NiAl_2O_4 . Por un lado, liga los cationes de Ni y Al incrementando su solubilidad, evitando la precipitación selectiva a medida que se evapora el agua y, por otro, actúa como combustible siendo oxidado por los aniones nitrato y el oxígeno del aire. Es necesario emplear una relación estequiométrica de combustible/nitratos metálicos con la cual el combustible reaccione completamente con todos los nitratos, evitando así las cantidades remanentes de combustible y/o nitratos sin reaccionar en la mezcla (Kingsley y cols, 1990).

El procedimiento de síntesis consiste en disolver las cantidades correspondientes de nitratos de Ni y Al en la mínima cantidad de agua destilada junto con la correspondiente cantidad de úrea o glicina. La mezcla se calienta en una manta calefactora a 80 °C con agitación continua (temperatura controlada con un termómetro durante esta fase) hasta la completa evaporación del agua, momento en el cual tiene lugar la formación de un gel de color verde oscuro. En ese momento se detiene la agitación, se retira el controlador de temperatura y se aumenta al máximo la potencia de la manta calefactora, de modo que tiene lugar la autocombustión de la mezcla durante 1-2 min, hasta el consumo del combustible. Se ha indicado en la bibliografía que durante la reacción de combustión se alcanzan temperaturas superiores a 1000 °C, por lo que es necesaria una buena disipación del calor generado para impedir la sinterización del metal (Kingley y cols, 1990). Como resultado, se obtienen unos polvos finos, que se calcina a 850 °C durante 4 h con una secuencia de calentamiento de 10 °C min⁻¹, dando lugar al precursor catalítico NiAl₂O₄. Debido al pequeño tamaño de partícula obtenido, el sólido se empastilla y posteriormente se muele y tamiza hasta 125-250 µm.

Co-precipitación

Este método de síntesis se basa en la modificación del pH por medio de un agente precipitante, que dará lugar al precursor catalítico NiAl₂O₄ (Al-Ubiad y Wolf, 1988; García y cols., 2001). El método consiste en añadir gota a gota una solución de NH₄OH 0,6 M a una disolución con las correspondientes cantidades de nitratos de Ni y Al previamente disueltos en la mínima cantidad de agua desionizada. El proceso de co-precipitación se realiza a temperatura ambiente hasta alcanzar un pH de 8, momento en el que se deja de alimentar NH₄OH y se deja envejecer la disolución durante 30 min con agitación constante (Jiménez-González y cols., 2015). A continuación, el sólido se filtra, se lava varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de NH₄OH y se seca en una estufa a 110 °C durante 24 h. Por último, se calcina en una mufla a 850 °C durante 4 h con una secuencia de calentamiento de 10 °C min⁻¹, obteniéndose el precursor catalítico de NiAl₂O₄ que se muele y tamiza hasta un tamaño de partícula de 125-250 µm.

Sol-gel

El método sol-gel se basa en la ruta química propuesta por Pechini (1967) para la síntesis de óxidos complejos con alta homogeneidad química. En este método, una solución acuosa de ácido cítrico y iones metálicos es polimerizada por etilenglicol para formar una resina de tipo poliéster. De esta forma, los iones metálicos quedan inmovilizados dentro de la estructura y la posibilidad de segregarse se reduce notablemente (Gama y cols, 2008). En el método, una solución acuosa de nitratos de Ni y Al y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, *Panreac* 99.5 %), con una relación molar ácido/metal de 3, se homogeniza por medio de agitación a 80 °C. A continuación, se adiciona el volumen correspondiente de etilenglicol ($C_2H_6O_2$, *Panreac*, 99.5 %) para una relación molar ácido/etilenglicol de 1. A medida que se evapora el agua, la disolución se va gelificando. Una vez formado el gel, se detiene la agitación, se seca en una estufa a 110 °C y se calcina a 850 °C durante 4 h con una secuencia de calentamiento de 10 °C min^{-1} . El precursor se empastilla, se muele y se tamiza hasta 125-250 μm .

2.2.2.3. Catalizadores máxicos de tipo perovskita Ni-La

Los catalizadores tipo perovskita de Ni-La ($LaNiO_3$ y La_2NiO_4) se han sintetizado con el mismo método de autocombustión descrito en la síntesis del catalizador de espinela $NiAl_2O_4$. Los reactivos utilizados han sido disoluciones de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en las proporciones adecuadas para obtener una disolución acuosa con la estequiometría requerida para cada catalizador. Se ha comprobado que la utilización de urea como combustible alternativo a la glicina durante la autocombustión da lugar a prácticamente los mismos resultados en las propiedades de los catalizadores sintetizados. La temperatura de calcinación de estos catalizadores ha sido de 700 °C.

2.2.3. Técnicas de caracterización

Las propiedades de los catalizadores frescos, regenerados y en diversos estados de desactivación se han determinado mediante diversas técnicas de caracterización, en equipos disponibles en nuestros laboratorios y en los servicios

generales de la Universidad del País Vasco (SGIker), con objeto de determinar las propiedades físicas (superficie específica, volumen, tamaño y distribución de poros), composición (más específicamente la composición superficial) y las propiedades metálicas (reducibilidad y temperatura de reducción de las especies metálicas, estados de oxidación superficial, identificación de fases cristalinas y tamaño de cristal). El contenido y naturaleza del coque de los catalizadores en diferentes estados de desactivación se ha estudiado mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

2.2.3.1. Adsorción-desorción de N_2

Mediante análisis de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura del N_2 líquido ($-195\text{ }^\circ\text{C}$) se han determinado las propiedades texturales de los catalizadores (superficie BET, volumen y tamaño de poros) en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Inicialmente, se lleva a cabo una limpieza de las muestras (unos 100 mg) para eliminar posibles impurezas (principalmente agua), mediante desgasificación a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h con un alto vacío (10^{-3} mmHg). A continuación, se realizan las etapas de adsorción-desorción a temperatura constante en diferentes puntos de equilibrio (a diferentes presiones relativas de N_2). Se ha empleado el método BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938) para el cálculo de la superficie específica, un método que emplea el volumen de monocapa adsorbido a presiones relativas comprendidas entre 0.05 y 0.2. El volumen y tamaño de poro se han determinado a partir del método BJH (propuesto por Barrett-Joyner-Halenda en 1951).

2.2.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

La temperatura óptima de reducción, así como la reducibilidad de las especies metálicas de los catalizadores frescos y desactivados han sido determinadas con esta técnica en un equipo *Micromeritics AutoChem II 2920*. El interés de analizar mediante TPR catalizadores desactivados está en observar la presencia de picos de reducción de fases metálicas que hayan podido oxidarse durante la reacción de reformado oxidativo, lo que puede contribuir a la desactivación del catalizador.

La muestra (100-200 mg) se somete a un tratamiento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en corriente de He para desorber posibles impurezas. Posteriormente se enfría hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ y se comienza a alimentar una corriente al 10 % en volumen de H_2 diluido en

Ar, a la vez que se calienta el reactor, en forma de “U”, hasta la temperatura deseada. La velocidad de calentamiento se elige en función de la temperatura a la cual se reducen las diferentes especies metálicas de la muestra, de modo que, si éstas reaccionan con el H₂ a una temperatura similar, se elegirá una velocidad de calentamiento baja para intentar separar lo máximo posible los diferentes picos de reducción. Generalmente las muestras se han analizado hasta 900 °C, mientras se registran los datos de temperatura y señal en un detector TCD. El caudal de la mezcla (H₂/Ar) utilizado ha sido de 50 cm³/min, corriente que llega al detector TCD tras pasar por el reactor. A su vez, otra corriente con el mismo caudal llega al detector sin pasar por la muestra, por lo que se genera una diferencia de conductividades en el detector derivada del consumo de H₂ a su paso por la muestra de catalizador.

2.2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X ha sido ampliamente empleada para estimar el tamaño medio de cristal de los centros metálicos en cualquiera de los planos cristalográficos mediante la ecuación propuesta por Debye-Scherrer en 1918 (Ec. 2.2).

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

donde τ es el tamaño medio de cristal; K es el factor de forma de Scherrer, cuyo valor promedio más empleado es 0.9; λ , es la longitud de onda de la radiación utilizada ($k\alpha_{\text{media}} = 1.541874 \text{ \AA}$); β_{τ} , es el ensanchamiento de los picos (en radianes) por efecto del tamaño de los cristalitas, un valor conocido como la anchura del pico a media altura y θ es el ángulo (en radianes) en el cual aparece el máximo de intensidad del pico. El empleo de esta ecuación permite obtener un valor aproximado del tamaño de cristalito, ya que es necesario asumir que la muestra no presenta ensanchamientos por esfuerzos, lo cual no siempre es correcto.

Los análisis se han realizado en los Servicios Generales (SGIker) en un equipo *Bruker D8 Advance* compuesto por un monocromador primario de Germanio, geometría Bragg-Brentano y con una longitud de onda CuK_{α1} de

1.5406 Å. Además, el sistema está equipado con un detector de energía dispersiva Sol-X con una ventana optimizada para $\text{CuK}_{\alpha 1}$ limitando la radiación de fluorescencia. La toma de datos se ha realizado en modo continuo en el rango de ángulos 2θ entre 10 y 80°, cada 0.04°.

2.2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de la muestra (a excepción de H y He) hasta una profundidad cercana a los 10 nm. Paralelamente, este análisis permite obtener información acerca del entorno molecular, es decir, estados de oxidación, átomos enlazantes y orbitales moleculares, y permite realizar perfiles de profundidad no destructivos de hasta 10 nm y destructivos de varios cientos de nanómetros.

Los análisis de XPS se han realizado en los laboratorios de los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, en un sistema *SPECS* equipado con analizador *Phoibos 150 1D-DLD* y fuente de radiación monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1486.7 eV). Inicialmente se realiza un escaneo de los elementos presentes en la muestra (*wide scan*) con incrementos de energía de 1 eV, tiempos de residencia de 0.1 s y salto de energía de 80 eV. Posteriormente se realizan espectros locales de alta resolución (*detail scan*) para la cuantificación a partir de las áreas de cada pico. Las condiciones fueron las mismas que en el *wide scan* pero con un salto de energía de 30 eV y un ángulo de salida de electrones de 90°. El pico 1s del carbono se ha establecido en 284.6 eV para corregir el efecto de carga, mientras que el espectrómetro fue calibrado con el pico $\text{Ag 3d } 5/2$ (368.28 eV). Los espectros fueron ajustados mediante el software Casa XPS versión 2.3.16, que modeliza las contribuciones Gauss-Lorentzian, después de una substracción del fondo (Shirley).

2.2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante imágenes TEM (Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU) de los catalizadores frescos y desactivados se ha analizado tanto la morfología de las partículas metálicas (tamaño de cristal) como del coque depositado (naturaleza encapsulante o fibrilar de los depósitos carbonosos). Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido con filamento de W (*JEOL JSM-6400*) equipado

con un detector de electrones secundarios (topografía de la muestra) y un detector de electrones retrodispersados (información cualitativa de la composición y la desorientación cristalina). Además, presenta un acoplamiento de detector *EDX INCA X-sight Serie Si(Li) pentaFET* de *Oxford* con sistema de adquisición y tratamiento *INCA Energy 350* que permite análisis puntuales, en línea y mapa.

2.2.3.6. Oxidación a temperatura programada (TPO)

El contenido de coque depositado en la superficie de los catalizadores desactivados se ha determinado mediante combustión del mismo con una corriente de aire (oxidación con aire a temperatura programada-TPO) en una termobalanza *TGA Q5000 IR-TA Instruments*. La corriente de salida, que contiene los productos de la combustión, está acoplada a un espectrómetro de masas *Thermostar Balzers Instrument* para seguimiento en línea de las señales de CO_2 y H_2O (no se ha detectado formación significativa de CO durante la combustión del coque).

La determinación del contenido de coque de los catalizadores con bajo contenido en metal (caso del catalizador de Rh) puede realizarse directamente mediante seguimiento de la pérdida de peso de la muestra en termobalanza, debido a que el efecto de la ganancia de peso del catalizador por oxidación del metal es completamente despreciable frente a la pérdida de peso por combustión del coque. En cambio, para altos contenidos metálicos (caso de los catalizadores de Ni) la ganancia de peso por oxidación es mayor y enmascara la pérdida de masa por combustión, un efecto aún más relevante cuanto menor es el contenido total del coque en la muestra. Es por ello que el seguimiento de la combustión del coque se ha realizado a partir de la señal de CO_2 registrada en el espectrómetro de masas. Antes de cada análisis de TPO con medida mediante espectrometría de masas en línea, se ha realizado un calibrado de la señal de CO_2 mediante descomposición de carbonato cálcico (unos 2 mg).

El procedimiento experimental consiste en un barrido inicial con N_2 para eliminación de posibles impurezas; una etapa de estabilización de la muestra a $50\text{ }^\circ\text{C}$ para homogeneizar las condiciones iniciales en todos los ensayos y que sirve paralelamente para sincronizar el grabado de ficheros de ambos equipos de análisis (termobalanza y espectrómetro de masas); combustión con 50 mL min^{-1} de aire

hasta 900 °C con una secuencia de calentamiento de 10 °C min⁻¹, a excepción de muestras con picos de combustión solapados, en donde la secuencia empleada ha sido de 5 °C min⁻¹; isoterma a 900 °C durante 20 min para asegurar la completa combustión de material carbonoso, y finalmente una etapa de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

2.3. EQUIPOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

En este apartado se describe el equipo de reacción utilizado, explicando cada una de las partes que lo conforman (Apartado 2.3.1), el procedimiento de análisis de productos de reacción (Apartado 2.3.2), el intervalo de condiciones de trabajo y las condiciones fluidodinámicas empleadas en el reactor de lecho fluidizado (Apartado 2.3.3). En el Apartado 2.3.4 se definen los índices de reacción (conversión del bio-oil y rendimientos de productos) que se han utilizado para cuantificar el comportamiento cinético de los catalizadores. Finalmente, en el Apartado 2.3.5 se muestran los resultados del estudio realizado para seleccionar la estrategia más adecuada de alimentación del oxígeno al equipo de reacción (que consta de dos etapas en serie: térmica y catalítica) para llevar a cabo el reformado oxidativo con vapor de bio-oil.

2.3.1. Equipo de reacción

Los ensayos cinéticos se han realizado en un equipo automatizado para reacciones catalíticas gas-sólido *Micro.Activity-Reference (PID Eng&Tech)*, mostrado en la Figura 2.8, que permite la operación hasta temperaturas cercanas a 900 °C. El equipo ha sido adquirido y puesto a punto para el desarrollo de esta Tesis Doctoral. En el esquema del equipo se diferencian las zonas de alimentación de gases y líquidos, la etapa térmica para deposición controlada y constante de lignina pirolítica donde también tiene lugar la volatilización de los compuestos del bio-oil y del agua alimentada, la posterior etapa catalítica donde se reforma la corriente gaseosa y por último la zona de condensación de gases y salida de productos hacia el Micro-GC.

El equipo tiene un elevado grado de automatización, permite programar diferentes secuencias consecutivas cambiando cualquier variable de operación y trabajar en sucesivos ciclos de reacción-regeneración, sin necesidad de detener el experimento. También tiene un alto nivel de seguridad (con sistema anti-fallo de la corriente eléctrica, diversos sistemas de alarmas (temperatura, presión, nivel y flujos de gases) y una sesión automática que detiene el experimento al activarse alguna de las alarmas).

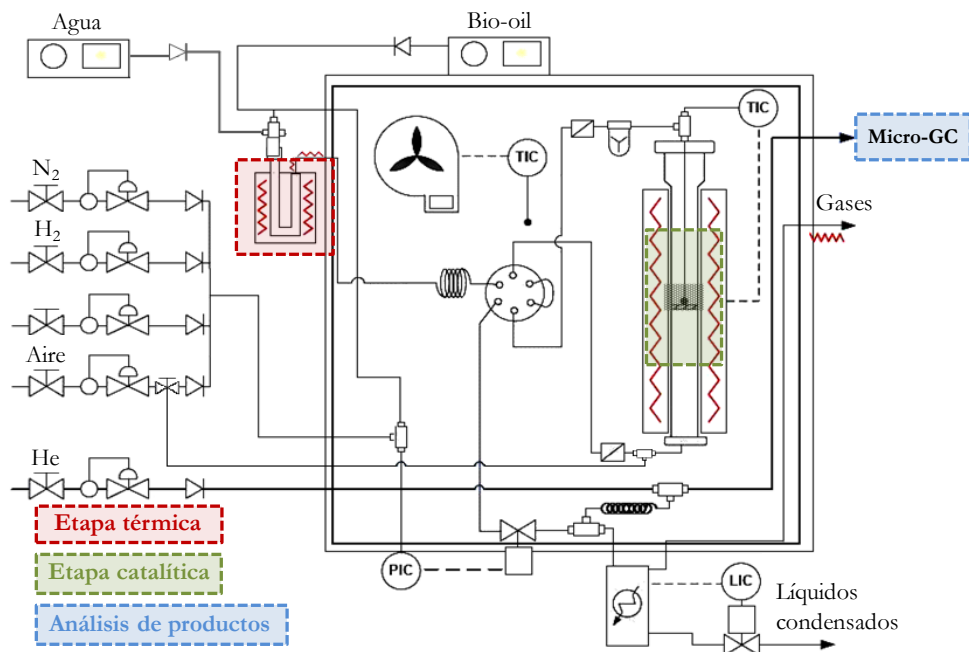


Figura 2.8. Esquema del equipo de reacción para el OSR de bio-oil.

A continuación, se describen los principales componentes del equipo de reacción y el sistema de control y adquisición de datos.

2.3.1.1. Alimentación de líquidos

El sistema de reacción dispone de dos líneas de alimentación de líquidos (bio-oil y agua). La alimentación de bio-oil se realiza por medio de una jeringa de inyección *Harvard Apparatus* de 34.9 mm de diámetro, accionada por una bomba de pistón *Harvard Apparatus Modelo 22*. Para trabajar con relaciones S/C superiores a la del propio bio-oil (cerca a 1.5), se alimenta un caudal de agua adicional con una bomba de impulsión *Gilson 307 HPLC*.

2.3.1.2. Alimentación de gases

Los gases alimentados en las etapas de reducción, reacción, barrido, regeneración y análisis en línea proceden de una red de distribución de gases, que dispone de cuatro líneas: Gas inerte para el reactor (N₂), aire sintético para

regenerar los catalizadores mediante combustión del coque depositado en el catalizador, gas reductor (H_2) y gas auxiliar portador para el cromatógrafo (He). Las líneas de alimentación de gases están reguladas mediante controladores de flujo másico *Bronkhorst High-Tech*, siendo los máximos valores de caudal que admite cada línea: 300 mL min^{-1} de N_2 , 500 mL min^{-1} de aire, 100 mL min^{-1} de H_2 y 100 mL min^{-1} de He . Tras salir de los controladores de flujo másico, las corrientes de gas reductor e inerte, se unen en una única corriente que entra a la caja que contiene el reactor (que generalmente permanece a $300\text{ }^\circ\text{C}$) para su precalentamiento, y de ahí pasan a la unidad de tratamiento térmico. La corriente de aire sintético, tras salir del controlador de flujo másico, puede dirigirse mediante una válvula hacia la unidad de tratamiento térmico (mismo recorrido que las líneas de N_2 e H_2) o bien directamente hacia el reactor para evitar la combustión de oxigenados en la etapa térmica (la selección de la estrategia más adecuada ha sido estudiada en el Apartado 2.3.5). Por último, la corriente de He cuyo objetivo es portar y diluir la corriente a analizar en el cromatógrafo, se junta con la muestra de productos en la caja caliente “*hot box*” y se dirige directamente al cromatógrafo.

2.3.1.3. Unidad de tratamiento térmico

Durante el almacenamiento, transporte, manipulación, calentamiento y transformación del bio-oil, polimerizan ciertos compuestos (principalmente aquellos derivados de la pirólisis de la lignina), dando lugar a la deposición de un residuo sólido, denominado “lignina pirolítica”, que causa problemas operacionales durante el procesado catalítico del bio-oil: atasco de tuberías, deposición sobre el catalizador y desactivación del mismo, disminuyendo el rendimiento global del proceso (Ochoa y cols., 2014). Para minimizar estos problemas, se pueden adoptar varias medidas: estabilización del bio-oil con alcoholes, especialmente metanol y etanol; fraccionamiento con disolventes y adición de agua al bio-oil, o viceversa; o un pretratamiento térmico para separar la lignina pirolítica (Gayubo y cols., 2010; Valle y cols., 2013). Con este último objetivo, el equipo tiene una etapa de tratamiento térmico, consistente en un tubo en forma de U, de elevado diámetro (15.9 mm de diámetro interno), calentado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en el que tiene lugar a la deposición controlada y continua de la lignina pirolítica. Los compuestos volátiles del bio-oil remanentes, junto con el gas inerte (N_2) y el agua adicional alimentada

(vaporizada en esta etapa), circulan hacia el reactor catalítico, mediante una línea calorifugada a 500 °C, para evitar la condensación de los oxigenados de mayor peso molecular.

2.3.1.4. Unidad de reacción

El reformado de los oxigenados que salen de la etapa térmica tiene lugar en la etapa catalítica dispuesta en serie. El reactor es de acero inoxidable 316, con un diámetro interno de 22 mm y un volumen de $\sim 43 \text{ cm}^3$. La longitud total es de 460 mm, de los cuales 116 mm corresponden a la zona de reacción. Dispone de una placa porosa para soportar el catalizador y distribuir adecuadamente los gases reactantes. El control de la temperatura del lecho (fluidizado) se realiza por medio de un controlador de temperatura digital *Toho TTM-005 Series*. La lectura de la temperatura se lleva a cabo con termopares tipo *K* inmersos en el lecho del catalizador (1-2 mm sobre la placa). El reactor está alojado en un horno, que consiste en una carcasa de acero inoxidable recubierta internamente por material refractario, en cuyo interior se encuentra una resistencia eléctrica. La carga y descarga del catalizador entre reacciones, se realiza por la parte superior del reactor.

2.3.1.5. Muestreo y recogida de productos

La corriente de gases que sale por la parte superior del reactor, atraviesa dos filtros de partículas en serie, de 15 y 7 μm , para evitar el arrastre de partículas hacia el cromatógrafo. El muestreo se lleva a cabo en continuo, para lo que un pequeño caudal de productos ($\sim 2 \text{ mL min}^{-1}$) es diluido con la corriente de gas auxiliar (He: 15 mL min^{-1}), y la corriente de la mezcla es enviada al Micro-GC a través de una línea calorifugada a 130 °C, para evitar su condensación.

La corriente de productos circula hasta un depósito con un controlador PID digital *TOHO TTM-005*, que valora la señal medida por un sensor de nivel capacitivo situado en el interior, donde la corriente se enfría hasta 0 °C, siendo recogido el líquido condensado para su posterior pesada y análisis de la composición. Los gases no condensables se unen aguas arriba con la corriente de gases que sale del sistema de análisis de gases (Micro-GC), atraviesan un medidor de caudal y finalmente se envían a venteo.

2.3.1.6. Software de control y adquisición de datos

El control de los elementos del sistema de reacción (caja caliente, etapa térmica, etapa catalítica, bombas de alimentación de líquidos), así como la adquisición y archivo de datos en tiempo real, se lleva a cabo mediante el software de control de procesos *Process@*, que permite enviar valores de punto consigna a los dispositivos de control, así como leer los valores actuales del proceso. La adquisición de datos se realiza cada 5 s, siendo posible modificar la frecuencia de muestreo. El sistema de seguridad del equipo se encuentra integrado por un microprocesador independiente del ordenador.

Como se ha mencionado anteriormente, todo el sistema está completamente automatizado. La rutina de operación consiste en crear una tabla con diferentes sesiones, cada una de ellas con un objetivo diferente. En cada una de las sesiones se fija la duración, las variables de operación que se desean modificar, así como el número de la sesión siguiente con la que se desea enlazar. Las sesiones que se emplean habitualmente en un ensayo se muestran a continuación:

Sesión 1: *Inicialización*. Se inicializan todas las variables a cero. Además, se indica el diámetro de la jeringa de alimentación de bio-oil que se va a emplear. En la mayoría de los ensayos de esta Tesis se ha empleado una jeringa de acero inoxidable con un diámetro interno de 34.9 mm.

Sesión 2: *Reducción*. Tiene lugar la reducción del catalizador, alimentando una corriente de H₂ diluida al 7% en N₂ y con una secuencia de temperatura de 10 °C/min hasta la temperatura consigna, que se mantiene durante 2 h. En esta etapa se fijan las temperaturas objetivo de la línea del Micro-GC, unidad de tratamiento térmico, caja caliente y el tramo que une estas dos últimas (cinta calefactora), todas ellas con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Sesión 3: *Barrido*. Se barre con 100 mL min⁻¹ de N₂ durante 1 h el H₂ remanente en los conductos del sistema tras la etapa de reducción, hasta su completa desaparición. Este hecho se verifica mediante análisis de la corriente gaseosa en el Micro-GC. Esta etapa sirve también para alcanzar la temperatura de reacción siempre que ésta no se corresponda con la temperatura de reducción.

Sesión 4: *Alimentación de agua*. Se establece el caudal de gas inerte (N_2) que se empleará durante la reacción y se comienza a alimentar el caudal de agua necesario para alcanzar la relación molar vapor/carbono objetivo. Esto se hace hasta que la señal de agua en el Micro-GC es estable (cerca de 15 min). El caudal de He empleado en la línea del cromatógrafo en esta etapa y en las posteriores es de 15 mL min^{-1} .

Sesiones 5 y 6: *Alimentación de bio-oil y aire*. Se pone en funcionamiento la bomba de inyección para alimentación de bio-oil con el caudal deseado. Transcurridos unos 13 min aproximadamente, en el cromatógrafo se detectan productos típicos de la reacción de reformado con vapor (H_2 , CO_2 , CO), un hecho indicativo de que el bio-oil ya ha alcanzado el lecho catalítico. En este punto se comienza a alimentar el caudal de aire necesario para alcanzar la relación molar oxígeno/carbono prefijada. Este es el modo de operar correcto ya que si se alimentasen simultáneamente el bio-oil y el aire, este último tardaría menos tiempo en alcanzar el lecho de catalizador, oxidándolo por completo, y originando con ello una muy rápida desactivación del catalizador, como se ha comprobado en ensayos preliminares.

Sesión 7: *Parada de las alimentaciones*. Se detienen las alimentaciones de bio-oil y de aire, y se lleva a cabo un primer enfriamiento rápido del reactor hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la gasificación del coque depositado sobre el catalizador.

Sesión 8: *Barrido*. Se limpia todo el sistema con 150 mL min^{-1} de N_2 y se incrementa a 30 mL min^{-1} el caudal de He para limpiar correctamente los conductos del cromatógrafo. En esta etapa se detiene el caudal de agua. Este paso dura como máximo 1 h.

Sesión 9: *Enfriamiento 1*. Los caudales de N_2 y He se disminuyen hasta 75 mL min^{-1} y 15 mL min^{-1} respectivamente, y se baja la temperatura del tratamiento térmico a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, de la caja de reacción a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, del reactor a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y de la cinta calefactora a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Ésta sesión dura 1 h.

Sesión 10: *Enfriamiento 2*. Se enfría todo el equipo hasta temperatura ambiente con 50 mL min^{-1} de N_2 y 15 mL min^{-1} de He durante 1 h.

Sesión 11: *Apagado*. Por último, se fijan todas las variables a 0 y se abre automáticamente la puerta del equipo para un enfriamiento más rápido.

2.3.2. Análisis en línea de los productos de reacción

El análisis en línea de la corriente de productos se realiza con un microcromatógrafo de gases Micro-GC *Varian CP-490*, con 4 canales analíticos con detectores TCD y con sendas columnas: A) tamiz molecular (*MS-5*), para análisis de gases permanentes (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO); B) Porapak Q (*PPQ*) para análisis de hidrocarburos C_2-C_4 , CO_2 , H_2O y oxigenados ligeros; C) 5CB (*CPSIL*), para separación de la fracción C_5-C_{11} y D) *Stabilwax* para separación de oxigenados pesados. Los módulos analíticos 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. En la Tabla 2.7 se indican las condiciones empleadas en el método de análisis del Micro-GC. Para el tratamiento de datos únicamente se han tenido en cuenta los resultados de 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, y estos compuestos no se han detectado en la corriente de productos gaseosos.

El tiempo de muestreo ha sido de 10 s, con 2 s de tiempo de estabilización y cada muestra ha sido analizada durante 150 s, con 100 s de espera entre cada uno de las inyecciones, siendo el ciclo total de análisis de 5 min en continuo.

Tabla 2.7. Condiciones de análisis utilizadas en los canales del Micro-GC *Varian CP-490*.

| | | | |
|-----------------------------|-----------------|---------------|----------------------|
| Tiempo de análisis, s | 150 | | |
| Tiempo de ciclo, min | 5 | | |
| Tiempo de estabilización, s | 2 | | |
| Canal analítico | A (MS-5) | B(PPQ) | D (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 de

integración que puede ser diseñado y modificado por el usuario. En la Figura 2.9 se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos durante una reacción.

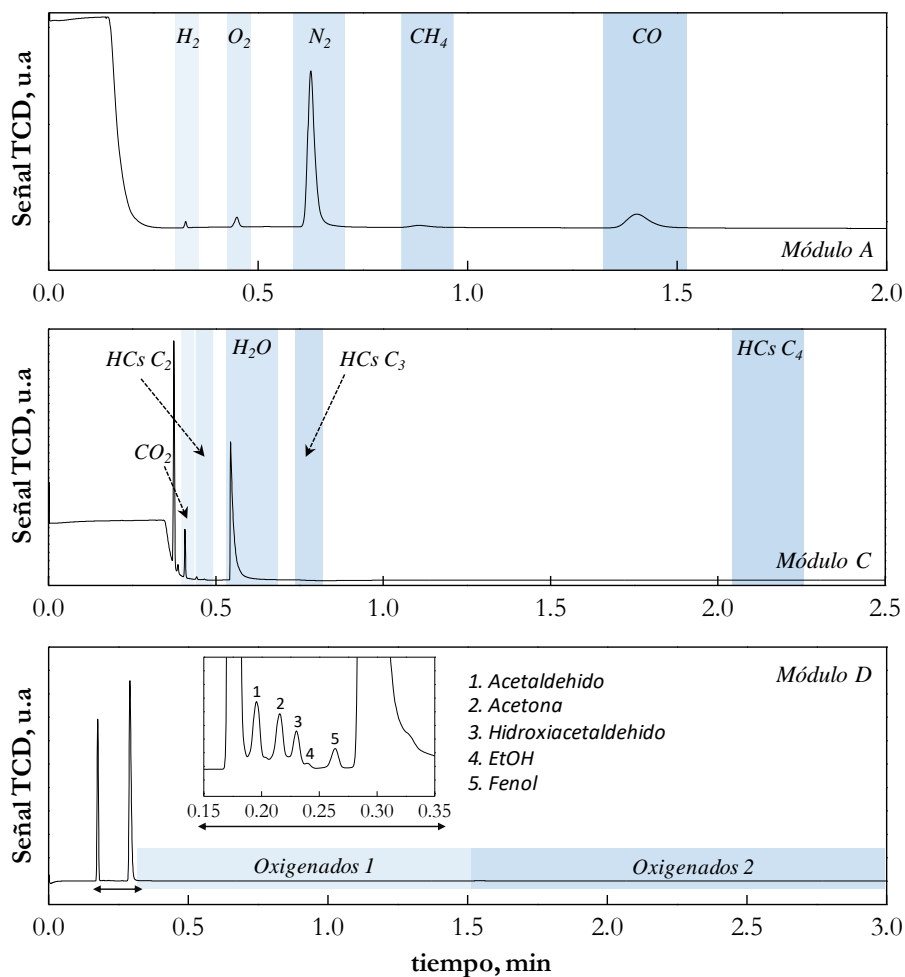


Figura 2.9. Ejemplo de cromatogramas de los tres canales analíticos del Micro-GC *Varian CP-490*.

La identificación de cada pico se realiza en base a un calibrado previo con muestras patrón, de concentraciones conocidas, tanto de mezclas gaseosas como de mezclas líquidas. De esta forma se obtiene un factor de calibrado que permite relacionar el área de cada pico con la concentración molar (Tabla 2.8). Estos factores se han calculado tomando como referencia la señal de CO_2 , cuyo factor de calibrado se ha definido como la unidad. Debido a la gran cantidad de oxigenados en el bio-oil, no todos ellos han podido ser calibrados a partir de muestras patrón,

por lo que algunos factores de calibrado se han definido en base a estudios previos, mientras que otros se han agrupado por zonas y se les ha asignado un factor de calibrado común.

Tabla 2.8. Tiempo de retención y factor de calibrado de los compuestos analizados en los diferentes canales del Micro-GC *Varian CP-490*.

| Canal analítico | Compuesto | Tiempo de retención, s | Factor |
|----------------------|---------------------|------------------------|--------|
| A (MS-5) | H ₂ | 19 | 69 |
| | O ₂ | 27 | 1.1 |
| | CH ₄ | 51 | 1.28 |
| | CO | 85 | 1.13 |
| C (PPQ) | CO ₂ | 24 | 1 |
| | Etileno | 28 | 0.997 |
| | Etano | 31 | 0.894 |
| | H ₂ O | 33 | 2.15 |
| | Propileno | 44 | 0.795 |
| | Propano | 47 | 0.759 |
| | n-butano | 129 | 2 |
| | t-buteno | 136 | 3.13 |
| D (Stabilwax) | Acetaldehido | 11 | 0.09 |
| | Acetona | 12 | 0.077 |
| | Hidroxiacetaldehido | 14 | 0.12 |
| | EtOH | 15 | 0.095 |
| | Propanol | 17 | 0.15 |
| | Fenol | 19 | 0.15 |
| | Oxig.1 | - | 0.3 |
| | Oxig.2 | - | 0.5 |

2.3.3. Condiciones fluidodinámicas y de operación

Los oxigenados del bio-oil son térmicamente inestables e inevitablemente dan lugar a la formación de importantes cantidades de depósitos carbonosos (coque) sobre la superficie del catalizador (restringiendo los tiempos de reacción). El empleo de un reactor de lecho fluidizado en el procesado catalítico de estos

oxigenados atenúa esta formación de coque (Czernik y cols, 2002). Además, presenta otras ventajas importantes respecto al lecho fijo, principalmente en el control de la temperatura, permitiendo la isothermicidad del lecho. Para ello, es indispensable una correcta fluidización (aproximándose al flujo ideal de pistón en el gas y de mezcla perfecta en el sólido), eliminando zonas muertas y la formación de burbujas.

En trabajos previos (Remiro, 2012; Vicente, 2012) se estableció el intervalo adecuado del tamaño de partícula del catalizador para asegurar el control cinético, sin limitación de la difusión interna, siendo este de 125-250 μm . Además, se determinó que, para garantizar una adecuada fluidización, el lecho se debe diluir con un sólido con buenas propiedades fluidodinámicas, de naturaleza inerte. Este sólido ha de tener un tamaño de partícula diferente al del catalizador, de forma que los dos sólidos puedan separarse por tamizado. Así, el catalizador desactivado podrá ser analizado y también regenerado y reutilizado. El sólido inerte empleado ha sido el CSi (*VWR Chemicals*), con un tamaño de 37 μm , y una relación inerte/catalizador > 8 . La utilización de sólido inerte permite además trabajar con una altura de lecho igual en todos los ensayos cinéticos, aunque se varíe la masa de catalizador.

Vicente y cols. (2012) establecieron en 0.4-0.6 cm s^{-1} el intervalo de velocidad mínima de fluidización para mezclas de $(\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{CSi}$ en diferentes proporciones. Para las mezclas catalizador/inerte utilizadas en los ensayos cinéticos, se ha tomado un valor de 0.5 cm s^{-1} como la velocidad de fluidización mínima. Consecuentemente, se ha trabajado con las siguientes condiciones fluidodinámicas:

- Caudal de fluidización mínimo: 1.9 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
- Velocidad lineal de gases/velocidad mínima de fluidización: $\sim 9\text{-}10$
- Relación altura/diámetro del lecho: 2
- Masa de catalizador: 0.3-2.5 g

La relación (velocidad lineal de gases/velocidad mínima de fluidización) se ha conseguido variando el caudal de gas inerte (N_2), mientras que, la relación deseada de altura del lecho/diámetro del lecho se consigue variando la masa de inerte (CSi).

Previamente a la etapa de reacción, el catalizador se ha activado mediante reducción en corriente de H₂ al 7 % en volumen diluido en N₂, con una rampa de 10 °C min⁻¹, hasta una temperatura final establecida mediante ensayos TPR de los catalizadores frescos calcinados. En los ensayos cinéticos se han empleado los siguientes intervalos de condiciones de operación.

- Caudal de bio-oil: 0.08 mL min⁻¹
- Caudal de agua: 0.059-0.349 mL min⁻¹
- Caudal inerte (N₂): 20-108 mL min⁻¹
- Temperatura del lecho fluidizado: 500-750 °C
- Temperatura de etapa térmica: 500 °C
- Relación molar vapor de agua/carbono (S/C): 1.5-9
- Relación molar oxígeno/carbono (O/C): 0-0.67
- Tiempo espacial: hasta 0.75 g_{catalizador} h (g_{bio-oil})⁻¹
- Tiempo de reacción: hasta 24 h

2.3.4. Índices de reacción

La conversión de los oxigenados del bio-oil (denominada de forma simplificada como conversión del bio-oil) se ha definido como:

$$X_{bio-oil} = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \quad (2.3)$$

donde F_{in} y F_{out} son los caudales molares de oxigenados en las corrientes de entrada y de salida del reactor de lecho fluidizado, referidos a los moles de C contenidos. El caudal molar a la entrada del reactor se ha calculado a partir de la fórmula empírica del bio-oil (contenido en C, H y O), la cual se ha recalculado mediante un balance de materia teniendo en cuenta la lignina pirolítica depositada en la etapa térmica y su composición elemental. El caudal de oxigenados a la salida del reactor (bio-oil no reaccionado) se ha determinado a partir de la fracción molar de los oxigenados (determinada mediante análisis en el Micro-GC) y del número total de moles a la salida del reactor, cuantificado mediante un balance de materia en el reactor.

El rendimiento de H₂ se ha calculado referido al máximo estequiométrico para la reacción de reformado con vapor (Ec. 1.3), considerando que todo el H₂ producido proviene de la reacción de reformado:

$$R_{H_2} = \frac{\text{moles de H}_2 \text{ obtenidos}}{\left(\frac{2n + (m/2) - k}{n} \right) \cdot F_{in}} \quad (2.4)$$

siendo n, m y k los valores correspondientes a la composición atómica de C, H y O, respectivamente, en la corriente de oxigenados a la entrada del reactor.

El rendimiento de los productos que contienen carbono (CO, CO₂, CH₄ e hidrocarburos ligeros C₂-C₄) se ha cuantificado a partir de la siguiente ecuación, con los términos en moles de C contenidos:

$$R_i = \frac{\text{moles de } i \text{ (CO, CO}_2, \text{CH}_4, \text{HC)}}{F_{in}} \quad (2.5)$$

Los caudales molares de cada producto se han calculado multiplicando la fracción molar (determinada mediante análisis cromatográfico) por el caudal molar total a la salida del reactor, determinado a partir de los balances atómicos (de C, H y O) entre la entrada y salida del reactor.

2.3.5. Localización de la alimentación de O₂

Como se ha indicado en el Apartado 2.3.1, para los ensayos cinéticos se ha empleado un equipo de reacción en dos etapas independientes: una primera etapa para la deposición controlada de la lignina pirolítica del bio-oil y a continuación, una etapa catalítica para la conversión en línea de los oxigenados remanentes en H₂, CO₂, CO, CH₄ e hidrocarburos.

La alimentación de O₂ al sistema, con el caudal correspondiente a una relación O/C concreta, exige un estudio previo de la estrategia de alimentación al sistema, para conocer cuál de ellas es más adecuada en el reformado oxidativo de bio-oil. Para establecer la más adecuada, en este apartado se comparan dos estrategias (Figura 2.10), utilizando el catalizador NiLaAl850 y el bio-oil *IK-1*:

Estrategia A: Alimentación de O_2 a la entrada de la etapa térmica (T), de modo que tanto la etapa térmica como el reformado se realizan en presencia de O_2 (Figura 2.10a).

Estrategia B: Alimentación de O_2 a la entrada del reactor catalítico (C) (etapa térmica en ausencia de O_2) (Figura 2.10b).

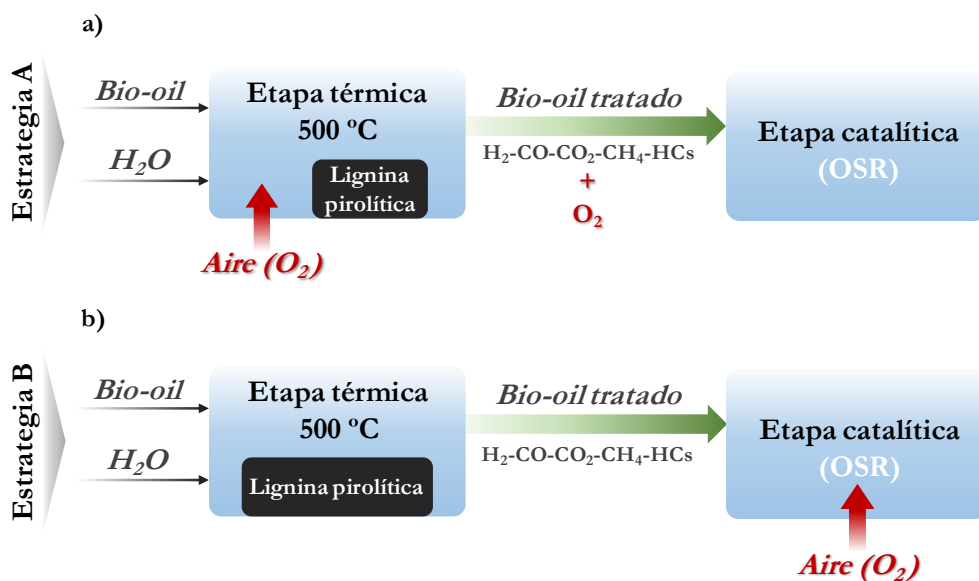


Figura 2.10. Estrategias de alimentación del O_2 para el OSR del bio-oil en el equipo de reacción en 2 etapas en serie: a) alimentación de O_2 a la etapa térmica; b) alimentación de O_2 al reactor catalítico.

La alimentación de O_2 en la etapa térmica (estrategia A) previsiblemente reducirá la deposición de lignina pirolítica en esta etapa, por dos motivos. Por un lado, porque puede ser consumida parcialmente por combustión con el oxígeno una vez depositada, y por otro, porque se atenuará su formación debido a la combustión parcial de los oxigenados que originan su deposición (por repolimerización a 500 °C). La oxidación parcial de los oxigenados del bio-oil conlleva un cambio en la composición de la corriente que accede al reactor de reformado, lo que afectará tanto al rendimiento inicial de H_2 como a la velocidad de desactivación del catalizador (dado que los oxigenados son los principales responsables de la deposición de coque encapsulante, que es el principal causante de la desactivación

del catalizador de Ni en el SR de bio-oil (Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a,b)).

El objetivo de este estudio, por tanto, ha sido determinar si el cambio en la composición de los oxigenados con la estrategia A conlleva alguna ventaja sobre el comportamiento del catalizador (en cuanto a conversión del bio-oil, rendimiento de H_2 y estabilidad) en la etapa de reformado catalítico en línea, respecto a la estrategia B, en la que el O_2 se alimenta directamente al reactor catalítico (Figura 2.10b).

2.3.5.1. Alimentación de O_2 a la etapa térmica

Se han realizado en primer lugar ensayos “en blanco”, esto es, sin catalizador en el reactor de reformado, para analizar cómo afecta la presencia de O_2 en la etapa térmica a la composición de la corriente volátil de salida (y que constituye la alimentación al reactor de reformado). Estos ensayos se han realizado alimentando la mezcla bio-oil/agua/oxígeno con relación molar S/C=6, y con dos relaciones molares O/C: $O/C = 0$ (correspondiente a condiciones de SR) y $O/C = 0.67$. La temperatura de la etapa térmica ha sido $500\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura que ha sido establecida en un trabajo anterior (Valle y cols., 2017) como la más adecuada para esta etapa en el SR del bio-oil). La temperatura en el reactor de reformado (sin catalizador) ha sido de $400\text{ }^\circ\text{C}$, inferior a la de la etapa térmica, con objeto de no modificar (por sobre craqueo) la composición de la corriente de salida de la etapa térmica antes del análisis de su composición (mediante el Micro-GC en línea de la corriente gaseosa y mediante análisis GC/MS de la corriente volátil una vez condensada). En la Tabla 2.9 se muestran los índices de reacción (conversión del bio-oil y rendimiento de productos) obtenidos en estos ensayos sin catalizador, en las diferentes condiciones estudiadas.

Los resultados de estos ensayos sin catalizador, han demostrado que un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de SR ($O/C=0$) conlleva una pequeña conversión de los oxigenados del bio-oil, de 0.12, principalmente mediante reacciones de decarbonilación y decarboxilación, siendo los principales productos CO y CO_2 (cuyos rendimientos son cercanos al 0.05), mientras que se obtienen cantidades casi insignificantes de H_2 , CH_4 e hidrocarburos. Sin embargo, al alimentar O_2 a la etapa térmica ($O/C= 0.67$), la conversión aumenta notablemente

(0.52) dado que, además de las reacciones de decarbonilación y decarboxilación, tiene lugar la combustión de parte de los oxigenados, para formar CO_2 y CO , cuyos rendimientos son 0.4 y 0.1, respectivamente, mientras que los rendimientos del resto de productos (H_2 , CH_4 e HCs) se mantienen en valores casi insignificantes. Se puede prever, por tanto, que al alimentar el O_2 en la etapa de tratamiento térmico disminuirá el rendimiento de H_2 en el reactor de reformado.

Tabla 2.9. Efecto de la relación molar O/C sobre la conversión del bio-oil, y rendimientos de productos a la salida de la etapa térmica. Condiciones de operación: 500 °C; relación molar S/C, 6.

| | O/C=0 | O/C=0.67 |
|----------------------|-------|----------|
| $X_{\text{bio-oil}}$ | 0.12 | 0.52 |
| H_2 | 0.01 | 0.01 |
| CO_2 | 0.05 | 0.40 |
| CO | 0.04 | 0.10 |
| CH_4 | 0.01 | 0.01 |
| HCs | 0.01 | 0.02 |

En la Tabla 2.10 se recogen los resultados de la composición de la corriente líquida obtenida a la salida del equipo de reacción en estos ensayos sin catalizador, que ha sido analizada mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS). Se incluye también la composición del bio-oil alimentado al sistema, para su comparación. La comparación de las dos primeras columnas de la Tabla 2.10 (correspondientes a la composición del bio-oil alimentado y del bio-oil a la salida de la etapa térmica en ausencia de O_2), pone de manifiesto que el tratamiento térmico a 500 °C conlleva una notable variación de la composición de la corriente de oxigenados, aumentando los contenidos de fenoles, levoglucosano y cetonas y disminuyendo el de ácidos, lo que pone de manifiesto que junto a reacciones de decarbonilación y decarboxilación, se producen reacciones de interconversión de oxigenados en la etapa térmica. Sin embargo, la comparación de las columnas segunda y tercera muestra que la alimentación de O_2 a la etapa térmica no modifica significativamente la composición de la corriente de volátiles. Este hecho sugiere que no hay una combustión selectiva de los oxigenados del bio-oil.

Tabla 2.10. Composición de la corriente volátil condensada a la salida del sistema con 2 etapas (térmica+catalítica), para diferente relación O/C, en ausencia de catalizador. Condiciones de la etapa térmica: 500 °C; relación molar S/C = 6 (Reactor a 400 °C, sin catalizador).

| | Bio-oil <i>IK-1</i> | O/C = 0 | O/C = 0.67 |
|------------------------------|---------------------|---------|------------|
| Cetonas | 22.63 | 31.8 | 30.6 |
| <i>acetona</i> | 1.06 | 2.57 | 3.74 |
| <i>1-hidroxi-2-propanona</i> | 15.53 | 14.33 | 13.57 |
| Ácidos carboxílicos | 33.84 | 7.11 | 5.76 |
| <i>ácido acético</i> | 25.25 | 6.14 | 4.97 |
| Ésteres | 3.79 | 5.32 | 6.98 |
| Aldehídos | 8.19 | 7.17 | 5.36 |
| Fenoles | 11.57 | 19.63 | 19.1 |
| <i>1,2-bencenodiol</i> | 2.89 | 7.18 | 6.33 |
| <i>fenol</i> | 1.05 | 2.66 | 2.79 |
| Éteres | 0.58 | 1.33 | 1.28 |
| Alcoholes | 1.16 | 1.59 | 1.02 |
| Otros | 18.24 | 26.06 | 29.9 |
| <i>levoglucosano</i> | 14.61 | 20.59 | 23.46 |

Además, se ha determinado que la cantidad de lignina pirolítica (LP) depositada (expresada como % en peso respecto al bio-oil alimentado) es $\approx 12\%$ para la relación O/C=0, y $\approx 8\%$ para relación O/C=0.67, lo que supone alrededor del 30 % menos de LP depositada bajo condiciones de OSR. Esta menor deposición de LP puede ser consecuencia de: 1) el menor contenido total de los oxigenados precursores de su formación (que son quemados por el O₂) y; 2) la combustión parcial de la LP que se va depositando durante la reacción. Para distinguir ambos efectos, se la cuantificado la combustión de LP mediante ensayos termogravimétricos de oxidación a temperatura programada (TPO), con diferentes concentraciones de O₂ (0.04, 0.085 y 0.21 atm) y con una secuencia de calentamiento de 10 °C/min. Los resultados se muestran en la Figura 2.11.

Como se observa, la combustión con aire (P_{O₂}=0.21 atm, líneas negras) da lugar a una completa eliminación de la LP a 500 °C. Sin embargo, la velocidad de combustión disminuye al reducir la presión parcial de O₂, de modo que para P_{O₂}= 0.04 atm (que es la correspondiente a los ensayos realizados con la estrategia A (Figura 2.10a) con relación S/C=6 y O/C=0.67), a 500 °C tan solo se

quemada alrededor del 20 % de la LP, y sería necesario aumentar la temperatura hasta 700 °C para eliminar completamente la LP en esas condiciones.

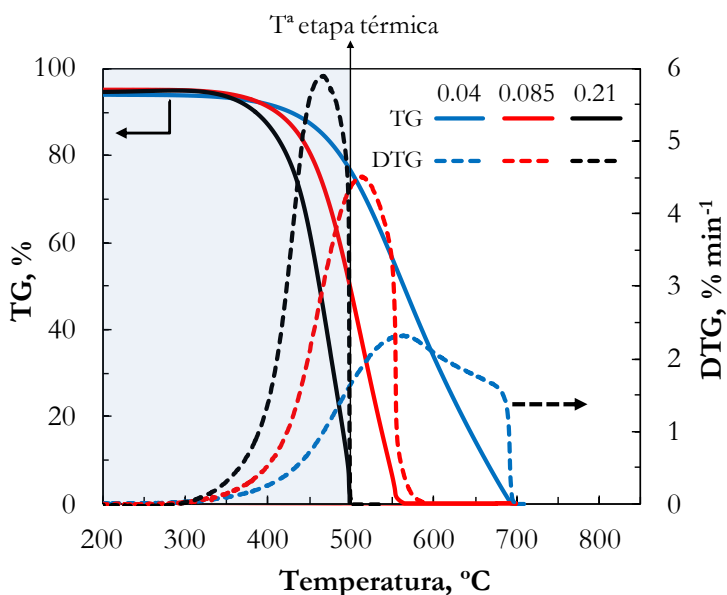


Figura 2.11. Efecto de la presión parcial de O₂ sobre la combustión de la lignina pirolítica.

Teniendo en cuenta, en base a estos resultados, que la disminución del contenido de LP depositada en la etapa térmica al aumentar la relación O/C desde 0 hasta 0.67 ha sido de alrededor del 30 % en peso (del 12 al 8 %) y que solo el 20 % se debe a la combustión de LP, se puede concluir que el 10 % restante se debe a la combustión de los oxigenados repolimerizables. Por tanto, los dos argumentos indicados antes (menor cantidad de oxigenados y combustión parcial de la LP) contribuyen a la menor deposición de LP cuando se alimenta O₂ a la etapa térmica.

2.3.5.2. Estrategia adecuada

Para comparar el efecto que tiene sobre el reformado la localización de la alimentación de O₂, se han llevado a cabo dos reacciones siguiendo cada una de estas estrategias de la Figura 2.10, con el catalizador Ni/LaAl850, a 700 °C, y relación S/C=6. Se ha empleado una relación molar O/C = 0.67 cuando se alimenta O₂ a la etapa térmica, que es el doble de la utilizada al alimentar el O₂

directamente al reactor catalítico ($O/C = 0.34$), con objeto de tener una similar relación O/C en la etapa catalítica para ambas estrategias de operación. Los resultados de estas dos reacciones se comparan en la Figura 2.12.

Los resultados ponen de manifiesto que con la estrategia A se obtiene un rendimiento de H_2 inicial notablemente inferior (0.6 vs 0.76), dado que los oxigenados reformables han sido parcialmente oxidados en la etapa térmica. Debido a esta oxidación, la conversión de bio-oil y el rendimiento de CO_2 son similares para ambas estrategias. Puede esperarse un similar comportamiento para otras relaciones O/C diferentes, debido a las inevitables reacciones de oxidación con la estrategia A, mientras que con la estrategia B las reacciones de reformado y oxidación compiten en la etapa catalítica y es mayor la producción de H_2 .

Por otro lado, con las dos estrategias se observa una acusada desactivación después de 60 min (cuyas causas se analizan con detalle en el Apartado 5.1.1), y los rendimientos de H_2 y CO_2 disminuyen acusadamente con el tiempo, y en paralelo aumentan los rendimientos de los subproductos carbonados, CO , CH_4 e hidrocarburos. La desactivación es ligeramente más lenta con la estrategia A, lo que puede ser atribuido a la oxidación parcial de los oxigenados del bio-oil, que son precursores de la deposición de coque encapsulante, con un alto poder desactivante (Remiro y cols., 2013a, Ochoa y cols., 2017a, Valle y cols., 2018a,b). Sin embargo, esta atenuación de la desactivación respecto a la estrategia B es pequeña, y como contrapartida conlleva un acusado descenso del rendimiento de H_2 a tiempo cero. Por consiguiente, se puede concluir que para el OSR la estrategia más adecuada es la B, en la que el O_2 se alimenta a la entrada del reactor catalítico, evitando así la oxidación previa de oxigenados en la etapa térmica. Además, esta estrategia facilita el ajuste de la relación molar O/C en el reactor de reformado.

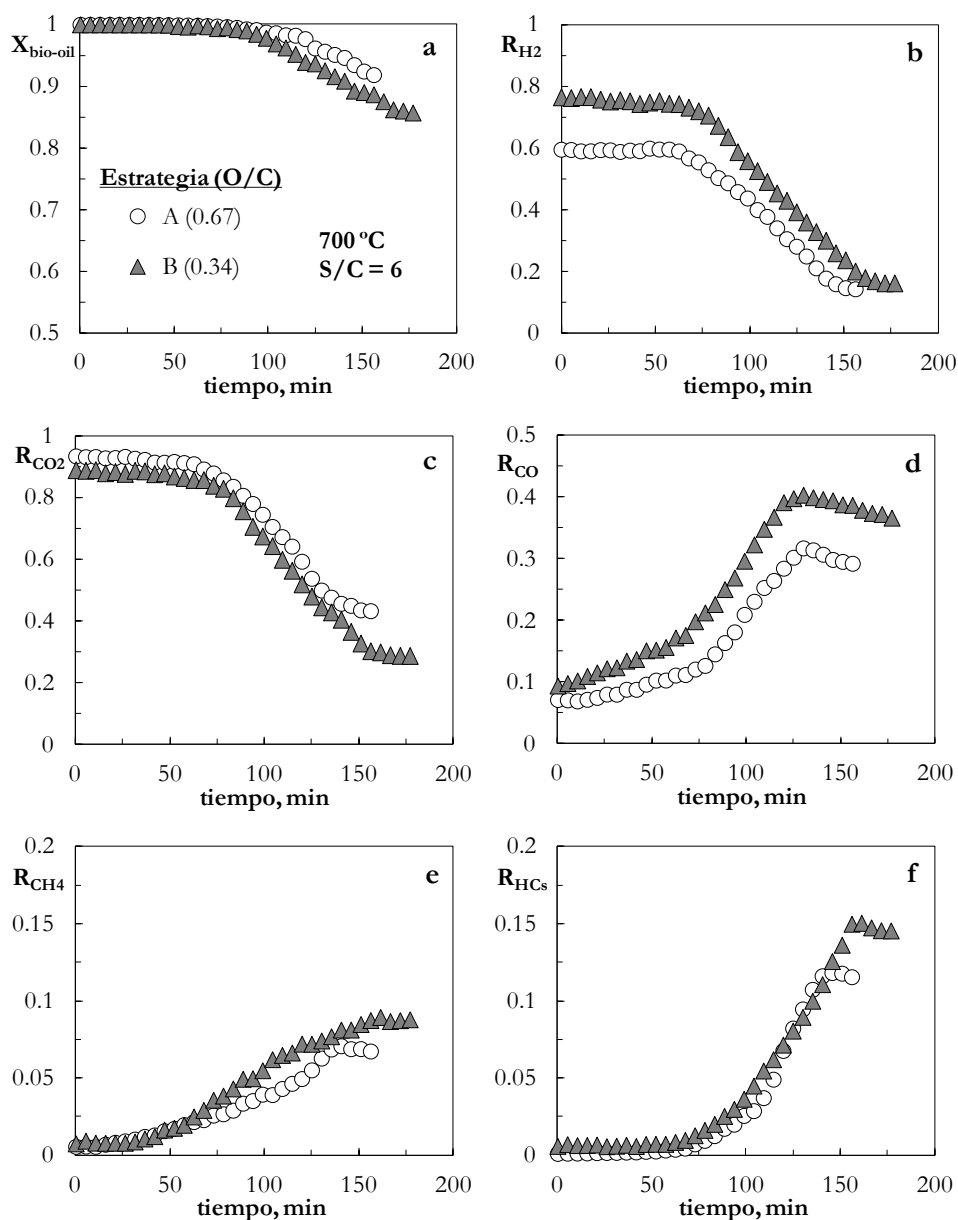


Figura 2.12. Comparación de la evolución de la conversión de bio-oil (a) y rendimiento de productos (b-f) en el OSR de bio-oil sobre catalizador Ni/LaAl850 cuando se alimenta O_2 ($P_{\text{O}_2}=0.04$ atm) antes (Estrategia A) o después (Estrategia B) de la etapa térmica. Condiciones de reacción: 700 °C; relación molar S/C, 6; relación molar O/C, 0.34-0.67; tiempo espacial, $0.6 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$.



CAPÍTULO 3

Discriminación de catalizadores

3. DISCRIMINACIÓN DE CATALIZADORES

La selección del catalizador para un proceso consiste en discernir cual es el que, con menor coste, ofrece el mejor compromiso de los criterios que cuantifican su comportamiento (actividad-selectividad-estabilidad) en las condiciones de operación óptimas. Como el comportamiento cinético del catalizador está condicionado por sus propiedades y éstas son consecuencia de las condiciones de preparación (con numerosas alternativas), la tarea de selección del catalizador óptimo resulta muy compleja, y requiere el estudio secuencial de las etapas de preparación, propiedades y comportamiento cinético de los catalizadores, interpretando y relacionando los resultados de estas tareas. Siguiendo esta metodología general, en este Capítulo 3 se analizan en primer lugar las propiedades de los catalizadores estudiados (Apartado 3.1), las cuales se han determinado con las técnicas descritas en el Apartado 2.2.3. Los resultados mostrados corresponden a catalizadores preparados con diferentes técnicas y en un abanico de condiciones. En segundo lugar (Apartado 3.2) se estudian los resultados del comportamiento cinético de los diferentes catalizadores en el OSR del bio-oil en unas condiciones determinadas, establecidas en estudios previos como adecuadas para la comparación de la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. En el Apartado 3.2 además, se compara el comportamiento cinético de los catalizadores de Ni con el de un catalizador comercial de Rh, soportado en $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Rh/ZDC), tomado como referencia, cuyo coste es mayor que el de los catalizadores preparados con Ni, pero que es previsible (y así se comprobó en experimentos previos) que tenga un buen comportamiento en el OSR del bio-oil, dada la conocida alta actividad del Rh para las reacciones de reformado de oxigenados e hidrocarburos (Chiodo y cols., 2010; Lucrédio y cols., 2012; Harju y cols., 2015), así como por la capacidad tanto del Rh como del soporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (con reconocidas propiedades redox), para atenuar la deposición de coque (Kusakabe y cols., 2004; Hoang y cols., 2015; Chen y cols., 2017a).

Por su importancia para la utilización y viabilidad del catalizador en un proceso a gran escala, además de cuantificar criterios de actividad, selectividad y estabilidad, se ha estudiado en el Apartado 3.3, una de las principales causas de la desactivación (la deposición de coque) y su eliminación. Esta eliminación del coque

se realiza por combustión, y su estudio está basado en el análisis por TPO de los catalizadores desactivados, cuyos resultados, además de delimitar la temperatura necesaria para la completa eliminación del coque, permiten determinar el contenido de coque depositado y ofrecen información de su naturaleza y ubicación en la estructura porosa de los catalizadores. Las condiciones del estudio tienen como referencia estudios previos de desactivación por coque de los catalizadores de Ni en reacciones de reformado de oxigenados (Valle y cols., 2018a,b).

En el Apartado 3.4 se ha estudiado la regenerabilidad de los catalizadores, que es su capacidad para recuperar las prestaciones del catalizador fresco, tras un tratamiento adecuado. La regenerabilidad es un aspecto clave para la selección del catalizador, e igualmente es importante la propuesta de las condiciones de una etapa de regeneración, adecuadas para conseguir la deseada recuperación de sus prestaciones, de forma que pueda utilizarse el catalizador casi indefinidamente en sucesivos ciclos de reacción-regeneración. En consecuencia, se ha realizado la combustión *in-situ* (en el reactor de lecho fluidizado) del coque depositado durante la reacción, utilizando una temperatura de combustión suficientemente alta (establecida en base a los resultados del Apartado 3.3), y el catalizador regenerado se ha utilizado en una segunda etapa de reacción, comparando los índices de reacción con los del catalizador fresco (primera etapa de reacción). La dificultad de recuperación de la actividad de los catalizadores de Ni, ha requerido un estudio adicional (Capítulo 5) de estrategias de regeneración alternativas.

Por otro lado, si bien no se han incluido los resultados en la memoria, también se han estudiado catalizadores de Co como fase activa, sintetizados en el laboratorio mediante los métodos de impregnación y sol-gel (Co/ α -Al₂O₃, Co/ZnO y LaCoO₃). Es destacable la muy baja actividad de estos catalizadores, con conversiones de bio-oil y rendimientos de H₂ cercanos a los obtenidos mediante rutas térmicas (sin catalizador). Esta baja actividad de los catalizadores de Co para el OSR del bio-oil completo contrasta con la elevada actividad de algunos de estos catalizadores de Co en el SR de etanol (Vicente y cols., 2014) y de la fracción acuosa del bio-oil (Remiro, 2012).

3.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Propiedades físicas

En la Figura 3.1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a los catalizadores de Ni soportado que se han sintetizado en el laboratorio (grafica a), como se ha descrito en el Apartado 2.2.2.1, y a los catalizadores comerciales, G90 y Rh/ZDC (grafica b). En la Tabla 3.1 se recogen las propiedades texturales (superficie BET, volumen de poro y diámetro medio de poro) de todos los catalizadores, determinadas a partir de las isothermas de la Figura 3.1.

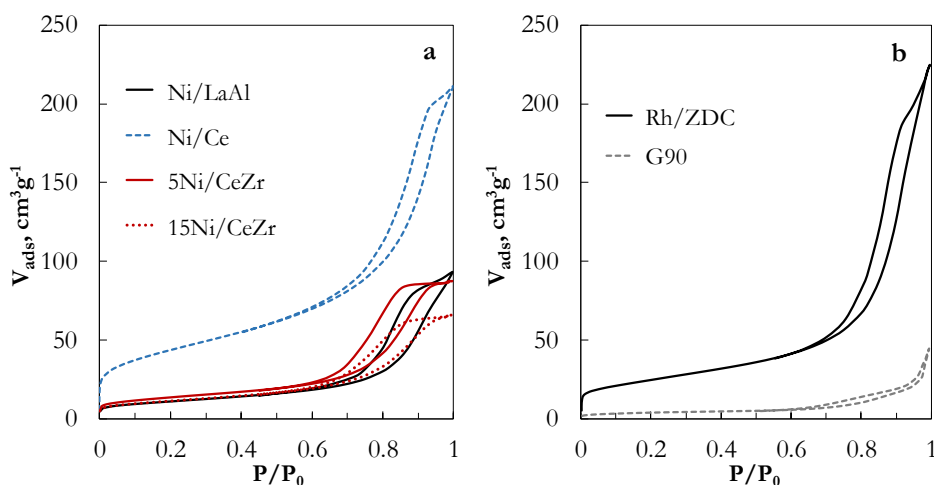


Figura 3.1. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de Ni soportado sintetizados (a), y de los catalizadores comerciales (b).

Las isothermas de adsorción-desorción de la Figura 3.1 ponen de manifiesto la mesoporosidad de todos los catalizadores (consecuencia de la naturaleza mesoporosa de sus soportes, cuyos isothermas de adsorción-desorción, no mostradas, tienen un perfil similar al de los correspondientes catalizadores), con un característico ciclo de histéresis, debido al diferente tamaño de la boca de entrada y del cuerpo de los poros (Leofanti y cols., 1998). Los catalizadores soportados sobre CeZr (5Ni/CeZr, 15Ni/CeZr y Rh/ZDC) presentan un ciclo de histéresis tipo H1 (con poros cilíndricos bien definidos), los catalizadores Ni/Ce o Ni/LaAl muestran un ciclo de tipo H3 (con poros constituidos por grietas), mientras que el catalizador

G90 tiene un ciclo de histéresis H4, con curvas de adsorción y desorción casi horizontales y paralelas, y que es propio de materiales cuyos poros son hendiduras estrechas (Sing y Williams, 2004).

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los soportes y catalizadores de Ni soportado sintetizados, y de los comerciales, de Ni (G90) y Rh (Rh/ZDC).

| Catalizador | $S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{poro}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{poro}}, \text{nm}$ |
|--|---|---|------------------------------|
| Soportes | | | |
| $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al) | 50.0 | 0.205 | 8.2 |
| La_2O_3 - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (LaAl) | 41.4 | 0.154 | 14.5 |
| CeO_2 (Ce) | 191.8 | 0.417 | 8.8 |
| CeO_2 - ZrO_2 (CeZr) | 47.6 | 0.121 | 7.9 |
| Catalizadores sintetizados | | | |
| Ni/LaAl | 37.6 | 0.145 | 14.6 |
| Ni/Ce | 159.2 | 0.312 | 8.2 |
| 5Ni/CeZr | 31.6 | 0.133 | 10.2 |
| 15Ni/CeZr | 23.2 | 0.116 | 10.4 |
| Catalizadores comerciales | | | |
| G90 | 19.0 | 0.041 | 12.2 |
| Rh/ZDC | 85.7 | 0.315 | 17.7 |

La mayor superficie específica BET corresponde al catalizador Ni/Ce ($159.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), debido al soporte ($191.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Como era de esperar, la impregnación del Ni sobre CeO_2 conlleva una disminución de su superficie, volumen y diámetro de poro, debido al bloqueo parcial de los poros por el Ni (Liao y cols., 2014). Esta misma tendencia de disminución de la accesibilidad del soporte tras la impregnación se observa también para los catalizadores de Ni soportados sobre CeO_2 - ZrO_2 y sobre La_2O_3 - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que es acorde con la bibliografía (Biswas y Kunzru, 2007; Ebiad y cols., 2012; Garbarino y cols., 2013). Para los catalizadores de Ni/CeZr, al aumentar el contenido de Ni disminuye la superficie específica y el volumen de poro, pero tiene lugar un ligero aumento del diámetro medio de poro respecto al del soporte, debido al bloqueo de los poros de menor tamaño. El catalizador comercial de Ni, G90, tiene la menor superficie específica y el menor volumen de poros de los estudiados, mientras que el catalizador de Rh,

Rh/ZDC, tiene una elevada superficie específica, más del doble que la de los catalizadores sintetizados en el laboratorio soportando Ni sobre $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. También es mayor el volumen y el diámetro medio de poro. Como se ha dicho anteriormente, las diferencias entre las propiedades de los catalizadores pueden atribuirse a las diferencias en el soporte.

En la Figura 3.2 y Tabla 3.2 se muestran los resultados de los análisis de adsorción-desorción de N_2 y de las propiedades derivadas, respectivamente, para los catalizadores máxicos de Ni-La, con estructura tipo perovskita, cuya preparación se ha descrito en el Apartado 2.2.2.3. En la Figura 3.3 y Tabla 3.3 se muestran los resultados correspondientes a los catalizadores máxicos de espinela NiAl_2O_4 , preparados con diferentes métodos (autocombustión, co-precipitación y sol-gel) como se ha explicado también en el Apartado 2.2.2.2.

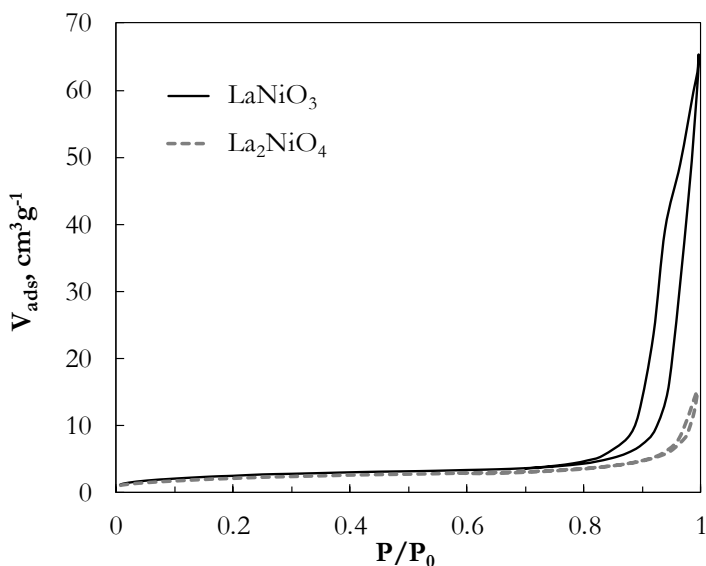


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados de tipo perovskita de Ni-La.

Tabla 3.2. Propiedades físicas de los catalizadores sintetizados de tipo perovskita de Ni-La.

| Catalizador | S_{BET} , m^2g^{-1} | V_{poro} , cm^3g^{-1} | d_{poro} , nm |
|---------------------------|--|--|------------------------|
| LaNiO_3 | 9.2 | 0.068 | 29.5 |
| La_2NiO_4 | 7.33 | 0.012 | 6.8 |

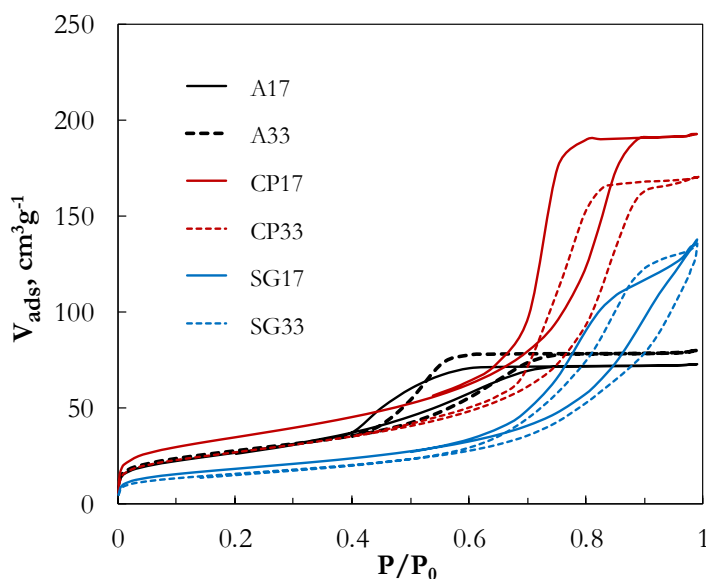


Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados de espinela NiAl_2O_4 .

Tabla 3.3. Propiedades físicas de los catalizadores sintetizados de espinela NiLa_2O_4 preparados por diferentes métodos y con diferentes contenidos de Ni.

| Catalizador | $S_{\text{BET}}, \text{m}^2\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{poro}}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ | $d_{\text{poro}}, \text{nm}$ |
|-------------|---|---|------------------------------|
| A17 | 92.5 | 0.11 | 4.8 |
| A33 | 96.8 | 0.12 | 5 |
| CP17 | 120.5 | 0.3 | 9.9 |
| CP33 | 93.5 | 0.18 | 7.9 |
| SG17 | 64.5 | 0.25 | 12.2 |
| SG33 | 55.4 | 0.2 | 14.3 |

Las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores tipo perovskita (Figura 3.2) son características de estos materiales, de baja porosidad y con poca superficie específica (Rida y cols., 2012; Singh y cols., 2016). Sin embargo, a pesar de que estas propiedades son bajas en todos estos materiales, sus isotermas son diferentes, debido a la meso-macroporosidad del catalizador LaNiO_3 . Así, el volumen de meso-macroporo (calculado como la diferencia entre el volumen de poro total y el de microporo) de este catalizador es $0.068 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, frente a $0.012 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ del catalizador La_2NiO_4 . (Tabla 3.2).

Por otro lado, los resultados de la Figura 3.3 y Tabla 3.3 ponen de manifiesto la importancia del método de síntesis sobre las propiedades texturales de los catalizadores máxicos de espinela NiAl_2O_4 . Así, los preparados por autocombustión y co-precipitación presentan las mayores áreas superficiales (Tabla 3.3). Además, a excepción de los catalizadores preparados por autocombustión, cuyas propiedades texturales son similares independientemente del contenido de Ni, los catalizadores con menor contenido de Ni (17 % en peso) tienen una superficie específica mayor que los catalizadores con un 33 % de Ni. Este resultado es acorde con la bibliografía de catalizadores de Ni soportados sobre Al_2O_3 (Seo y cols., 2011; Garbarino y cols., 2013; Jiménez-González y cols., 2015).

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3.3) son características de materiales mesoporosos, y de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, se pueden identificar tres tipos de histéresis diferentes para estos catalizadores según el método de preparación. Los catalizadores preparados por autocombustión (A), presentan un ciclo de histéresis H4, con curvas de adsorción y desorción casi horizontales y paralelas, características de materiales cuyos poros son hendiduras estrechas (Sing y Williams, 2004). Consecuentemente, estos catalizadores tienen el menor diámetro medio de poro (Tabla 3.3). En las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores preparados por co-precipitación (CP), se aprecia un ciclo de histéresis de tipo H2, con un descenso bastante pronunciado de la rama de desorción, que se atribuye a poros con aperturas heterogéneas en tamaño y forma. Por último, los catalizadores preparados mediante sol-gel (SG) tienen un ciclo de histéresis del tipo H3, correspondiente a materiales compuestos por partículas laminares, con poros que son grietas con una abertura relativamente grande y poco uniforme (Leofanti y cols., 1998), acorde con los valores de diámetro medio de poro obtenidos (Tabla 3.3).

3.1.2. Propiedades metálicas

3.1.2.1. Reducibilidad de los catalizadores (TPR)

En la Figura 3.4 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores sintetizados de Ni soportado y de los dos

catalizadores comerciales, G90 y Rh/ZDC. Como se observa, los perfiles son muy diferentes, dependiendo del contenido de Ni y del soporte. Estos ensayos han servido en primer lugar para delimitar la temperatura de activación del catalizador, con objeto de obtener mediante reducción las especies de metal en su estado activo para el reformado (Ni^0 y Rh^0).

Entre los catalizadores de Ni soportado, el catalizador Ni/LaAl es el que necesita una mayor temperatura (800 °C) para la total reducción del metal, mientras que se requieren temperaturas notablemente más bajas (por debajo de 500 °C) para la total reducción del Ni en el resto de catalizadores. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia del soporte y su interacción con el metal sobre la reducibilidad de éste, habiendo una interacción mucho más fuerte en la mezcla Ni- Al_2O_3 que en la unión del Ni con óxidos de Ce y/o Zr (Silva y cols., 2013; Ding y cols., 2015).

El perfil TPR del catalizador Ni/LaAl presenta en la Figura 3.4 dos dominios de reducción, anchos y asimétricos, lo que pone de manifiesto la existencia de diferentes especies metálicas reducibles. En el primer intervalo temperatura, 250-370 °C, tiene lugar la reducción a Ni^0 del NiO superficial con baja interacción con el soporte (Vos y cols., 2001). El segundo intervalo de reducción, 370-700 °C, corresponde con la reducción a Ni^0 de especies de NiO_x bien dispersas, de naturaleza probablemente amorfa y con fuerte interacción con el soporte (Valle y cols., 2014a). La posición de las bandas de reducción en este intervalo depende de la fase de la Al_2O_3 que soporta las especies NiO_x , de modo que los picos a menor temperatura corresponden a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se desplazan hacia valores mayores de la temperatura para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Xu y cols., 2009). También se observa para este catalizador un pico de reducción muy poco intenso por encima de 700 °C, que corresponde a la reducción del Ni de la fase de espinela de aluminato de níquel (NiAl_2O_4). La poca intensidad de este pico se explica por la baja temperatura de calcinación del catalizador (550 °C), porque la formación de la espinela requiere una mayor temperatura (Li y Chen., 1995; Valle y cols., 2014a; Khateria y cols., 2016).

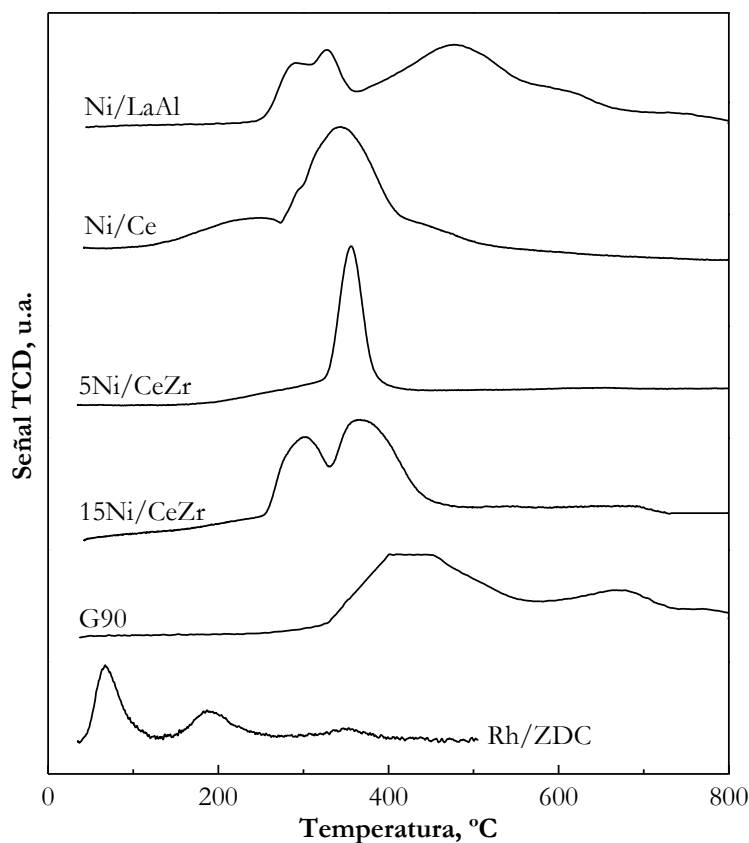


Figura 3.4. Perfil TPR de los catalizadores sintetizados de Ni soportado y de los catalizadores comerciales, G90 y Rh/ZDC.

El catalizador comercial G90 presenta un pico de reducción mayoritario, con un máximo cercano a 420 °C, asociado a la reducción de NiO interaccionando ligeramente con el soporte de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que el pico a 680 °C está probablemente relacionado con la reducción del Ni^{2+} de la fase NiAl_2O_4 (Lopez y cols., 2015), de acuerdo con la composición facilitada por el proveedor (Sud-Chemie).

El catalizador Ni/Ce presenta dos picos de reducción, uno minoritario y ancho por debajo de 250 °C y otro mayoritario en el intervalo 250-400 °C, que corresponden a la reducción de especies de NiO con diferente nivel de interacción con el soporte de CeO_2 (Tada y cols., 2012). Además, debe tenerse en cuenta la posible reducción del soporte CeO_2 a una temperatura cercana a 400 °C, que puede

solaparse con el pico de reducción del NiO. Este hecho es el bien establecido efecto “*spillover*”, donde el H₂ adsorbido en las partículas metálicas se disocia en hidrógeno monoatómico, el cual se desplaza hacia la superficie del soporte, donde reacciona (Holgado y cols., 2000; Gonzalez-Delacruz y cols., 2010).

Los perfiles TPR de los catalizadores de Ni soportados sobre CeO₂-ZrO₂ tienen un pico con máximo a 360 °C, correspondiente a la reducción de NiO con fuerte interacción con el soporte. En el catalizador de alto contenido de Ni (15Ni/CeZr) aparece otro pico de consumo de H₂ a menor temperatura (con máximo por debajo de 300 °C), que puede atribuirse a la reducción de especies de NiO libres o con baja interacción metal-soporte (Pengpanich y cols., 2004; Roh y cols., 2009). Esta baja interacción es debida probablemente a la elevada carga metálica de este catalizador.

En el perfil TPR del catalizador Rh/ZDC se observan tres picos de reducción, con máximos a 65, 200 y 345 °C. Los dos picos a menor temperatura corresponden a la reducción de especies de Rh, mientras que el pico a 345 °C corresponde a la reducción de especies de CeO₂, la cual está favorecida por la fuerte interacción Rh-CeO₂ y por el fenómeno de *spillover* (Rochinni y cols., 2002; Cai y cols., 2008; Cao y cols., 2017). El pico de reducción a 65 °C se ha atribuido en la bibliografía a la reducción a Rh⁰ de especies Rh₂O₃ que se encuentran alta y uniformemente dispersas y que tienen poca interacción con el soporte (Fornasiero y cols., 1995; Eriksson y cols., 2007). El segundo pico, con máximo a 200 °C, ha sido atribuido por algunos autores a la reducción del Rh₂O₃ másico, presente en forma de grandes partículas sobre la superficie del catalizador (Diagne y cols., 2002; Peela y Kunzru, 2011), mientras que otros autores han relacionado un pico cercano a 200 °C con la reducción de la misma especie que interacciona con el soporte en capas inferiores para un catalizador de Rh/ZrO₂ (Zhang y cols., 1988; Cao y cols., 2017).

Los catalizadores de tipo perovskita de Ni-La (Figura 3.5) tienen perfiles TPR parecidos, con dos bandas de reducción bien diferenciadas, si bien desplazadas hacia mayores temperaturas para el catalizador La₂NiO₄, lo que pone de manifiesto una más fuerte interacción entre el Ni y La₂O₃ respecto al catalizador LaNiO₃ (Guo y cols., 2008).

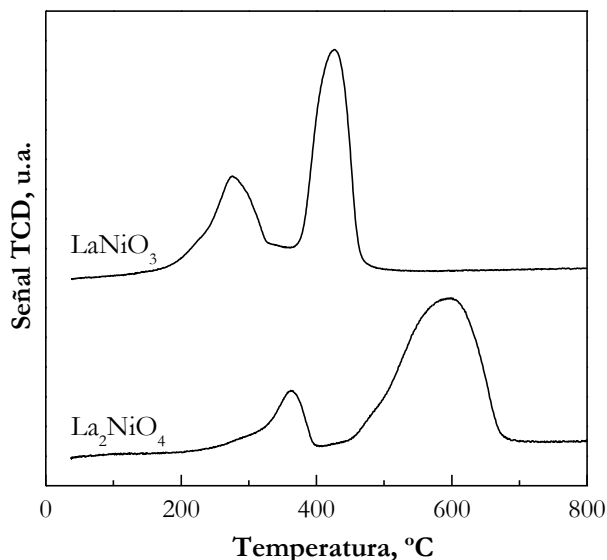
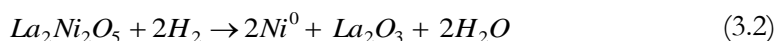
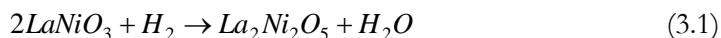


Figura 3.5. Perfil TPR de los catalizadores de tipo perovskita de Ni-La.

El catalizador LaNiO_3 presenta los dos máximos de reducción, a 280 y 420 °C, correspondientes a la reducción del precursor LaNiO_3 en dos etapas consecutivas: en primer lugar, se produce la reducción de especies Ni^{3+} a especies Ni^{2+} , Ec. (3.1), formándose la fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, la cual es reducida en una segunda etapa a mayor temperatura, con formación de Ni^0 y La_2O_3 , Ec. (3.2) (Maneering y cols, 2011; Lin y cols., 2013; Moradi y cols., 2014). Según la estequiometría de las etapas de reducción, la relación entre el área del segundo y primer pico debe ser igual a 2 (Singh y cols., 2016).



Los máximos del perfil TPR del catalizador La_2NiO_4 aparecen a 380 y 600 °C. Las etapas de reducción de este precursor no están todavía claras y no existe un consenso en la bibliografía sobre la asignación de ambos picos. Así, mientras que algunos autores asignan el primer pico a la reducción de los iones Ni^{3+} a Ni^{2+} y el segundo pico a la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 (Liu y Au, 2003; Li y cols., 2016b), otros asumen que primero ocurre la reducción del exceso de oxígeno

de la fase $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ y que la reducción de la fase La_2NiO_4 resultante ocurre en una sola etapa, en torno a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Fontaine y cols., 2004; Gallego y cols., 2008).

En la Figura 3.6 se muestran los perfiles TPR para los catalizadores básicos con estructura tipo espinela NiAl_2O_4 preparados por diferentes métodos de síntesis.

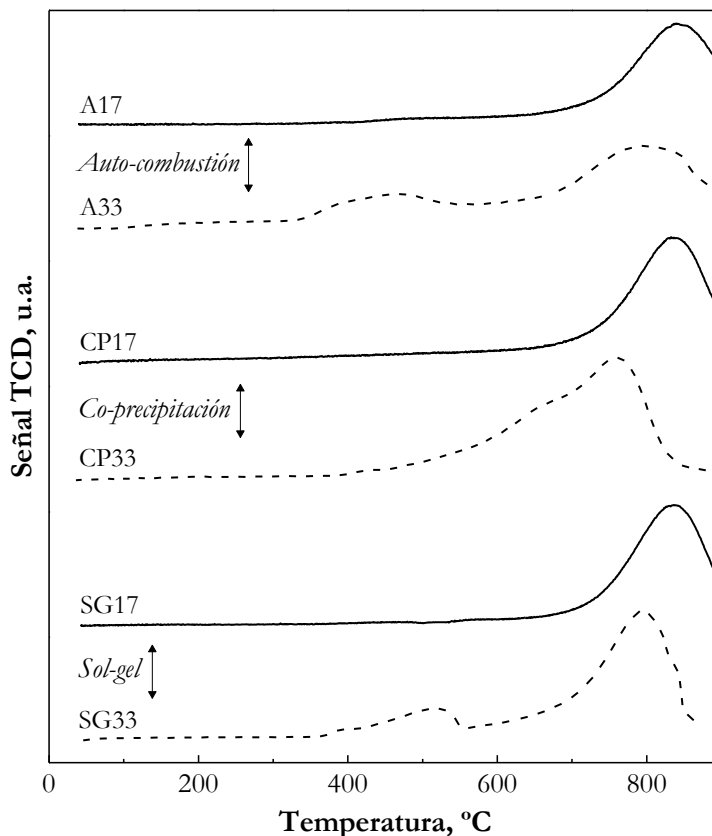


Figura 3.6. Perfil TPR de los catalizadores de tipo espinela NiAl_2O_4 preparados por diferentes métodos.

Todos estos catalizadores presentan un pico de reducción con máximo alrededor de $800\text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la reducción de los iones Ni^{+2} incorporados en la estructura de la espinela y que requieren una alta temperatura para romper sus fuertes enlaces (Salhi y cols., 2008; Benrabaa y cols., 2017). La reducción de los catalizadores con un 33 % de Ni requiere una menor temperatura, indicando que un mayor contenido de Ni favorece la reducibilidad del metal (Alberton y cols.,

2007; Zongouei y cols., 2010). Los catalizadores A33 y SG33 presentan además otra banda de reducción a 450-500 °C, que pone de manifiesto la presencia de otra especie metálica diferente a la espinela NiAl_2O_4 . Como se ha comentado para el catalizador de Ni/LaAl, esta banda se atribuye a la reducción a Ni^0 del NiO con fuerte interacción con el soporte, pero que no forma parte de la espinela de NiAl_2O_4 . Su origen en ambos catalizadores puede explicarse por la utilización de un exceso de Ni y/o un defecto de Al en la síntesis del catalizador, o bien por la dificultad de los métodos de autocombustión (A) y sol-gel (SG) para hacer reaccionar por completo el NiO y la Al_2O_3 , de forma que el Ni no queda totalmente incorporado en la estructura cúbica de espinela NiAl_2O_4 .

A la vista de estos resultados, se ha fijado la temperatura de reducción de estos catalizadores en 850 °C (máxima temperatura recomendable de operación del equipo de reacción), para asegurar la máxima reducción posible de la fase espinela, que es prácticamente completa para los catalizadores con 33 % de Ni.

3.1.2.2. Estructura cristalina (Difracción de rayos X)

En la Figura 3.7 se muestran los resultados de difracción de rayos X (XRD) para los catalizadores de Ni soportado y Rh/ZDC, en su estado fresco, antes y después de su reducción (a 700 °C).

En el catalizador Ni/LaAl se observa la presencia de hasta cinco fases diferentes, en función del estado de oxidación de la muestra. En ambos estados (oxidado y reducido) se identifica la presencia de las fases de Al_2O_3 (JCPDS n° 00-010-0173), NiAl_2O_4 (JCPDS n° 00-010-0339) y LaAlO_3 (JCPDS n° 01-085-1071), mientras que en la muestra oxidada se observa también la presencia de NiO (JCPDS n° 00-004-0835), y en la reducida el Ni^0 (JCPDS n° 00-004-0850). La identificación mediante el difractograma XRD de una pequeña fracción de NiAl_2O_4 en el catalizador Ni/LaAl (fase formada incipientemente en la calcinación a 550 °C), ratifica la asignación provisional a esta fase del hombro por encima de 700 °C en el análisis TPR (Figura 3.4). Esta especie permanece en el catalizador reducido, debido a que su reducción a Ni^0 requiere de una temperatura superior a 700 °C.

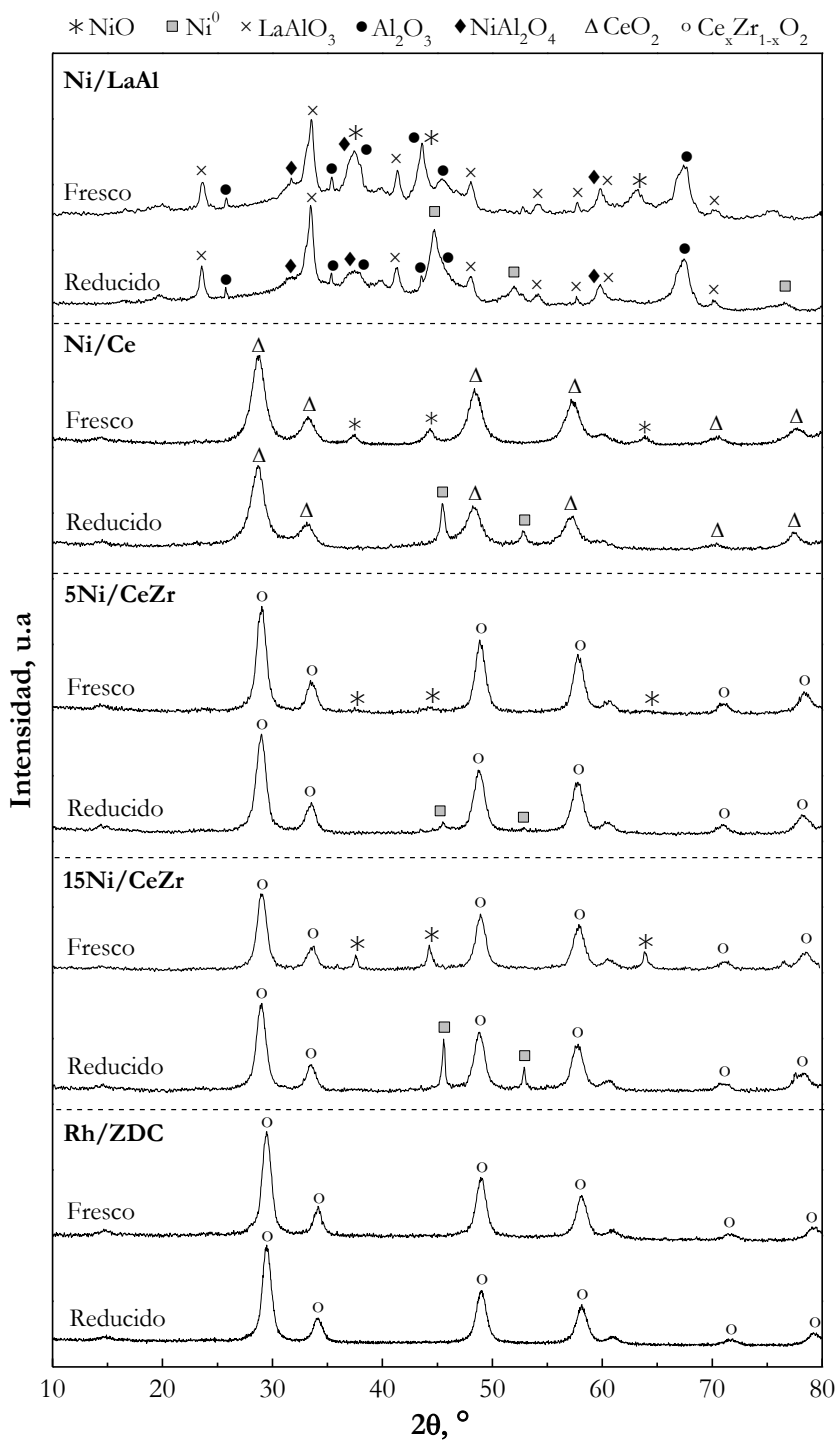


Figura 3.7. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni soportado y Rh/ZDC, antes de su reducción (fresco) y después de su reducción a 700 °C.

Las bandas correspondientes a las fases de NiO (catalizadores oxidados) y Ni⁰ (catalizadores reducidos) también se identifican en los catalizadores de Ni soportados sobre óxidos de ceria o ceria-zirconia (Ni/Ce, 5Ni/CeZr y 15Ni/CeZr). Sin embargo, las señales de estas dos fases en el catalizador 5Ni/CeZr son muy poco intensas, debido al bajo contenido de Ni. Las señales correspondientes a la fase CeO₂ (JCPDS n° 01-081-0792) se identifican en el difractograma de estos tres catalizadores, con picos que son característicos de la estructura de la fluorita (Diagne y cols., 2002; Varez y cols., 2006). El dopaje de CeO₂ con ZrO₂ (catalizadores 5/NiCeZr y 15Ni/CeZr) genera un ligero desplazamiento de las bandas del soporte hacia mayores valores de 2θ, lo cual es característico de la incorporación de iones Zr⁺⁴ en la estructura de CeO₂ (Reddy y cols., 2012; Li y cols., 2016c).

En el difractograma de rayos X del catalizador comercial Rh/ZDC se detecta la presencia de picos característicos del soporte de CeO₂-ZrO₂, si bien desplazados hacia mayor valor del ángulo 2θ respecto a los mismos picos en los catalizadores de Ni soportado, lo que indica un mayor contenido de Zr en el catalizador comercial. Cabe destacar que no se observan especies de Rh₂O₃ o de Rh⁰ en el catalizador antes y después de la reducción, respectivamente, lo que es explicable por el bajo contenido y la elevada dispersión del Rh sobre el soporte de CeO₂-ZrO₂ (Diagne y cols., 2002; Haneda y cols., 2008).

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer, Ec. (2.2), se ha determinado el tamaño medio de cristalita de Ni⁰ de los catalizadores de Ni soportados (Tabla 3.4). El valor en el ángulo 2θ = 51.8 ° para el catalizador 5Ni/CeZr no se ha podido estimar por la baja intensidad del pico correspondiente. El menor tamaño de partícula corresponde al catalizador Ni/LaAl, que tiene un tamaño medio cercano a 8 nm. El resto de catalizadores tiene un tamaño medio de partícula notablemente mayor, lo que pone de manifiesto el efecto estabilizador del soporte LaAl (principalmente la fase La₂O₃), que atenúa la agregación del metal durante la reducción (Qin y cols., 2014; Si y cols., 2016). El aumento del contenido de Ni del 5 al 15 % desfavorece su dispersión en el soporte CeZr, con un aumento del tamaño medio de las cristalitas de Ni de 21.4 a 34.2 nm.

Tabla 3.4. Tamaño de cristalita de Ni⁰ para los catalizadores de Ni soportado frescos reducidos, determinados para los ángulos de difracción 44.5 ° (plano 111) y 51.8 ° (plano 200).

| Catalizador | dNi ⁰ , nm (44.5°) <i>plano (1 1 1)</i> | dNi ⁰ , nm (51.8°) <i>plano (2 0 0)</i> |
|-------------|---|---|
| Ni/LaAl | 8.7 | 7.6 |
| Ni/Ce | 23.4 | 20.5 |
| 5Ni/CeZr | 21.4 | - |
| 15Ni/CeZr | 34.2 | 30.7 |
| G90* | 24 | - |

*(Arregi, 2017).

Los difractogramas de los catalizadores de tipo perovskita de La-Ni se muestran en la Figura 3.8 en los estados previos y tras su reducción. Antes de su reducción, el difractograma del catalizador LaNiO₃ presenta picos correspondientes a la fase de perovskita LaNiO₃ (JCPDS n° 34-1181), demostrando la eficacia del método de síntesis mediante autocombustión para la obtención de esta fase. En cambio, en el difractograma del catalizador La₂NiO₄ se identifica además de la fase La₂NiO₄ (JCPDS n° 00-034-0314), la presencia de especies La₂O₃ (JCPDS n° 05-0602), lo que puede deberse a la necesidad de mayor temperatura de calcinación o a un defecto de combustible (glicina) durante la síntesis por autocombustión, que ha evitado la reacción de combustión completa (Dong y cols., 2007).

Para estos catalizadores, los tamaños de cristalita de Ni⁰ (Tabla 3.5) se han estimado con la Ec. (2.2), únicamente a partir de los picos para el ángulo 44.5 °, al verse altamente interferida la señal para el ángulo 51.8 ° por solapamiento de la correspondiente a la fase La₂O₃. El mayor tamaño medio de cristalita en el catalizador LaNiO₃ (14.2 nm) respecto al del La₂NiO₄ (11.6 nm), ha sido observado también por Guo y cols. (2017), quienes atribuyen este resultado al mayor contenido de Ni en el catalizador LaNiO₃, lo que dificulta su dispersión.

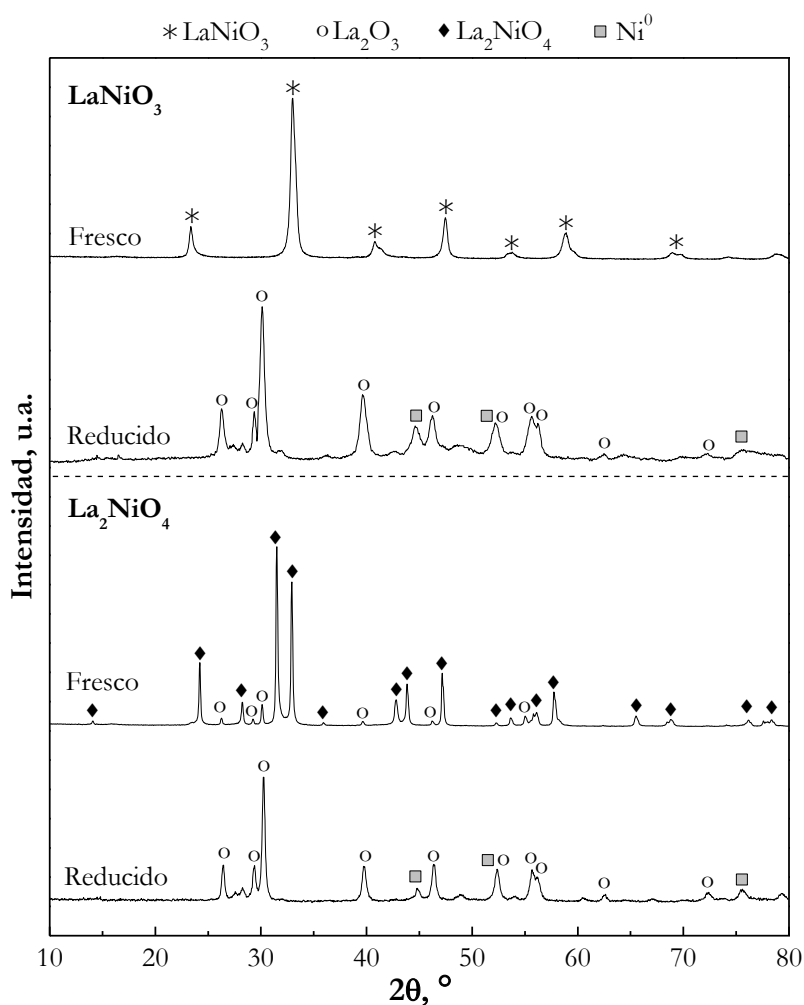


Figura 3.8. Difractogramas de rayos X de los catalizadores máxicos de tipo perovskita de Ni-La.

Los difractogramas de los catalizadores máxicos de espinela NiAl₂O₄ preparados por diferentes métodos se muestran en la Figura 3.9a (antes de reducir) y 3.9b (muestras reducidas a 850 °C). En concordancia con los resultados de TPR (Figura 3.6), en las muestras calcinadas se observan picos de difracción de la fase NiAl₂O₄, con la presencia de picos de NiO en las muestras A33 y SG33. En cambio, en los difractogramas de las muestras reducidas se identifican únicamente picos de Ni⁰ y Al₂O₃, lo que demuestra la completa reducción del Ni²⁺ de la fase de espinela NiAl₂O₄ a Ni⁰.

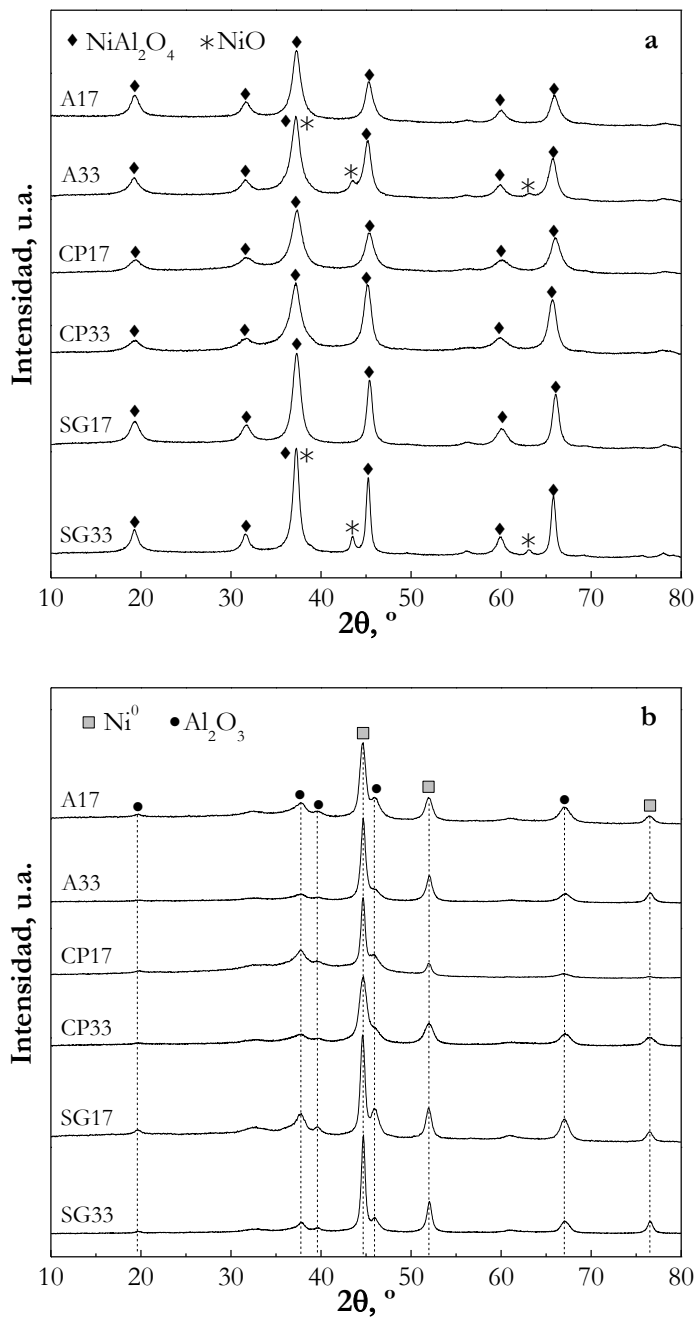


Figura 3.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores máxicos de espinela NiAl_2O_4 preparados por diferentes métodos, antes de su reducción (a) y reducidos (b).

A partir de los difractogramas de las muestras reducidas, mediante la Ec. (2.2) se ha determinado el tamaño medio de cristalita de Ni^0 en los planos de

difracción 111 y 200 para los catalizadores másicos de tipo espinela NiAl_2O_4 (Tabla 3.5). A partir de los resultados en el plano 200 (pico libre, sin interacción de la banda correspondiente a la fase Al_2O_3) se ha obtenido un intervalo de tamaños entre 11.7 nm (para el catalizador CP33) y 18.2 nm (para el catalizador A17). En el caso de los catalizadores preparados mediante sol-gel, se observa que un mayor contenido de Ni conlleva una peor dispersión del Ni y, por tanto, un mayor tamaño de las cristalitas de Ni^0 en el catalizador reducido. Sin embargo, para los catalizadores preparados mediante autocombustión y co-precipitación, se observa la tendencia opuesta. Como se mostrará en el apartado siguiente, esta diferente dispersión de las partículas metálicas tendrá un efecto significativo en el comportamiento cinético de estos catalizadores.

Tabla 3.5. Tamaño de cristalita de Ni^0 para los catalizadores másicos de perovskita Ni-La y espinela NiAl_2O_4 frescos reducidos, determinados para los ángulos de difracción 44.5° (plano 111) y 51.8° (plano 200).

| Catalizador | $d\text{Ni}^0$, nm (44.5°) <i>plano (1 1 1)</i> | $d\text{Ni}^0$, nm (51.8°) <i>plano (2 0 0)</i> |
|---|--|--|
| Tipo perovskita de Ni-La | | |
| LaNiO_3 | 14.2 | - |
| La_2NiO_4 | 11.6 | - |
| Tipo espinela NiAl_2O_4 | | |
| A17 | 22.6 | 18.2 |
| A33 | 17.5 | 13 |
| CP17 | 19.5 | 15.5 |
| CP33 | 15.5 | 11.7 |
| SG17 | 18 | 14 |
| SG33 | 22 | 17 |

3.1.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Algunos de los catalizadores han sido caracterizados mediante esta técnica para determinar su composición química superficial. Los resultados de los catalizadores soportados analizados, junto con el catalizador comercial de Rh, se muestran en la Tabla 3.6. En la Tabla 3.7 se muestran los resultados correspondientes a los catalizadores másicos de Ni.

Tabla 3.6. Composición másica superficial de los catalizadores de Ni soportado y del comercial Rh/ZDC (antes y después de su reducción), determinada mediante espectroscopía XPS.

| Catalizador | Ni | Al | La | Ce | Zr | O | Rh |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Ni/LaAl | 33.2 | 14.8 | 25.2 | - | - | 26.8 | - |
| Ni/LaAl _{red} | 20.1 | 21.6 | 26.3 | - | - | 32 | - |
| Ni/Ce | 14.9 | - | - | 51.1 | - | 34 | - |
| Rh/ZDC | - | - | - | 38.2 | 29.5 | 28.8 | 3.5 |
| Rh/ZDC _{red} | - | - | - | 32.7 | 38.1 | 26 | 3.2 |

El catalizador Ni/LaAl sin reducir tiene un contenido de Ni superficial del 33 % en peso, que es tres veces el contenido másico nominal en su síntesis. Teniendo en cuenta que este catalizador se ha preparado mediante impregnación de un soporte de baja superficie específica, este resultado debe interpretarse considerando que el contenido de Ni en las capas más superficiales sea alto y vaya disminuyendo hacia el centro de la partícula de catalizador. En el catalizador reducido, en cambio, el contenido de Ni superficial es considerablemente menor, lo que sugiere la migración de una cierta cantidad de Ni hacia capas más profundas de la partícula (no analizadas mediante esta técnica) durante su reducción, mientras que la superficie tiene una mayor concentración de Al₂O₃ soporte que la correspondiente al catalizador sin reducir.

Por el contrario, el contenido de Ni superficial del catalizador Ni/Ce es similar al contenido nominal de su preparación (mediante impregnación.) Como se ha comentado previamente, el soporte de CeO₂ tiene una superficie específica alta (191.8 m²g⁻¹), lo que explica que el Ni quede impregnado uniformemente en la superficie del soporte y que el catalizador, por tanto, no presente un perfil radial del contenido de Ni en la partícula.

En el catalizador Rh/ZDC el contenido superficial de Rh es notablemente mayor que el contenido medio facilitado por el proveedor (2 % en peso). Este resultado ha sido explicado mediante un análisis de perfil destructivo o *depth profile* (resultados no mostrados), que ha evidenciado que la ubicación del pequeño contenido de Rh es meramente superficial. En la técnica utilizada la superficie del material es bombardeada por iones de un gas noble (Ar) que se aceleran por la

diferencia del potencial eléctrico en la superficie y eliminan las capas superiores del catalizador, permitiendo mediante un nuevo análisis de XPS, determinar la concentración en diferentes estratos del catalizador. El catalizador de Rh/ZDC fue analizado tras 10 y 20 minutos de bombardeo con electrones de Ar. Ya en el primer análisis (tras 10 min de bombardeo), no fue detectada la presencia de Rh. Varios autores han apuntado la posible y a veces indeseable eliminación preferencial de algunos compuestos con altos tiempos de bombardeo, por un cambio en el equilibrio de la composición superficial del catalizador (González-Elipe y cols., 1991; Hofmann y cols., 2017). Debido al bajo tiempo de bombardeo y a la desaparición completa del Rh tras solamente 10 min, parece poco probable este problema en el análisis.

Tabla 3.7. Composición másica superficial de los catalizadores másicos de Ni, determinada mediante espectroscopía XPS.

| Catalizador | Ni | Al | La | O |
|--|------|------|------|------|
| Tipo perovskita de Ni-La | | | | |
| LaNiO ₃ | 21.6 | - | 56 | 22.4 |
| La ₂ NiO ₄ | 11.6 | - | 63.1 | 25.3 |
| Tipo espinela NiAl₂O₄ | | | | |
| CP33 | 33.4 | 29.8 | - | 36.8 |
| CP33 _{red} | 18 | 39.3 | - | 42.7 |

La concentración de Ni superficial de los catalizadores másicos (Tabla 3.7), es similar a la concentración de Ni en la fase que conforma la estructura del catalizador, sobre todo para el catalizador de espinela NiAl₂O₄ con un 33 % en peso de Ni (CP33). Al igual que para el catalizador Ni/LaAl, el catalizador CP33 reducido tiene un menor contenido en Ni superficial, por lo que parece clara la tendencia del Ni a concentrarse en capas inferiores durante la reducción en sistemas Ni/Al₂O₃, sobre todo al aumentar la temperatura de reducción.

3.2. COMPORTAMIENTO EN EL OSR DE BIO-OIL

En este apartado se comparan los resultados de la evolución con el tiempo de los índices de reacción (conversión de bio-oil y rendimiento de productos) obtenidos en el OSR de bio-oil con los diferentes catalizadores de Ni y con el catalizador Rh/ZDC. Estas reacciones se han llevado a cabo con el fin de realizar una discriminación preliminar de catalizadores para el OSR de bio-oil, en base a criterios de actividad, selectividad de H₂ y estabilidad. Los resultados se han agrupado por el tipo de catalizador, diferenciando entre los catalizadores soportados (Apartado 3.2.1) y los catalizadores másicos (Apartado 3.2.2). Entre los catalizadores de Ni soportado, se incluyen los sintetizados en el laboratorio por impregnación y los catalizadores comerciales G90 y Rh/ZDC. Entre los catalizadores másicos se incluyen los de estructura tipo perovskita de Ni-La (LaNiO₃ y La₂NiO₄) y de tipo espinela de aluminato de níquel (NiAl₂O₄), obtenida esta última mediante diferentes métodos de síntesis. En todos los ensayos se han mantenido constantes las condiciones fluidodinámicas y se han empleado las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura de reacción: 700 °C
- Temperatura de reducción: 700 ó 850 °C (7 % v/v H₂/N₂) durante 2 h
- Presión del sistema: 1.4 bar (presión atmosférica más la sobrepresión generada en el equipo de reacción por los reactivos y productos de reacción)
- Relación molar vapor de agua/carbono (S/C): 6
- Relación molar oxígeno/carbono (S/C): 0.34
- Caudal de bio-oil alimentado: 0.08 mL min⁻¹
- Caudal de gas inerte (N₂): 50 mL min⁻¹
- Tiempo espacial: entre 0.1 y 0.3 g_{catalizador} h (g_{bio-oil})⁻¹ (variable en función del contenido de Ni del catalizador, con objeto de establecer algunas comparaciones para un mismo valor del tiempo espacial referido al contenido metálico, g_{Ni} h (g_{bio-oil})⁻¹)
- Tamaño de partícula de catalizador: 125-250 μm
- Relación C_{Si} (inerte)/catalizador: superior a 8
- Alimentación: El estudio del comportamiento cinético de catalizadores de Ni soportados (Apartado 3.2.1) y másicos de tipo perovskita de Ni-La (Apartado 3.2.2.1) se ha realizado con el bio-oil *IK-1*, mientras que el bio-oil

IK-2 ha sido utilizado con los catalizadores másicos de NiAl_2O_4 (Apartado 3.2.2.2)

Los valores adecuados del tamaño de partícula, caudal total de gas y relación (sólido inerte)/catalizador, fueron determinados en estudios previos, para mantener una adecuada y estable fluidodinámica en el reactor de lecho fluidizado y para evitar restricciones difusionales en el reformado (Vicente, 2012; Montero y cols., 2015; Aramburu, 2016). Las condiciones de operación (temperatura, relación molar S/C, tiempo espacial) se han seleccionado en base a estudios previos (Remiro, 2012; Aramburu, 2016), con el objetivo de obtener una elevada actividad inicial, pero también con una desactivación apreciable en un corto tiempo de reacción (2-5 h), con objeto de poder valorar las diferencias en la estabilidad de los catalizadores.

3.2.1. Catalizadores soportados

En la Figura 3.10 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de los oxigenados del bio-oil (Figura 3.10a) y del rendimiento de H_2 (Figura 3.10b) para los catalizadores de Ni soportados, mientras que en la Figura 3.11 se muestran los rendimientos de los productos de reacción conteniendo carbono (CO_2 , CO, CH_4 e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_4$, denominados abreviadamente HCs y constituidos principalmente por etileno y propileno) correspondientes a los mismos experimentos de la Figura 3.10. Se incluyen en ambas figuras los resultados obtenidos con el catalizador comercial Rh/ZDC tomado como referencia. Las líneas discontinuas corresponden a los valores de conversión y rendimientos de productos obtenidos mediante las rutas térmicas de reacción (en ausencia de catalizador), y se han incorporado en las figuras porque son los valores que se obtienen cuando el catalizador esté completamente desactivado.

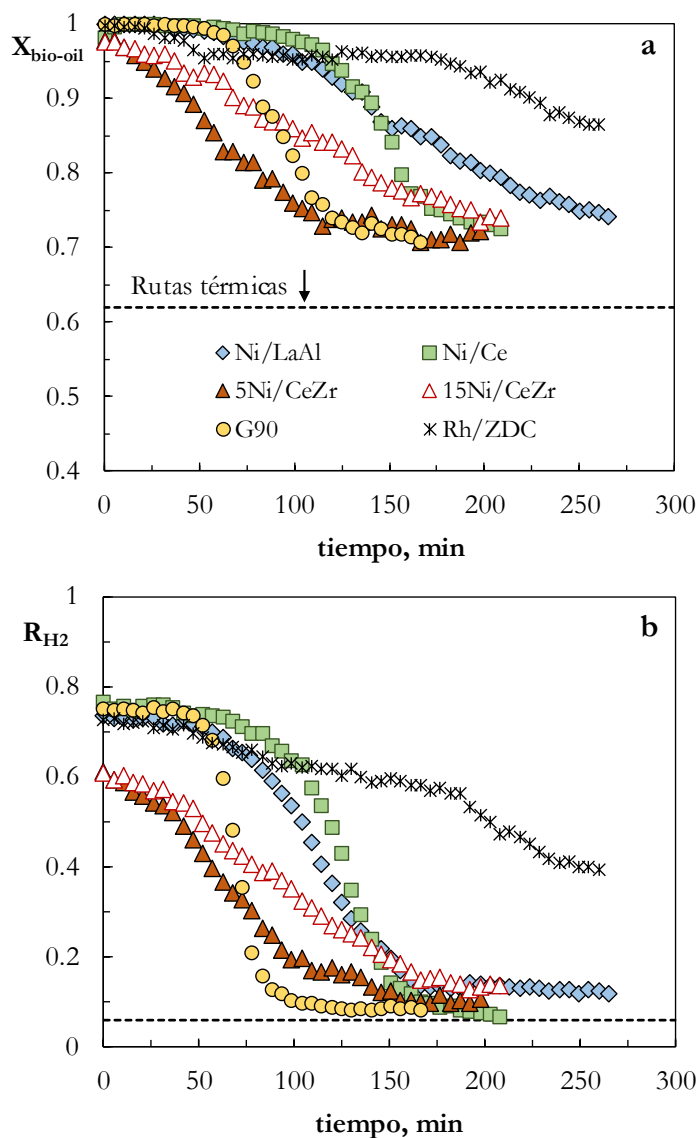


Figura 3.10. Comparación para los catalizadores de Ni soportado y el catalizador Rh/ZDC de la evolución con el tiempo de la conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H_2 (b). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; tiempo espacial, $0.3 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ catalizadores de Ni), o $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (catalizador Rh/ZDC).

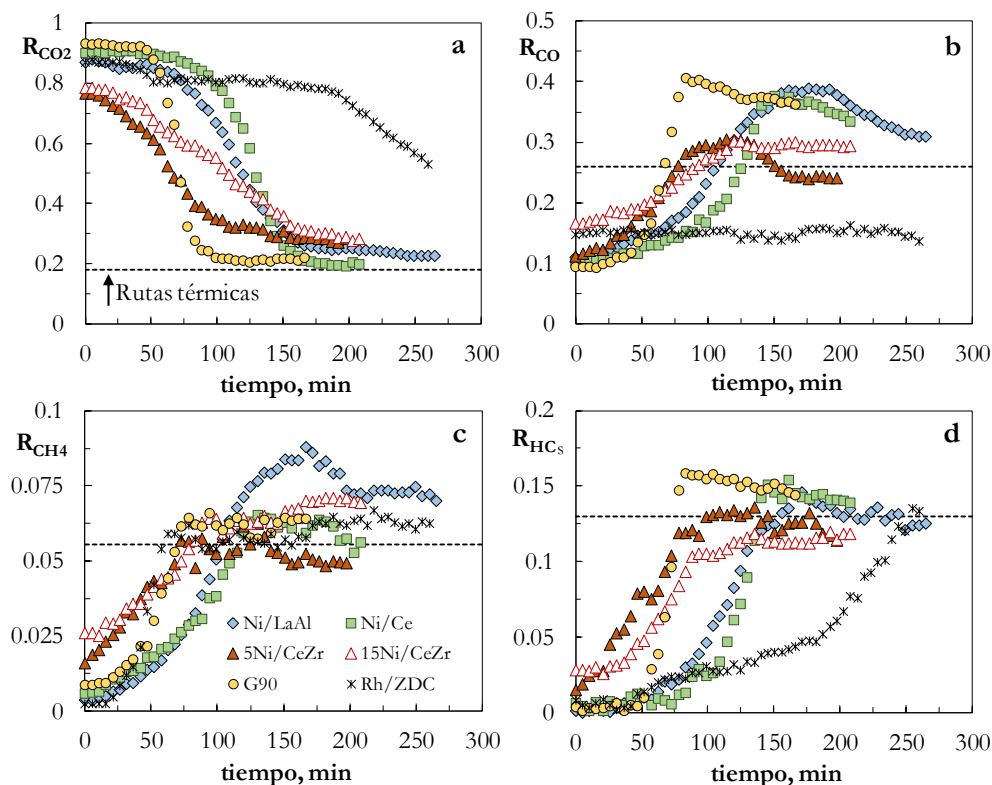


Figura 3.11. Comparación para los catalizadores de Ni soportado y el catalizador Rh/ZDC de la evolución con el tiempo de los rendimientos de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e HCs (d). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; tiempo espacial, $0.3 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (catalizadores de Ni) o $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (catalizador Rh/ZDC).

Como se observa en la Figura 3.10, todos los catalizadores son inicialmente muy activos en el OSR del bio-oil, con conversión completa o casi completa a tiempo cero. Sin embargo, hay diferencias importantes tanto en la distribución de productos, selectividad de H_2 como estabilidad de los diferentes catalizadores. En primer lugar, es destacable la gran diferencia en el rendimiento inicial de productos con los catalizadores 5Ni/CeZr y 15Ni/CeZr respecto al resto de catalizadores de Ni soportado. Así, los rendimientos de H_2 (Figura 3.10b) y de CO_2 (Figura 3.11a) (alrededor de 60 y 77 %, respectivamente) son notablemente menores que los obtenidos con los catalizadores Ni/LaAl, Ni/Ce y G90 (en los intervalos 74-78 % de H_2 y 89-94 % de CO_2), mientras que los rendimientos de CO, CH_4 e hidrocarburos (Figuras 3.11b, 3.11c y 3.11d, respectivamente) son sensiblemente

mayores. Esta diferencia pone de manifiesto que los catalizadores de Ni/CeZr sintetizados son menos activos para las reacciones de reformado de oxigenados, WGS y de reformado de los subproductos CH₄ e hidrocarburos (formados por descomposición/craqueo de los oxigenados). Además, en las condiciones de operación empleadas, la variación del contenido de Ni en el catalizador soportado sobre CeO₂-ZrO₂ no tiene un efecto relevante sobre la distribución inicial de productos, sino que solo afecta a la velocidad de desactivación del catalizador, la cual, como cabe esperar, es aparentemente atenuada al aumentar el contenido de Ni, dado el mayor avance de la reacción al aumentar el número de centros activos (es decir, al operar en un régimen más próximo al termodinámico). Por tanto, las diferencias de selectividad inicial de productos observadas en las Figuras 3.10 y 3.11 deben atribuirse al tipo de soporte y no al contenido de Ni, lo que pone de manifiesto la contribución del soporte en el mecanismo de reacción.

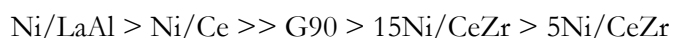
Comparando la estabilidad de los catalizadores, cabe destacar que la evolución con el tiempo de los índices de reacción en las Figuras 3.10 y 3.11 para los catalizadores Ni/LaAl, Ni/Ce y G90 tiene un perfil similar, con un periodo inicial estable (en el que los índices de reacción son prácticamente constantes, dado que se opera en exceso de catalizador en esas condiciones), seguido de un periodo de rápida desactivación, en el que tiene lugar una rápida disminución (curva de ruptura) de la conversión y rendimientos de H₂ y CO₂, mientras que aumentan los rendimientos de CO, CH₄ e HCs hasta alcanzar un máximo, debido a que la desactivación afecta notablemente tanto a las reacciones de reformado de oxigenados y WGS como al reformado de CH₄ y de HCs. No obstante, es interesante destacar que, por lo general, el rápido aumento del rendimiento de HCs tiene lugar más tarde que el aumento del rendimiento de CH₄, lo que parece indicar que la reacción de reformado de CH₄ está más afectada por la desactivación que el reformado de HCs, debido a que la primera requiere un catalizador más activo. Además, en las Figuras 3.10 y 3.11 se observa un último periodo de muy lenta y progresiva desactivación, en el que los índices de reacción se van aproximando a los obtenidos mediante rutas térmicas (en ausencia de catalizador), cuyos valores vienen dados por las líneas discontinuas. Con el catalizador comercial G90 es más corto el periodo inicial de estabilidad y además es más rápida la posterior variación con el tiempo de los índices de reacción, que con los catalizadores Ni/LaAl y

Ni/Ce, lo que pone de manifiesto la más rápida desactivación del catalizador comercial. También es destacable que el periodo estable inicial es ligeramente más corto para el catalizador Ni/LaAl que para el catalizador Ni/Ce, lo que puede atribuirse al menor contenido de Ni en el primero, aunque la diferencia es pequeña, y además es destacable que la pendiente de la curva de ruptura es menos pronunciada, lo que pone de manifiesto una velocidad de desactivación más lenta para el catalizador Ni/LaAl.

La evolución con el tiempo en las Figuras 3.10 y 3.11 de los índices de reacción con los catalizadores de Ni/CeZr, es sensiblemente diferente a la previamente comentada, dado que desde el inicio de la reacción se observa una progresiva y más lenta disminución de la conversión y de los rendimientos de productos principales (H₂ y CO₂), así como el aumento de los rendimientos de los subproductos (CO, CH₄ e HCs), siendo también más lenta la variación de los índices de reacción (y por tanto, la desactivación) al aumentar el contenido de Ni.

Es destacable la actividad residual de los catalizadores al final de los experimentos, de modo que la conversión y los rendimientos de productos difieren sensiblemente de los valores correspondientes a las rutas térmicas (líneas discontinuas, correspondientes a ensayos sin catalizador), lo que indica que los catalizadores no están totalmente desactivados. Así, los elevados rendimientos de CO para los catalizadores Ni/LaAl, G90 y Ni/Ce indican que estos catalizadores son aún parcialmente activos para las reacciones de reformado, y que mantienen una mayor actividad para las reacciones de craqueo/descomposición de oxigenados, en las que se forma CO, junto con H₂, CH₄ e HCs.

Atendiendo a los resultados anteriores, y considerando como objetivo el compromiso de actividad, selectividad de H₂ y estabilidad, para los catalizadores de Ni puede establecerse el siguiente orden:



Este orden puede relacionarse con el tamaño de cristalitas de Ni⁰ de los catalizadores estimado a partir de los difractogramas de XRD (Tabla 3.4), y pone de manifiesto la importancia de esta propiedad de los catalizadores de Ni en su

actividad y estabilidad catalítica. Así, el mejor comportamiento corresponde al catalizador Ni/LaAl con el menor tamaño medio de partículas de Ni (≈ 8 nm) y, con una elevada superficie metálica específica, lo cual es más importante que el contenido de Ni, que es menor (10%) que el del catalizador Ni/Ce (15%), y justifica que ambos catalizadores tengan similar actividad inicial en el reformado. Además, la relación de la velocidad de la deposición de coque (principal causa de la desactivación de los catalizadores de Ni) con el tamaño de las cristalitas está bien establecida en la bibliografía (Alberton y cols, 2007; Gómez-Gualdrón y Balbuena, 2013; Shamskar y cols., 2017).

El mejor comportamiento de catalizadores de Ni sobre Al_2O_3 respecto a los que utilizan soportes de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ha sido observado por otros autores en el reformado de oxigenados (Tanksale, 2009; Chen y cols., 2012) y de CH_4 (Zhang y cols., 2015). Se considera que la interacción del NiO con el soporte de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ es más débil, lo cual facilita la reducibilidad del metal, pero favorece la aglomeración de las cristalitas en atmósfera reductora, lo que tiene como consecuencia una menor actividad, y una menor estabilidad, debido a que es más rápida la sinterización de las cristalitas de metal.

Comparando el comportamiento de los catalizadores de Ni con el comercial de Rh/ZDC, se pone de manifiesto el mejor comportamiento de este último, dado que con él, aunque se trabaja con la mitad del tiempo espacial que con los catalizadores de Ni, se alcanza la conversión completa y similares rendimientos de productos que con los catalizadores Ni/LaAl, Ni/Ce y G90. Además, su estabilidad es mucho mayor, de modo que el rendimiento de H_2 aún permanece elevado (alrededor del 40 %) después de 4 h de reacción. Es destacable que la evolución con el tiempo de los índices de reacción con el catalizador Rh/ZDC es diferente a la observada con los catalizadores de Ni. Así, se observa un corto periodo inicial estable de alrededor de media hora de duración (que indica que se opera con exceso de catalizador en las condiciones estudiadas, y con rendimientos de productos correspondientes al equilibrio termodinámico), y posteriormente existen dos periodos diferenciados de desactivación del catalizador, con un periodo pseudoestable intermedio. En el primer periodo de desactivación (30-60 min) se ven ligeramente afectadas la conversión del bio-oil, y los rendimientos de H_2 , CO_2

y especialmente el de CH₄. En el segundo periodo (a partir de 180 min) tiene lugar una acusada variación de la conversión y de los rendimientos de H₂, CO₂ e hidrocarburos. Sin embargo, el rendimiento de CO permanece casi constante durante toda la reacción, lo que indica una lenta disminución de la actividad del catalizador para la reacción WGS. Esta desactivación es notable sin embargo para las reacciones de reformado de CH₄ y de HCs, cuyos rendimientos sí que aumentan notablemente con el tiempo. El peculiar comportamiento del catalizador Rh/ZDC, así como las causas de este comportamiento, son analizados en detalle en el Capítulo 4.

3.2.2. Catalizadores máxicos de Ni

3.2.2.1. Catalizadores de tipo perovskita de Ni-La

El comportamiento de los catalizadores de tipo perovskita (LaNiO₃ y La₂NiO₄) se muestra en las Figuras 3.12 (conversión de bio-oil y rendimiento de H₂) y 3.13 (rendimiento de productos carbonados). En estas figuras también se muestran los resultados para el catalizador Ni/LaAl, seleccionado como el mejor entre los catalizadores de Ni soportado en base a los resultados del Apartado 3.2.1.

Atendiendo al diferente contenido metálico de los catalizadores máxicos de tipo perovskita (definido por su estructura química, 14.6 % para La₂NiO₄ y 23.9 % para LaNiO₃), la comparación de su comportamiento se ha realizado con experimentos con el mismo valor del tiempo espacial referido al contenido en peso de Ni ($0.03 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$). Además, también se compara el comportamiento de los catalizadores LaNiO₃ y Ni/LaAl para el mismo valor del tiempo espacial referido a la masa total de catalizador ($0.3 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$), como es lo habitual.

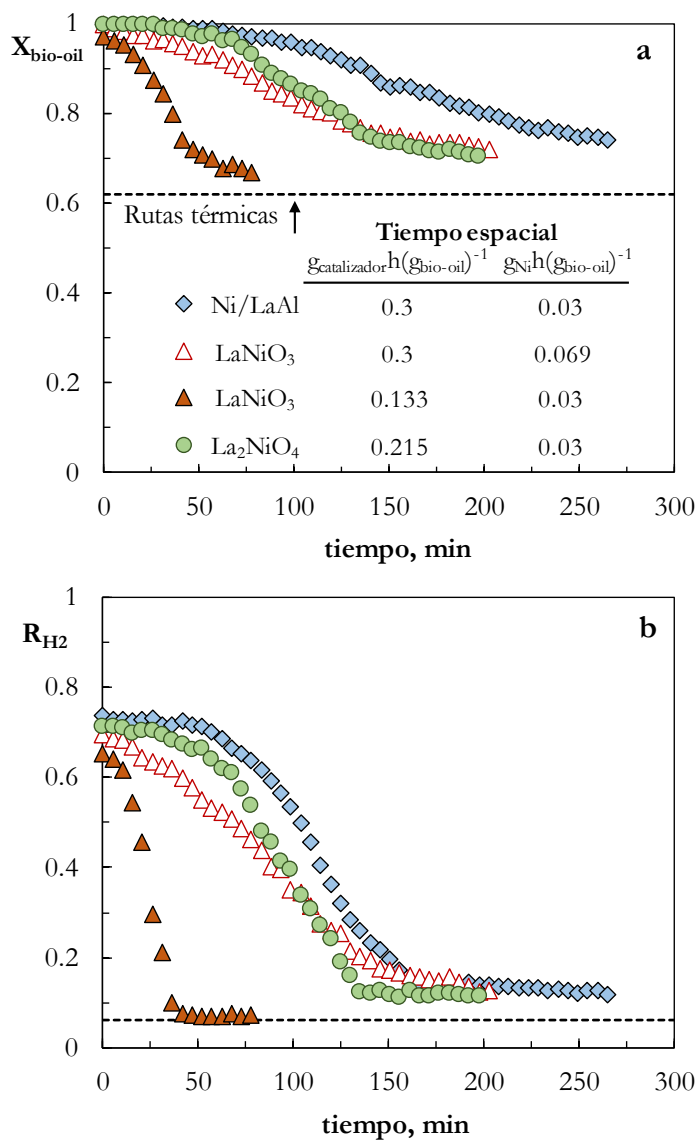


Figura 3.12. Comparación para los catalizadores de tipo perovskita (LaNiO₃ y La₂NiO₄) y soportado (Ni/LaAl) de la evolución con el tiempo de la conversión de bio-oil (a) y rendimiento de H₂ (b). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34.

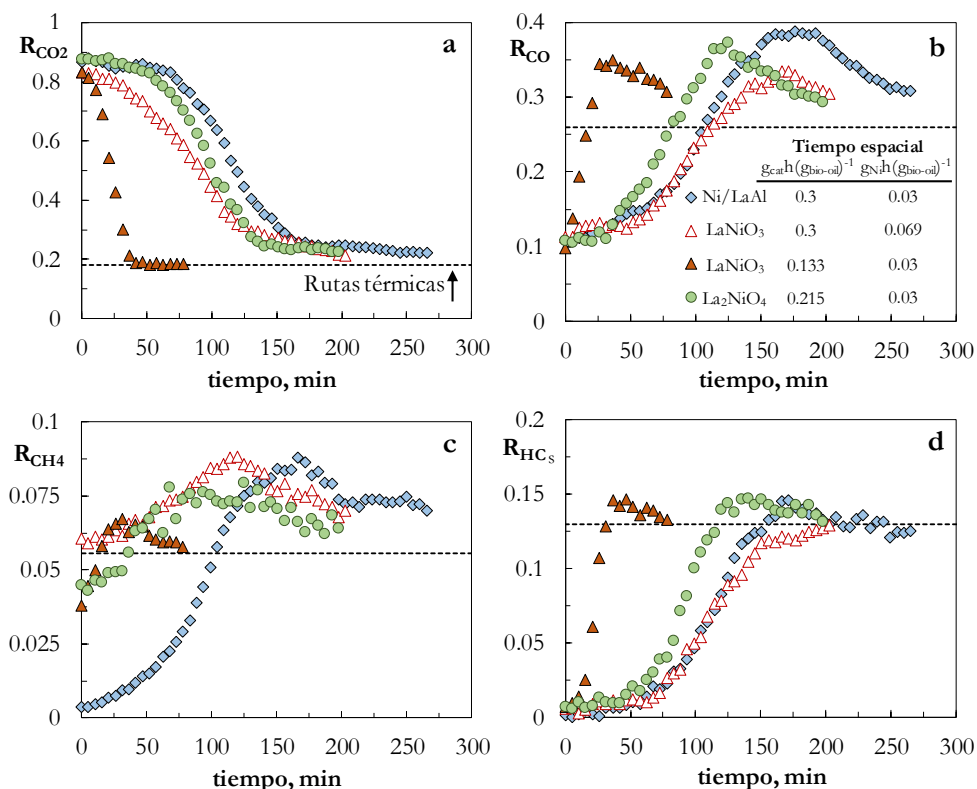


Figura 3.13. Comparación para los catalizadores de tipo perovskita (LaNiO_3 y La_2NiO_4) y soportado (Ni/LaAl) de la evolución con el tiempo de los rendimientos de CO_2 (a), CO (b), CH_4 (c) e HCs (d). Condiciones de reacción: $700\text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 6; O/C, 0.34.

Como se observa, el catalizador LaNiO_3 es notablemente menos activo para el OSR del bio-oil que los otros dos catalizadores, dado que necesita doble tiempo espacial referido al contenido de Ni para alcanzar la conversión inicial de bio-oil completa (Figura 3.10a). Se observa también una diferencia importante en la distribución de productos a tiempo cero con los dos catalizadores tipo perovskita respecto del catalizador Ni/LaAl , dado que se obtiene un menor rendimiento inicial de H_2 (entre 0.63-0.71, mientras que es 0.74 para catalizador Ni/LaAl) y un rendimiento inicial de CH_4 considerablemente mayor (alrededor de 0.05, siendo prácticamente nulo para el catalizador Ni/LaAl). Además, para el catalizador LaNiO_3 el aumento del tiempo espacial no resulta eficaz para favorecer el reformado de CH_4 , poniendo de manifiesto la poca actividad de estos catalizadores para este reformado y, por otro lado, ratificando la importancia del soporte de

Al_2O_3 para esta reacción (Arora y Prasad, 2016). Sin embargo, los resultados evidencian la elevada actividad de los catalizadores de tipo perovskita para el reformado de hidrocarburos, cuyo rendimiento a tiempo cero es insignificante, al igual que con el catalizador Ni/LaAl.

La evolución con el tiempo de los índices de reacción para el catalizador La_2NiO_4 tiene una tendencia similar a la comentada anteriormente para el catalizador Ni/LaAl, con un periodo inicial de alrededor de 1 h, en el que se mantienen constantes los valores de la conversión de bio-oil y rendimientos de H_2 y CO_2 , seguido de un periodo de rápida desactivación en el que tiene lugar una acusada variación (más rápida para el catalizador La_2NiO_4 que para el de Ni/LaAl) de los rendimientos de todos los productos de reacción, y un último periodo de muy lenta variación de la conversión y rendimiento de productos a medida que se aproximan a los valores correspondientes a las rutas térmicas (catalizador totalmente desactivado).

En cambio, el catalizador LaNiO_3 tiene un comportamiento con el tiempo diferente al del catalizador Ni/LaAl, y más parecido al de los catalizadores soportados en $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Figuras 3.10 y 3.11). Así, para el mayor valor del tiempo espacial (con el que inicialmente se alcanza conversión completa), no se llega a observar un periodo inicial estable, sino que se produce una progresiva y lenta disminución de la conversión y de los rendimientos de H_2 y CO_2 (y aumento del rendimiento de los productos carbonados minoritarios), siendo esta disminución más lenta que la correspondiente al catalizador Ni/LaAl y sobre todo al La_2NiO_4 . Con el menor valor del tiempo espacial, la desactivación es rápida, lo que puede explicarse por la elevada concentración de oxigenados en el medio de reacción, cuyo papel de precursores de la deposición de coque de naturaleza encapsulante (principal responsable de la desactivación) ha sido previamente establecido (Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a,b).

Para interpretar la diferencia de los resultados comentados de los catalizadores de perovskita de Ni-La, debe considerarse el diferente diámetro medio de las cristalitas de Ni^0 (Tabla 3.5), que tiene un papel importante en la actividad y estabilidad de los catalizadores. Así, el mejor comportamiento del

catalizador La_2NiO_4 frente al de LaNiO_3 es coherente con el menor tamaño de las cristalitas de Ni^0 (11.6 frente a 14.2 nm) en el catalizador reducido.

Como resumen, los resultados de este apartado ponen de manifiesto el mejor comportamiento del catalizador Ni/LaAl respecto a los dos catalizadores de tipo perovskita estudiados, tanto en términos de conversión y selectividad de H_2 (especialmente al compararlo con el catalizador LaNiO_3), como de estabilidad (al compararlo con el catalizador La_2NiO_4), lo que es coherente igualmente con el tamaño de la partícula metálica Ni^0 , que sigue el orden:



3.2.2.2. Catalizadores de espinela NiAl_2O_4

En este apartado se compara el comportamiento cinético de catalizadores máxicos de espinela NiAl_2O_4 preparados por diferentes métodos de síntesis (autocombustión, co-precipitación y sol-gel), estudiando además, el efecto del contenido máxico de Ni sobre la actividad del catalizador en el OSR de bio-oil. Se han estudiado dos contenidos de Ni: 33 % en peso, correspondiente al valor estequiométrico de Ni en la fase aluminato de níquel (NiAl_2O_4) y 17 % en peso (la mitad del valor estequiométrico). Dadas estas grandes diferencias de contenido de Ni en ambos catalizadores, en los experimentos con catalizadores que tienen un 17 % en peso de Ni (denominados A17, CP17 y SG17) se ha utilizado un valor del tiempo espacial referido a la masa total de catalizador de $0.3 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ que es doble del utilizado en los experimentos con catalizadores que tienen 33 % en peso de Ni ($0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$), de modo que en todos los casos el tiempo espacial referido al contenido de Ni ha sido el mismo ($0.049 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$).

Catalizadores preparados por autocombustión

En la Figura 3.14 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y el rendimiento de los productos de reacción (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 e hidrocarburos) de los catalizadores de tipo espinela preparados mediante autocombustión, denominados A17 y A33.

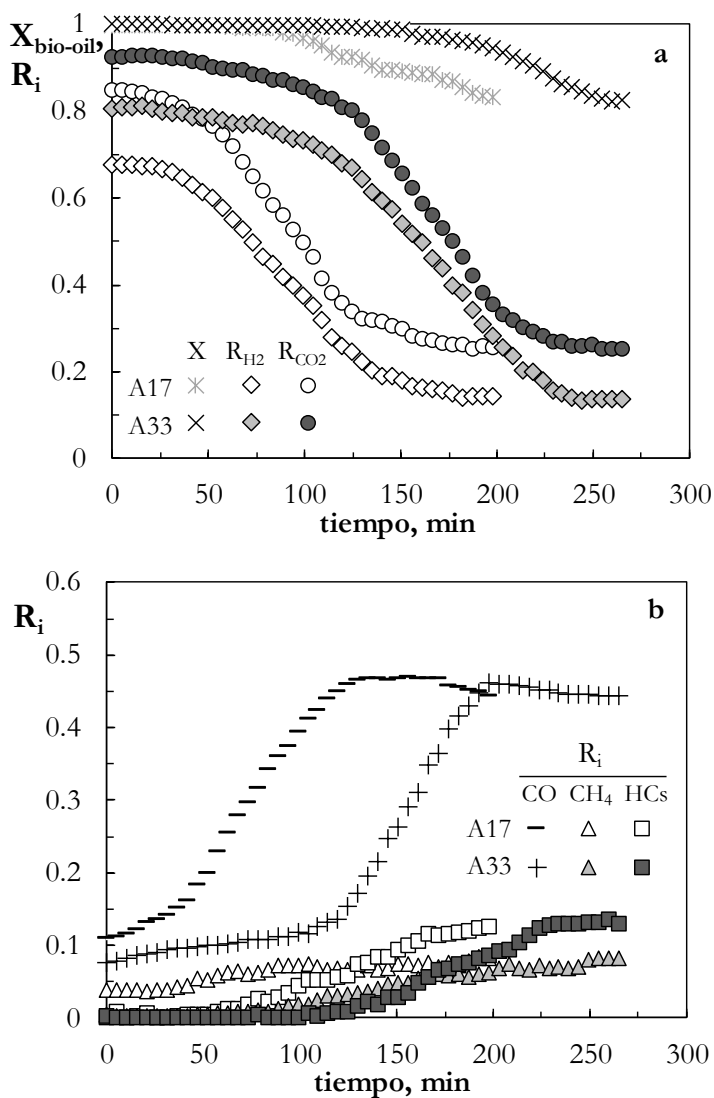


Figura 3.14. Comparación de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y rendimientos de H_2 y CO_2 (a) y rendimientos de CO , CH_4 e hidrocarburos (b), para los catalizadores de espínela A17 y A33, preparados por autocombustión. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, $0.049 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; S/C, 6; O/C, 0.34.

Los resultados muestran un comportamiento muy diferente en función del contenido metálico del catalizador. Con los dos catalizadores se alcanza la conversión completa a tiempo cero, pero los rendimientos iniciales de los productos difieren notablemente. Así, con el catalizador A33 los rendimientos a tiempo cero de H_2 y CO_2 (Figura 3.14a) son superiores a los obtenidos con el

catalizador A17, mientras que los rendimientos iniciales de CO, CH₄ e hidrocarburos (Figura 3.14b) son ligeramente inferiores. Esta distribución inicial de productos pone de manifiesto que el catalizador A17 es menos activo para las reacciones de reformado de bio-oil y WGS que el catalizador A33. La presencia de productos minoritarios (CO, CH₄ e hidrocarburos) demuestra la importancia de las reacciones paralelas de descomposición de oxigenados y la menor capacidad del catalizador A17 para reformar estos subproductos en comparación con el catalizador A33.

Atendiendo a la estabilidad de los dos catalizadores, como se observa en la Figura 3.14a, tanto la conversión como el rendimiento de los productos principales (H₂ y CO₂) disminuyen a medida que los catalizadores se desactivan, mientras que el rendimiento del resto de productos (Figura 3.14b) aumenta, debido a la disminución de la velocidad de reformado y de la reacción WGS. La velocidad de desactivación del catalizador A17 es notablemente mayor que la del catalizador A33, dado que con el primero se produce una acusada disminución de los rendimientos de H₂ y de CO₂ a partir de los 50 min, mientras que con el catalizador A33, si bien hay una ligera variación de los rendimientos de productos a partir de 1 h, la disminución de la conversión así como la brusca variación de los rendimientos de productos no tiene lugar hasta después de 2 h. No obstante, es interesante destacar que la velocidad de desactivación una vez iniciado el descenso de conversión es prácticamente la misma en los dos casos. También cabe señalar que para los dos catalizadores el aumento del rendimiento de HCs está ligeramente retrasado en el tiempo respecto del aumento del rendimiento de CH₄, lo que parece indicar que la reacción de reformado de CH₄ está más rápidamente afectada por la desactivación que el reformado de hidrocarburos. Esta circunstancia también ha sido observada para algunos de los catalizadores soportados (Apartado 3.2.1). Además, para tiempos de reacción elevados todos los índices de reacción tienden hacia valores constantes correspondientes a los valores obtenidos por rutas térmicas (ausencia de catalizador). Cabe indicar que no se han analizado los rendimientos correspondientes a las rutas térmicas con el bio-oil *IK-2* utilizado en estos experimentos, pero es de esperar que sean similares a los obtenidos con el bio-oil *IK-1*, dado que ambos bio-oils se han obtenido con el mismo método y

condiciones de pirolisis, aunque no son iguales dado que la biomasa pirolizada es diferente (serrín de pino para el bio-oil *IK-1* y de chopo para el *IK-2*).

Catalizadores preparados por co-precipitación

La evolución con el tiempo de los índices de reacción durante el OSR de bio-oil con los catalizadores de espinela NiAl_2O_4 preparados por co-precipitación con 33 % de Ni (CP33) y con 17 % de Ni (CP17) se muestran en la Figura 3.15. Como se observa, con los dos catalizadores se obtienen los mismos rendimientos iniciales de todos los productos de reacción, con conversión completa a tiempo cero. La diferencia en el comportamiento de ambos catalizadores está en la velocidad de su desactivación, si bien tienen en común que no se observa claramente un periodo estable inicial seguido de un periodo de rápida desactivación, sino que los rendimientos de H_2 y CO_2 disminuyen y el de CO aumenta ligeramente ya desde casi el inicio de la reacción, lo que indica una progresiva, aunque lenta, desactivación para la reacción WGS. Para el catalizador CP17 la variación de los rendimientos de estos productos se acelera de forma notable a partir de 150 min, al igual que la variación de la conversión y rendimientos de subproductos (CH_4 e HCs), que disminuyen y aumentan, respectivamente, a partir de ese tiempo. Este comportamiento evidencia una acusada desactivación del catalizador tanto para las reacciones de reformado de oxigenados y WGS, como de reformado de CH_4 y de HCs (productos de la descomposición/craqueo de oxigenados). La evolución de los índices de reacción para el catalizador CP33 es cualitativamente similar a la comentada para el catalizador CP17, pero las variaciones con el tiempo de los índices de reacción son más lentas y progresivas en las condiciones estudiadas, lo que pone de manifiesto que este catalizador se desactiva más lentamente.

Atendiendo a estos resultados, puede establecerse que de los dos catalizadores preparados por co-precipitación, el de mayor contenido metálico (CP33) presenta un mejor comportamiento cinético debido a su mayor resistencia a la desactivación. Además, el comportamiento del catalizador CP33 es notablemente mejor que el de los catalizadores preparados por autocombustión (Figura 3.14), destacando que es más estable.

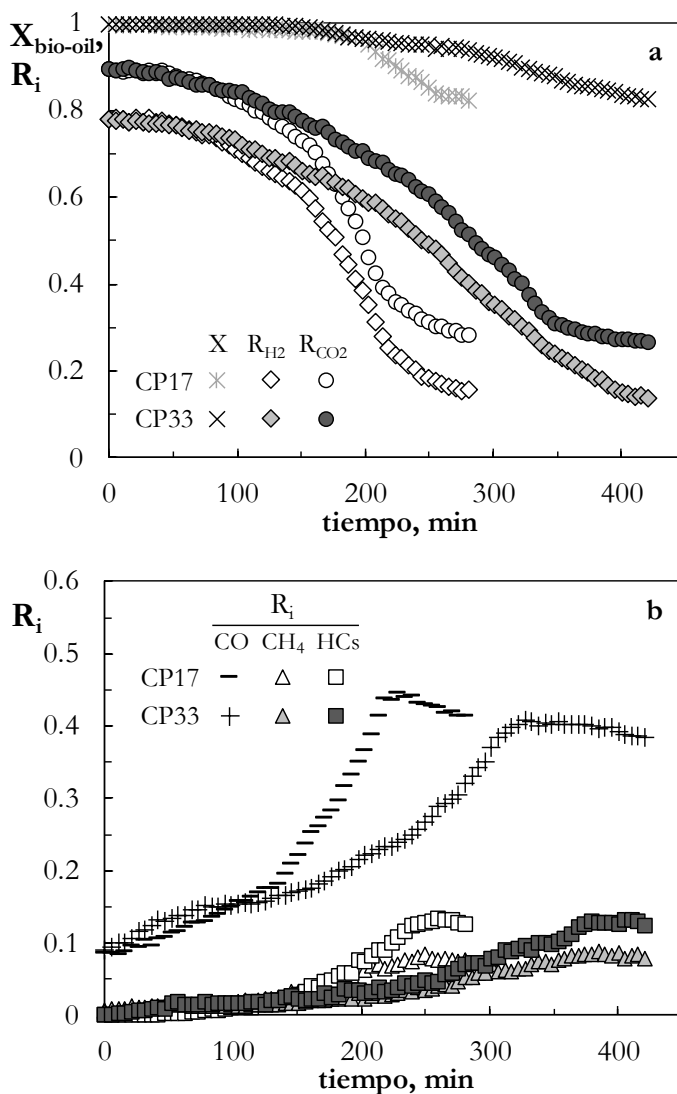


Figura 3.15. Comparación de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y rendimientos de H_2 y CO_2 (a) y rendimientos de CO , CH_4 e hidrocarburos (b) para los catalizadores de espinela CP17 y CP33, preparados por co-precipitación. Condiciones de reacción: 700 °C; tiempo espacial, 0.049 $\text{g}_{\text{Ni}} \text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; S/C, 6; O/C, 0.34.

Catalizadores preparados por sol-gel

La evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y los rendimientos de productos con estos catalizadores (denominados SG17 y SG33) se

muestra en la Figura 3.16. Para ambos catalizadores se alcanza la conversión completa a tiempo de reacción cero, con rendimientos de H_2 y CO_2 cercanos a 0.8 y 0.9 respectivamente, que son iguales a los rendimientos obtenidos anteriormente con los catalizadores A33 (Figura 3.14), CP17 y CP33 (Figura 3.15).

La evolución con el tiempo de reacción de la conversión y rendimiento de productos con los dos catalizadores es por otro lado, similar a la comentada para los catalizadores de Ni soportado, Ni/LaAl, Ni/Ce y G90 (Figuras 3.10 y 3.11), observándose un periodo inicial con índices de reacción casi constantes (exceptuando un ligero aumento del rendimiento de CO, debido a que la reacción WGS está ligeramente afectada por la desactivación en este periodo inicial), seguido de un periodo de rápida variación de los rendimientos de todos los productos de reacción, que evidencia una acusada desactivación del catalizador. Así, para el catalizador SG33, entre 80 y 130 min disminuyen bruscamente los rendimientos de H_2 y CO_2 y aumentan los de CO y CH_4 , al estar las reacciones WGS y de reformado de CH_4 notablemente afectadas por la desactivación, mientras que el aumento del rendimiento de HCs está ligeramente retrasado (a partir de 100 min), lo que indica que también con este catalizador el reformado de HCs está menos afectado por la desactivación que el reformado de CH_4 . La variación con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de productos se ralentiza para un elevado nivel de desactivación del catalizador, de modo que a tiempos elevados estos índices varían lentamente al irse aproximando hacia los valores correspondientes a las rutas térmicas.

Comparando las desactivación de los dos catalizadores, se observa que para el catalizador SG17 la brusca variación de todos los índices de reacción está retrasada en el tiempo (unos 50 min) respecto al catalizador SG33, y además esta disminución es ligeramente más lenta, lo que indica que en este caso el catalizador con menor contenido de Ni es el que muestra una mayor estabilidad. Por otro lado, la estabilidad del catalizador SG33 es bastante similar a la de catalizadores preparados con otros métodos, como el A33 (Figura 3.14) y CP17 (Figura 3.15).

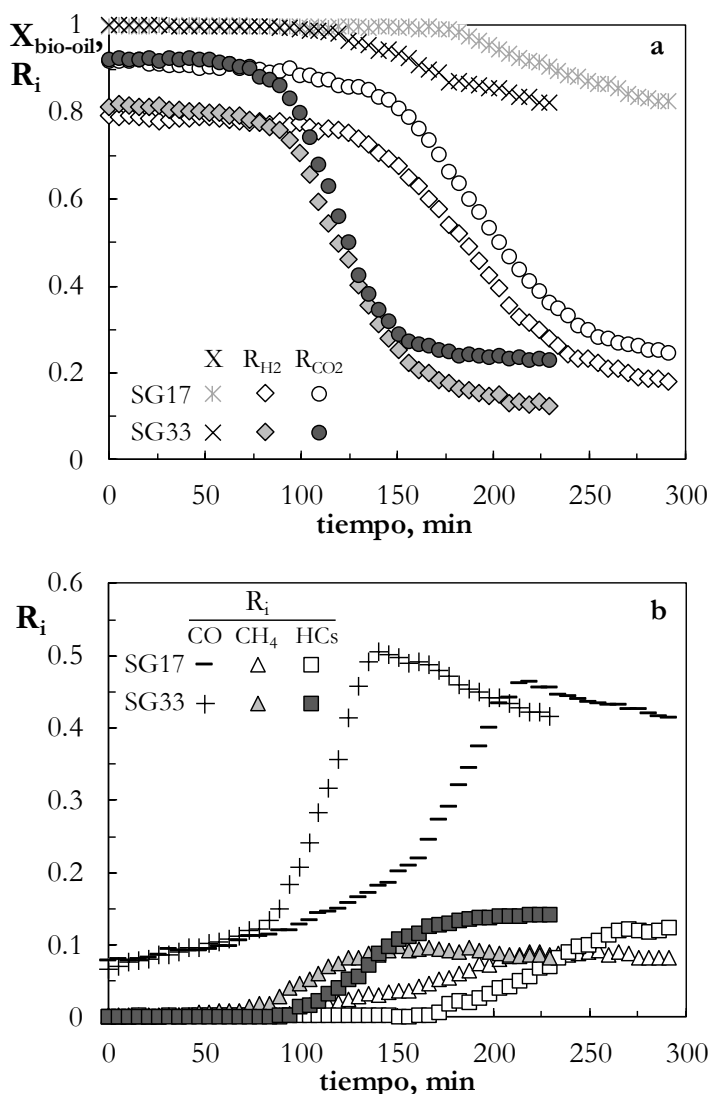


Figura 3.16. Comparación de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y rendimientos de H_2 y CO_2 (a) y rendimientos de CO , CH_4 e hidrocarburos (b) para los catalizadores de espinela SG17 y SG33, preparados por sol-gel. Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; tiempo espacial, $0.049 \text{ g}_{\text{Ni}}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$.

A tenor del comportamiento cinético de los catalizadores de espinela de NiAl_2O_4 en el OSR del bio-oil estudiado en este apartado, se puede establecer el siguiente orden de interés de estos catalizadores, en base al mejor compromiso de actividad, selectividad de H_2 y estabilidad, dando prioridad a este último criterio:

$$\text{CP33} > \text{A33} \approx \text{SG17} \approx \text{CP17} > \text{SG33} > \text{A17}$$

De la misma forma que para los catalizadores de tipo perovskita de Ni-La, este orden es prácticamente el inverso al tamaño medio de las cristalitas de Ni⁰ para estos catalizadores (Tabla 3.5), correspondiendo el menor tamaño al catalizador CP33 (11.7 nm en $2\theta = 51.8^\circ$) y el mayor al catalizador A17 (18.2 nm). Por lo tanto, se corrobora la relación entre el tamaño de cristalita de Ni⁰ y la estabilidad, ratificándose que un menor tamaño del Ni metálico favorece la resistencia a la desactivación. Como se muestra en el siguiente apartado, esta diferente estabilidad de los catalizadores está relacionada con el contenido de coque depositado, el cual a su vez se relaciona con el tamaño medio de las cristalitas de Ni⁰.

3.3. DEPOSICIÓN DE COQUE

La formación de depósitos carbonosos (coque) durante el SR u OSR de compuestos oxigenados e hidrocarburos es una de las principales causas de desactivación. En consecuencia, la composición, morfología y capacidad de desactivación del coque, en función de su ubicación respecto a los centros activos, han sido materias extensamente estudiadas en la bibliografía. Por lo general, en los procesos de reformado se pueden identificar dos tipos de coque de diferente naturaleza y morfología, que pueden clasificarse en función de su ubicación y su incidencia sobre la desactivación del catalizador:

- i) Coque de naturaleza amorfa, con alto poder desactivante, cuyo origen es la disociación de precursores del coque en la alimentación o compuestos intermedios presentes en el medio de reacción, que producen carbón monoatómico altamente reactivo y que puede polimerizar con una elevada velocidad sobre la superficie del catalizador, encapsulando los centros metálicos y desactivando rápidamente el catalizador (Bartholomew, 2001; Montero y cols., 2015a; Valle y cols., 2018a,b).
- ii) Coque estructurado, de naturaleza filamentosa o fibrilar, y que tiene poca incidencia sobre la desactivación, a no ser que la cantidad de fibras de carbono sea tan grande que pueda llegar a impedir el acceso de los reactantes hasta los centros activos. Su formación tiene lugar a partir de la difusión de carburos de Ni (NiC), previamente formados por la disolución de C en el Ni, a través de determinadas caras de las partículas metálicas en dirección hacia el soporte, en donde precipitan iniciándose la nucleación de fibras de carbono, que en su crecimiento pueden incluso separar físicamente, por ablación, las partículas metálica del soporte (Karim y cols., 2010; Lobo y cols., 2011). Los precursores de este tipo de coque de naturaleza fibrilar son los subproductos de reacción (CO, CH₄ e HCs) mediante reacciones de Boudouard (caso del CO) y descomposición (caso del CH₄ e HCs) (Montero y cols, 2015a; Ochoa y cols., 2017a,b; Valle y cols., 2018a,b).

Adicionalmente, y en el reformado de hidrocarburos a alta temperatura, se ha determinado la presencia de un tercer tipo de coque, denominado coque

pirolítico, originado por rutas meramente térmicas, de condensación de radicales libres formados en el craqueo de los hidrocarburos (Trimm, 1999).

Para la interpretación de los resultados de deposición de coque, a la heterogeneidad del coque debe añadirse la heterogeneidad de la composición de oxigenados en el bio-oil, con diferente reactividad y capacidad de formación de coque, lo que dificulta la comprensión del mecanismo de formación de coque y de su incidencia en la desactivación del catalizador, aspectos ya de por sí complejos en el reformado de compuestos modelo del bio-oil.

En este apartado, y como herramienta para el estudio de la deposición del coque, se estudian los perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores de Ni soportado y del catalizador Rh/ZDC (Apartado 3.3.1), y de los catalizadores máxicos de tipo espinela NiAl_2O_4 (Apartado 3.3.2), desactivados en las condiciones de operación descritas en el Apartado 3.2. La metodología para obtención de los perfiles TPO se ha descrito en el Apartado 2.2.3.6.

El objetivo primario de este estudio es establecer la temperatura de combustión necesaria para garantizar la total eliminación del coque en un posterior estudio de regenerabilidad de los catalizadores (Apartado 3.4) y también determinar el contenido de coque. No obstante, se hará un comentario sobre las características del coque depositado en los diferentes catalizadores en base a los perfiles TPO, y se analizará la relación entre estas características y la velocidad de desactivación observada en el Apartado 3.2, con objeto de valorar la importancia de la deposición de coque como causa de la desactivación para cada catalizador. No se muestran los perfiles TPO para los catalizadores máxicos de tipo perovskita, dado que con estos catalizadores no se dispone de muestras de catalizador desactivado en una reacción, puesto que con estos catalizadores se han realizado experimentos en ciclos de reacción-regeneración, sin extracción de una muestra de catalizador tras la primera reacción. No obstante, es de esperar que sus perfiles TPO sean similares a los obtenidos con los catalizadores de Ni/LaAl y los catalizadores máxicos de tipo espinela, en base a la similitud en las propiedades metálicas y en el soporte.

3.3.1. Catalizadores soportados

En la Figura 3.17 se muestran los perfiles TPO correspondientes a la combustión del coque depositado en el catalizador Rh/ZDC y en los catalizadores de Ni soportados (Ni/LaAl, Ni/Ce y 5Ni/CeZr), así como los contenidos (% en peso) de coque. Los catalizadores desactivados son los utilizados en los experimentos descritos en el Apartado 3.2.1.

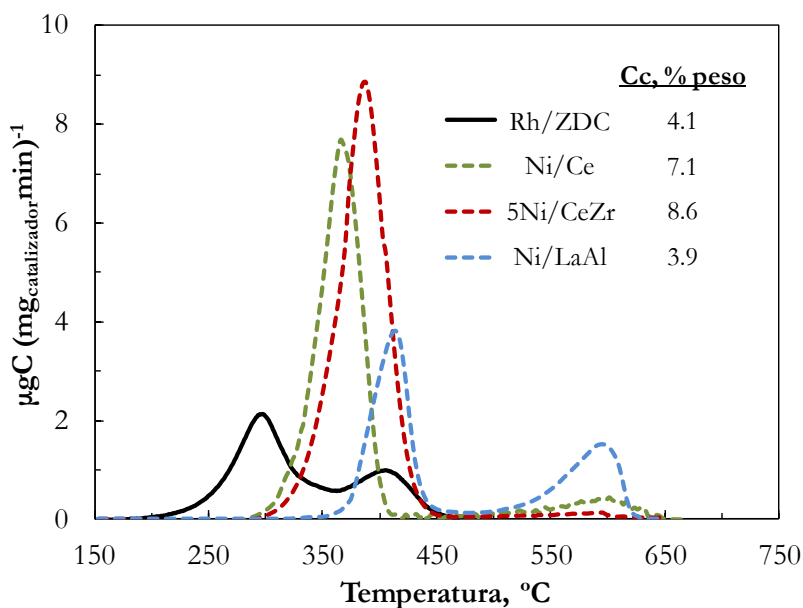


Figura 3.17. Comparación de los perfiles TPO de los catalizadores de Ni soportados y del catalizador Rh/ZDC.

Como se observa, la existencia de diferentes picos en los TPOs de todos los catalizadores indica la presencia de coques que queman a diferentes temperaturas y, por tanto, que tienen diferente naturaleza y/o ubicación sobre el catalizador. Para los catalizadores de Ni se identifica un pico mayoritario a baja temperatura, en el intervalo 300-450 °C, cuyo máximo se sitúa a diferente temperatura según la naturaleza del soporte, en el orden $Ce < CeZr < LaAl$. El origen de la fracción de coque que quema a esta temperatura es presumiblemente la repolimerización (con formación de lignina pirolítica) de compuestos fenólicos (Ochoa y cols, 2017a) y en menor medida la degradación de otros compuestos oxigenados del bio-oil. La baja

temperatura de combustión de este coque puede relacionarse con su ubicación en la superficie del catalizador, de forma que al estar depositado sobre el metal (encapsulando las partículas de Ni) su combustión está catalizada por estos centros metálicos. La cantidad de este tipo de coque encapsulante disminuye en el orden $5\text{Ni}/\text{CeZr} > \text{Ni}/\text{Ce} > \text{Ni}/\text{LaAl}$, lo que corresponde con el orden de inestabilidad observada para estos catalizadores (Apartado 3.2.1), y permite sustentar la hipótesis de que este coque es el principal responsable de la desactivación de los catalizadores. Además, el menor contenido de coque encapsulante sobre el catalizador Ni/LaAl es coherente con el menor tamaño de cristalita de Ni de este catalizador. Al margen de que esta propiedad desfavorezca la deposición de coque, se ha comprobado (Apartado 3.2.1) que favorece la actividad del catalizador para el reformado de los oxigenados. En consecuencia, con este catalizador será menor la concentración de estos oxigenados, precursores del coque, en el medio de reacción, y por tanto menor la velocidad de formación de depósitos de coque por repolimerización y/o degradación de oxigenados.

Para el catalizador Ni/LaAl se identifica en la Figura 3.17 la presencia de un segundo pico de combustión, con un máximo a 600 °C, que puede atribuirse a la combustión de una fracción del coque ubicada sobre el soporte. Esta combustión no está catalizada, porque este coque no está en contacto directo con el metal, y la combustión tendrá por tanto una mayor energía de activación que la de la fracción catalizada. Además, está establecido que en el coque depositado en el reformado de oxigenados, la fracción que quema a esta temperatura tiene una naturaleza estructurada, con un alto contenido en poliaromáticos condensados y con diferente grado de grafitización, con una presencia relativa de filamentos de carbono (Montero y cols., 2015a; Ochoa y cols., 2017a; Valle y cols., 2018a,b). La cantidad de este tipo de coque es menor para los catalizadores Ni/Ce y 5Ni/CeZr, lo que guarda relación con las buenas propiedades redox del CeO₂ que facilitan la gasificación de este tipo de coque durante la reacción (Xu y cols., 2013b; Guo y cols., 2017).

Por otro lado, para el catalizador Rh/ZDC los dos picos de coque se encuentran desplazados a menores temperaturas respecto de los obtenidos con los catalizadores de Ni, lo que se explica (en el caso del primer pico) por la mayor

actividad del Rh para catalizar la combustión del coque (Chiou y cols., 2014), y por el efecto sinérgico del soporte de CeO₂ de este catalizador en la reducción del contenido y de la temperatura de combustión del coque (Tóth y cols., 2016).

3.3.2. Catalizadores máxicos de espinela NiAl₂O₄

En los perfiles TPO de los catalizadores de espinela (desactivados en los experimentos descritos en el Apartado 3.2.2.2) (Figura 3.18) se observan también dos dominios diferenciados de combustión del coque, correspondientes a coque de naturaleza encapsulante depositado sobre el metal (que quema a menor temperatura) y otro de menor intensidad, previsiblemente depositado sobre el soporte (que quema a mayor temperatura). La posición de estos picos es similar a la correspondiente al TPO para el catalizador soportado Ni/LaAl (Figura 3.17), lo que se explica por la similitud de la composición del soporte de este catalizador con el de los catalizadores de espinela. Así, para todos los catalizadores es completa la combustión del coque a 650 °C. Por otro lado, se observan diferencias en la posición de los picos (en particular del de baja temperatura) para los diferentes catalizadores de espinela, pero esta diferencia puede atribuirse al mayor contenido de Ni por unidad de superficie de los catalizadores A33 y CP33 respecto de los catalizadores A17 y CP17, lo que favorece la combustión del coque y explica el desplazamiento a menor temperatura del pico de combustión del coque encapsulante.

Los valores del contenido total de coque en el catalizador, C_c, de la Tabla 3.8 se han determinado por integración del área bajo los perfiles TPO y a partir de estos valores se han calculado los de velocidad media de formación de coque (considerando la diferente duración de los experimentos), V_c, también relacionados en la tabla. Este segundo índice es orientativo, porque la velocidad de deposición de coque no es necesariamente constante (este aspecto se analizará con mas detalle en el apartado 5.1.2.2).

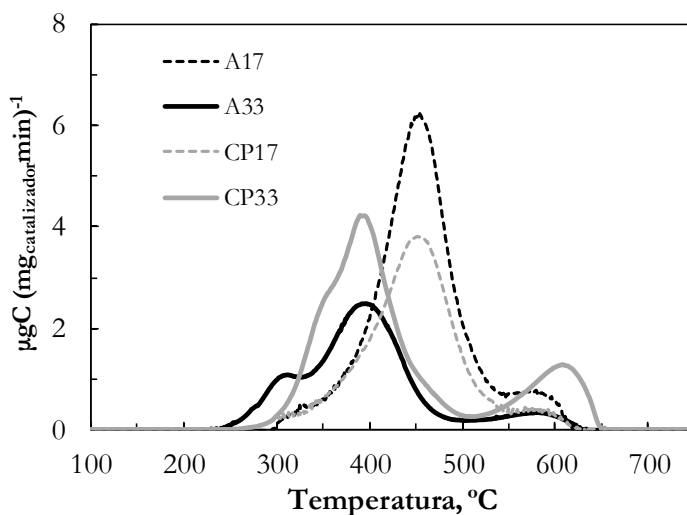


Figura 3.18. Comparación de los perfiles TPO de los catalizadores de NiAl_2O_4 desactivados.

Tabla 3.8. Contenido y velocidad de formación de coque de los catalizadores máxicos de espinela NiAl_2O_4 desactivados.

| Catalizador | C_c , % | V_c , (% min^{-1}) $\cdot 10^2$ |
|-------------|-----------|--|
| A17 | 5.9 | 2.95 |
| A33 | 3.2 | 1.20 |
| CP17 | 3.7 | 1.32 |
| CP33 | 5 | 1.17 |
| SG17 | 3.4 | 1.22 |
| SG33 | 3.8 | 1.65 |

Los valores de velocidad media de deposición guardan relación con el tamaño medio de cristalitas de Ni^0 de los catalizadores (Figura 3.19), de modo que estos aumentan al aumentar el tamaño de las cristalitas de Ni^0 . Así, la velocidad de formación de coque del catalizador A17 ($2.95 \cdot 10^{-2} \%$ /min) es muy superior a la del resto de catalizadores, lo que es coherente con el mayor tamaño medio de partícula de Ni^0 del catalizador fresco (18.2 nm) y justifica su elevada velocidad de desactivación. Este resultado es acorde en primer lugar con el conocido efecto del tamaño de partícula de cristalitas de Ni^0 de favorecer el avance de los mecanismos de formación del coque, dado que la nucleación de estructuras fibrilares requiere

una notable superficie de cristalitas metálicas (De Chen y cols., 2005; Christensen y cols., 2006; Alberton y cols, 2007; Gómez-Gualdrón y Balbuena, 2013; Shamskar y cols., 2017). Según Tang y cols. (2000), el tamaño crítico de las partículas de Ni^0 para prevenir la formación de coque es de 10 nm para catalizadores de Ni^0 soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que Kim y cols. (2000) determinaron que el tamaño crítico es menor (7 nm) en catalizadores con diferentes contenidos de Ni soportado sobre Al_2O_3 . En segundo lugar, como se ha comentado anteriormente, cuando es mayor el tamaño de las cristalitas de Ni^0 contribuirá a la mayor deposición de coque la mayor concentración de oxigenados (precursores del coque) en el medio de reacción, como un efecto indirecto de la menor actividad del catalizador para el reformado.

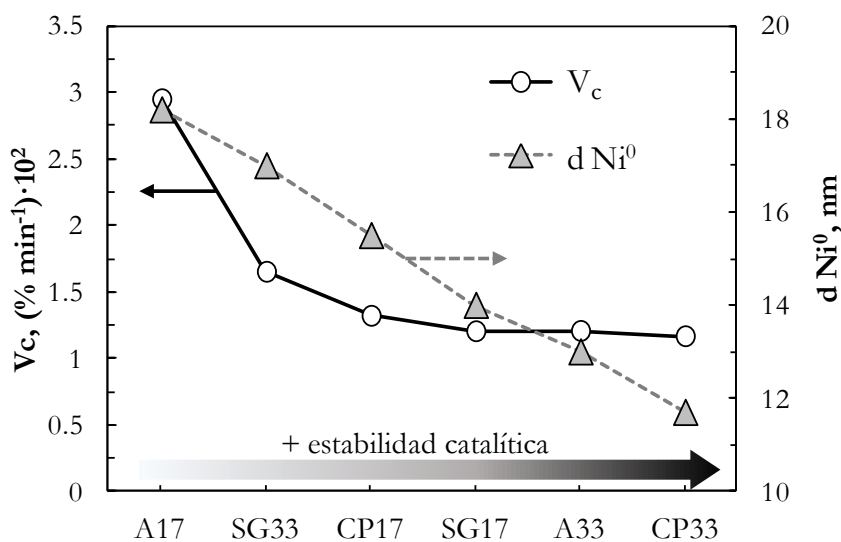


Figura 3.19. Comparación de la velocidad de formación de coque y del tamaño medio de cristalitas de Ni^0 de los catalizadores másicos de espínela de NiAl_2O_4 reducidos.

3.4. CICLOS DE REACCION-REGENERACIÓN

La desactivación de los catalizadores es un fenómeno inevitable, aunque puede atenuarse minimizando las causas que la originan (deposición de coque, sinterización, envenenamiento, degradación mecánica o atrición...), y en la mayoría de los casos se puede recuperar la actividad del catalizador fresco, adoptando estrategias adecuadas de regeneración, más o menos complejas y eficaces según las causas de la desactivación. En los procesos de reformado de hidrocarburos y oxigenados, con alimentaciones complejas, tales como nafta o bio-oil, y a alta temperatura (necesaria para una elevada velocidad de reformado de estos compuestos), la principal causa de desactivación es la deposición de coque sobre la superficie del catalizador (Li y cols., 2016a). Si bien es relativamente abundante la bibliografía sobre la eliminación del coque por combustión con aire para catalizadores desactivados en el reformado de compuestos oxigenados modelo (Wu y Liu, 2010, 2011; Mei y cols., 2016) y de la fracción acuosa del bio-oil (Yao y cols., 2014; Bimbela y cols., 2017), estos trabajos han estado enfocados a cuantificar el contenido de coque y conocer su naturaleza (como el Apartado 3.3 de esta Tesis). Sin embargo, son pocos los trabajos enfocados a cuantificar y conseguir la regeneración del catalizador, esto es, la recuperación de la actividad tras la etapa de regeneración. Cabe mencionar que, en algunos de estos escasos estudios, como se comenta a continuación, se apunta la dificultad de lograr la recuperación total de la actividad del catalizador fresco tras diferentes estrategias de regeneración.

Wang y cols. (1998) estudiaron el reformado con vapor de oxigenados modelo (metanol, ácido acético, hidroxiacetaldehído y mezcla metanol/4-alil-2,6-dimetilfenol) y de la fracción acuosa de bio-oil, sobre catalizadores comerciales de Ni (ICI-46 y UCI G-91), valorando la eficacia de una etapa de regeneración mediante la gasificación del coque con vapor de agua. Los resultados demostraron la recuperación de la actividad tras gasificación del coque durante 12 h a 800 °C, aunque el pequeño contenido de coque del catalizador desactivado no permite considerar que este tratamiento de regeneración pueda ser eficaz para recuperar la actividad en condiciones de desactivación más severa.

Davidian y cols. (2007) realizaron el reformado de bio-oil mediante un proceso secuencial de reacción-regeneración. El análisis del coque depositado

sobre dos catalizadores con tamaños de partículas de Ni diferentes, permitió determinar que en un catalizador de Ni/Al₂O₃, la presencia de grandes partículas de Ni favorece la formación de coque filamentososo, arrastrando cristalitas de Ni, mientras que en un catalizador de Ni-K/La₂O₃-Al₂O₃ (de menor contenido metálico y mayor dispersión) se favorece la formación de coque amorfo y encapsulante. Con el primer catalizador no se recupera la selectividad de H₂ tras la regeneración (combustión del coque con aire) pero se alcanza un comportamiento estable a partir del tercer ciclo de reacción-regeneración. La disminución irreversible de la actividad fue atribuida a la pérdida de metal Ni en la combustión de los filamentos de carbono. Con el catalizador Ni-K/La₂O₃-Al₂O₃ (menos activo), es menor la disminución de selectividad de H₂ tras la primera regeneración y la selectividad aumenta en el segundo ciclo, al redistribuirse las cristalitas de Ni en la superficie.

Wu y Liu (2011) estudiaron dos métodos de regeneración diferentes (combustión con aire y gasificación) para la eliminación del coque depositado sobre un catalizador de Ni en el reformado con vapor de m-cresol (compuesto modelo de los oxigenados del bio-oil considerados principales precursores de coque). Mediante combustión consiguieron eliminar la totalidad del coque a 600 °C, mientras que mediante gasificación fue necesaria una temperatura superior a 850 °C. Con las dos estrategias no se recuperó por completo la actividad del catalizador fresco, lo que fue atribuido a varias causas simultáneas, pérdida de metal activo, peor redispersión del Ni y una posible contaminación por Fe. Igualmente, Lónyi y cols. (2013), en el reformado con vapor de bio-oil sobre monolitos de Ni/γ-Al₂O₃, tampoco recuperaron la actividad del catalizador mediante combustión o gasificación, comprobando que la actividad disminuía progresivamente en los sucesivos ciclos de reacción-regeneración.

Estos trabajos ponen de manifiesto la complejidad de la regeneración de los catalizadores desactivados en el reformado de bio-oil, tema poco estudiado en la bibliografía cuando los catalizadores han sido sometidos a una severa desactivación. En este apartado se muestran los resultados del estudio de la regeneración de los catalizadores utilizados en el Apartado 3.2 en el OSR del bio-oil. La experimentación ha consistido en ciclos de reacción-regeneración,

comparando el comportamiento (evolución con el tiempo de los índices de reacción) de los catalizadores regenerados con el del catalizador fresco. La estrategia de regeneración ha consistido en la eliminación del coque depositado mediante combustión con aire. El procedimiento de regeneración ha sido el siguiente: tras finalizar la reacción, se realiza un barrido del lecho de catalizador en corriente de gas inerte y se disminuye la temperatura hasta 300 °C; a continuación, se sustituye la corriente de gas inerte por una corriente de 100 mL min⁻¹ de aire, a la vez que se inicia el calentamiento hasta la temperatura de combustión prefijada (600 o 650 °C), siguiendo una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. La baja temperatura al inicio de la combustión ha sido establecida para evitar una combustión súbita del coque y el consiguiente “disparo” de la temperatura en las partículas de catalizador, en particular en las cristalitas de Ni. La temperatura final de combustión se ha fijado en base a los resultados del Apartado 3.3 y a resultados previos en el reformado con vapor de bio-oil (Valle y cols., 2018a,b), con objeto de garantizar la completa eliminación del coque en un tiempo razonable. Durante la etapa de combustión del coque, se ha seguido la evolución con el tiempo de la señal cromatográfica del CO₂, de modo que el tiempo de regeneración en cada caso ha sido el necesario para la desaparición completa de la señal de CO₂. Este tiempo ha estado comprendido entre 2 y 4 h.

Los resultados de los experimentos de ciclos de reacción-regeneración se mostrarán a continuación, agrupándolos por el tipo de metal activo en los catalizadores (Ni o Rh). Se muestran en primer lugar (Apartado 3.4.1) los resultados con los catalizadores de Ni (tanto soportados como máscicos), dado que con todos ellos se ha obtenido un similar comportamiento tras la regeneración en los estudios preliminares. Se incluye posteriormente un apartado (3.4.2) sobre la regeneración de dos catalizadores de Rh (el comercial de Rh/ZDC y uno de Rh soportado en CeO₂ sintetizado en el laboratorio, cuyo estudio se consideró interesante tras los resultados de regeneración obtenidos con el catalizador comercial).

3.4.1. Catalizadores de Ni

En la Figura 3.20 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil y de los rendimientos de productos, para dos etapas de reacción sucesivas con el catalizador Ni/LaAl, el cual ha sido regenerado *in-situ* entre ambas etapas, según el procedimiento indicado anteriormente.

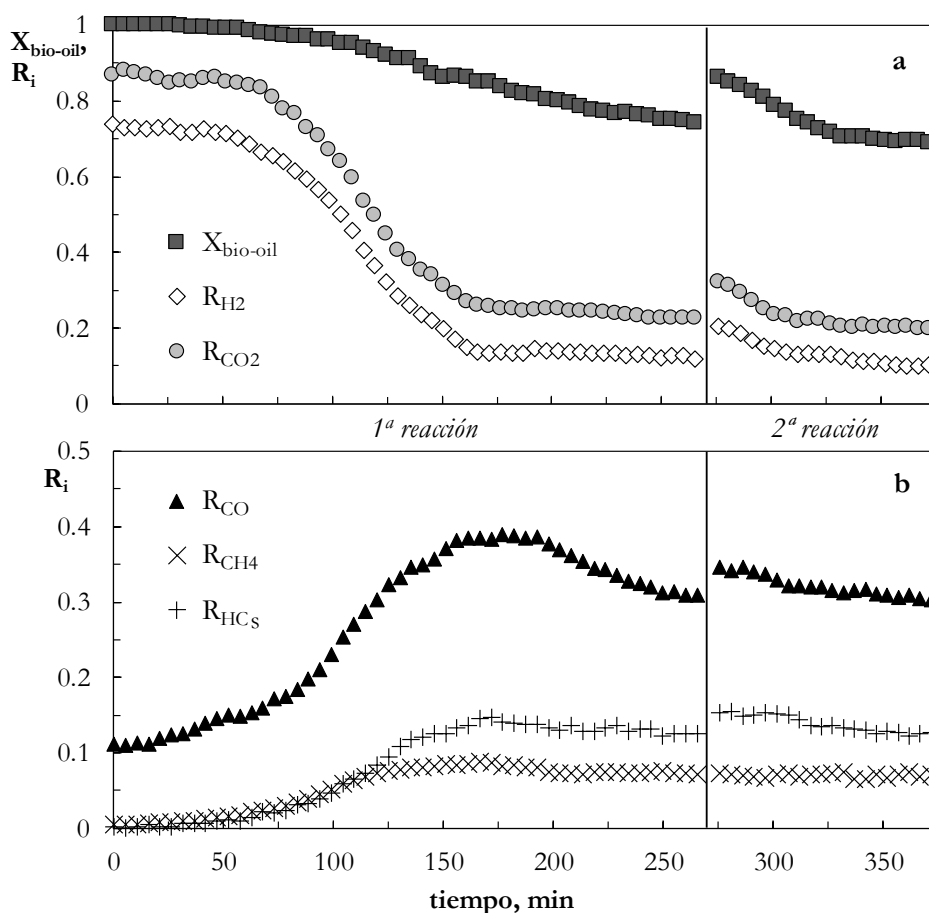


Figura 3.20. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de H₂ y de CO₂ (a), y rendimientos de subproductos carbonosos (CO, CH₄ e HCs) (b) para el catalizador Ni/LaAl en dos etapas de reacción (con regeneración entre ellas). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; tiempo espacial, 0.3 g_{catalizador}h(g_{bio-oil})⁻¹. Regeneración: *in-situ*, con aire a 650 °C.

Se observa que, tras la eliminación del coque por combustión, el catalizador no recupera la actividad inicial correspondiente al catalizador fresco. Así, los

índices de reacción (conversión, y rendimientos de H₂, CO₂, CO e HCs) al inicio de la segunda etapa de reacción, son solo ligeramente superiores a los obtenidos al final de la primera reacción y similares a los correspondientes a un tiempo de reacción intermedio en la primera etapa, lo que pone de manifiesto una ligera recuperación de la actividad del catalizador para las reacciones de reformado de los oxigenados. No se recupera sin embargo la actividad para el reformado de CH₄, cuyo rendimiento se mantiene constante tras la regeneración. Estos resultados ponen de manifiesto que la eliminación del coque no es suficiente para la recuperación completa de la actividad del catalizador Ni/LaAl y que, por tanto, parece existir un cambio estructural adverso en el catalizador en las etapas de reacción y/o regeneración (por combustión del coque a 650 °C).

Los resultados anteriores pueden servir de referencia de los obtenidos en los experimentos de ciclos de reacción-regeneración con el resto de catalizadores de Ni estudiados en esta Tesis, que son similares. En las Figuras 3.21 y 3.22 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión y del rendimiento de productos mayoritarios (H₂ y CO₂) en dos etapas de reacción, con regeneración intermedia, para los catalizadores de Ni soportados (Ni/Ce, 5Ni/CeZr y G90, Figura 3.21), y para los catalizadores máficos de Ni (perovskitas LaNiO₃ y La₂NiO₄ y espinela NiAl₂O₄ (A33), Figura 3.22). No se muestran los resultados del catalizador 15Ni/CeZr ya que son similares a los obtenidos con el catalizador 5Ni/CeZr. Para todos los catalizadores soportados (Figura 3.21), tanto la conversión como los rendimientos de H₂ y CO₂ al inicio de la segunda etapa de reacción (catalizador regenerado) son sólo ligeramente mayores que las correspondientes al final de la primera etapa de reacción (catalizador altamente desactivado). Igualmente, difieren poco los rendimientos de los productos minoritarios de la reacción (CO, CH₄ e hidrocarburos, resultados no mostrados). Por tanto, resulta evidente que la recuperación de la actividad tras la eliminación del coque por combustión, *in situ* y a 650 °C, es solo parcial en los catalizadores de Ni soportados. Esta evidencia es especialmente notable para el catalizador comercial G90 (Figura 3.21c), para el que los índices de reacción al inicio de la segunda etapa de reacción son casi idénticos a los del final de la primera etapa de reacción.

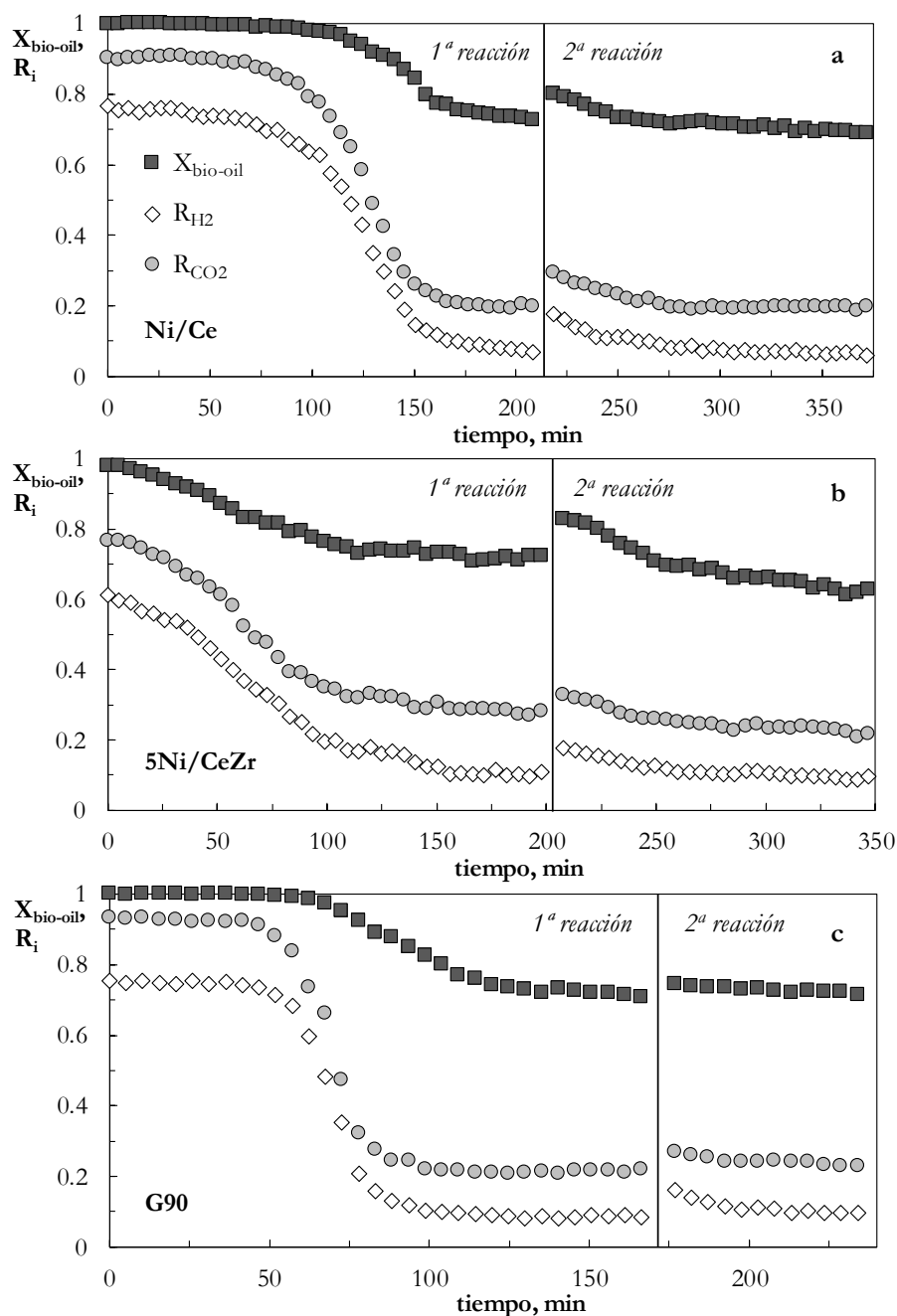


Figura 3.21. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de H_2 y de CO_2 , para los catalizadores soportados Ni/Ce (a), 15Ni/CeZr (b) y G90 (c) en dos etapas de reacción sucesivas (con regeneración intermedia). Condiciones de reacción: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; tiempo espacial, $0.3 \text{ g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$. Regeneración: *in-situ*, con aire y a 650 °C.

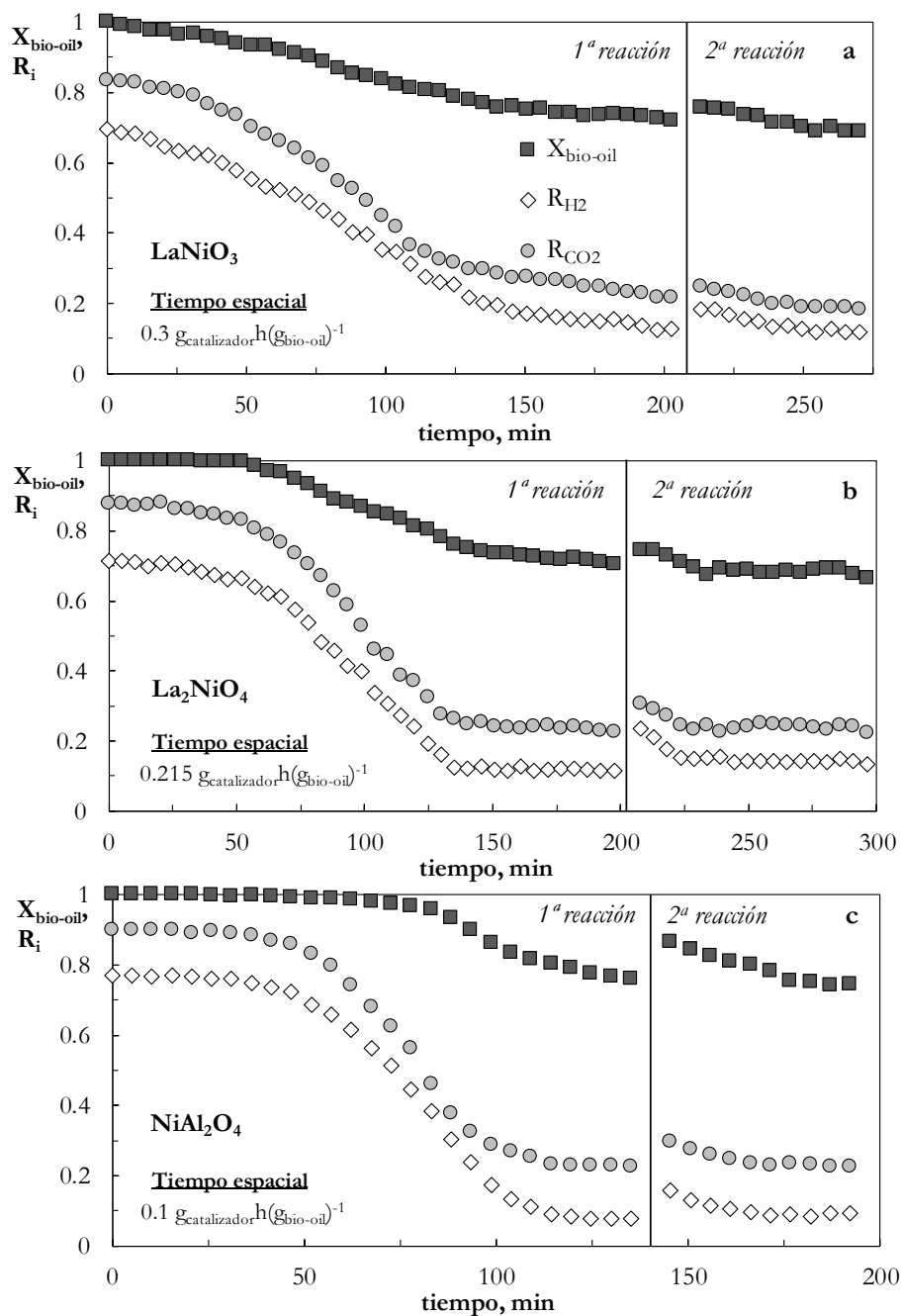


Figura 3.22. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de H_2 y CO_2 , para los catalizadores máxicos de LaNiO_3 (a), La_2NiO_4 (b) y NiAl_2O_4 (A33) (c) en dos etapas de reacción sucesivas (con regeneración intermedia). Condiciones de reacción: $700 \text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 6; O/C, 0.34. Regeneración: *in-situ*, con aire y a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

La regeneración parcial también se observa para los catalizadores máxicos (Figura 3.22), si bien cabe apuntar una ligera mayor recuperación de los índices de reacción para el catalizador de espinela preparado mediante autocombustión (A33), que para los catalizadores de tipo perovskita. Cabe apuntar igualmente que los catalizadores de tipo espinela preparados por co-precipitación y por el método sol-gel (resultados no mostrados) han mostrado similar comportamiento en ciclos de reacción-regeneración (en cuanto a la recuperación de actividad) que el preparado por autocombustión.

3.4.2. Catalizadores de Rh

Los resultados de la Figura 3.23 corresponden al SR del bio-oil, a diferencia de todos los resultados comentados anteriormente que corresponden al OSR. Al igual que se ha comentado en el Apartado 3.2.1, en esta figura se observa que la evolución de los índices de reacción con el tiempo para el catalizador Rh/ZDC en la primera etapa de reacción presenta dos periodos de desactivación claramente diferenciados y separados por un periodo intermedio en el que el catalizador tiene un estado pseudoestable. Además, en el segundo periodo es mayor el cambio de los índices de reacción. Las causas de este comportamiento en la desactivación se explican con detalle en el Capítulo 4.

Respecto a la regenerabilidad del catalizador Rh/ZDC, la combustión del coque con aire, in situ y a 600 °C, da lugar a una recuperación parcial de la actividad, y la conversión y los rendimientos de H₂ y CO₂ al inicio de la segunda etapa de reacción son menores que los correspondientes al catalizador fresco (Figura 3.23). Sin embargo, la recuperación de actividad es notablemente mayor que la observada para los catalizadores de Ni (Figuras 3.20-3.22). Es interesante apuntar que en la segunda etapa de reacción los valores iniciales de los índices de reacción son prácticamente iguales a los de la primera etapa de reacción tras el primer periodo de rápida desactivación, por lo que es la actividad perdida en este periodo la que no se recupera, y posteriormente en la segunda etapa de reacción se reproduce el comportamiento del catalizador fresco tras la primera rápida desactivación. Dado que el coque ha sido totalmente eliminado por combustión, la

pérdida irreversible de actividad del Rh/ZDC debe atribuirse a otras causas, como se discute en el Apartado 3.4.3.

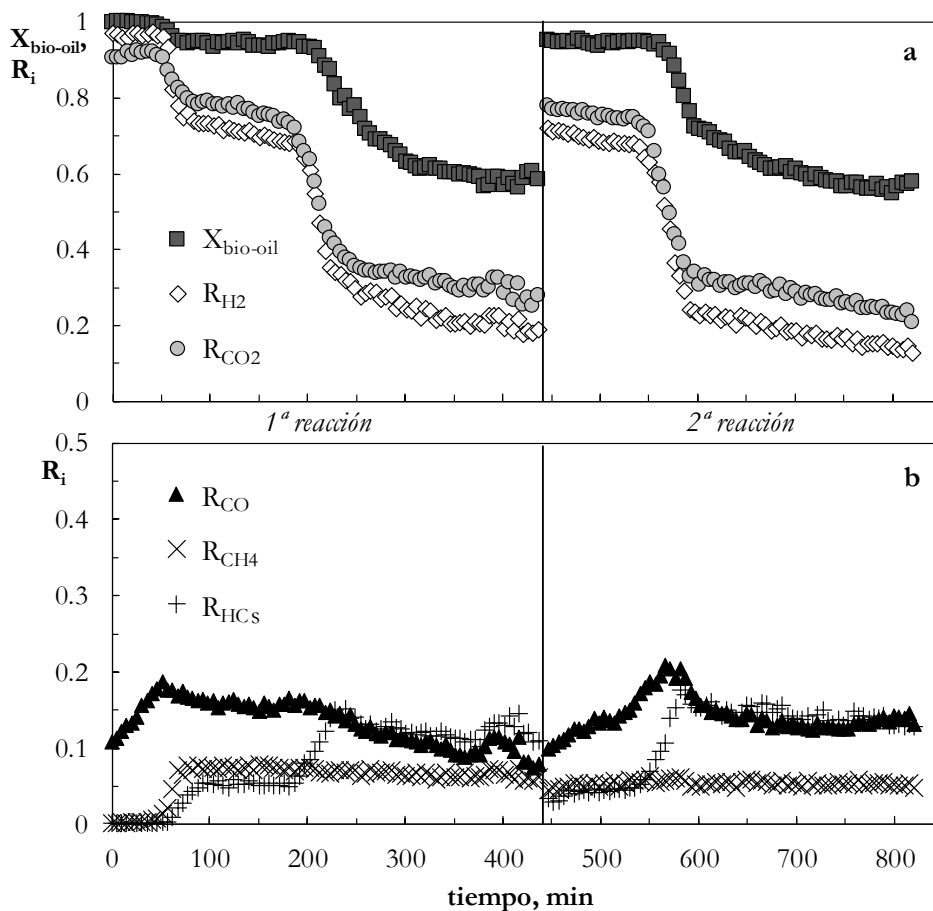


Figura 3.23. Evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de H_2 y de CO_2 (a), y rendimientos de subproductos carbonados (CO , CH_4 e HCs) (b), con el catalizador Rh/ZDC en dos etapas de reacción con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: $700\text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 6; O/C, 0; tiempo espacial, $0.15\text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$. Regeneración: *in-situ*, con aire y a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando los resultados para el catalizador comercial Rh/ZDC con los descritos anteriormente para los catalizadores de Ni, destaca la mayor regenerabilidad del catalizador Rh/ZDC. Para determinar si esta propiedad era consecuencia de la mayor estabilidad del Rh, se decidió sintetizar un catalizador de Rh soportado sobre CeO_2 (al igual que los de Ni), denominado Rh/Ce (con un

1 % en peso de Rh). Con este catalizador se realizaron ciclos de reacción regeneración (3 etapas de reacción con 2 regeneraciones entre ellas). Las condiciones han sido las mismas que para el catalizador comercial Rh/ZDC (Figuras 3.10 y 3.11): Etapa de reacción: 700 °C, relación molar S/C, 6; relación molar O/C, 0.34; tiempo espacial, $0.15 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$. Regeneración: in situ, con aire y a 600 °C.

En la Figura 3.24 se ha representado la evolución con el tiempo de la conversión y rendimientos de productos en las 3 etapas de reacción con el catalizador Rh/Ce. Como se observa, los rendimientos de H₂ y CO₂ son menores que los obtenidos con catalizador Rh/ZDC en las mismas condiciones, mientras que los de CH₄ e hidrocarburos son superiores, lo que puede deberse al menor contenido de Rh en el catalizador Rh/Ce (1 % en peso) respecto al Rh/ZDC (2 %), de modo que es menor el avance de las reacciones del esquema cinético. Por este mismo motivo, no se observa un periodo inicial estable (característico del régimen termodinámico), sino que desde el tiempo de reacción cero se produce un continuo y pronunciado descenso de la conversión y sobre todo de los rendimientos de H₂ y CO₂, así como un aumento de los rendimientos de subproductos (CO, CH₄ e hidrocarburos). No se observan en este caso dos periodos diferenciados de desactivación, previsiblemente porque las diferentes causas de la desactivación de este catalizador de Rh pueden solaparse en el tiempo en las condiciones de operación utilizadas en este estudio, al no ser muy diferentes las dinámicas de desactivación correspondientes a la posibles causas.

Los resultados de la Figura 3.24 para la segunda etapa de reacción ponen de manifiesto que, al igual que para el catalizador Rh/ZDC, la recuperación de la actividad es parcial y muy superior a la de los catalizadores de Ni. Así, los valores para tiempo de reacción cero de la conversión y de los rendimientos de todos los productos de reacción (a excepción del CH₄) con el catalizador regenerado son superiores (caso de la conversión y rendimientos de H₂ y CO₂) o inferiores (caso del CO y de los hidrocarburos) a los del catalizador desactivado, aunque sin llegar a obtenerse los valores correspondientes al catalizador fresco.

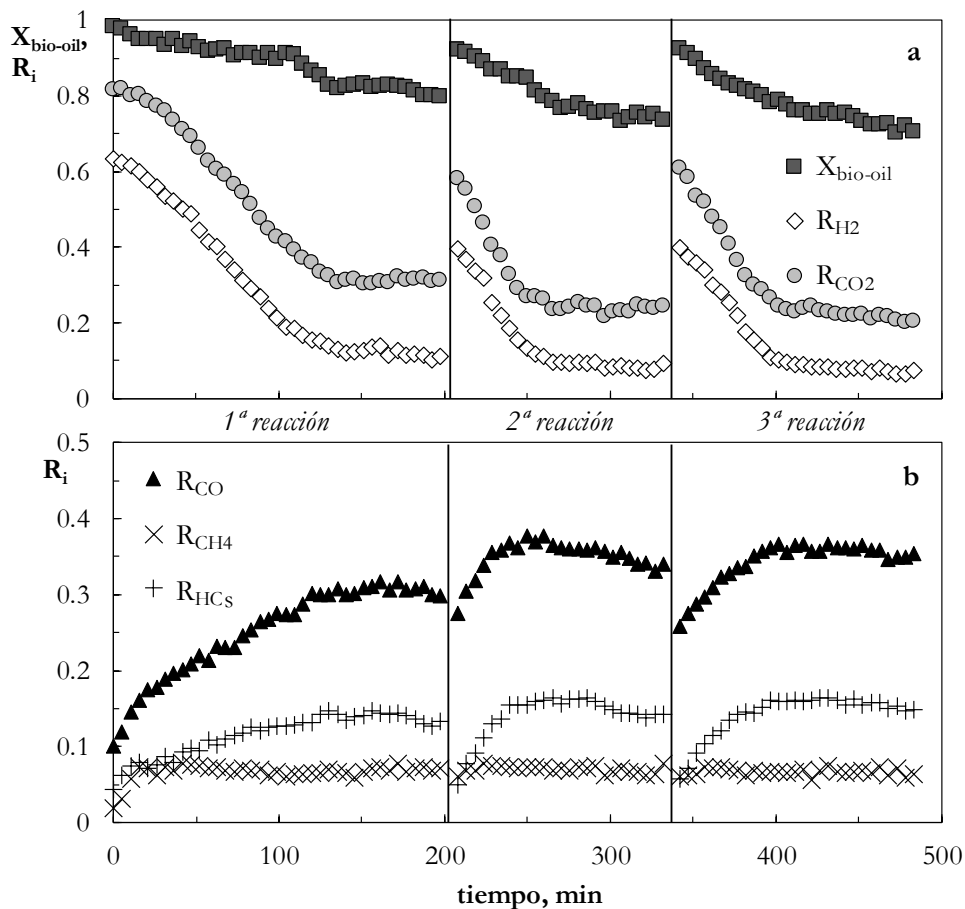


Figura 3.24. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión y rendimientos de H_2 y de CO_2 (a), y rendimientos de subproductos carbonados (CO , CH_4 e HCs) (b), para el catalizador Rh/Ce en tres etapas de reacción sucesivas con regeneración entre ellas. Condiciones de reacción: $700\text{ }^\circ\text{C}$; S/C, 6; O/C, 0; tiempo espacial, $0.15\text{ g}_{\text{catalizador}}\cdot\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$. Regeneración: *in-situ*, con aire y a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Atendiendo al efecto de la regeneración sobre la distribución de productos, también se puede señalar la recuperación parcial de la actividad para las reacciones de reformado de oxigenados y de hidrocarburos y para la reacción WGS, pero no para el reformado de CH_4 , reacción que parece desactivarse de forma irreversible, tal como se ha observado para el catalizador Rh/ZDC (Figura 3.23). Desde la perspectiva de utilización del catalizador a mayor escala, es importante resaltar que la desactivación irreversible observada conduce al catalizador a un estado de aparente equilibrio, y que su comportamiento en la segunda reacción se reproduce en la tercera etapa de reacción, tras la segunda etapa de combustión del coque.

3.4.3. Discusión de los resultados

Los resultados del estudio de la regenerabilidad de los catalizadores de Ni y de Rh (Figuras 3.20-3.24) ponen de manifiesto que no se recupera la actividad catalítica del catalizador fresco con la eliminación completa del coque depositado por combustión con aire a 600 o 650 °C en el propio lecho fluidizado. Esta estrategia, por tanto, no es eficaz para regenerar los catalizadores de Ni utilizados en el OSR del bio-oil, y solo tiene una eficacia relativa para los catalizadores de Rh, que son regenerados parcialmente. Ante estos resultados, surge la conveniencia de profundizar en el conocimiento de los fenómenos de desactivación y de regeneración de estos catalizadores. Así, es necesario identificar otras causas, además de la deposición de coque, que originan la desactivación aparentemente irreversible de los catalizadores. Dichas causas deben estar relacionadas con cambios estructurales en el catalizador, y serán previsiblemente la sinterización del metal o la existencia de cambios de las especies de la fase metálica, de modo que, en el catalizador regenerado, el Ni o el Rh se encuentren formando especies menos activas que las presentes en el catalizador fresco. También debe considerarse que estas especies resultan de la necesaria reducción de las especies metálicas oxidadas formadas durante la combustión del coque. Consecuentemente, deben tenerse en cuenta las etapas de reacción-combustión del coque-reducción y su efecto sobre la estructura de la fase metálica.

Por otro lado, hay que analizar el efecto del método y de las variables de operación en la etapa de regeneración sobre las propiedades físico-químicas del catalizador (especialmente las propiedades de la fase metálica), de las cuales dependerá la actividad del catalizador regenerado. La temperatura utilizada para la combustión del coque puede ser un factor clave, por su posible efecto sobre la naturaleza de las fases metálicas y su contenido relativo en la superficie del catalizador. Así, el aumento de la temperatura de calcinación de catalizadores de Ni soportados sobre Al_2O_3 o $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ por encima de 700 °C promueve la formación de especies de espinela NiAl_2O_4 por la reacción del NiO con la Al_2O_3 (Valle y cols., 2014a), lo que previsiblemente afectará a la actividad del catalizador regenerado a dicha temperatura, que será diferente la del catalizador fresco

calcinado a baja temperatura (550 °C) y en el que tras la combustión del coque el Ni estará presente en la superficie como NiO.

En los capítulos siguientes de esta Tesis se profundizará en estos aspectos, esto es, tanto en el conocimiento de las causas de la desactivación de los catalizadores en el OSR del bio-oil, como en la búsqueda de estrategias de regeneración que permitan una más eficaz recuperación de la actividad de los catalizadores de Ni. Dada la imposibilidad de abordar estos aspectos para todos los catalizadores considerados anteriormente (lo que requeriría un excesivo número de experimentos y de análisis de catalizadores en diferentes condiciones), los estudios se limitarán a los catalizadores que mejor comportamiento han mostrado en el Apartado 3.2 para la reacción OSR del bio-oil. Así, por el interés que tiene utilizar un catalizador industrial (disponible y reproducible, aunque de mayor coste que los de Ni) en el Capítulo 4 se estudia en profundidad el comportamiento del catalizador Rh/ZDC, especialmente en lo relativo al conocimiento de las causas de su desactivación en diferentes condiciones. El estudio de los catalizadores de Ni se limitará en el Capítulo 5 al soportado Ni/LaAl y el másico de espinela NiAl₂O₄, con objeto de determinar las causas de su desactivación y su regenerabilidad. En ese capítulo se compararán estrategias de regeneración alternativas a la estudiada en este capítulo, se estudiará la eficacia de las mismas y mediante una completa caracterización de los catalizadores regenerados, se relacionará el grado de reactivación de los diferentes catalizadores con sus propiedades texturales, estructurales y metálicas.

CHAPTER 4

OSR of raw bio-oil with Rh/ZDC catalyst

4. OSR OF RAW BIO-OIL WITH Rh/ZDC CATALYST

In this chapter, the kinetic behavior in the OSR of raw bio-oil of the Rh/ZDC catalyst is studied in depth, due to its good performance in the preliminary screening of catalysts (Chapter 3). It is interesting to note that it is a commercial catalyst for the reforming of methane, whereas in this Thesis it is tested for a new application. Firstly, the effect of operating conditions (temperature, S/C molar ratio, O/C molar ratio and space time) on the fresh catalyst performance is analyzed (Section 4.1), and a reaction mechanism is proposed based on the results. Secondly, the effect of operating conditions on catalyst stability in long duration tests is studied (Section 4.2). Finally, the properties of the catalyst deactivated in different operating conditions (and consequently, in different deactivation states) are thoroughly characterized with several analytic techniques (Section 4.3), in order to discern the deactivation causes and the effect of operating conditions on these causes, with the objective of determining suitable reaction conditions for attaining high and stable H₂ yield in the OSR of raw bio-oil with Rh/ZDC catalyst.

The experimental tests have been carried out under the fluid dynamics conditions described in Section 2.3.3. The thermal step has operated at 500 °C. Prior to reaction, the catalyst is reduced *in-situ* at 700 °C for 2 h. The reaction conditions studied are summarized in Table 4.1. Bio-oil *IK-1* (provided by Ikerlan) has been used for most of the runs, with the exception of some runs that have been carried out with bio-oil BTG, as will be indicated.

Table 4.1. Summary of reaction conditions used for Rh/ZDC catalyst.

| Variable | Rh/ZDC |
|---|--------------------------------|
| - Temperature (Catalytic step) | 600-750 °C |
| - Overall pressure | 1.4 bar (0.4 bar overpressure) |
| - Bio-oil flow rate | 0.08 mL min ⁻¹ |
| - Steam to carbon molar ratio (S/C) | 3-9 |
| <i>Water flow rate, mL min⁻¹</i> | <i>0.095-0.349</i> |
| - Oxygen to carbon molar ratio (O/C) | 0-0.67 |
| <i>Oxygen flow rate, mL min⁻¹ (C.N)</i> | <i>0-19.3</i> |
| - Space time, $g_{\text{catalyst}}h(g_{\text{bio-oil}})^{-1}$ | up to 0.6 |

4.1. PERFORMANCE OF FRESH CATALYST

In previous studies (Valle et al., 2018a,b), the significant contribution of the thermal routes to the conversion of bio-oil under SR conditions and at high temperature (above 700 °C) has been demonstrated. Therefore, for a proper interpretation of the effect of the operating conditions on the kinetic behavior of the fresh Rh/ZDC catalyst (at zero time on stream, Section 4.1.2) under bio-oil OSR conditions, that is, with O₂ in the reaction medium, the contribution of these thermal routes on the different reaction indices has been previously quantified (Section 4.1.1). Moreover, based on the results obtained in Sections 4.1.1 and 4.1.2, a kinetic scheme is proposed (Section 4.1.3) for OSR of bio oil with this catalyst.

4.1.1. Contribution of thermal routes

With the aim of assessing the significance of the thermal routes in bio-oil oxygenates conversion and products yields at the fluidized bed reactor outlet, the effect of temperature and O/C molar ratio in non-catalytic reforming runs (blank runs without catalyst) has been studied. The runs have been carried out in the following conditions: 500-750 °C range; O/C ratio: 0-0.67; S/C ratio of 6. The effect of temperature (at O/C = 0.34) and O/C ratio (at 700 °C) on the bio-oil oxygenates conversion and products yields (H₂, CO, CO₂, CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbons (denoted HCs)) is shown in Figure 4.1.

In Figure 4.1a, the results corresponding to a run at 500 °C without O₂ (O/C = 0) have been included. In these conditions, H₂, CH₄, hydrocarbons, CO₂ and CO are produced by thermal decomposition of oxygenates (cracking/decarboxylation/decarbonylation reactions). Comparing these results for O/C = 0 with those corresponding to O/C = 0.34 at the same temperature, it is observed that the presence of O₂ in the reaction medium favours bio-oil conversion, thereby increasing CO and CO₂ yields, which should be attributed to the promotion of partial combustion of oxygenates. This hypothesis is coherent with the lower yields of H₂ and hydrocarbons due to their partial combustion. Nevertheless, CH₄ yield is hardly affected by combustion at this temperature.

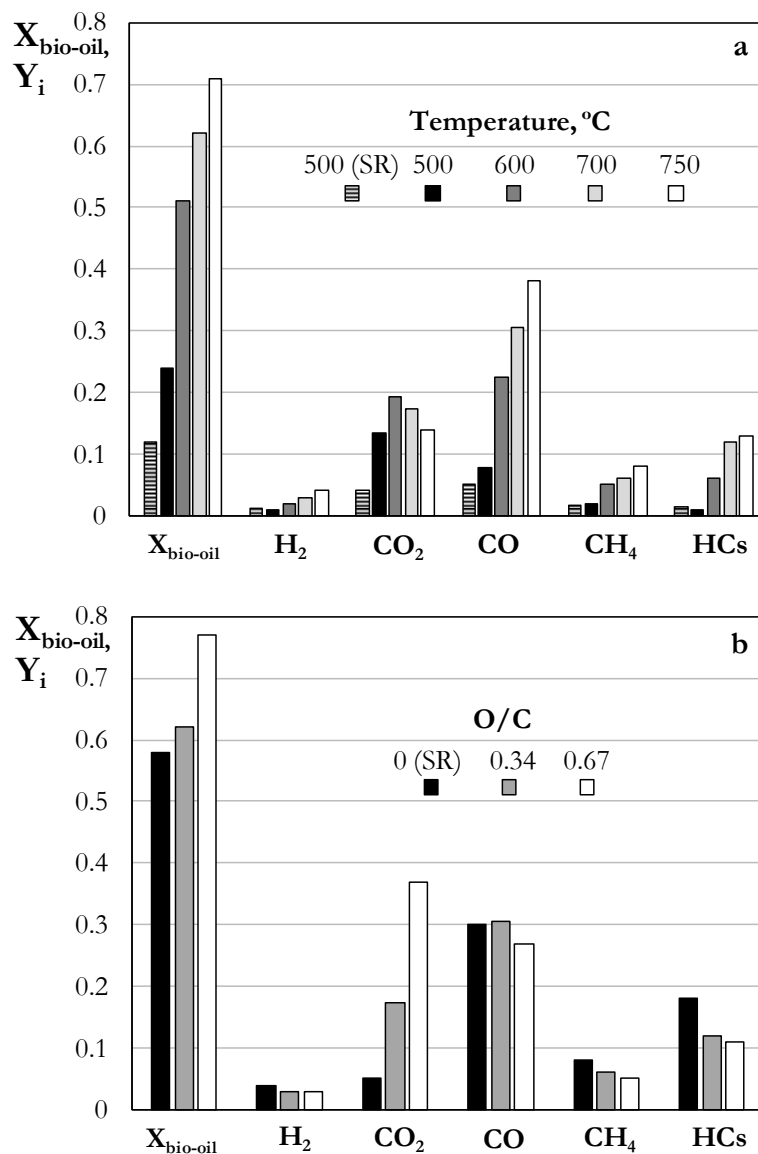


Figure 4.1. Effect of temperature (a) and O/C ratio (b) on bio-oil conversion and products yields obtained by thermal routes (without catalyst). Reaction conditions: S/C, 6. Graph a: O/C, 0.34 and 0. Graph b: 700 °C.

The results in Figure 4.1a for O/C = 0.34 give evidence that for a reaction medium with O₂, the bio-oil conversion increases with temperature, although this effect is progressively attenuated. The yields of products also increase with temperature, except CO₂ yield, which is maximum at 600 °C. The higher concentration of H₂, CH₄ and hydrocarbons indicates that temperature favours

oxygenates decomposition/cracking reactions over their partial combustion. Moreover, the higher increase in the yields of CO and CO₂ over the rest of products can be attributed to a higher extent of combustion reactions and/or decarboxylation/decarbonylation of oxygenates when temperature is increased. However, the decrease in CO₂ yield above 600 °C evidences that in these conditions (> 600 °C and low O₂ concentration, O/C = 0.34) the increase in temperature selectively favours incomplete combustion reactions and/or decarbonylation of oxygenates over total combustion and/or decarboxylation.

The comparison of the values of bio-oil conversion and products yields for different O/C ratios at the same temperature (Figure 4.1b) allows establishing a relationship between the results and the extent of the combustion reactions of oxygenates and products, assuming that O/C ratio has low effect on decomposition reactions. Thus, with the increase in O/C ratio, the CH₄ and hydrocarbons yields decrease due to their combustion, and H₂ yield decreases to a lower extent. The steady increase in CO₂ yield and the slight maximum for CO yield prove that total combustion of oxygenates is favoured for a high O/C ratio, so that CO₂ is the major product for O/C = 0.67.

4.1.2. Catalytic routes. Effect of reaction conditions

The aforementioned results give evidence of the importance of thermal routes in the absence of catalyst. With catalyst, the reaction rate of the catalyzed routes (reforming, combustion and WGS) is promoted and the significance of the thermal routes decreases considerably. Consequently, the catalytic routes have a higher effect on the results, and they are mainly associated with the extent of these routes. The role of catalytic routes with a Rh/ZDC catalyst in the wide range of reaction conditions studied can be determined from the results in Figures 4.2-4.5, corresponding to the effect of space time, temperature, S/C and O/C molar ratios, respectively. It should be pointed out that total conversion of bio-oil has been obtained at zero time in all the studied reaction conditions.

4.1.2.1. Space time

The effect of space time, analysed for two different temperatures (600 and 700 °C) is presented in Figure 4.2, where the results obtained without catalyst have also been included.

A comparison of the results with and without catalyst at 600 °C (Figure 4.2a) and 700 °C (Figure 4.2b), shows that the presence of the catalyst modifies noticeably products distribution due to the promotion of reforming reactions (involving oxygenates, and the CH₄ and hydrocarbons formed by oxygenates decomposition) and WGS reaction. Therefore, high H₂ and CO₂ yields are obtained (0.76 and 0.96, respectively for a low space time value of 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹), and low CO yield (0.05). These yields hardly change when space time is four times higher, which indicates that they are close to the thermodynamic equilibrium and proves that the catalyst is very active for reforming and WGS reactions.

The effect of space time is qualitatively similar at 700 °C (Figure 4.2b), although H₂ yield is slightly lower than that corresponding to 600 °C as well as CO₂ yield, whereas CO yield is higher, especially at 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

4.1.2.2. Temperature

In Figure 4.3 the effect of reforming temperature on reaction indices is shown for two values of space time (0.6 (a) and 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹ (b)). The conversion and hydrocarbons yields are not shown because they are complete or not significant, respectively, at zero time on stream.

For the highest space time value (0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹, Figure 4.3a), and consequently for a high extent of catalytic reactions, the yields of H₂ and CO₂ slightly decrease when temperature is increased, whereas the yield of CO increases, because the r-WGS reaction is thermodynamically favoured. The yield of CH₄ is very low and decreases with temperature, because its reforming is favoured.

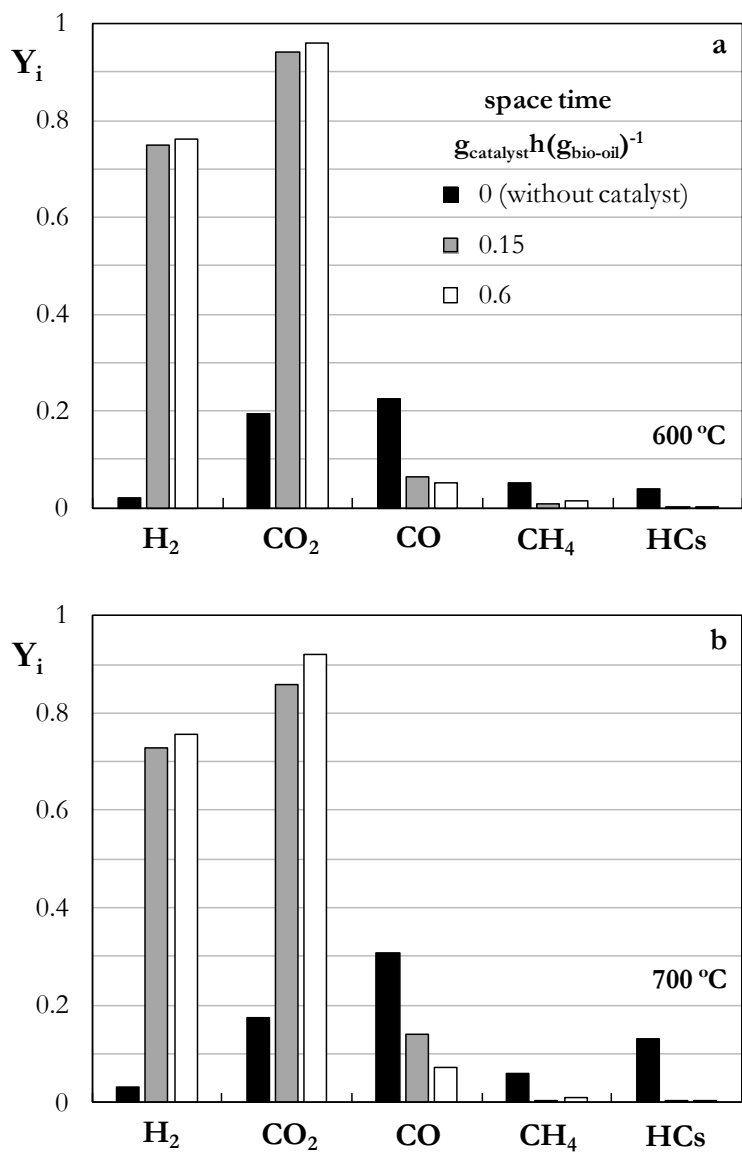


Figure 4.2. Effect of space time on product yields in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst at 600 °C (a) and 700 °C (b). Reaction conditions: O/C, 0.34; S/C, 6.

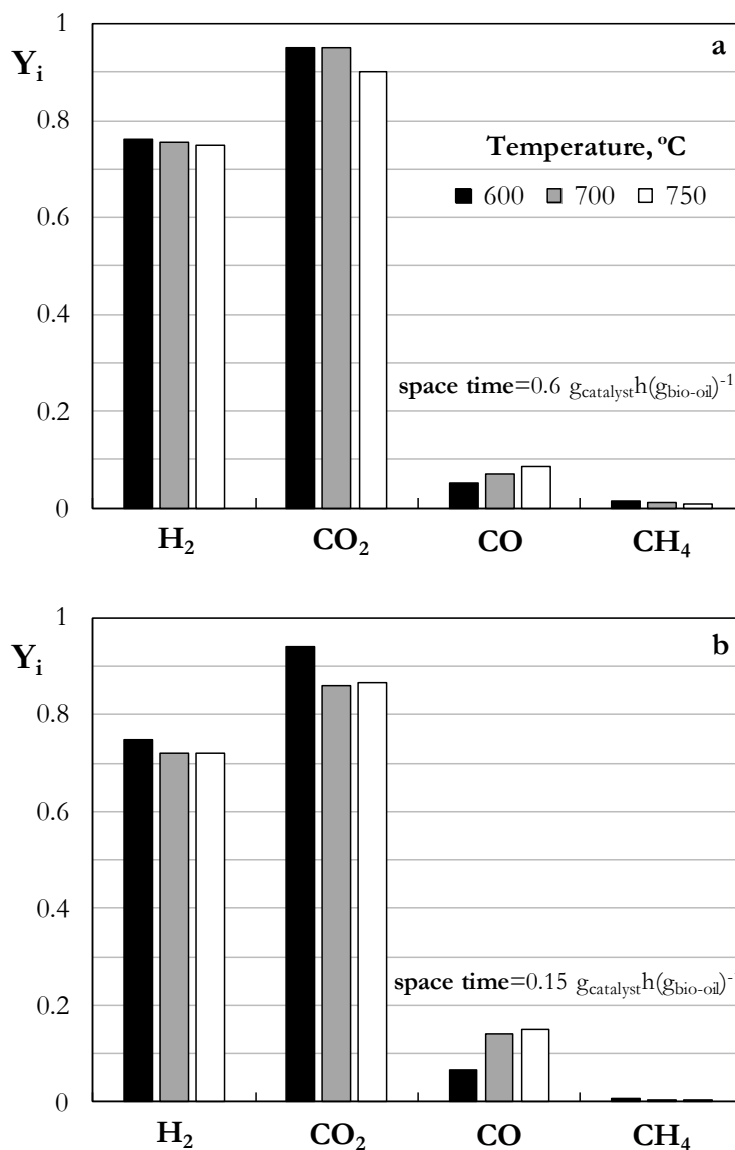


Figure 4.3. Effect of temperature on product yields in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst for a space time of $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (a) and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (b). Reaction conditions: O/C, 0.34; S/C, 6.

It should be pointed out the low decrease in H_2 yield (from 0.76 to 0.74) in the 600-750 °C range, which indicates that its combustion is not significantly favoured by the increase in temperature. The almost irrelevant effect of temperature on initial products distribution was also observed by Rioche et al. (2005) in the OSR of some bio-oil model compounds (i.e., acetone, acetic acid,

ethanol and phenol) with a Rh/CeZrO₂ (1 wt % Rh) catalyst. The fact that combustion does not significantly affect H₂ yield shows that this catalyst is interesting for the OSR of bio-oil, due to the selective promotion of reforming and WGS reactions over those of combustion.

For a low space time value ($0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, Figure 4.3b), the H₂ and CO₂ yields are lower and CO yield is higher than those in Figure 4.3a, as a consequence of the lower extent of reforming and WGS reactions. The effect of the increase in temperature is qualitatively similar to that observed in Figure 4.3a, with a slightly higher decrease in H₂ yield (from 0.75 to 0.72) when temperature is increased from 600 to 700 °C.

4.1.2.3. Steam to carbon molar ratio (S/C)

The effect of steam/carbon molar ratio (S/C) on products yield is shown in Figure 4.4 for two reaction conditions. Graph a corresponds to 600 °C, O/C ratio of 0.34 and space time of $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, whereas graph b corresponds to the same O/C ratio and different values of temperature and space time (700 °C and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, respectively).

As observed in Figure 4.4a, H₂ and CO₂ yields increase noticeably (in the 0.63-0.83 and 0.85-0.96 ranges, respectively) when S/C ratio is increased from 3 to 9, whereas CO and CH₄ yields decrease (in the 0.08-0.04 and 0.045-0.01 ranges, respectively). The results for other reaction conditions (Figure 4.4b) are qualitatively similar, but with different values of products yields due to the differences in the relative extent of the reactions. Thus, in Figure 4.4b the range of H₂ yield is narrower than that observed in Figure 4.4a and, moreover, the yields of CO₂ and CO are lower and higher, respectively. These differences are related to two effects: on the one hand, the higher extent of WGS reaction in the conditions of Figure 4.4a (higher value of space time than in Figure 4.4b) and, on the other hand, the WGS reaction is thermodynamically favoured (lower temperature).

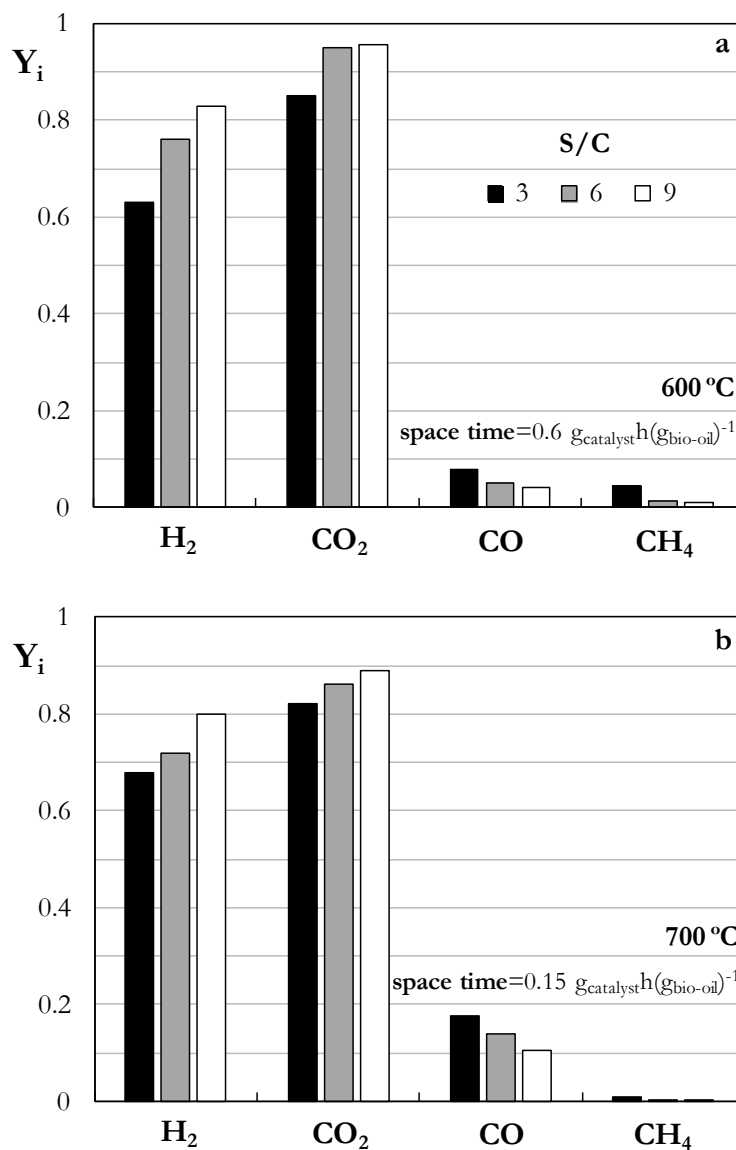


Figure 4.4. Effect of S/C molar ratio on product yields in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst at 600 °C and $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}} \text{ h} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (a) and at 700 °C and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}} \text{ h} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (b). Reaction conditions: O/C, 0.34.

The favourable effect of increasing S/C ratio on H_2 yield is well documented in literature for the SR of different feeds on different catalysts (Remiro et al., 2013a,b; Vicente et al., 2014a,b; Valle et al., 2018b), although it has the inconvenience of a higher energy requirement in the water vaporisation step. For a low space time value ($0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}} \text{ h} (\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, Figure 4.4b), which corresponds to

kinetic control regime, the variation in the yields of H₂, CO₂ and CO is almost linear with S/C ratio. Nevertheless, for a high space time value (Figure 4.4a), which corresponds to thermodynamic control regime, the increase in H₂ and CO₂ yields and decrease in CO yield are attenuated above S/C = 6. Consequently, an intermediate value of S/C ratio, close to 6, will be suitable for the OSR of bio-oil, in order to achieve a compromise between H₂ yield and energy required for vaporizing the water in the feed. In addition, with S/C value higher than 6, the control of the system becomes more complicated in terms of stability, due to the high steam content in the reaction medium.

4.1.2.4. Oxygen to carbon molar ratio (O/C)

Finally, the effect of O/C molar ratio on the product yields at zero time is analysed. This parameter has a more relevant effect on product yields (especially on H₂ yield) than space time, temperature and S/C molar ratio, as observed in Figure 4.5. In this figure, each graph corresponds to a given value of the remaining reaction conditions (temperature, space time and S/C ratio), taken as an example. In both reaction conditions, the yields of H₂, CO and CH₄ decrease and that of CO₂ increases when the O/C ratio is increased, because the extent of combustion reactions (of oxygenates present in bio-oil and of reaction products) is favoured. In the conditions of Figure 4.5a (600 °C, $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}} \text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, S/C = 6) the H₂ yield decreases almost linearly from 0.91 to 0.58 when O/C ratio increases from 0 (SR conditions) to 0.67 (ATR conditions). This noticeable decrease in H₂ yield, and the less pronounced change in CO₂ and CO yields, evidences a selective combustion of H₂ compared to that of the carbon products (oxygenates, CH₄ and CO).

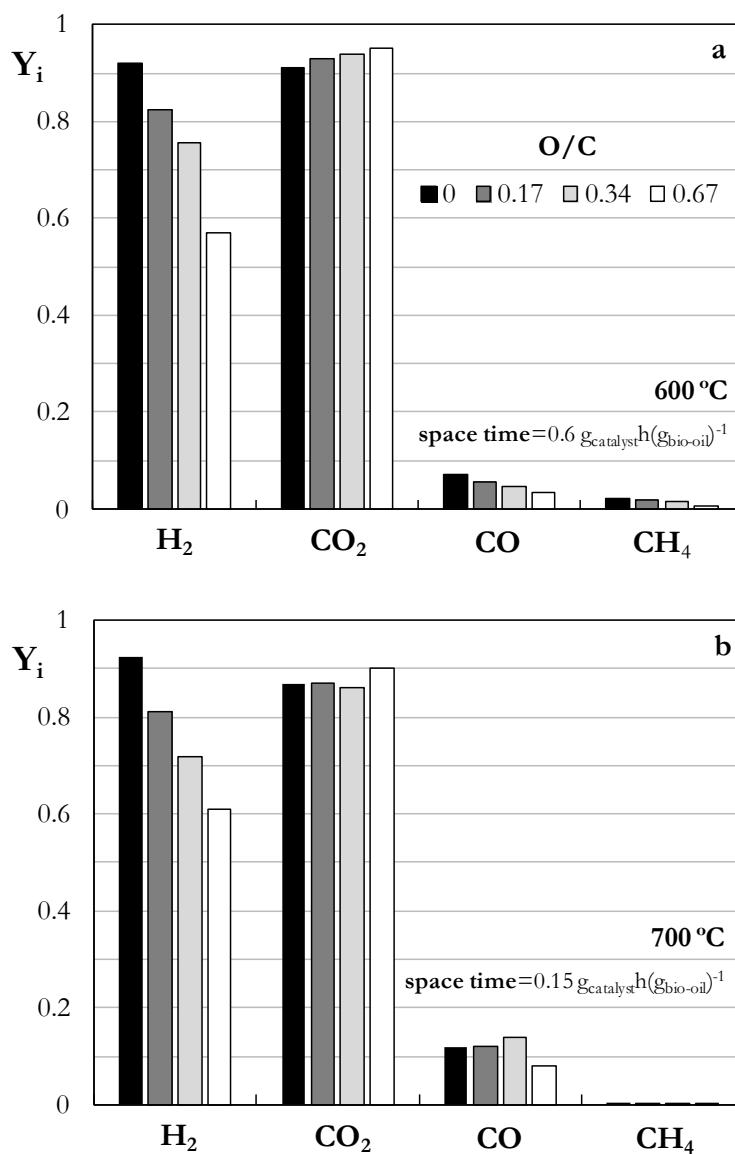


Figure 4.5. Effect of O/C molar ratio on product yields in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst at 600 °C and 0.6 $g_{catalyst}h(g_{bio-oil})^{-1}$ (a) and at 700 °C and 0.15 $g_{catalyst}h(g_{bio-oil})^{-1}$ (b). Reaction conditions: S/C, 6.

At higher temperature (700 °C) and lower value of space time (0.15 $g_{catalyst}h(g_{bio-oil})^{-1}$) (Figure 4.5b) the effect of O/C ratio is qualitatively similar to the aforementioned in Figure 4.5a. Nevertheless, by comparing the results in both graphs in the conditions of autothermal reforming (O/C = 0.67), it is observed that the H_2 yield obtained at high temperature and low space time

(700 °C and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, Figure 4.5b) is higher than that obtained at low temperature and high space time (600 °C and $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, Figure 4.5a). This result evidences the interest of this catalyst for the ATR of bio-oil, because reforming and WGS reactions are faster than H_2 combustion reaction and, moreover, the former are selectively favoured by the increase in temperature.

These results of decrease in H_2 yield when O/C ratio is increased are coherent with those observed by Rioche et al. (2005) in the reforming of a raw bio-oil (obtained by the fast pyrolysis of beech wood) with Pt/CeZrO₂ (1 wt % Pt) catalyst at 860 °C.

4.1.3. Reaction pathways

The aforementioned results give evidence of the difficulty for understanding the effect of reaction conditions on products yield in the OSR of raw bio-oil, due to the co-existence of thermal reactions with catalytic reactions, and to the role of the O_2 in the feed as a reactant.

The results of the runs without catalyst have proven that the extent of reforming reactions is insignificant in the 600-750 °C range, and bio-oil conversion takes place mainly by decomposition and combustion of the oxygenates in bio-oil. Temperature has a significant effect on the extent of these reactions, so that the combustion reactions (mainly incomplete and with formation of CO, for low O/C ratio in the feed) have a higher relative significance when temperature is increased. Under conditions with high O_2 concentration (Figure 4.1b, at O/C = 0.67), the main route is the complete combustion of bio-oil oxygenates, as well as of the products of their decomposition (CH_4 , hydrocarbons and CO), with CO_2 as major product.

The presence of catalyst attenuates the extent of the thermal routes of decomposition/cracking, by activating the catalyzed reactions of reforming, combustion and WGS. The reaction conditions, and specially the space time (Figure 4.2), have a great effect on the relative importance of both groups of reactions. It is remarkable that the Rh/ZDC catalyst used is very active and, consequently, at a moderate temperature (700 °C) and with low space time value

($0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$) high H_2 yield is achieved (up to 0.92 in SR conditions) with low CO yield (close to 0.1).

Moreover, the O/C ratio (Figure 4.5) and, to a lower extent, the S/C ratio (Figure 4.4) affect noticeably the products yield, especially that of H_2 . Thus, H_2 yield decreases almost linearly with O/C ratio (down to 0.6 for autothermal conditions) due to the promotion of combustion reactions. On the contrary, the increase in S/C ratio in the 3-9 range is efficient for increasing H_2 yield (and decreasing those of CO and CH_4), although this effect is attenuated above $\text{S/C} = 6$.

In order to have an overall view, the effect each reaction condition has on the yields of products in the OSR of bio-oil has been expressed with positive and negative signs in Table 4.2. Concerning H_2 yield, it can be stated that (from lower to higher effect) the increase in this yield is favoured by increasing space time and S/C ratio, and it is disfavoured by increasing temperature and more noticeably by increasing O/C ratio.

Table 4.2. Qualitative effect of the increase in the different reaction conditions on the yields of products and costs (energy requirement and catalyst cost) in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst.

| | | Temperature (600-750 °C) | Space time (0.15-0.60 $\text{g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$) | S/C ratio (3 – 9) | O/C ratio (0 – 0.67) |
|-------|---------------|-----------------------------|--|----------------------|-------------------------|
| Yield | H_2 | – | + | ++ | --- |
| | CO_2 | – | + | + | ++ |
| | CO | + | – | – | – |
| | CH_4 | – | – | – | – |
| | HCS | * | – | * | * |
| Costs | | + | + | ++ | --- |

* Insignificant formation at zero time above $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$

However, other important factors to take into account for delimiting the suitable reaction conditions are the concentration of CO (which should be minimized for using the H₂ stream in fuel cells), the energy requirement and the catalyst cost (both being key factors for determining the cost of the process). The effect of reaction conditions on these factors is different to their effect on H₂ yield, so that the energy requirement increases with temperature and S/C ratio, and decreases when increasing O/C ratio. Moreover, the catalyst cost increases with space time, although this cost will also depend on catalyst deactivation (whose detailed study is shown in next section). Consequently, these opposed effects should be taken into account in order to achieve a compromise between the criteria of H₂ production, CO concentration and costs. The results in this Thesis are useful for approaching this objective, but a kinetic model is required for reactor simulation and optimization of reaction conditions.

The mechanism and conversion pathway of bio-oil to CO_x and H₂ by reforming processes is complex due to the variety of the chemical compounds present in the bio-oil. Previous knowledge on this mechanism has been approached from studies with pure oxygenates such as ethanol (de Lima et al., 2009; Hung et al., 2012, Xu et al., 2013b) or with model compounds of oxygenate families in bio-oil, such as acetic acid (Nabgan et al., 2017; Chen et al., 2017b) or phenol (Polychronopoulou & Efstathiou, 2006; Polychronopoulou et al., 2006; Constantinou et al., 2012). According to Hung et al. (2012) there are three reaction pathways for OSR of ethanol, depending on the metal in the catalyst: ethanol can be oxidized to acetaldehyde (on Cu, Ag and Au), it can be dehydrated to ethylene (on Co, Ni, Pd and Pt), or it preferentially breaks its C-C bond and is further oxidized to CO or CO₂ on Ru, Rh and Ir, thus providing optimal H₂ production. Chen et al. (2017b) have proposed a reaction system for SR of acetic acid with primary reactions (catalyzed and thermal) and secondary reactions (catalyzed). In primary reactions, under catalytic effect of active metals, acetic acid reacts with steam to form hydrogen, whereas thermal decomposition (which could happen with or without catalyst) mainly exists in three ways (to produce (CH₂CO+H₂O), (CO+H₂) or (CH₄+CO₂)). Moreover, ketonization reaction forming acetone might exist with an enough acidic support. The secondary reactions mainly involve WGS reaction and further steam reforming of intermediate products (CH₄ and acetone).

The proposed reaction mechanism for the steam reforming of phenol over Rh catalysts describes the dissociation of phenol on the metal particle leading to adsorbed hydrocarbon fragments, whereas the water molecule is activated on the support (Polychronopoulou & Efstathiou, 2006; Polychronopoulou et al., 2006; Constantinou et al., 2012). The resulting hydroxyl groups migrate to the metal particles through the metal/support interface, which react with hydrocarbon fragments towards CO, CO₂ and H₂ formation. These contributions are of high interest in order to understand the mechanism of the steam reforming of pure compounds. However, due to the complex nature of bio-oil (consisting of oxygenate families with different reactivity), the reaction mechanisms of pure oxygenates do not apply in the case of bio-oil. Besides the complexity of the bio-oil itself, combustion reactions taking place in the oxidative steam reforming due to the presence of O₂ also hinder the formulation of a detailed reaction mechanism.

Consequently, in order to progress towards the proposal of a kinetic model, a reaction scheme (Figure 4.6) is proposed for the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst, which is based on the aforementioned results involving the effect reaction conditions have on products yields.

In this scheme, the thermal reactions (decomposition and combustion) and catalytic reactions (reforming, combustion and WGS) are considered, and also the relationship between the compounds in the reaction medium (except water). The scheme considers bio-oil conversion by means of: i) reforming (to form CO+H₂); ii) decomposition (to form CO, CO₂, CH₄, HCs and H₂), and; iii) combustion (to form CO, CO₂ and H₂O). CH₄ and light hydrocarbons are reformed with excess water to form CO and H₂. CO is converted by combustion to CO₂ and also by WGS reaction to form CO₂ + H₂. As this is an exothermic reversible reaction, the r-WGS reaction is promoted by the increase in temperature, thus producing CO and water from CO₂ and H₂. Although CH₄ reforming is also a reversible reaction, its reverse reaction (methanation) is not promoted at the high temperatures studied (Vicente et al., 2014b).

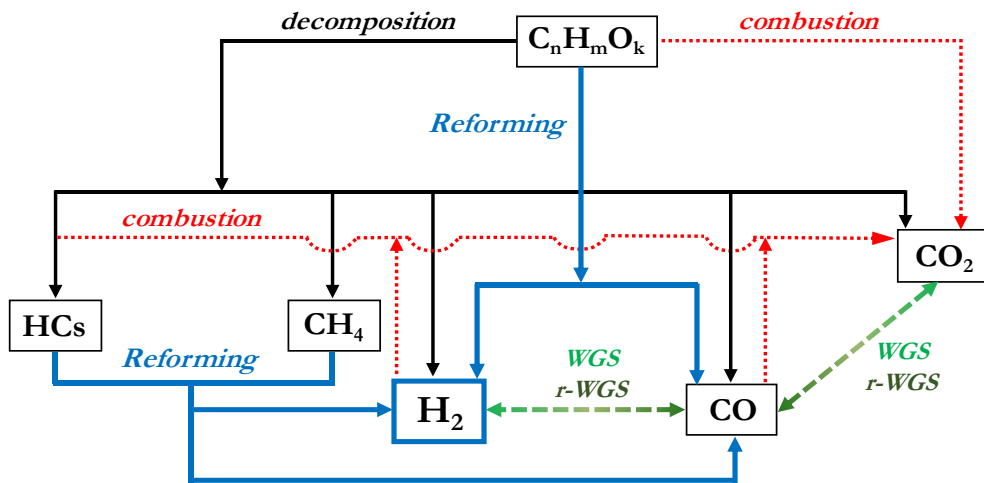


Figure 4.6. Reaction scheme for the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst.

4.2. CATALYST STABILITY

4.2.1. General behavior of catalyst with time on stream

As shown in Chapter 3, the Rh/ZDC catalyst has a peculiar behavior along time on stream (TOS) under OSR conditions of raw bio-oil. This behavior is also observed under SR conditions, as shown in Figure 4.7 (which has been carried out with bio-oil BTG). In this figure, 5 successive periods and catalyst states can be identified, with two differentiated periods of fast deactivation (sharp changes), which are characteristic of bio-oil reforming reaction with this catalyst. The duration of these periods depends on the reaction conditions, as will be presented in the following sections.

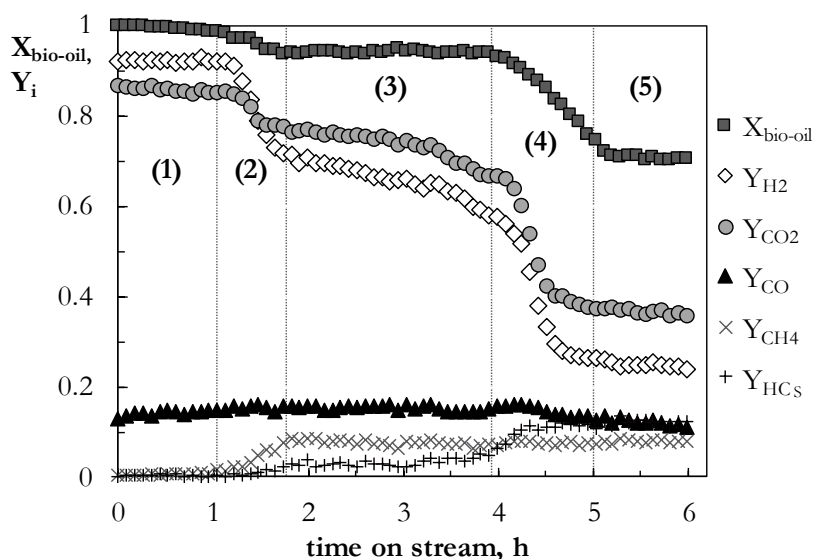


Figure 4.7. Evolution with TOS of bio-oil oxygenates conversion and products yields in SR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: bio-oil, BTG; 700 °C; S/C, 6; space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

The initial period (1) is observed under conditions in which the thermodynamic equilibrium is reached, and the reaction indices remain constant in the equilibrium values. Subsequently, the first period of rapid deactivation takes place (period 2). In this period, there is a slight decrease in the conversion of bio-oil oxygenates and the yields of H₂ and CO₂, which is attributed to slight catalyst

deactivation for the reforming of some oxygenates and the WGS reactions. Moreover, in this first deactivation period, CH₄ and hydrocarbon yields increase with TOS due to the catalyst deactivation for their reforming, especially for CH₄ reforming reaction, whose concentration increases faster.

After the first deactivation period, the catalyst reaches a pseudostable state (period 3), where the conversion remains almost constant and the H₂, CO₂ and HCs yields vary slowly up to 4 h of reaction. From there, a fast deactivation starts (second sharp change, period 4) where the conversion of oxygenates and the H₂ and CO₂ yields decrease noticeably and the yield of HCs increases. These results are likely due to a decrease in the catalyst activity for the reforming of oxygenates and hydrocarbons and the WGS reaction. Nonetheless, CH₄ yield remains almost constant during this period. Its value of 0.08 is close to that obtained by bio-oil decomposition without a catalyst at the same temperature. This evidences the almost total catalyst deactivation for the reforming of CH₄ during the first deactivation period (first sharp change in Figure 4.7).

The variation rate of the reaction indices decreases when increasing the TOS, and finally a last period is achieved (period 5) in which the catalyst undergoes a high deactivation level, and therefore the variation in the reaction indices takes place slowly as they reach the values corresponding to thermal routes (complete catalyst deactivation). It should be pointed out that, although the catalyst is almost completely deactivated for reforming reactions in this period (5), it still maintains a noticeable residual activity for cracking of oxygenates and WGS reaction (so that the yield of H₂, CO and CO₂ are still far from those corresponding to thermal routes, Figure 4.1b). This residual activity for WGS reaction should be attributed to the interaction of CeO₂-ZrO₂ support with the Rh active sites. The important role of metal-surface interface sites for WGS reaction has been reported in literature (Roh et al., 2012; Aranifard et al., 2014).

A remarkable detail of results in Figure 4.7 is that CO yield remains practically constant with TOS. This is because CO is an intermediate in the kinetic scheme of reaction (Figure 4.6) and both, reactions of CO formation (reforming reactions and incomplete oxidation) and CO conversion to other products (mainly WGS reaction and oxidation reactions with high O/C ratio) deactivate.

Accordingly, its yield remaining constant is due to the fact that the deactivation effect is similar in the reforming and WGS reactions, which corresponds to a non-selective deactivation mechanism. Moreover, the deactivation of WGS reaction for this catalyst is presumably slow, due to the well established contribution of CeO₂ in the support to WGS reaction, as previously commented (Roh et al., 2012; Aranifard et al., 2014).

The two different deactivation periods give evidence of the existence of different deactivation causes for Rh/ZDC catalyst, as analyzed later in Section 4.3, which include: structural changes in Rh active sites and aging of the support, Rh sintering and coke deposition. As will be shown in the following sections, these deactivation causes display a different dynamic, and their relative magnitude depends on the reaction conditions.

It should be noted that although the global conversion of the bio-oil oxygenates is considered in Figure 4.7, in fact, the reforming rate of each oxygenated compound is different and is selectively affected by the deactivation. Table 4.3 shows the composition of the liquid fraction in the product stream (mass fractions on dry basis) for different TOS, under the conditions shown in Figure 4.7. The results have been obtained by means of a GC/MS by analyzing a sample of the liquid fraction collected in the *Peltier* cell at each selected reaction time. For this purpose, a representative sample of the condensed liquid fraction leaving the catalytic step was taken during 5 min at each TOS value, after previously emptying the vessel containing the accumulated liquid in the reaction. These results allow determining the effect of deactivation on the distribution of oxygenates at the reactor outlet.

In conditions of incipient deactivation (0.8 h, when the conversion is practically complete) the only oxygenates detected in the output stream are acetone and phenols, and just at the end of the first period of fast deactivation (1.6 h), they are still the most abundant compounds, although the presence of other oxygenates begins to be remarkable, mainly acetic acid. The high concentration of phenols at a low TOS reveals the selective deactivation of the catalyst for the reforming of these phenolic compounds with respect to other oxygenates, due to their low reactivity.

Table 4.3. Evolution with TOS of the concentration of organic compounds (water-free basis) in the liquid at the outlet the catalytic step (analyzed by GC/MS), under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

| Compounds | 0.8 h | 1.6 h | 4 h | 6 h |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ketones | 58.6 | 43.05 | 28.93 | 23.41 |
| <i>acetone</i> | 58.6 | 43.05 | 8.94 | 7.34 |
| <i>1-hydroxy-2-propanone</i> | - | - | 14.13 | 12.54 |
| Acids | - | 6.28 | 32.64 | 36.94 |
| <i>acetic acid</i> | - | 6.28 | 30.92 | 35.23 |
| Esters | - | - | 3.22 | 2.68 |
| Aldehydes | - | - | 10.03 | 10.1 |
| Phenols | 41.4 | 47.14 | 17.87 | 19.34 |
| <i>phenol</i> | 26.5 | 31.26 | 5.23 | 5.57 |
| <i>2-methylphenol</i> | 11.98 | 10.92 | 4.78 | 5.3 |
| Ethers | - | - | 2.09 | 2.36 |
| Alcohols | - | - | 1.6 | 1.79 |
| Levoglucosan | - | 2.05 | 0.97 | 0.42 |
| Others | - | - | - | - |
| Not identified | - | 1.48 | 2.65 | 2.96 |

In addition, the high concentration of acetone at the beginning of the test could be a consequence of interconversion reactions of carboxylic acids, aldehydes and esters towards ketones, which seem to be highly favored at the beginning of the reaction, probably due to the activity of CeO₂-ZrO₂ support (especially of the latter) in the ketonization reactions (Gaertner et al., 2010; Yamada et al., 2011; Lemonidou et al., 2013). The deactivation of the catalyst for the reforming of other oxygenates is already evident after 4 h of reaction, when the product stream has a high concentration of acids, aldehydes and, to a lesser extent, of esters and ethers.

4.2.2. Effect of operating conditions on catalyst stability

4.2.2.1. Space time

The effect of the space time on the Rh/ZDC catalyst stability has been studied for three different values. The results are depicted in Figure 4.8, which shows the evolution with time on stream of bio-oil oxygenates conversion (a), H₂

yield (b) and carbons products yields (CO_2 , CO , CH_4 and hydrocarbons) (c-f). These results correspond to experiments conducted at $700\text{ }^\circ\text{C}$, O/S/C = 0.34/6/1 molar ratio in the feed, and space time values of 0.15, 0.3 and $0.60\text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$. A low space time value allows studying deactivation at relatively low TOS.

As observed, at low space time (asterisks in Figure 4.8) catalyst deactivation is fast in two different periods leading to two sharp changes in reaction indices, and the evolution with TOS of reaction indices follow the trend previously commented in Section 4.2.1. Thus, during the first period the decrease in conversion of bio-oil oxygenates and the yields of H_2 and CO_2 (Figure 4.8a-c) is not very pronounced, and CH_4 and hydrocarbon yields increase with TOS, more rapidly the former. In the pseudostable period following the first deactivation period, the conversion remains almost constant and the H_2 , CO_2 and HCs yields vary slowly up to 2.5 h of reaction. Subsequently, the second fast deactivation period starts, where the conversion of oxygenates and the H_2 and CO_2 yields decrease, the yield of HCs increases, and the CH_4 yield remains almost constant. The almost constant value of CH_4 yield (0.07) is close to that obtained by bio-oil decomposition without a catalyst at the same temperature (Figure 4.1b, thermal routes), which corroborates the almost total catalyst deactivation for the reforming of CH_4 during the first deactivation period (first sharp change in Figure 4.8).

The evolution with time on stream of all reaction indices for the intermediate value of space time (empty dots in Figure 4.8) is similar to that commented for the lower value of space time, but both deactivation periods are delayed with respect to low space time value.

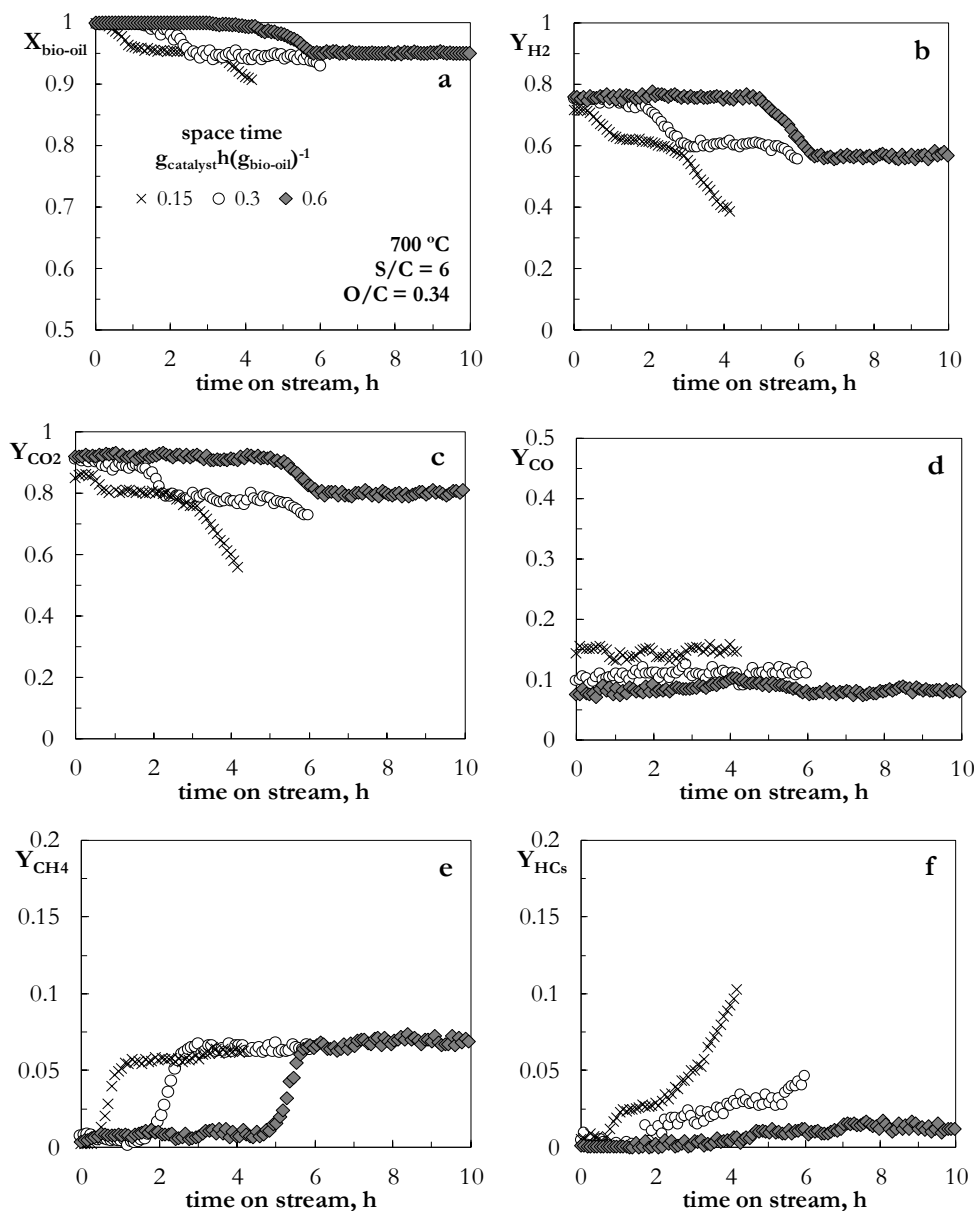


Figure 4.8. Effect of space time on the evolution with TOS of bio-oil conversion (a), H_2 yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: 700 °C, S/C, 6; O/C, 0.34.

For the highest space time, results are different to those aforementioned (filled dots in Figure 4.8). In this case, a delay is observed for the first sharp change, and the second sharp change is not observed. The delay in the first sharp change is attributed to the high activity of the catalyst, which is in excess, thus the deactivation hardly affects the composition of the product stream over 5 h TOS.

During the fast deactivation period, the reaction indices vary significantly with TOS, in a similar way to that for low space time in the first sharp change. Subsequently, reaction indices remain constant over 24 h TOS (results not shown). All this evidences that high space time delays consequences of deactivation and apparently, also its causes.

It should be noticed that CO yield (Figure 4.8d) remains practically constant with TOS for all space times, which is due to its previously mentioned role of intermediate product in the kinetic scheme of reaction (Figure 4.6), and the similar deactivation rate of the reactions of CO formation and conversion.

4.2.2.2. Temperature

Figure 4.9 shows the evolution with TOS of bio-oil conversion (a) and product yields (b-f) at 600, 700 and 750 °C, O/S/C = 0.34/6/1 molar ratios in the feed and low space time ($0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$), thus deactivation being fast. At high temperature (750 °C), the two different sharp changes observed at 700 °C for the same space time (already discussed in Section 4.2.2.1) can be distinguished, corresponding to two deactivation periods due to different causes.

The first period, where deactivation is fast, takes place before 1 h TOS and the second period starts after 3 h TOS, with little impact on deactivation. It is noteworthy that the duration of the pseudostable period between both sharp changes is slightly larger at 750 °C (grey dots) than at 700 °C (empty dots).

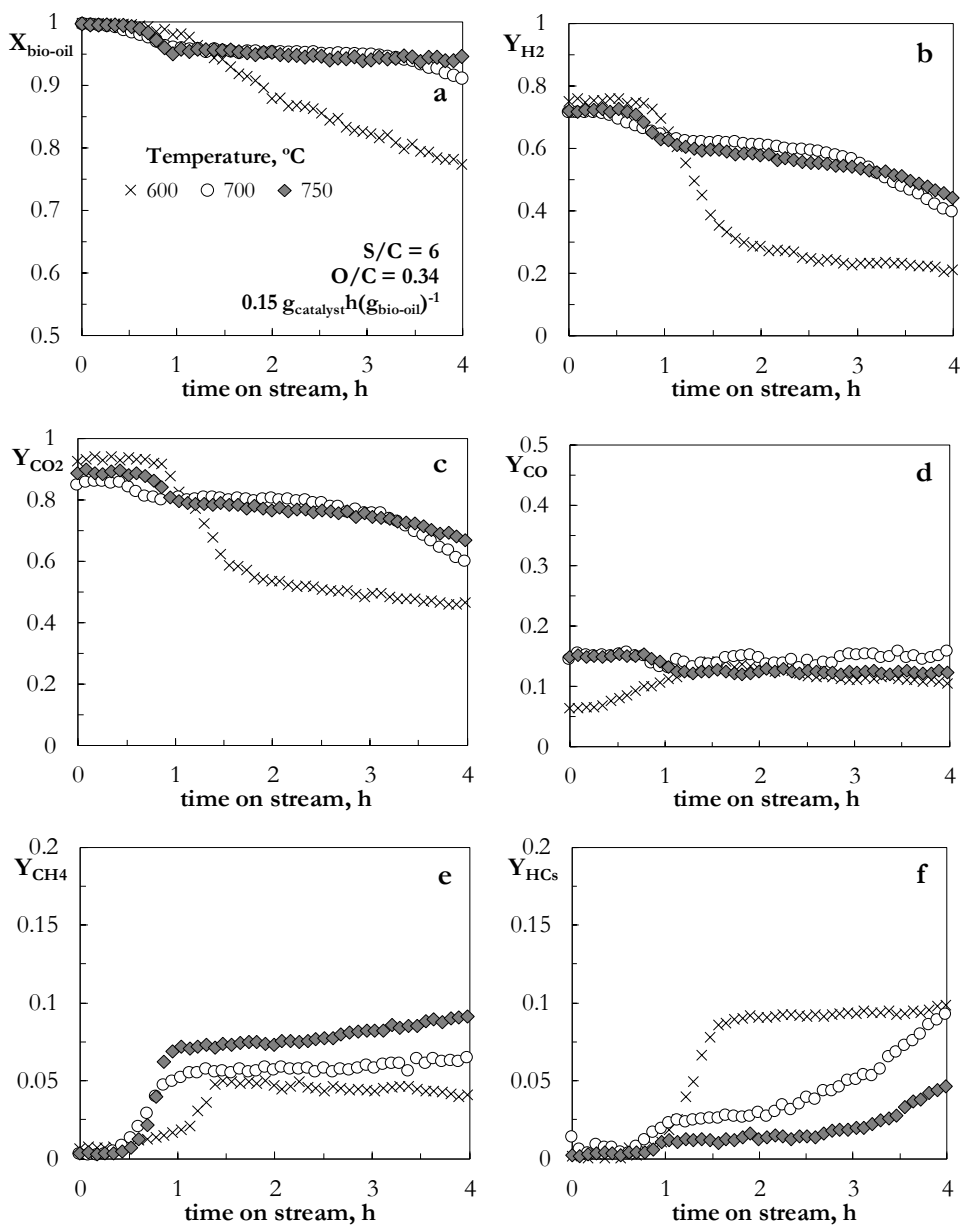


Figure 4.9. Effect of temperature on the evolution with TOS of bio-oil conversion (a), H_2 yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}} \text{ h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, S/C , 6; O/C , 0.34.

Unlike results at 700 and 750 °C, at 600 °C only one sharp change is observed in Figure 4.9 that comes about around the first hour of reaction: a fast and pronounced decrease in the H_2 (Figure 4.9b) and CO_2 (Figure 4.9c) yields takes place together with a parallel fast increase in the CH_4 and hydrocarbon yields

(Figures 4.9e,f). After 1.5 h TOS, the yields of products evolve very slowly. The yields of CH₄ and hydrocarbons are almost constant (specially the former) and similar to those obtained via the decomposition of oxygenates from bio-oil by thermal routes, thus pointing at almost total catalyst activity loss for the reforming of these compounds. Nevertheless, the catalyst keeps residual activity for oxidation reactions and the reforming of the oxygenates of bio-oil and the WGS reaction. Consequently, CO yield is lower than the one corresponding to decomposition of oxygenates, and H₂ and CO₂ yields are higher. As previously commented, presumably the support (CeO₂-ZrO₂) plays a role in the residual activity for WGS reaction of the catalyst.

Otherwise, the existence of a sole sharp change at 600 °C could be due to the absence of one of the deactivation causes at this temperature or to the overlap of both sharp changes since these deactivation causes happen at the same time. In order to confirm the latter hypothesis, the results of a run at 600 °C with a high space time value (at which the deactivation causes are delayed, as shown in Section 4.2.2.1) are shown in Figure 4.10.

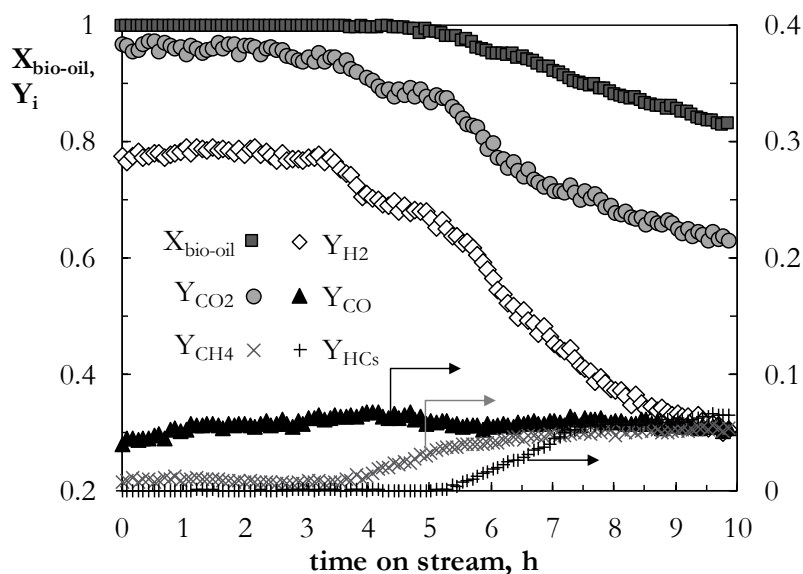


Figure 4.10. Evolution with TOS of bio-oil conversion and products yields in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst at 600 °C, space time of $0.60 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$, S/C, 6; O/C, 0.34.

These results allow differentiating the two deactivation periods separated by a short pseudostable period, and prove that both deactivation causes occurs at 600 °C. The second deactivation period is much rapid at this low temperature that at 700 or 750 °C, so that it overlaps the first deactivation period for low values of space time.

Results in Figure 4.9 highlight the low dependence of deactivation on temperature during the first sharp change, which takes place almost simultaneously at 700 and 750 °C. Moreover, the second sharp change is less pronounced when increasing the temperature (especially from 600 up to 700 °C) thus indicating the limitation of the corresponding deactivation mechanisms.

4.2.2.3. Steam to carbon molar ratio (*S/C*)

Figure 4.11 shows the effect of *S/C* molar ratio on the evolution with TOS of the reaction indices. The other reaction conditions are the following: 700 °C; space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; O/C molar ratio, 0.34. Similarly to the results at *S/C* ratio of 6, two different sharp changes or deactivation periods are also observed in the results with the other *S/C* ratios analysed. When increasing the *S/C* ratio the impact of deactivation on the yields of different products is higher and the pseudo stable period after the first sharp change lasts longer. The second sharp change takes place after 1.5 h and 3.5 h TOS for *S/C* of 3 and 9, respectively, with a continuous decrease in H₂ (Figure 4.11b) and CO₂ (Figure 4.11c) yields and a progressive increase in the hydrocarbons yield (Figure 4.10f).

These results evidence that the progress of deactivation during the second period (second sharp change) is notably attenuated by increasing the *S/C* ratio. The attenuating effect of steam in the reaction medium was also observed by Valle et al. (2018a) in the SR of raw bio-oil, in line with the results obtained in the SR of other oxygenated compounds, such as dimethyl ether (Oar-Arteta et al., 2015) or ethanol (Montero, 2015).

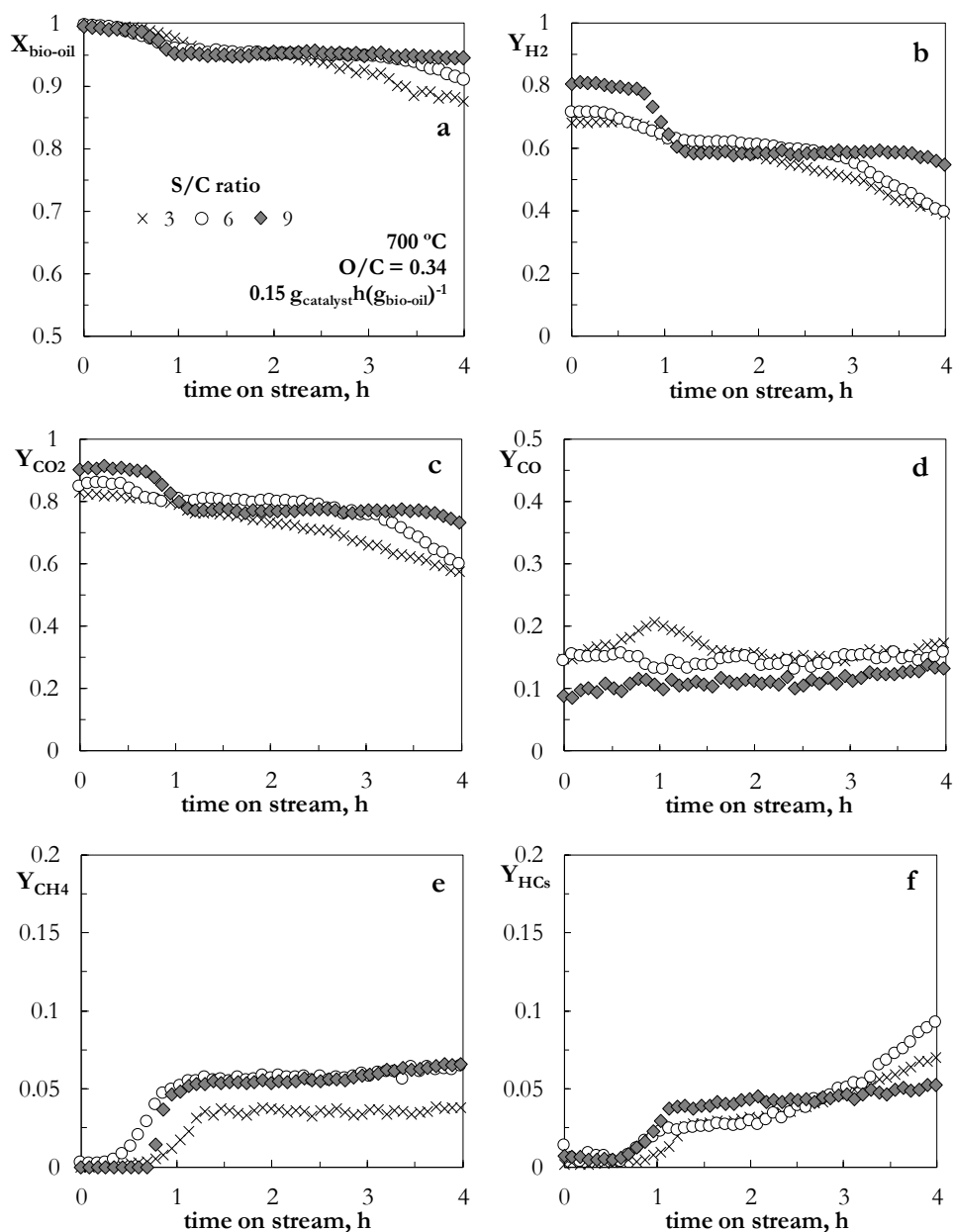


Figure 4.11. Effect of S/C molar ratio on the evolution with TOS of bio-oil conversion (a), H₂ yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: 700 °C; 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; O/C, 0.34.

4.2.2.4. Oxygen to carbon molar ratio (O/C)

Figure 4.12 depicts the effect of O/C molar ratio on the evolution with TOS of bio-oil conversion (Figure 4.12a) and the yields of H₂ (Figure 4.12b) and of carbon products (Figures 4.12c-f). Four different values of O/C ratios have been selected for this study (0, 0.17, 0.34 and 0.67), keeping constant the rest of operating conditions: 700 °C; space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; S/C molar ratio, 6. The duration of the initial stable period before the first sharp change, varies slightly depending on the O₂ amount in the feed. Thus, its duration is approximately of 45 min under SR conditions (O/C = 0) and this duration decreases slightly by increasing O/C ratio, being 30 min for O/C = 0.67. This lower duration of the first period, in which there is catalyst excess, is because an increase in O₂ concentration in the reaction medium leads to a decrease in the rate of the reforming reactions, and therefore a higher space time would be required for achieving the H₂ yield corresponding to the equilibrium of Eq. (1.10).

Full bio-oil conversion is obtained up to 0.5 h time on stream for all the O/C ratios studied (Figure 4.12a). Under SR conditions (O/C = 0), the conversion slightly decreases between 0.5 and 3 h TOS, and subsequently the decrease is noticeable. The O/C ratio significantly affects the evolution with TOS of conversion and products yield. Thus, a higher O/C ratio favours constant conversion (Figure 4.12a), being almost full along 4 h TOS for O/C = 0.67.

Similarly, the increase in O/C ratio favours almost constant H₂ yield, which subsequent to an initial decrease keeps constant at a value of 0.45 above 1 h time on stream (Figure 4.12b). The trend of H₂ yield evolution with time on stream shown in Figure 4.12b for each O/C ratio should be attributed to the previously commented successive periods occurring. i.e., thermodynamic regime, first rapid deactivation, pseudo-stability regime and second rapid deactivation. The deactivation rate in the second period decreases with O/C ratio and, as mentioned, for the highest one (0.67), a stable state is achieved after 1 h TOS, in which H₂ yield remains constant at around 0.45 until the end of the run.

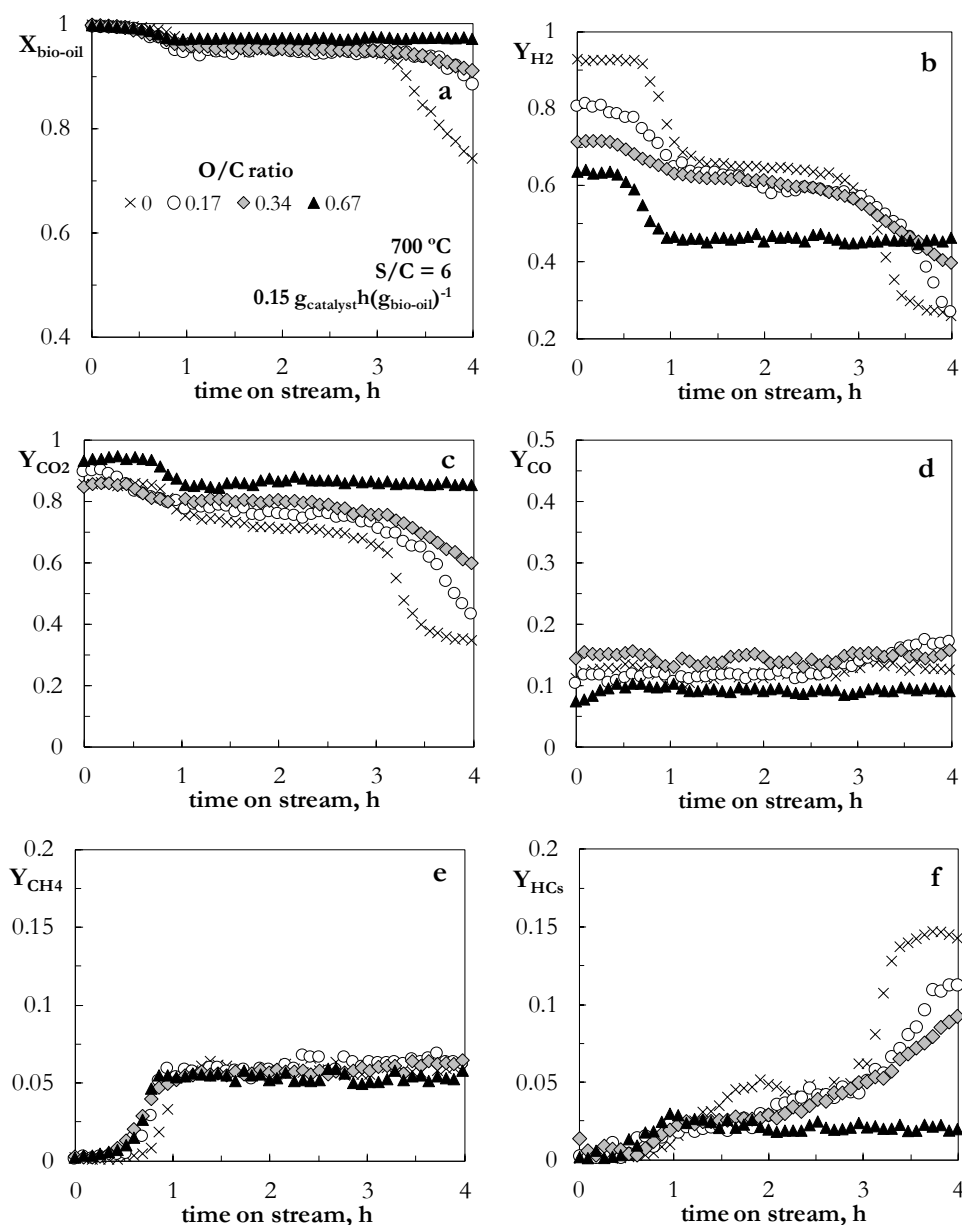


Figure 4.12. Effect of O/C molar ratio on the evolution with TOS of bio-oil conversion (a), H₂ yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: 700 °C; 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; S/C, 6.

The trend of the effect of O/C ratio on the evolution with TOS of CO₂ yield (Figure 4.12c) is similar to the aforementioned trend for H₂ yield, which evidences that an increase in O/C ratio is efficient for improving catalyst stability, and therefore attenuating the activity decrease for reforming and oxidation reactions. Moreover, an increase in O/C ratio also favours catalyst stability for WGS reaction. Consequently, the increase in CO yield with TOS is less pronounced, and for O/C = 0.67 this yield keeps constant.

Furthermore, the evolution with TOS of the yields of CH₄ (Figure 4.12e) and hydrocarbons (Figure 4.12f) shows that the initial deactivation affects the reforming of these compounds, especially that of CH₄. An increase in O/C ratio does not affect significantly the evolution with TOS of CH₄ yield, but it is efficient for attenuating the increase in hydrocarbons yield, whose value remains constant with TOS for an O/C ratio of 0.67.

4.2.2.5. Comparison with the performance of Ni/LaAl catalyst

At this point, it is interesting to compare the behavior of the Rh/ZDC catalyst under OSR conditions, for different values of O/C (Figure 4.12), with that obtained by the Ni/LaAl catalyst, which is one of the Ni catalysts that have shown a better behavior in the previous study of catalyst screening (Chapter 3).

Figure 4.13 shows the effect of O/C ratio in the feed (0, 0.17, 0.34 and 0.67) on the evolution with time on stream of bio-oil conversion and products yield for Ni/LaAl catalyst. Figure 4.13a shows that the conversion of bio-oil oxygenates is complete at zero time on stream (with fresh catalyst) for all the O/C ratios. Furthermore, the highest H₂ yield at zero time on stream (around 0.9) is obtained for O/C = 0 (Figure 4.13b), and under these conditions the yields of CH₄ (Figure 4.13e) and light hydrocarbons (Figure 4.13f) are insignificant. This H₂ yield is slightly lower than that obtained with Rh/ZDC catalysts and, moreover, the yields of CO₂ (Figure 4.13c) and CO (Figure 4.13d) are lower and higher, respectively, than those obtained with Rh/ZDC catalyst, which indicates that the latter is also more active for WGS reaction.

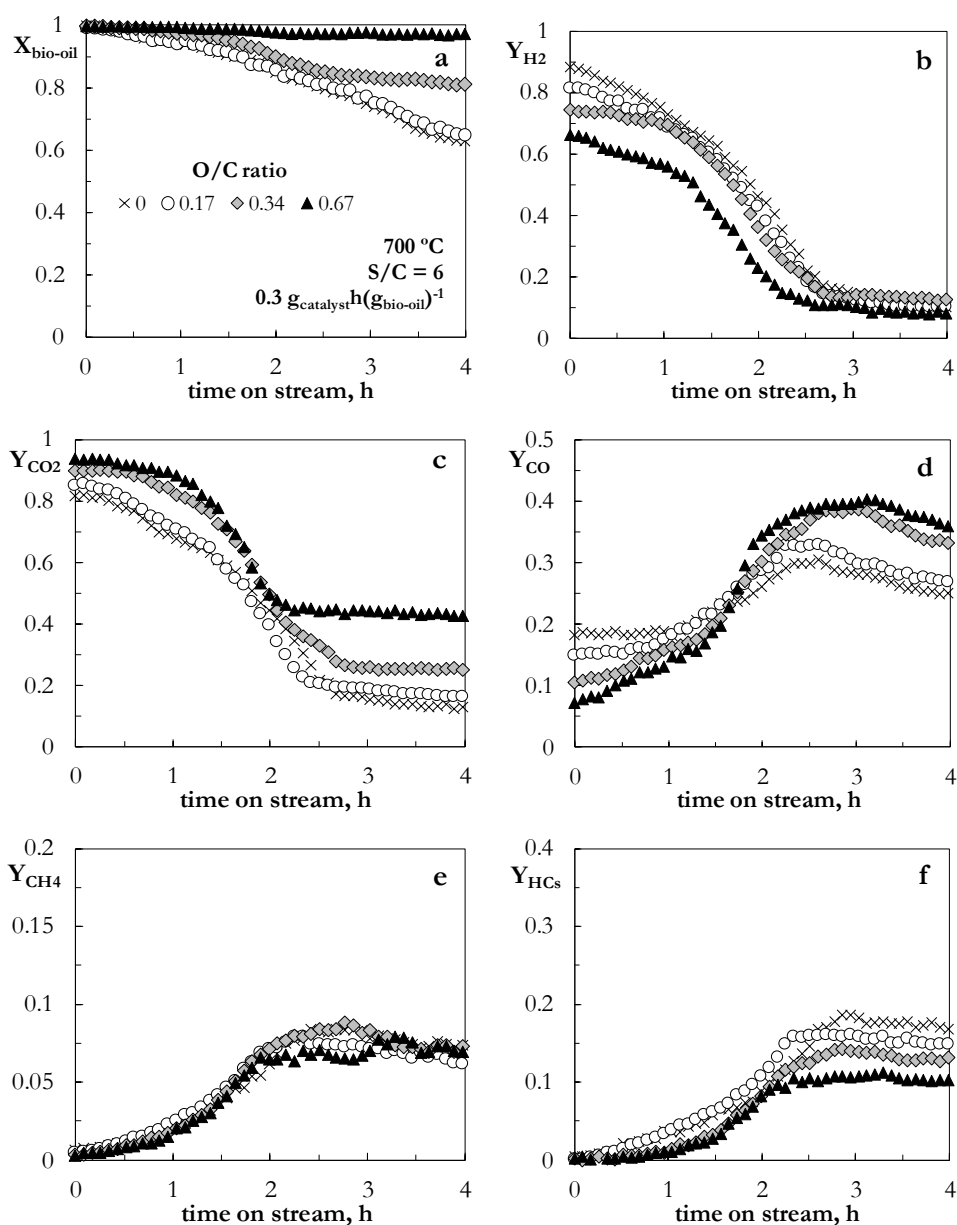


Figure 4.13. Effect of O/C molar ratio on the evolution with TOS of bio-oil conversion (a), H₂ yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil for Ni/LaAl catalyst. Reaction conditions: 700 °C; 0.30 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; S/C, 6.

At zero time on stream, the increase in O/C ratio has a qualitatively similar effect as that observed for Rh/ZDC catalyst (Figure 4.12), thus decreasing the

yields of H₂ (Figure 4.13b) and CO (Figure 4.13d) and increasing the yield of CO₂ (Figure 4.13c) due to the partial combustion of the former and oxygenates. As time on stream is increased, the yields of H₂ (Figure 4.13b) and CO₂ (Figure 4.13c) decrease and the yield of CO increases (Figure 4.13d), due to the loss of activity for water gas shift (WGS) reaction. The yields of CH₄ (Figure 4.13e) and hydrocarbons (Figure 4.13f) increase because their reforming reaction rate decreases. Moreover, it should be noted that, due to the undesired catalyst deactivation, there is an increase in the reaction rate of the thermal routes (decomposition of bio-oil oxygenates, with formation of CO₂, CO, CH₄ and hydrocarbons, and oxidation of all products, except CO₂), which contribute to the results in Figure 4.13. These thermal reactions take place in parallel with the catalytic ones (reforming of oxygenates and by-products, WGS reaction, and catalytic oxidation of reaction medium compounds), and their significance is enhanced by catalyst deactivation.

Concerning the effect of O/C ratio on the evolution with time on stream of reaction indices, it is observed that an increase in the ratio attenuates the rate of decrease in bio-oil oxygenates conversion (Figure 4.13a), but does not attenuate the decreasing trend in H₂ yield, which decreases to a constant value (around 0.1 for 3 h time on stream) for all the O/C ratios studied (Figure 4.13b). Furthermore, the yield of CO₂ decreases with time on stream to a stable value (Figure 4.13c). The fact that this value is higher as O/C ratio is increased may be attributed to the enhancement of bio-oil oxygenates combustion. This result is consistent with those for bio-oil conversion (Figure 4.13a), which keeps constant for 4h time on stream for O/C = 0.67. In addition to the partial combustion of bio-oil oxygenates under severe deactivation conditions, an increase in O/C ratio also favours slightly H₂ combustion (Figure 4.13b) and considerably hydrocarbon combustion (Figure 4.13f). Nevertheless, the combustion of CH₄ is not favoured by increasing O/C ratio (Figure 4.13e).

The aforementioned results in Figure 4.13 are evidence that, under the reaction conditions studied (700 °C), an increase in the O/C ratio does not imply a significant attenuation in the Ni/LaAl catalyst deactivation for reforming or WGS reactions, given that the rate of change in product yields is hardly affected by the O/C ratio. This result differs significantly from that obtained with Rh/ZDC

catalyst, whose deactivation rate of reforming reactions is noticeably attenuated when O/C is increased (Figure 4.12).

The different behavior for Rh/ZDC and Ni/LaAl catalyst with increasing O/C ratio should be attributed to the different deactivation causes of both catalysts. For Ni/LaAl catalyst, Ochoa et al. (2017a) reported that, besides coke deposition, Ni sintering had a noticeable contribution to deactivation at 700 °C in the SR of bio-oil, so that the average Ni particle size of the deactivated catalyst (12.5 nm, determined from XRD analysis) was noticeably higher than that of the fresh catalyst (7 nm). In this Thesis, we have proved that the mean average size of Ni/LaAl catalyst deactivated in OSR conditions is hardly affected by the O/C ratio, so that the Ni particle size in the catalyst deactivated at 700 °C with O/C = 0.67 is 12.6 nm, which is very similar to that deactivated under SR conditions. The similar contribution of Ni sintering to the deactivation of Ni/LaAl catalyst for different O/C ratios masks the contribution of coke deposition to deactivation under these conditions, and explains the small attenuation in catalyst deactivation by increasing O/C ratio (in spite of coke deposition being noticeably attenuated for high O/C ratios).

On the contrary, metal sintering is not a significant deactivation cause for Rh/ZDC catalyst in the OSR of bio-oil at 700 °C (as will be shown in Section 4.3.3). Consequently, the significant attenuation in coke deposition for high O/C ratio (as shown next in Section 4.3.1.1), explains the attenuation in catalyst deactivation observed in Figure 4.12 for this catalyst when O/C ration is increased.

4.3. CHARACTERIZATION OF DEACTIVATED CATALYST

In order to identify the causes responsible for the deactivation of Rh/ZDC catalyst in the OSR of bio-oil, a thorough characterization of the deactivated catalysts has been performed by using complementary techniques. These techniques have allowed analyzing the changes undergone by the catalyst in its porous structure (N_2 adsorption-desorption) and in the morphology and structure of the metal sites (XRD, TPR, TEM), and also to determine the amount and nature of the coke deposited on the catalysts (TPO).

For a better identification of the deactivation causes, besides characterizing the catalyst deactivated at the end of the reaction (for different sets of reaction conditions) the properties of the catalyst deactivated at different values of time on stream (for a given set of reaction conditions) have been also characterized. For this purpose, the reaction conditions in Figure 4.7 have been selected, as it clearly shows all the different states of the catalyst along the reaction, and the time on stream values selected are:

- a) $t = 0.8 \text{ h}$, prior to the first rapid deactivation period (incipient deactivation, with almost total conversion).
- b) $t = 1.6 \text{ h}$, at the end of the first rapid deactivation period. The comparison of the properties of this deactivated catalyst with those of fresh catalyst and that used for 0.8 h TOS will allow to delimit the causes of the first deactivation period.
- c) $t = 4 \text{ h}$, just at the end of the intermediate pseudostable period.
- d) $t = 6 \text{ h}$, at the end of the reaction, corresponding to a highly deactivated catalyst.

New runs of different duration (0.8, 1.6 and 4 h) have been performed in the conditions of Figure 4.7, whose results (Figure A.1, in Appendix A) confirm the reproducibility of the results in the reaction equipment. The catalysts at the end of these reactions have been characterized with the previously mentioned techniques.

Thus, the characterization of the catalyst deactivated at different values of TOS will allow to discern the causes responsible for the two deactivation periods of Rh/ZDC catalyst in the reforming of raw bio-oil. Moreover, the characterization of the catalyst deactivated at the end of reactions performed with different conditions will allow to analyze the effect reaction conditions have on each deactivation cause, and determine the suitable conditions for minimizing deactivation.

4.3.1. Coke deposition

As previously indicated (Section 3.3), coke deposition on the deactivated catalysts has been analysed by temperature programmer oxidation (TPO), which provides information on the total content of coke (total area under the combustion peaks), and on the nature and/or location of the coke in the structure of the catalyst (position of the combustion peaks in the TPO profiles).

4.3.1.1. Coke deposition along time on stream

Figure 4.14a shows the TPO profiles of the Rh/ZDC deactivated samples at different TOS, whereas Figure 4.14b shows the overall content of deposited coke and the fractions of both identified coke types (cokes I and II).

As shown in Section 3.3.1, in deactivated Rh/ZDC catalyst two combustion domains have been identified (below 340-370 °C and above this temperature), which correspond to cokes with different nature or different location on catalyst surface. The position of all combustion peaks is significantly shifted towards lower combustion temperature compared to Ni based catalysts (Figures 5.2a and 5.9a of Chapter 5). The lower combustion temperature should be attributed to the higher activity of Rh compared to Ni for coke combustion (Chiou y cols., 2014), and also to the redox properties and capacity for O₂ storage of CeO₂ in the support (Kugai et al., 2006; de Lima et al., 2008; Pereira et al., 2010; Pojanavaraphan et al., 2014; Sedjame et al., 2014), which enhances lattice oxygen exchange with O₂ in the gas phase and favours coke combustion (Lemonidou et al., 2013).

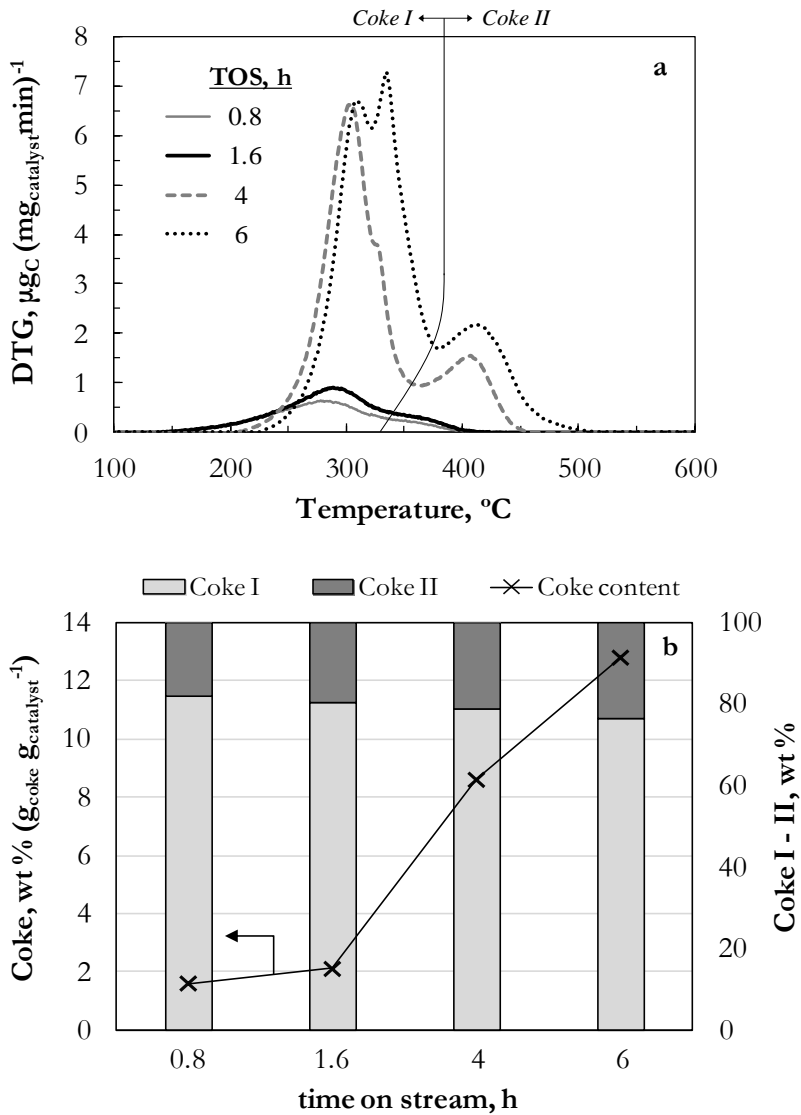


Figure 4.14. TPO profiles (a), total coke content and coke I-II fractions (b) for the Rh/ZDC catalyst used for different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

In the low deactivated samples (up to 1.6 h), the main peak of combustion is that at low temperature (combustion maximum around 290 $^{\circ}\text{C}$), which corresponds to coke I, mainly deposited on the active metal surface (encapsulating coke) and whose combustion is catalyzed by the Rh, whereas the formation of coke II is incipient. This coke II is related to a structured coke and it burns at a

higher temperature, since it is deposited on the support and therefore, its combustion is not catalyzed on the metal surface. Between 1.6-4 h, the intensity of both combustion peaks increase noticeably, the encapsulating coke to a greater extent, and they shift towards slightly higher combustion temperature (maximum at 300 °C and 400 °C, for encapsulating and structured coke, respectively, for 4 h TOS). It is noteworthy that for 4 h TOS, a shoulder appears at 330 °C, that increases significantly after 6 h time on stream. The intermediate combustion temperature of this peak suggests a location close to the metal-support interface, whose combustion is favoured by the proximity of the metal (Martin et al., 2004; Luengnaruemitchai & Kaengsilalai, 2008). The increase in time on stream from 4 h to 6 h also involves a higher deposition of structured coke, whereas the signal of encapsulating coke remains almost the same. All combustion peaks shift towards slightly higher combustion temperature when time on stream is increased, which suggests their development towards less hydrogenated structures.

The comparison between the evolution of both coke contents and the composition of the reaction medium (deductible from the evolution of the reaction indices, Figure 4.7 and the concentration of unconverted oxygenates, Table 4.3), allows to identify the precursors of each type of coke. On the one hand, the very low formation of coke II (structured) up to 1.6 h (with negligible amounts of CH₄ and HCs along this period) and the subsequent almost linear increase of this coke by increasing the TOS (when the concentration of CH₄ and HCs increases significantly due to catalyst deactivation), is consistent with the hypothesis that it is preferably formed by decomposition of these carbonaceous products. On the other hand, the significant increase in coke I (encapsulating) between 1.6 and 4 h, can be attributed to the presence of unconverted oxygenates after the first period of rapid deactivation in Figure 4.7 (1.6 h), which are possible precursors in the formation of this kind of coke. The noticeable increase in the peak of combustion at intermediate temperature (with maximum around 340 °C) observed after 6 h of reaction, can also be related to the remarkable increase in the concentration of non-reacted oxygenates (mainly carboxylic acids, and especially, the acid acetic) after the second period of rapid deactivation. Accordingly, the oxygenated compounds play a key role as precursors in the formation of coke I, that is to say,

the two combustion peaks that burn at low temperature and that are located on the metal sites and on the metal-support interface.

From the aforementioned results, the mechanism for coke deposition of Rh/ZDC catalyst could be explained as follows:

- At the beginning of the reaction (below 1.6 h time on stream), coke deposition is very low, and it takes place mainly on the active metal sites (with non converted phenols as main precursors), and to a lower extent on the support. The low amount of coke deposited in this initial period is hardly responsible for the first activity loss (first sharp changes in reaction indices) observed in Figure 4.7.
 - After the first deactivation period, coke deposition on metal sites progresses noticeably, with non-converted oxygenates as precursors, until metal sites blockage occurs. According to Takanabe et al. (2006), the mechanism of formation of this coke in the SR of acetic acid over a Pt/ZrO₂ catalyst requires a previous stage of dissociative adsorption of acetic acid on the surface of Pt forming acetate and acyl species, which are decomposed towards CO, CO₂ and CH_x ($x \leq 3$). The latter specie (CH_x), can react with the -OH ions formed in the dissociation of H₂O over the ZrO₂ support and polymerize, producing a carbon layer and H₂. The highest rate of coke formation takes place between 1.6 and 4 h of TOS. The blocking of metal sites justifies the rapid deactivation observed from 4 h (second deactivation period) and the fact that encapsulating coke deposition (first combustion peak) does not increase above 4 h time on stream.
 - Due to the blockage of metal active sites, the coke formed after 4 h TOS by decomposition of non-converted oxygenates is deposited preferentially in the metal-support interface, thus appearing an intermediate combustion peak (with maximum around 340 °C).
 - The desposition of structured coke on the support (coke II) is significantly promoted above 1.6 h TOS, due to the presence of CH₄ and HCs in the reaction medium for the partially deactivated catalyst and, conversely to encapsulating coke, the coke II deposition continues increasing with TOS above 4 h.
-

It can be concluded that the coke deposition is not responsible for the first period of rapid deactivation of the Rh/ZDC catalyst, but it is responsible for the second period of rapid deactivation observed in Figure 4.7 (especially the encapsulating coke).

4.3.1.2. Effect of reaction conditions

Figures 4.15-4.17 show the effect on coke deposition (content and nature) of temperature, S/C ratio and O/C ratio, respectively. In each figure, the TPO profiles are shown for two different values of space time, which allows analysing the effect of this variable on coke deposition. All the TPO profiles correspond to catalyst used for 4 h TOS.

Figure 4.15 shows TPO profiles for different reaction temperatures, at O/S/C molar ratio of 0.34/6/1, and space times of $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (graph a) and $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ (graph b). A remarkable effect of the reforming temperature on the coke nature and content is observed in this figure. At low space time (Figure 4.15a) the increase in temperature from 600 to 700 °C noticeably attenuates the formation of the first combustion peak (encapsulating coke), which is consistent with the lower deactivation rate observed at 700 °C compared to that at 600 °C (Figure 4.9). Similarly, encapsulating coke deposition is also attenuated by increasing temperature from 700 to 750 °C, although in this case the catalyst stability is not so noticeably improved. This last result points out to the existence of another deactivation cause, besides encapsulating coke deposition, which is promoted by temperature (especially above 700 °C, as shown in next section). The decrease in the encapsulating coke deposition when increasing temperature is explained by, on the one hand, the lower concentration of oxygenates in the reaction medium (encapsulating coke precursors) due to the higher conversion along 4 h TOS (Figure 4.9a) and, on the other hand, the higher gasification and/or oxidation rate of coke intermediates as they are being formed (reactions activated by Rh active sites).

The high deposition of encapsulating coke at 600 °C and low space time (Figure 4.15a) is presumably the main cause of the sole deactivation period in

Figure 4.9 in these conditions. The presence of a shoulder around 330 °C in this coke suggests the existence of another coke fraction, deposited near the metal-support interphase, whose formation is coherent with the highly deactivated state of the catalyst in these conditions (with blockage of metal sites by encapsulating coke).

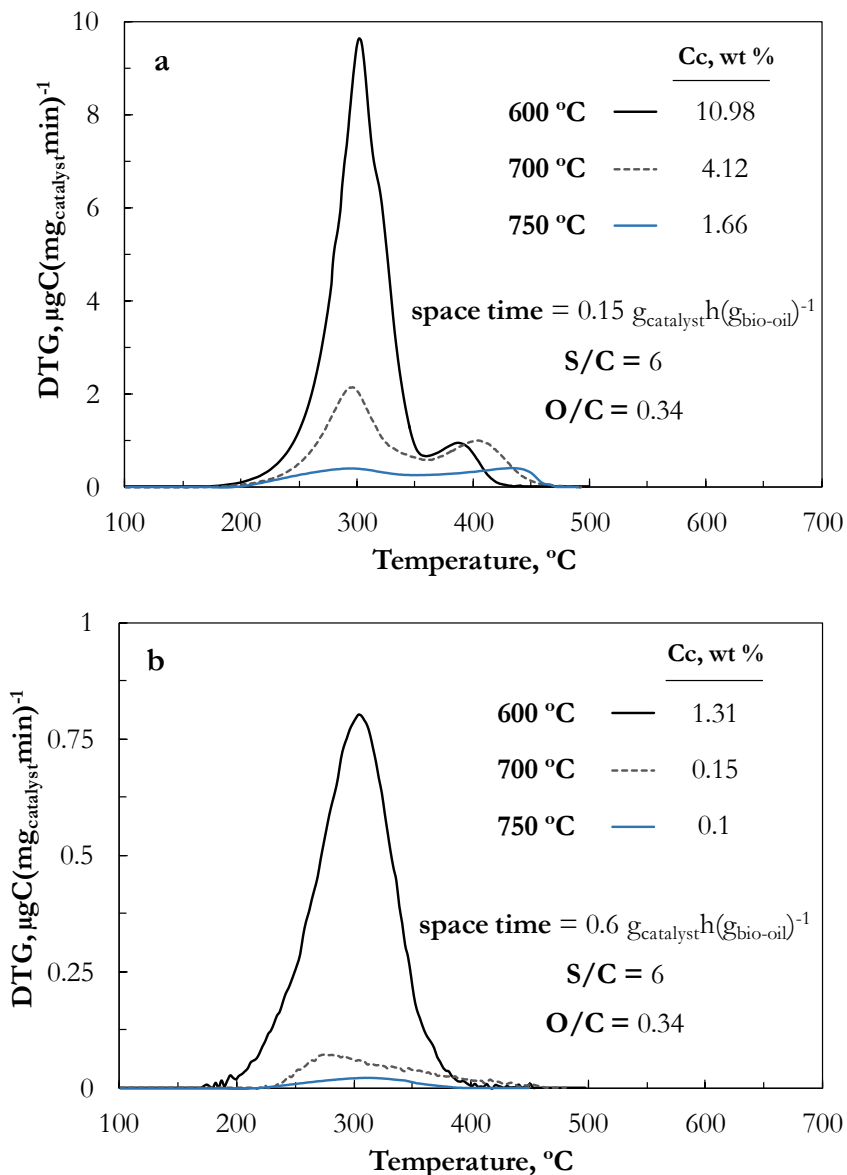


Figure 4.15. Effect of reaction temperature on the TPO profiles of deactivated Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: S/C, 6; O/C, 0.34; space time, 0.15 (a) and 0.6 (b) $\text{g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$.

Furthermore, Figure 4.15a shows that the second peak content is hardly affected by an increase in the reforming temperature, but its combustion is displaced towards higher temperature when increasing the reforming temperature, which suggests that it is a more condensed coke, with lower H/C ratio, since condensation reactions (aging) of polyaromatic fractions of coke are favoured (Ochoa et al., 2017a). This result evidences that this kind of coke does not block Rh sites, and thus has almost no impact on catalyst deactivation. This corroborates the previous conclusion that the encapsulating coke is the main responsible of Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst deactivation.

The comparison of graphs a and b in Figure 4.15 demonstrates that the total coke content diminishes when increasing the space time, with structural coke (that burning at high temperature) completely disappearing for the highest space time value. At 600 °C, the decrease in coke is from 10.98 wt % at 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹ to 1.31 wt % at 0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹, and for the latter space time value just an incipient formation of the first peak of coke combustion is observed above 700 °C. The effect of the space time on coke deposition (mainly encapsulating coke) goes in line with the effect of this variable on the attenuation on catalyst deactivation previously observed (Figure 4.8 in Section 4.2.2.1). Thus, the increase in space time involves both a significant decrease in coke deposition and a noticeable delay in catalyst deactivation. Consequently, at 700 °C and for the higher value of space time studied, the deposition of coke is almost insignificant (0.15 wt % after 4 h time on stream), and the second deactivation period is not observed even after 24 h time on stream. These results corroborate the previous conclusion in Section 4.3.1.1 that coke deposition is the main responsible of the second deactivation period.

The effect of space time on the content and nature of coke is explained by its effect on the concentration in the reaction medium of the precursors of each coke type formation (Figure 4.8). Thus, the noticeable decrease in encapsulating coke formation at high space time value is coherent with the higher conversion (Figure 4.8a) and, consequently, the lower concentration in the reaction medium of oxygenates, which have been established as precursors of this type of coke. Likewise, the negligible structural coke deposition at high space time is coherent

with the negligible amount of hydrocarbons present in the reaction medium up to 4 h TOS (Figure 4.8f), which are considered the main precursors of structured coke formation via condensation reactions (Ochoa et al., 2017a).

Figure 4.16 shows the effect of S/C molar ratio on coke deposition for two values of temperature and space time (graph a, 700 °C and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ and graph b, 600 °C and $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$). As observed, the increase in S/C ratio selectively affects the formation of encapsulating coke (peak at lower temperature in the TPO profiles), which is explained by the enhancement of oxygenates reforming, which are the precursors of this coke fraction.

It is also suggested that the increase in the S/C ratio is effective for boosting the progress of reforming/gasification reactions of coke intermediates deposited on the metallic Rh sites. This hypothesis confirms the fact that the amount of structured coke deposition is not attenuated, because this coke is not in close contact with the Rh sites. Moreover, Figure 4.16 shows that the peak maximum shifts towards lower temperature as the S/C ratio increases, which could be explained by a high steam content that hinders condensation reactions (aging) of coke.

Similarly to that observed in Figure 4.15a, the appearance of a shoulder at around 340 °C (presumably deposited near the metal-support interphase) is promoted under highly deactivating conditions, as occurs for the lower S/C molar ratio. Furthermore, the lower coke contents in Figure 4.16b, in spite of the lower reforming temperature compared to Figure 4.16a, corroborates the relevant role of space time for attenuating coke deposition, due to the lower amount of coke precursors in the reaction medium.

Figure 4.17 shows the effect of O/C molar ratio on coke deposition for two different values of temperature and space time (graph a, 700 °C and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ and graph b, 600 °C and $0.6 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$). As observed, total coke content decreases by increasing O/C molar ratio, which affects selectively the coke fraction that burns at low temperature for moderate O/C ratios (0.17 and 0.34). As O/C ratio is increased, the shoulder appearing in SR conditions (O/C = 0) disappears, which could be attributed to the lower coke

deposition for high O/C ratio (because the migration of encapsulating coke towards the metal-surface interphase is not promoted for a low coke deposition).

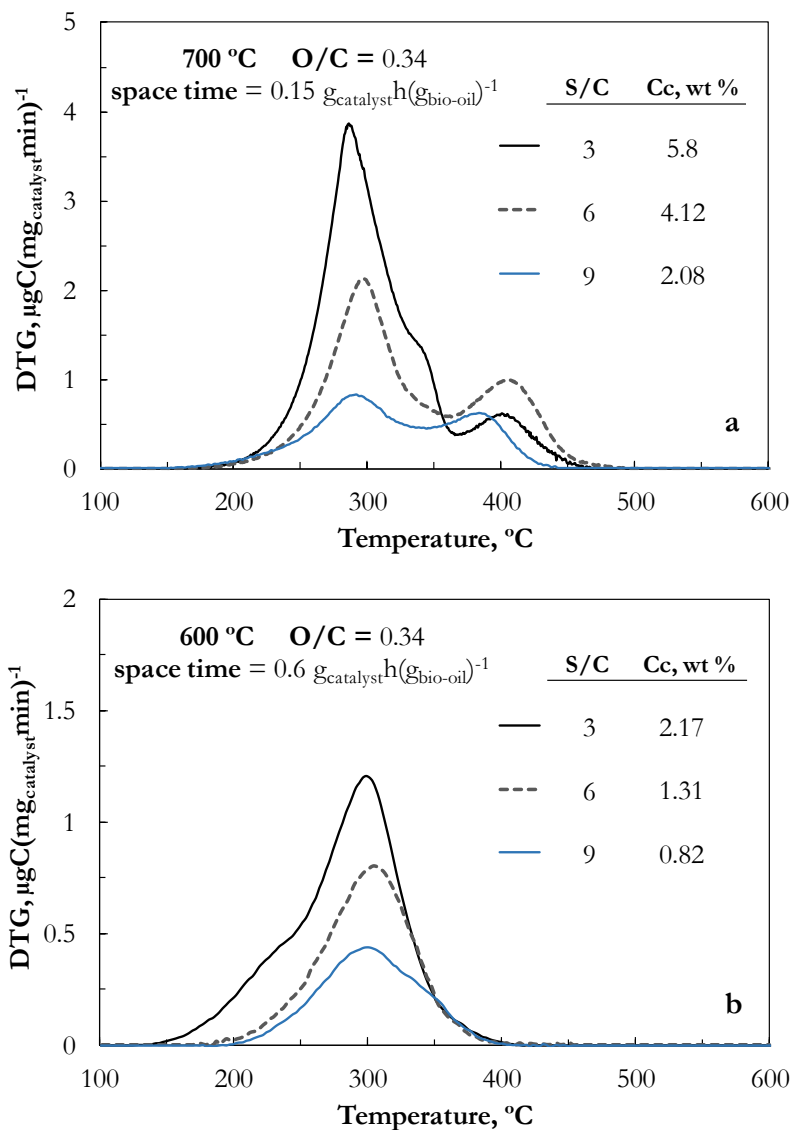


Figure 4.16. Effect of S/C molar ratio on the TPO profiles for Rh/ZDC catalyst deactivated. Reaction conditions: O/C, 0.34. Graph a: 700 °C and 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹. Graph b: 600 °C and 0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

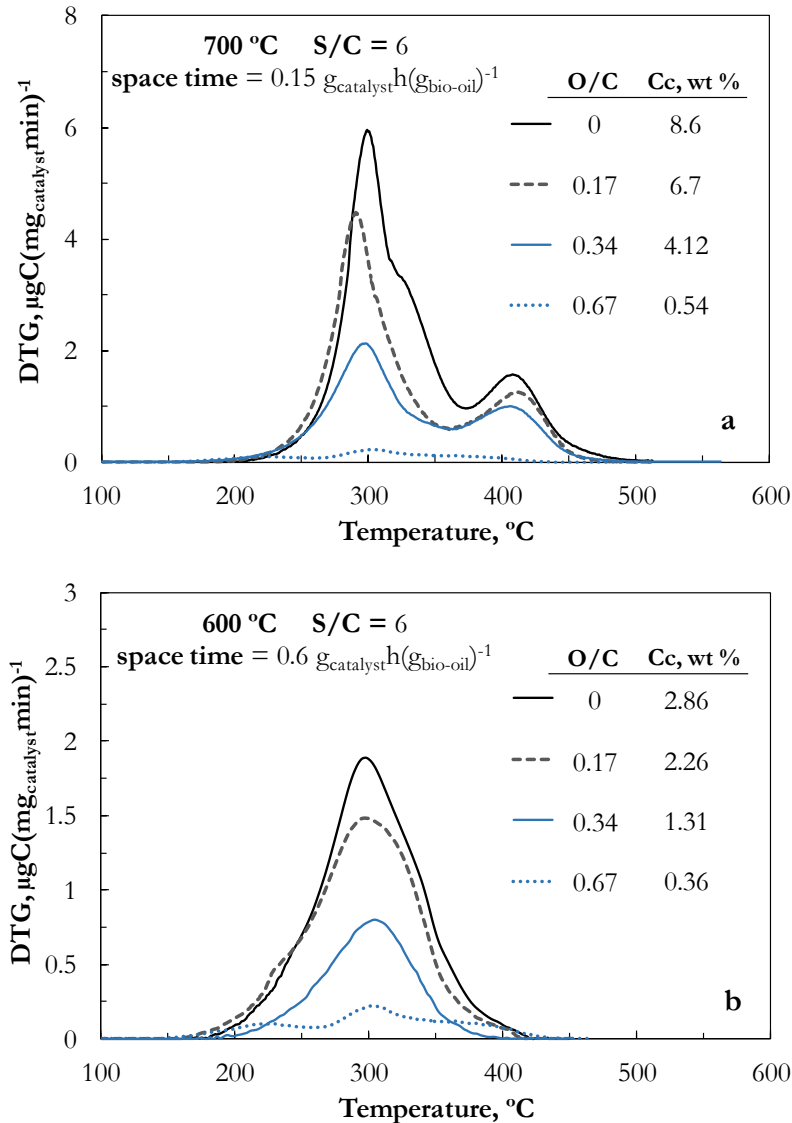


Figure 4.17. Effect of O/C molar ratio on the TPO profiles for Rh/ZDC catalyst deactivated. Reaction conditions: S/C, 6. Graph a: 700 °C and 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹. Graph b: 600 °C and 0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

Furthermore, the fact that the coke fraction that burns at high temperature does not significantly decrease by co-feeding O₂, except for the highest O/C molar ratio (with an almost negligible amount of coke deposited for both space times), evidences that this coke fraction (presumably deposited on the support or further away from the active metal sites) is not responsible for catalyst deactivation. In addition, the comparison of the results of coke content attenuation when O/C

ratio is increased (at low space time, Figure 4.17a) with the aforementioned results of attenuation of the second deactivation period (Figure 4.12), again corroborates the conclusion that the this second deactivation period should be attributed to the coke fraction deposited on Rh, whose combustion takes place at low temperature (at around 300 °C).

4.3.2. Change in the state of Rh species

The possible changes in Rh species have been analyzed by comparing the H₂-TPR analysis of the deactivated catalysts, with that corresponding to the fresh one. It should be noted the difficulty for using other characterization techniques, such as X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), for analyzing the changes in Rh metal species. On the one hand, due to the high dispersion and low Rh content (2 wt %), Rh⁰ and Rh₂O₃ peaks are not detected by XRD. On the other hand, coke deposition on the deactivated catalysts hinders the detection of Rh⁰ and Rh₂O₃ by XPS and the study by this technique is being analysed deeply in another PhD Thesis (Ochoa, 2018).

Figure 4.18 compares the TPR profiles for the fresh (curve a) and deactivated catalysts in runs of different duration (0.8 h and 4 h TOS, curves c and d, respectively), which were carried out under the reaction conditions of Figure 4.7. Three reduction peaks are observed for the fresh catalyst in Figure 4.18, at 65, 200 and 345 °C, as previously commented in Section 3.1.2.1 (Figure 3.4). The peaks below 200 °C are assigned to the reduction of Rh species existing in different states and that interact differently with the support (Fornasiero et al., 1995; Diagne et al., 2002; Rocchini et al., 2002; Eriksson et al, 2007; Peela and Kunzru, 2011), whereas peak at 345 °C can be associated with the reduction of surface CeO₂ species in the support, whose reduction is promoted by the presence of Rh, due to spillover phenomena (Rochinni et al., 2002; Cai et al., 2008; Cao et al., 2017).

For the interpretation of the TPR profiles of the spent catalysts, apart from the possible transformations during the reaction itself, possible additional changes must be taken into account in the oxidation state of the spent catalyst when exposed to room conditions prior to the TPR analysis (Lassi et al. 2004). In order

to study the latter phenomenon, TPR of the fresh and reduced catalyst was carried out after exposure to room conditions overnight. Results are shown in curve b in Figure 4.18, which depicts that the peak associated with the reduction of surface CeO_2 is absent (ceria is not reoxidized at room conditions), whereas both peaks corresponding to the reduction of Rh species appear, which is evidence of their oxidation by exposure to room conditions.

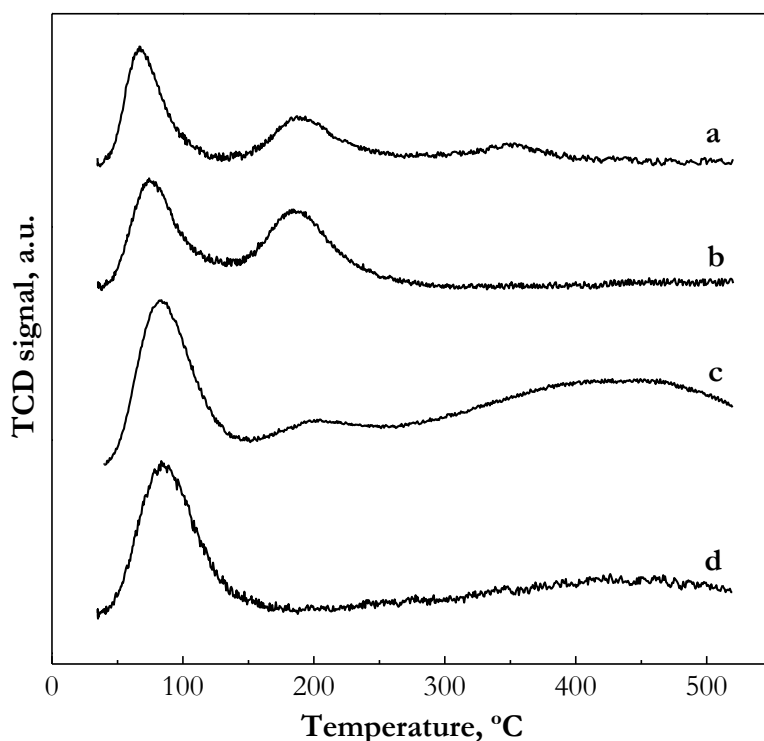


Figure 4.18. TPR profiles of fresh Rh/ZDC catalyst (a), after reduction and storing at room conditions (b), and after 0.8 h TOS (c) and 4 h (d) TOS. Reaction conditions: 700 °C; space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; O/C, 0 (SR); S/C, 6.

The main difference in the TPR profiles between the catalysts deactivated for 0.8 and 4 h TOS at low space time (curves c and d, respectively) and the fresh one is that the peak at 200 °C almost disappears for 0.8 h and is not present for 4 h TOS. This result is probably due to the diffusion of Rh species into the support, which originates a decrease in the content of surface Rh species (Cao et al., 2017).

Other possible explanations may be related to the encapsulation of metal particles due to support aging at the high temperatures used for the reforming (Diagne et al., 2002). Since this change in the structure of Rh species in the catalyst occurs from very low TOS values (0.8 h, curve c in Figure 4.18), this is claimed to be the main cause of deactivation for the first deactivation period (first sharp change) in Figure 4.7.

Figure 4.18 also shows that the reduction peak at lower temperature (reduction of well-dispersed Rh oxides to metallic Rh⁰) for both spent catalysts is very similar, although it is shifted towards slightly higher temperature (90 °C) compared to the fresh catalyst. This shift of the peak was associated with the reduction of relatively more stable bulk-like crystalline rhodium oxide on the sample with bigger particle sizes (Peela and Kundru, 2011; Sharma et al., 2016).

Additionally, it should be noticed that the effect of operation conditions on the structural change of Rh species in the deactivated catalyst is much smaller than the effect on coke deposition. Thus, all deactivated samples (after exposure to room conditions) have a similar and unique Rh₂O₃ reduction peak at 90 °C (Figure 4.19). This result is consistent with the fact that the first deactivation period in Figures 4.8-4.12 (which is associated with the deactivation by structural changes in Rh species, as evidence the aforementioned results) is much less affected by operating conditions than the second deactivation period (which is associated mainly with coke deactivation).

The broad band appearing in the TPR profiles of the samples deactivated at 700 and 600 °C could be due to the hydrogenation of the coke deposited, which is noticeable higher for the sample deactivated at 600 °C, than those at 700 °C (Figures 4.14 and 4.15).

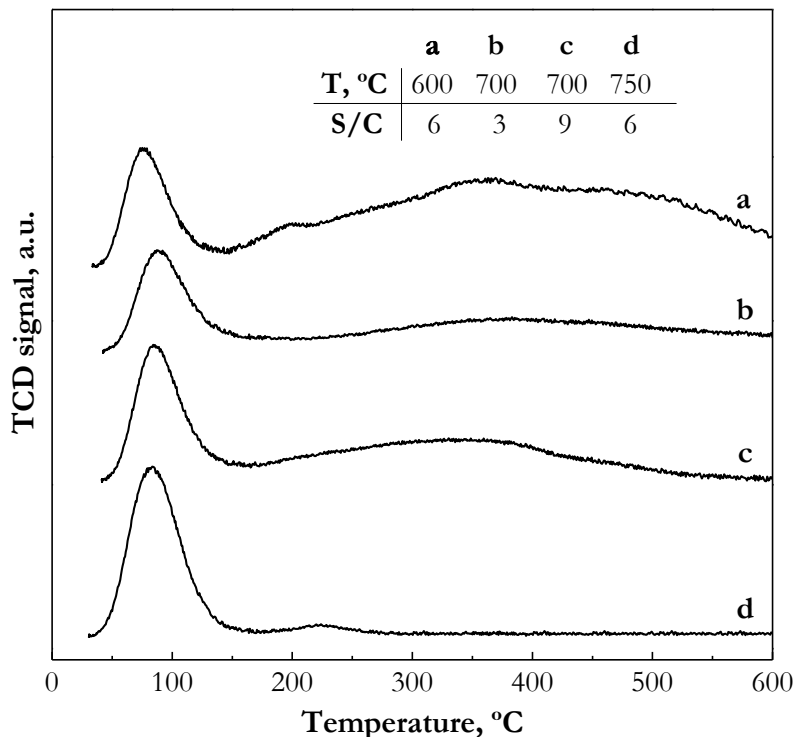


Figure 4.19. TPR profiles of Rh/ZDC catalyst used for 4 h TOS at different temperature and S/C ratio. Reaction conditions: space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; O/C, 0.34.

4.3.3. Sintering of Rh

It is remarkable that insignificant combustion peaks are observed in the TPO profiles of the catalyst deactivated at 750 °C (Figure 4.15). Consequently, the slow and continuous deactivation in Figure 4.9 for the catalyst at 750 °C after the first deactivation period (caused by structural changes in Rh species) should be attributed to other deactivation cause than coke deposition, such as Rh metal particles sintering occurring at this high temperature under oxidizing conditions. The sintering of Rh under highly oxidizing conditions was reported by Cavallaro et al. (2003) for a Rh/Al₂O₃ (5 wt % of Rh) catalyst used in autothermal reforming of ethanol at 650 °C. However, the CeO₂ support is expected to attenuate sintering, as proven by Osorio-Vargas et al. (2015), by addition of CeO₂ to a Rh/Al₂O₃-La₂O₃ catalyst, and Hou et al. (2015) with a Rh/CeO₂ catalyst.

The existence of Rh sintering at high temperature has been determined from TEM images. Figure 4.20 shows the TEM images for fresh Rh/ZDC catalyst and the one deactivated for 4 h TOS at two temperatures (600 and 750 °C) (and for the remaining operating conditions shown in Figure 4.9). Furthermore, the particle size distribution (PSD) for each catalyst sample, obtained by counting more than 200 particles, is also shown in this figure, together with the corresponding average size, evaluated as the mean of all counted particles. The average particle size is 1.36 nm for the fresh catalyst and 1.42 nm and 2.58 nm for the catalyst spent at 600 °C and 750 °C, respectively.

These results are evidence of a remarkable sintering of Rh particles at 750 °C (with an increase in the average metal particle size of 90 %), which is the main cause of the slight deactivation observed in Figure 4.9 at this temperature after the first sharp change. This deactivation cannot be attributed to coke deposition since this is almost negligible at 750 °C (Figure 4.15).

In order to determine the dynamics of Rh sintering, TEM images of the catalyst deactivated at different time on stream values in the conditions of Figure 4.7 (SR at 700 °C, and S/C, 6) have been obtained (Figure 4.21) and the corresponding PSDs have been evaluated (Figure 4.22a). In Figure 4.22b, the evolution of average Rh particle size with time on stream is depicted. The PSDs (Figure 4.22a) reveal an incipient sintering of the Rh at 700 °C, with a slightly broader distribution (more heterogeneous) and a displacement of the maximum towards greater diameters with increasing the time on stream. This displacement is not linear, since it is faster at the beginning of the reaction, and it is attenuated at higher values of time on stream.

It should be noted that the average particle size for the catalyst used at 700 °C for 24 TOS under OSR conditions (O/C, 0.34; S/C, 6) is 2.24 nm, which is only slightly higher than the average size obtained after 6 h of reaction under SR conditions (2.11 nm). This result shows that the presence of O₂ does not promote the sintering of Rh, which is mainly affected by the reforming temperature.

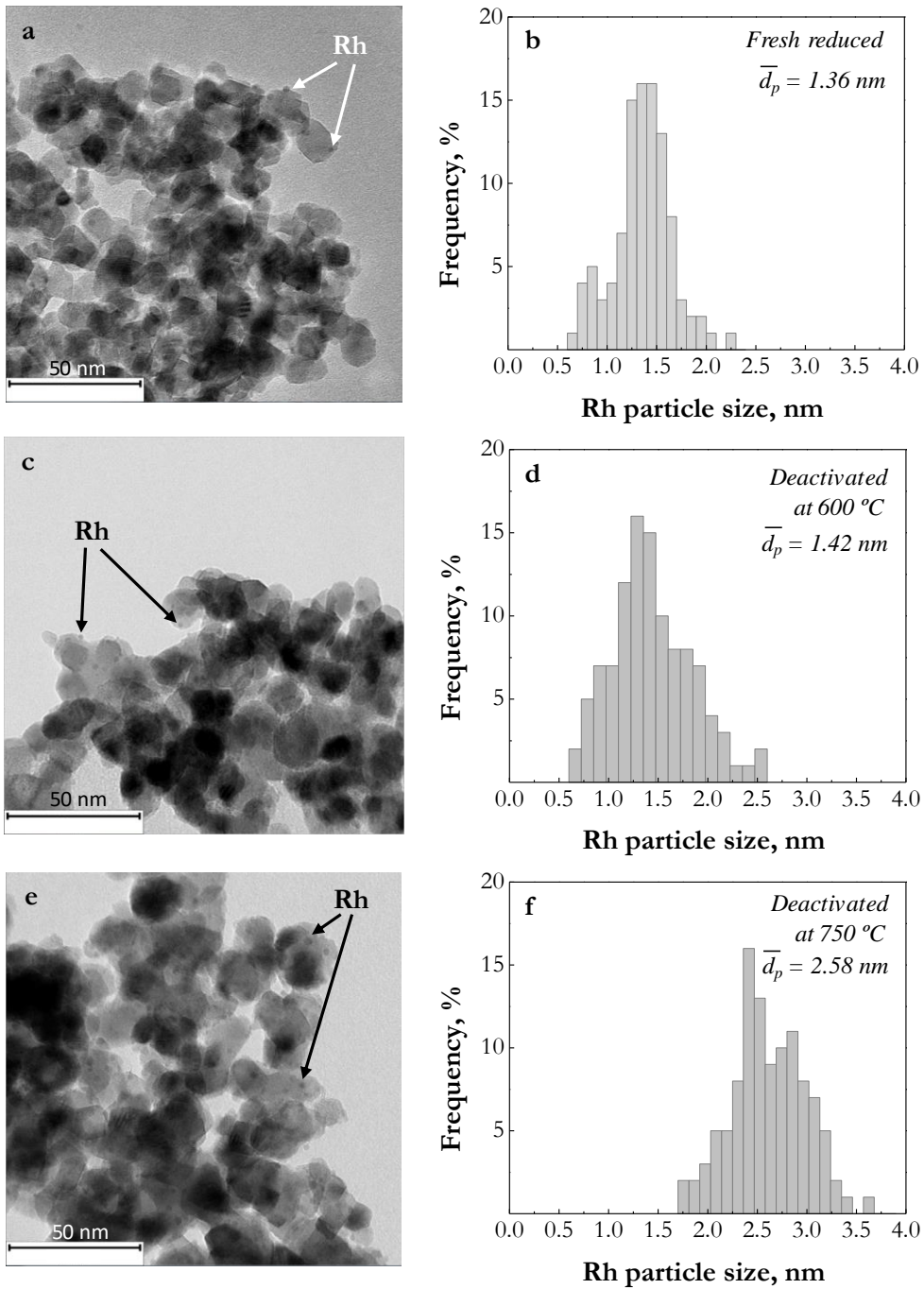


Figure 4.20. TEM images and particle size distribution (PSD) of fresh Rh/ZDC catalyst (a,b) and of deactivated catalyst at 600 °C (c,d) and 750 °C (e,f). Reaction conditions: space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; O/C, 0.34; S/C, 6.

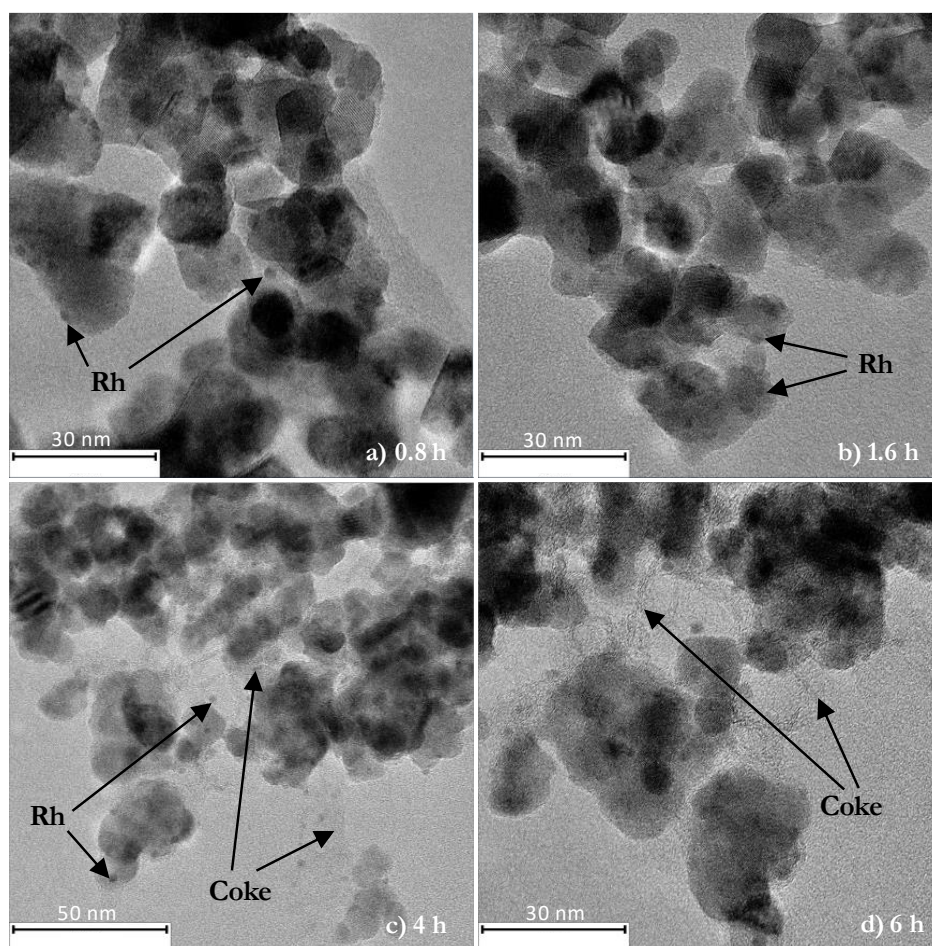


Figure 4.21. TEM images of the Rh/ZDC catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

From the results shown in this section and Section 4.3.1, it can be concluded that the second period of catalyst deactivation at 600–750 °C is governed by coke deposition at low temperature and Rh sintering at high temperature. By comparing the deactivation observed at 600 °C in Figure 4.9 (attributable to coke deposition) with that obtained at 750 °C in the second deactivation period (attributed to sintering), it is evident that the deactivation caused by encapsulating coke deposition is more severe than the deactivation caused by sintering. This conclusion is corroborated by the fact that the second deactivation period is not observed at 700 °C even after 24 h TOS under conditions of low coke deposition (that is, high space time), although Rh sintering is incipient at this temperature.

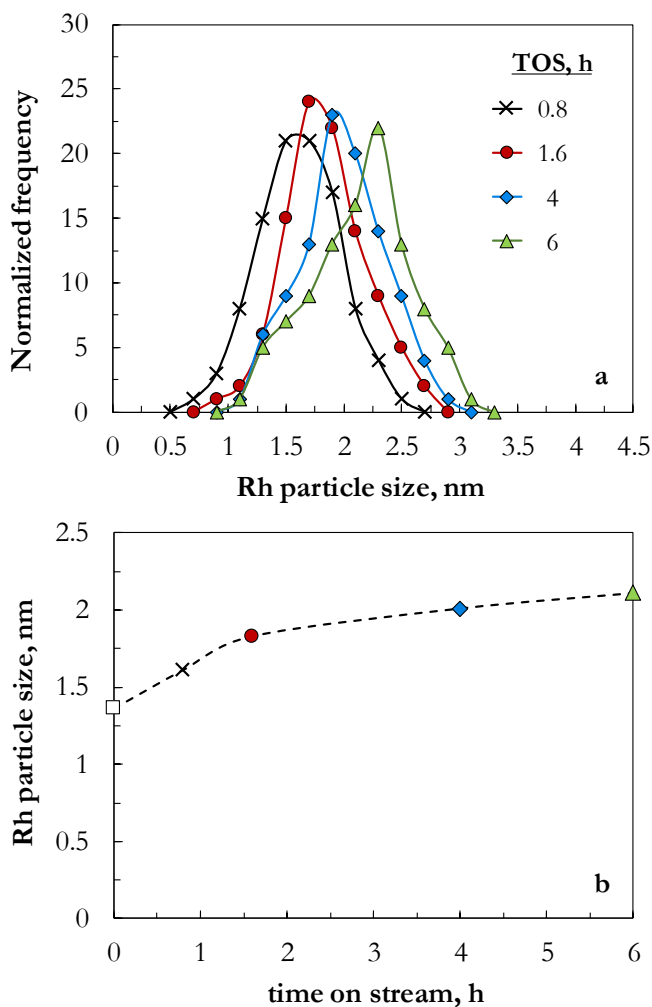


Figure 4.22. Particle size distribution (PSD) (a) and evolution of average Rh particle size (b) of the Rh/ZDC catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

TEM images in Figure 4.21 also provide information concerning coke morphology. Thus, in the TEM images of the samples used during high time on stream (Figures 4.21c-d) the presence of coke is observed, mainly of encapsulating nature, as well as small carbon filaments (fibrillar coke) of small diameter (in the sample deactivated after 6 h, Figure 4.21d). The formation of filamentous coke during reforming reactions over noble metals based catalysts has been scarcely addressed in literature. The formation of carbon nanotubes on Rh and Pt catalysts was firstly reported by Bilal and Jackson (2012) in the steam reforming of ethanol with both metals supported on Al_2O_3 . According to these authors, this type of

coke was present on Rh/Al₂O₃ catalyst above 500 °C and had a relevant role in the deactivation of the catalyst, whereas the carbon filaments formed on Pt/Al₂O₃ catalyst did not play a relevant role in its deactivation. More recently, Vita et al. (2017) have also determined the presence of carbon filaments in a Rh/CeO₂ catalyst deactivated during the steam reforming of n-dodecane.

4.3.4. Support deterioration (aging)

To evaluate the possible deterioration of the porous structure of the catalyst and its contribution to deactivation, N₂ adsorption-desorption isotherms have been obtained for fresh and deactivated catalysts, from which the physical properties (surface area and pore size distribution) have been calculated.

The N₂ adsorption-desorption for Rh/ZDC catalyst fresh, fresh-reduced and used for different time on stream values (in the conditions of Figure 4.7) are depicted in Figure 4.23. All samples present an isotherm type IV characteristic of mesoporous materials with a hysteresis cycle H1 (Burri et al., 2007), but a significant decrease in the volume of N₂ adsorbed is observed from the fresh to the fresh-reduced sample, this decrease being much more noticeable between the reduced sample and the catalyst used for the lowest time on stream value. Nevertheless, the subsequent decrease in N₂ adsorption for higher values of time on stream is not so noticeable.

The values of BET surface area, pore volume and mean pore diameter calculated from the N₂ adsorption-desorption isotherms are set out in Table 4.4. In agreement with the aforementioned comments concerning N₂ adsorption-desorption, a significant decrease is observed in BET surface area and pore volume from the fresh to the fresh-reduced sample, with both parameters decreasing more noticeable from the reduced sample to the catalyst used for 0.8 h time on stream. For these three samples, the mean pore diameter has an opposite trend to that of BET surface area and pore volume, so that it increases (more noticeable from the fresh to the fresh-reduced sample). The three surface properties decrease as time on stream increases, the decrease in BET surface area and pore volume being more noticeable between 1.6 h and 4 h time on stream,

whereas pore diameter decreases more noticeable between 4 and 6 h time on stream.

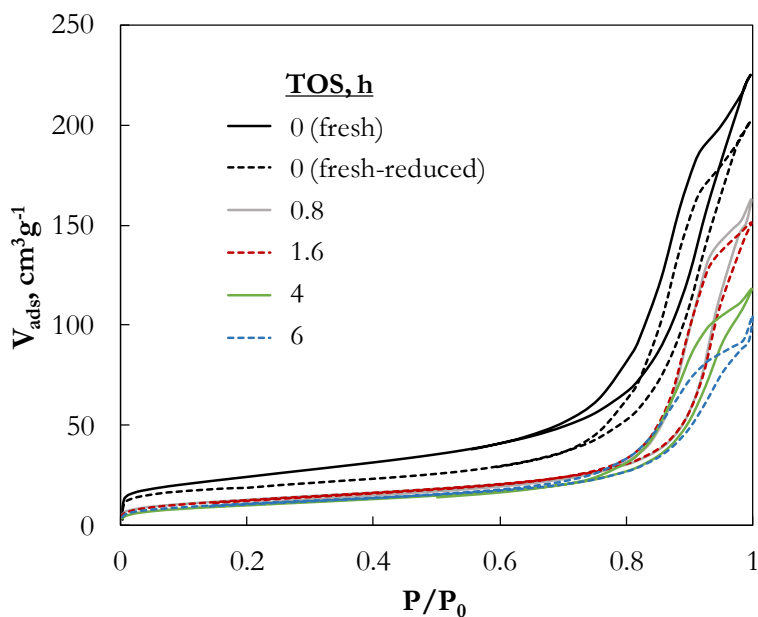


Figure 4.23. N₂ adsorption-desorption isotherms of the Rh/ZDC catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

Table 4.4. Physical properties of fresh, fresh-reduced and samples of Rh/ZDC catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

| time, h | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | V _{pore} , cm ³ g ⁻¹ | d _{pore} , nm |
|--------------------------|---|---|------------------------|
| 0 (fresh) | 85.7 | 0.315 | 17.7 |
| 0 (fresh-reduced) | 76 | 0.261 | 19.2 |
| 0.8 | 45 | 0.223 | 20 |
| 1.6 | 44.5 | 0.218 | 19.3 |
| 4 | 37.8 | 0.166 | 18.2 |
| 6 | 36.5 | 0.135 | 14.1 |

From these results, the possible causes of the deterioration of the porous structure of the catalyst can be the deposition of coke and the aging of the support. The comparison of the values for the fresh and the fresh-reduced sample evidences

the aging of the support due to the high temperature used for reducing the catalyst (700 °C, for 2 h). Moreover, taking into account the insignificant coke deposition at 0.8 h time on stream (Figure 4.14), the deterioration of the physical properties at the beginning of the reaction should be attributed to a further aging of the support under SR conditions (with a significant concentration of steam in the reaction medium, which presumably promotes the aging of the support). It is noteworthy that the aging of the support involves an increase in pore diameter, which gives evidence that the narrower pores are the more affected by this phenomenon. The importance of the aging of the support at high temperature (with noticeable loss of specific surface) is well established in the literature for catalysts based on CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ (Pantu and Gavalas, 2002; Mortola et al., 2008).

The similar values of the physical properties of the catalyst used for 0.8 and 1.6 h evidences that there is not a further aging of the support with time on stream. Nevertheless, BET surface area, pore volume and pore diameter decrease noticeable between 1.6 and 4 h, with this decrease being parallel to the noticeable increase in coke deposition (both encapsulating and structured coke) observed in Figure 4.14. Consequently, it can be concluded that coke deposition also contributes to the deterioration of the physical properties of the catalyst, although to a much lower extent than the aging of the support.

The comparison of the evolution with time on stream of the physical properties (Table 4.4) and the reaction indices (Figure 4.7) evidences that the aging of the support is closely related to the first deactivation period of the catalyst in the reforming of bio-oil. Thus, the aging of the support will presumably lead to the partial coating of Rh metal sites (Diagne et al., 2002; Lassi et al., 2004), contributing to the results of the structural change of Rh observed in Section 4.3.2, and the advance of deactivation in the first period of rapid deactivation shown in Figure 4.7.

The physical properties of the deactivated catalysts after 4 h TOS under different reaction conditions are shown in Table 4.5. The results show that all the catalysts suffer a remarkable deterioration of their surface properties during the reaction, although in general, there is no noticeable effect of the reaction

conditions on this deterioration. The similarity of the BET surface area and pore volume for the catalyst deactivated at 750 °C (and therefore, with hardly any deposition of coke) and for those deactivated at 700 °C (with variable contents of coke according to the S/C ratio), corroborates that the deposition of coke generates a low impact on changes in the porous structure, and that these changes must be mainly attributed to the aging of CeO₂-ZrO₂ support.

Table 4.5. BET surface area, pore volume and mean pore diameter of the Rh/ZDC catalyst deactivated at different temperatures and S/C ratios. Reaction conditions: space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; O/C, 0.34.

| T, °C | S/C | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | V _{pore} , cm ³ g ⁻¹ | d _{pore} , nm |
|-------|-----|---|---|------------------------|
| 600 | 6 | 47.1 | 0.187 | 15.9 |
| 700 | 6 | 37.9 | 0.163 | 17.2 |
| 750 | 6 | 41.2 | 0.184 | 17.9 |
| 700 | 3 | 38.5 | 0.167 | 17.4 |
| 700 | 9 | 43.3 | 0.180 | 16.6 |

In addition, the comparison of the results for the catalyst deactivated at different temperatures (with a significant higher BET surface area for the catalyst deactivated at 600 °C, in spite of its higher coke content), evidences that the increase in temperature significantly affects this aging of the support, especially in the 600-700 °C range.

The possible changes in the support have been also analyzed by XRD. The XRD diffractograms of the fresh and used samples during different reaction times are shown in Figure 4.24. As commented in Section 3.1.2.2, no diffraction peaks of Rh species are observed, because of its low content and high metal dispersion, even in the deactivated samples. As shown in Section 4.3.3, Rh sintering is not relevant in the Rh/ZDC catalyst even at high temperature. The incipient sintering of Rh at 700 °C does not produce metallic particles of Rh so large as to generate a quantifiable signal by an XRD analysis. As in the deactivated Ni catalysts (Figures 5.4 and 5.11 of Chapter 5), the presence of characteristic peaks of high crystallinity cokes (at 2θ = 26 °), are not observed even in the most deactivated sample.

Concerning the diffraction peaks for the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ support, no significant changes are observed for the deactivated catalysts. For all samples, the major diffraction peaks are observed in angles 2θ of 29.2° , 34° , 48.9° and 57.8° , corresponding, respectively, to the reflections in the crystallographic planes (111), (200), (220) and (311) of the cubic phase, fluorite-type, of the CeO_2 phase (JCPDS 34-394). No peaks relative to the tetragonal or monoclinic phase have been detected, a commonly identified phase in this type of ceramic material (Li et al., 2016c). Therefore, the crystalline structure of the support does not vary during the reaction, not assuming a main cause of the catalyst deactivation.

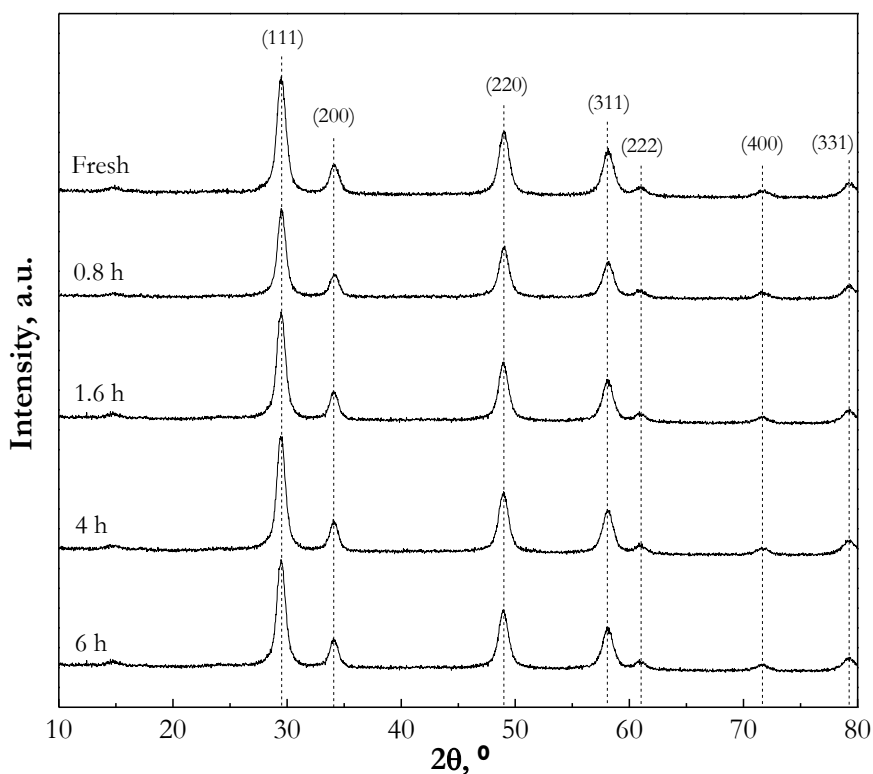


Figure 4.24. XRD diffractograms of fresh-reduced Rh/ZDC catalyst and samples used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

The average particle size of the support for the samples used at different TOS has been estimated by means of Debye-Scherrer equation (Eq 2.2) in the

crystallographic plane (111) and the results are depicted in Table 4.6. These results indicate an almost insignificant sintering of the CeO₂ phase with the increase in the reaction time, being appreciable only at a very low reaction time (between 0-0.8 h). The slightly increase in the average crystal size of the support is expected not to have a significant impact on the catalyst deactivation, but it could be associated with the aging of the support at the beginning of the reaction, and consequently, with the first period of rapid deactivation of the catalyst (mainly associated with the structural change of Rh and aging of the support).

Table 4.6. Estimation of CeO₂ crystal average size of the fresh-reduced Rh/ZDC catalyst and used samples at different TOS in the diffraction angle 29.2 ° (plane 111), under reaction conditions shown in Figure 4.7 (SR).

| time, h | nm 29.2 °, plane (1 1 1) |
|---------|-----------------------------|
| 0 | 9.8 |
| 0.8 | 10.5 |
| 1.6 | 10.7 |
| 4 | 10.8 |
| 6 | 10.8 |

The low sintering of the support observed in Table 4.6 is comparable to results in literature, where has been demonstrated that a temperature higher than 900 °C is needed to reach a high level of sintering of the CeO₂-ZrO₂ phase (Quinelato et al., 2000, Tadokoro & Muccillo, 2002, Podor et al., 2012).

4.3.5. Discussion of the results

The results in Section 4.2 (Figures 4.7-4.12) have shown the existence of five successive stages throughout the Rh/ZDC catalyst deactivation in the SR and OSR of bio-oil, with two well-differentiated fast deactivation periods (sharp changes in the reaction indices), as shown in Figure 4.25. According to the TPO results and the analysis of Rh active sites and physical properties of the catalyst, both sharp changes might be related to three different catalyst deactivation causes: structural change in Rh species and of the support (aging), coke deposition and Rh sintering.

These causes evolve differently with TOS, depending on the reaction conditions (temperature, space time, S/C ratio and O/C ratio), and their relative importance depends on the reaction conditions.

The first sharp change (period 2) stems from a fast change in the structure of Rh species and the aging of the support, which leads to selective catalyst deactivation for the reforming of the less reactive compounds (CH_4 and phenols) keeping high activity for the rest of reactions (reforming of non-phenolic oxygenates and hydrocarbons and WGS reaction). This deactivation cause is barely affected by the reaction conditions.

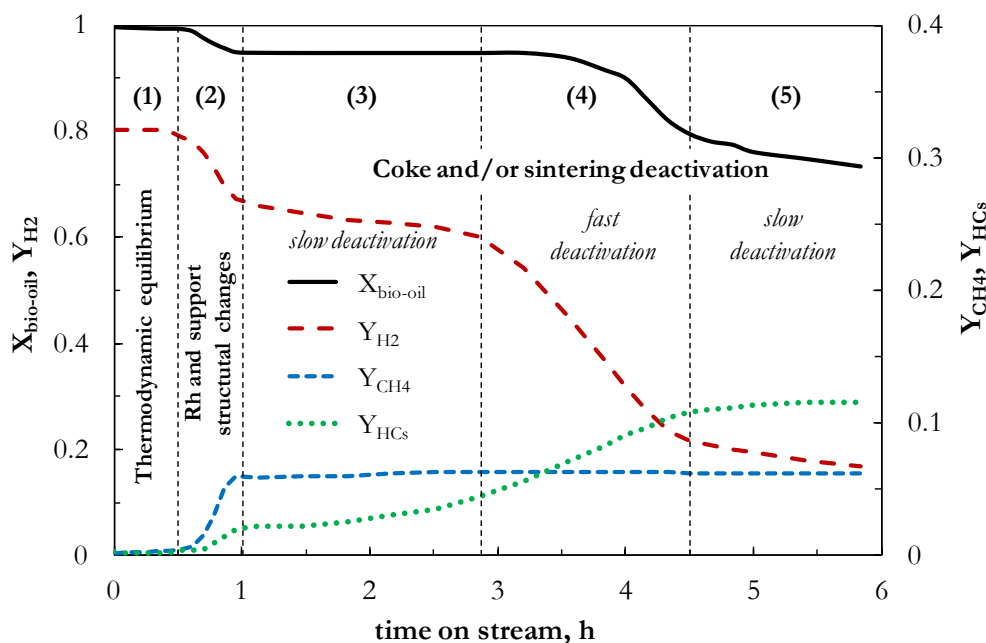


Figure 4.25. Deactivation steps and typical evolution with TOS of bio-oil oxygenates conversion and yields of products in SR and OSR of bio-oil with a Rh/ZDC catalyst.

Deactivation between periods 3 and 5, might be related to two simultaneous deactivation causes, namely the coke deposition and/or Rh sintering, being the former the main responsible for the second sharp change (period 4). The pseudostable period prior to this sharp change (period 3) is attributed to the need of an initiation step for the formation of encapsulating coke via polymerization of

the phenolic compounds in the bio-oil (Ochoa et al., 2017a). Under high deactivating conditions due to rapid encapsulating coke deposition (as happens at 600 °C and low space time) this cause masks the changes in the structure of Rh species, and consequently a single and very pronounced sharp change is observed in the time corresponding to periods 2-4. For a high space time value, all deactivation causes are delayed, which allow distinguishing both deactivation periods (two sharp changes) at 600 °C (Figure 4.10). At high temperature (750 °C) the encapsulating coke formation is negligible and the progressive Rh sintering becomes significant, which is the main deactivation cause after the first sharp change under these conditions. Rh sintering has a progressive effect on the evolution of the reaction indices with TOS. However, its effect is less significant than that due to the encapsulating coke deposition at low temperature, giving place to a slow decrease in conversion and H₂ yield with TOS, which is visible at low space time (Figure 4.9).

Moreover, in order to understand the resulting product distribution, it should be noted that incomplete and complete combustion of compounds in the reaction medium (H₂, CH₄, hydrocarbons, oxygenates, CO) contribute to the formation of CO and CO₂, although the rate of these reactions is presumably hardly affected by catalyst deactivation compared to reforming and WGS reactions.

According to the results in this Section 4.3, the reaction conditions should be established in order to minimize all different deactivation causes. Table 4.7 summarizes the effect of each reaction condition (temperature, space time, S/C and O/C ratios) on the H₂ yield and different deactivation causes.

Deactivation due to changes in the structure of Rh species and the aging of the support (CeO₂-ZrO₂) is hardly affected by reaction conditions, although according to Figures 4.9-4.12 it seems to be slightly attenuated when decreasing temperature and S/C and O/C ratios. Coke deposition is remarkably attenuated when increasing temperature and S/C and O/C ratios (conditions favoring the reforming of oxygenates and the combustion/gasification of the coke precursors absorbed on metallic sites). Although coke deposition is almost completely avoided at 750 °C, deactivation at this temperature due to Rh sintering becomes significant, almost doubling the Rh particle size after 4 h TOS.

Consequently, in order to obtain a good compromise between the maximum H₂ yield and catalyst stability, 700 °C is the optimum temperature. The remaining conditions will be determined according to economic viability studies and will depend on the working scale. However, the conditions required for high catalytic stability are high space time, O/C ratio in the 0.34-0.67 range (the latter corresponding to the autothermal regime) and moderate S/C ratio (around 6, in order to moderate energy consumption for water vaporization).

Table 4.7. Qualitative effect of the increase in the different operating conditions on the initial H₂ yield and on the different causes of Rh/ZDC catalyst deactivation in the reforming of bio-oil.

| | Temperature (600-750 °C) | space time (0.15 - 0.60 g _{catalyst} h(g _{bio-oil}) ⁻¹) | S/C ratio (3 - 9) | O/C ratio (0 - 0.67) |
|-----------------------------|-----------------------------|--|----------------------|-------------------------|
| H₂ yield | ↓ | ↑ | ↑↑ | ↓↓↓ |
| Rh structural change | ↑ | = | ↑ | ↑ |
| Rh sintering | ↑↑ | = | * | = |
| Coke deposition | | | | |
| <i>Encapsulating</i> | ↓↓↓ | ↓↓↓↓ | ↓↓ | ↓↓↓ |
| <i>Structured</i> | = | ↓↓↓↓ | = | ↓↓ |

* Not studied

The results obtained in this Chapter, about the deactivation of the commercial Rh/ZDC, have shown that this catalyst is not stable under recommended conditions for reforming reactions, because in spite of the incipient sintering at 700 °C, it has a noticeable problem of aging of the CeO₂-ZrO₂ support. Consequently, it is interesting to explore on a larger scale the behavior of the Ni catalysts previously selected in Chapter 3 and self-prepared in the laboratory, whose preparation with Ni instead of Rh, will lead to a significant reduction in costs. Therefore, the Ni supported and bulk catalysts will be analyzed in Chapter 5, where the deactivation and regenerability of both will be studied in depth.

CHAPTER 5

Deactivation mechanism and regeneration of
 NiAl_2O_4 spinel type catalysts

5. DEACTIVATION MECHANISM AND REGENERATION OF NiAl₂O₄ SPINEL TYPE CATALYSTS

In Chapter 3, the importance of the composition and synthesis conditions of the Ni catalysts on their deactivation in the OSR of bio-oil has been demonstrated. Generally, the deactivation is fast and is related to two complex, concurrent and synergetic phenomena, such as the metal sintering (migration and agglomeration) of Ni and the deposition of coke. Solving this deactivation issues requires more attention that must be extended to the subsequent stage of regeneration, a stage that has also been found to involve several difficulties. If the regeneration of the catalyst is intended to be carried out by combustion of the coke, this objective requires adequate combustion conditions, and taking into account that it must be carried out at high temperatures, it also demands catalysts with suitable properties that guarantee its stability.

In addition, based on the results in Chapter 3, catalysts in which the Ni is originally forming a spinel-type structure (NiAl₂O₄) are more stable and exhibit a lower degree of sintering, which encourages to study in a greater extent its behavior in reaction-regeneration cycles. Thus, although it has been found that the combustion of coke with air, in-situ (in the fluidized reactor) and at 650 °C, is not really effective for the regeneration of spinel-type catalysts, the high thermal stability of this phase makes it possible to explore other conditions in order to obtain reproducible behavior of the catalyst in successive reaction-regeneration cycles, a condition required for the viability of the catalyst on an industrial scale.

The limited reducibility of the NiAl₂O₄ spinel with respect to NiO is well known, so high reduction temperatures are required for its complete reduction as well as for obtaining highly dispersed Ni⁰ particles on the Al₂O₃ support (Tao et al., 2013; Zhou et al., 2015). Nevertheless, taking into account the results in Chapter 3, the reducibility of this phase is not a determining factor, and therefore, for addressing the objectives of stability and regenerability of the catalyst, the following priority factors regarding the catalyst and regeneration conditions must be considered. Firstly, the greater stability of the catalysts that originally have Ni forming Ni-Al spinels, and therefore the interest that the Ni is forming this defined

structure at the beginning of each reaction step. Secondly, and consequently, the recovery of the original spinel structure in the oxidizing atmosphere and at the coke combustion temperature cannot be considered a problem (as it usually happens when regeneration is not contemplated), but the objective for the recovery of the catalyst activity. Consequently, the regeneration must be carried out at a high temperature, since this favors the formation of the nickel-alumina spinel NiAl_2O_4 (Rotgerink et al, 1986; Shih and Leckie, 2007; Zeng et al, 2014b; Blas et al., 2015, 2016; Shang et al, 2017).

Based on these premises, in this chapter two objectives have been proposed. On the one hand, investigating the deactivation mechanisms in the OSR of bio-oil for two selected Ni catalysts based on the results of Chapter 3, both with Ni forming spinel structure (NiAl_2O_4) and; on the other hand, to determine the most suitable regeneration conditions (by means of a coke combustion step with air) for the total recovery of the catalysts activity.

The NiAl_2O_4 spinel-type catalysts studied in this chapter have been obtained from two different precursors:

- i) A supported catalyst of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (denoted Ni/LaAl850 to distinguish it from the catalyst studied in Chapter 3, calcined at 550 °C) prepared by impregnation (Section 2.2.2.1) and calcined at 850 °C to favor the formation of NiAl_2O_4 (Valle et al., 2014a).
- ii) A bulk catalyst (denoted CP33) prepared by coprecipitation (Section 2.2.2.2) with 33 wt % of Ni and calcined at 850 °C.

In Section 5.1 the deactivation mechanism of the catalysts has been assessed, where the evolution with TOS of coke deposition and the physicochemical properties of the catalyst (physical and morphological properties) have been related to the corresponding reaction indices (conversion and products yield). The regeneration of the catalysts has been approached in Section 5.2, relating the recovery of the activity with the changes in the properties of each catalyst.

5.1. DEACTIVATION MECHANISM

The study of the deactivation mechanism of a metal catalyst requires combining different characterization techniques of the deactivated catalyst, to determine the changes in porous structure, morphology and structure of the active metal phase, as well as the content, nature and location of the deposited coke, in order to delimit the causes of its deactivation. This study is usually performed after a long reaction time, for which the catalyst is affected by a high level of deactivation. This can be extended to deactivated catalysts under different operating conditions, to determine the effect of these on the deactivation causes (Ochoa et al., 2017a; Valle et al., 2018a,b). However, deactivation is a dynamic process that evolves with the reaction time and, the analysis of the deactivated samples at the end of reaction gives only indirect and limited information about that dynamics. Therefore, to deepen into the knowledge of the deactivation mechanism and to distinguish the importance of the different deactivation routes, the analysis of the catalyst properties and coke deposition with TOS, as well as in different operating conditions is required, where the effect of the temperature and the composition in the reaction medium are parameters of high impact.

In this section, the characterization results are presented for the two selected Ni catalysts, both with NiAl₂O₄ spinel-type structure and synthesized from different precursors (Ni/LaAl850 and CP33), used in the bio-oil OSR under previously selected operating conditions and for different TOS. To determine the role of different deactivation causes (especially, Ni sintering and coke deposition, both are expected) on the kinetic behavior, the evolution of the properties of the catalyst, as well as the content and nature of the coke has been related with the evolution of the reaction indices throughout the reaction. Given the already established role of the oxygenated compounds in the formation of encapsulating coke (Ochoa et al., 2017a; Valle et al., 2018a,b), the attention is focused on the relationship between the content and nature of the coke and the concentration in the reaction medium of the non-converted oxygenates.

The most suitable operating conditions for this study have been selected based on previous studies in order to achieve a high H₂ yield, but with a fast

enough deactivation rate in a reasonably low time. Thus, the experimental conditions have been: Feed, bio-oil BTG (Section 2.1.3); 700 °C; S/C ratio, 6; O/C ratio, 0.34; space time, $0.75 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ($0.075 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$) with Ni/LaAl850 catalyst and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ($0.049 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$) with CP33 (lower due to its higher activity, as shown in Section 3.2).

The methodology has been as follows: First of all, the reaction has been carried out until virtually complete deactivation, and based on this result (evolution of conversion and product yields with TOS), the most interesting TOS values corresponding to different deactivation levels have been established. Thereby, individual reactions with fresh catalyst have been carried out (under the same reaction conditions), with a duration corresponding to each reaction time previously selected. It is remarkable the reproducibility of the evolution of the reaction indices with TOS for all the experiments (as reflected in Appendix A, Figures A.2 and A.3).

The catalysts deactivated at different TOS have been characterized with the following techniques: temperature programmed oxidation (TPO) to determine the content, nature and location of the coke; N₂ adsorption-desorption isotherms for the analysis of the porous structure; X-ray diffraction for the analysis of the crystal structure and the estimation of the Ni average particle size; transmission electron microscopy (TEM) for the study of the morphology of metallic particles and deposited coke, as well as to determine the Ni particle sizes distribution. In addition, for each experiment, the composition of the non-converted oxygenates has been analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) following the methodology described in Section 4.2.1.

5.1.1. Ni/LaAl850 supported catalyst

Figure 5.1 shows the evolution with TOS of the conversion and yields of products until high deactivation level of the catalyst. Given that the reaction goes through different situations and the composition on the reaction medium suffers noticeable changes with the progress of the reaction, it is expected that both will be a consequence of catalyst behavior or episodes of interest within the deactivation, with significant changes in the properties of the catalyst and coke deposition. The

following four values of reaction time have been selected in order to investigate the evolution of catalyst properties and coke deposition with TOS.

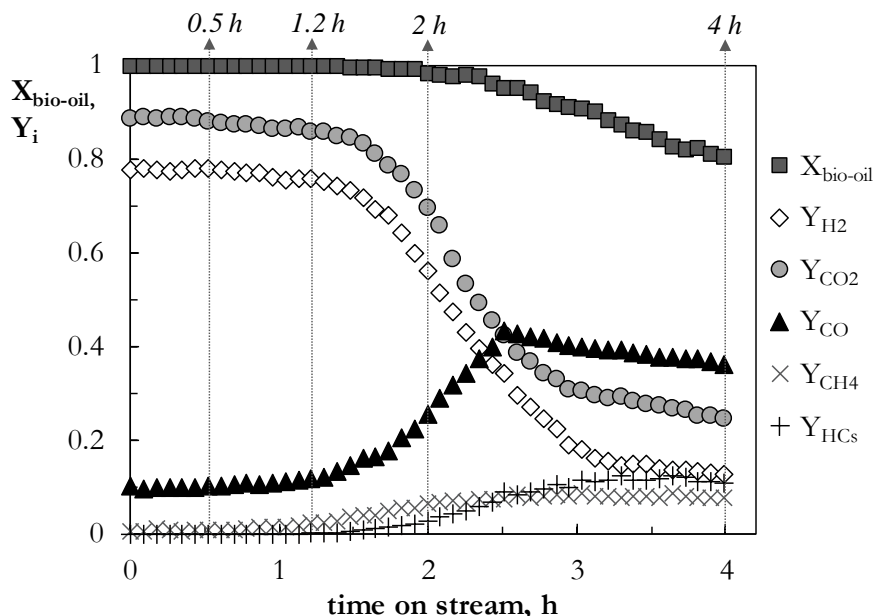


Figure 5.1. Evolution with TOS of bio-oil oxygenates conversion and products yields with Ni/LaAl850 catalyst. Reaction conditions: bio-oil, BTG; 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; space time, $0.75 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ($0.075 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$).

a) $t = 0.5 \text{ h}$. Up to this time the reaction indices remain constant, with complete conversion of bio-oil, due to the fact that the reaction is under thermodynamic control (excess of catalyst). In this period, the H₂ and CO₂ yields are very high (0.78 and 0.89, respectively), the CO yield is low (<0.1), and the formation of CH₄ and hydrocarbons is null.

b) $t = 1.2 \text{ h}$. After 0.5 h, a very slight decrease in the yields of H₂ and CO₂ is observed, as well as an increase in CO and CH₄, which evidences an incipient deactivation that affects the WGS and CH₄ reforming reactions. Nevertheless, the change in yields of H₂, CO₂ and CO speeds up sharply after 1.2 h reaction, although the conversion of oxygenates and the yield of HCs still remain constant. Therefore, the analysis of the properties of the deactivated catalyst

after 1.2 h reaction has been considered of interest, in order to determine the reasons that precipitate the subsequent loss of activity.

c) $t = 2$ h. At this reaction time, the conversion begins to decrease and the variation in product yields with the reaction time is maximum, with the exception of the yield of CH_4 . Therefore, this time corresponds to a state of high deactivation rate and in which all the reactions of the kinetic scheme are already affected.

d) $t = 4$ h. At this time, the catalyst is almost completely deactivated, so that the reaction indices are close to the values obtained by thermal decomposition/cracking of the oxygenates of bio-oil (in the absence of a catalyst).

As aforementioned, reactions of different duration have been carried out for the selected reaction times (0.5, 1.2 and 2 h) to analyze the coke formation (Section 5.1.1.2) and the properties of the deactivated catalyst (Section 5.1.1.3). In addition, the liquid fraction containing the non-converted oxygenates and representative of the end of each experiment have also been analyzed (Section 5.1.1.1).

5.1.1.1. Evolution with time on stream of the organic composition of liquid product leaving the catalytic step

Table 5.1 shows the composition of the stream of non-converted oxygenates for all selected reaction times. For 0.5 h, the conversion of all the oxygenates is almost complete and only a small amount of acetone is detected, whose presence (even when the most recalcitrant compounds are not detected) could be attributed to its formation by ketonization reactions, mainly from carboxylic acids (predominant compounds in the treated bio-oil) and to a lesser extent from aldehydes, alcohols and esters, which are less reactive (Kumar et al., 2018).

As a consequence of the progress of the deactivation when the reaction time advances, the concentration of oxygenates of the bio-oil increases in the product stream, firstly those with low reactivity and subsequently the more reactive for reforming reactions.

Table 5.1. Evolution with TOS of the concentration of organic compounds (water-free basis) of the liquid resulting from the catalytic step (analyzed by GC/MS) with Ni/LaAl850 catalyst, under reaction conditions shown in Figure 5.1.

| Compounds | Concentration | | | | |
|------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | (wt %) in treated bio-oil | 0.5 h | 1.2 h | 2 h | 4 h |
| Ketones | 37.32 | 100 | 92.02 | 72.06 | 32.6 |
| <i>acetone</i> | 10.05 | 100 | 82.76 | 69.12 | 27.81 |
| <i>1-hydroxy-2-propanone</i> | 20.38 | - | - | - | - |
| Acids | 45.96 | - | - | - | 10.17 |
| <i>acetic acid</i> | 35.53 | - | - | - | 9.54 |
| Esters | 2.13 | - | - | - | 1.63 |
| Aldehydes | 3.08 | - | - | - | 7.92 |
| Phenols | 6.51 | - | 7.98 | 22.57 | 44.83 |
| <i>phenol</i> | 1.77 | - | 7.97 | 20.91 | 26.44 |
| <i>2-methylphenol</i> | 1.86 | - | - | 1.66 | 15.39 |
| Ethers | 0.72 | - | - | - | - |
| Alcohols | - | - | - | - | - |
| Levoglucosan | 2.82 | - | - | - | - |
| Others | 1.46 | - | - | - | - |
| Not identified | - | - | - | 5.37* | 2.85* |

*This percentage includes, in addition to some non-identified oxygenated compounds, a small content of benzene, toluene and azulene, not identified with other catalysts.

Thus, the concentration of phenolic compounds (low reactivity) is already appreciable at 1.2 h, with a noticeable increase in phenol and alkyl-phenols compounds (mainly 2-methylphenol). After 4 h TOS, acetic acid and aldehydes are also present in the product stream in significant concentrations, and to a lesser extent, esters. It is observed that the concentration of ketones (predictably formed by ketonization reactions) decreases throughout the reaction, which indicates that their reforming is less affected by the deactivation than the reforming of phenols. In addition, the predominance of phenol and alkyl-phenols among the phenolic compounds can be attributed to cracking/decomposition reactions of guaiacol and catechol by thermal routes, which are favored with the advance of deactivation. Demethoxylation (DMO) and demethylation (DME/dehydration) of phenolic compounds by thermal routes have been well explained by Valle et al. (2014b).

Likewise, the identification of aromatic hydrocarbons can be justified by other secondary reactions, since phenol (whose concentration is high after 2 h) can be converted into aromatic compounds (benzene, toluene, etc.) by hydrodeoxygenation (HDO) reactions (Kordouli and cols, 2017).

5.1.1.2. Coke deposition along time on stream

Figure 5.2 shows the TPO profiles (Figure 5.2a) and the content and distribution of each type of coke (I and II, for low and high combustion temperature, respectively) (Figure 5.2b) in the samples of Ni/LaAl850 catalyst deactivated at different reaction times.

In all the TPO profiles in Figure 5.2a, two well defined coke fractions are observed, which burn at different temperatures: coke type I or encapsulating (amorphous structure), which burns below 520 °C, as their combustion is activated on the Ni sites, and coke type II, corresponding to a structured or fibrillar coke that burns above this temperature and evolves without blocking the active sites. Up to 1.2 h of reaction, the coke II is the predominant fraction (Figure 5.2b) whilst at 2 h of TOS, the content of both coke fractions is comparable. In the last period (between 2-4 h) total coke deposited increases noticeably, mainly due to a rapid growth of the coke I fraction and to a lesser extent of coke II. This different evolution in the formation of both coke fractions seems to indicate a change in the mechanism of coke formation, which evolves from the preferential formation of structured coke (when the catalyst has a high reforming activity) to the formation of amorphous coke (when deactivation of the catalyst starts to be relevant). It is also noteworthy that the second peak at 2 h of reaction moves to a higher temperature (about 50 °C more) than that deposited at 1.2 h, which indicates that this coke evolves progressively towards more condensed structures.

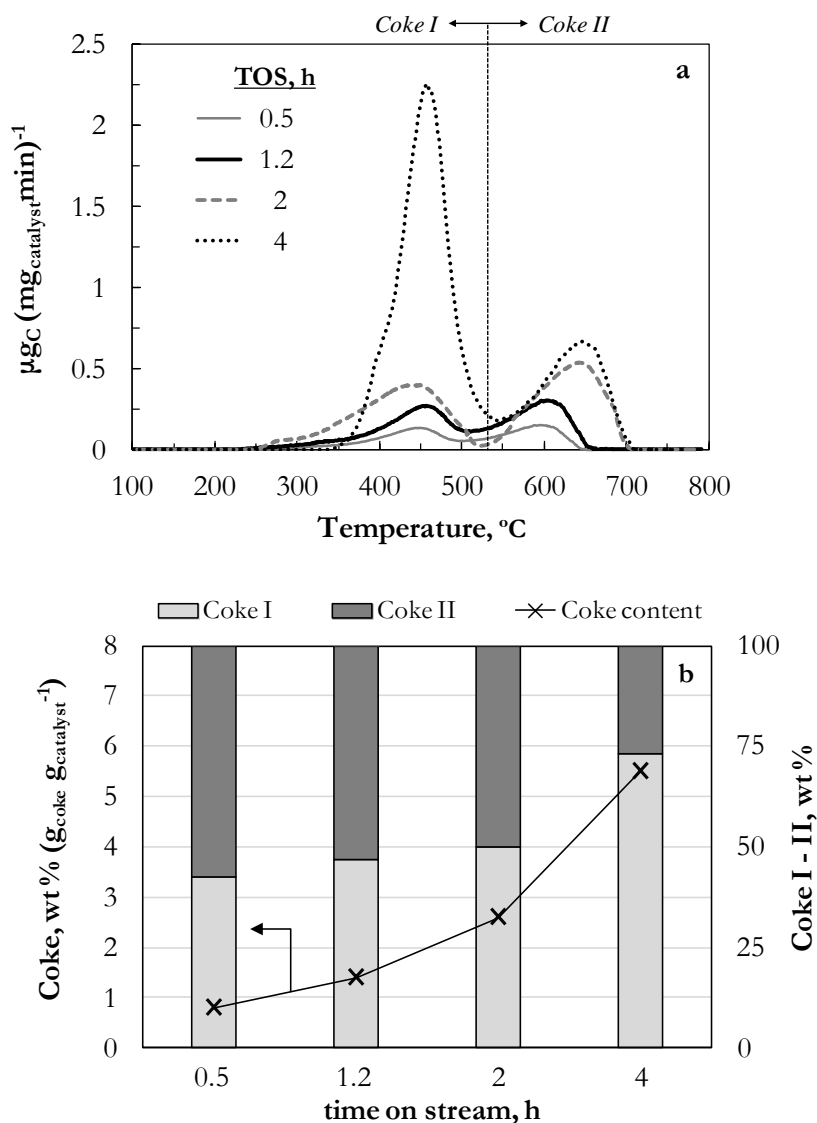


Figure 5.2. TPO profiles (a), total coke content and coke I-II fractions (b) for the Ni/LaAl_{850} catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.1.

The change in the mechanism of coke formation can be related to the evolution of the concentration of coke precursors in the reaction medium with the progress of deactivation. As explained in Section 3.3, the oxygenated compounds and the carbonaceous byproducts (CO , CH_4 and HCs) are the precursors of coke I and II, respectively, whose evolution with the reaction time has been shown in Table 5.1 and Figure 5.1. Thus, the low content of encapsulating coke (coke I) at

the beginning of the reaction (Figure 5.2) is consistent with the high activity of the catalyst during this period, with almost complete conversion and, therefore, with a small concentration of non-converted oxygenates. Likewise, the remarkable increase in coke I between 2 and 4 h reaction is consistent with the higher concentration of oxygenates as deactivation progresses.

Considering the composition of the non-reformed oxygenates (Table 5.1), it is noteworthy the responsibility of acetone and phenolic compounds (main compounds in the liquid fraction up to 2 h reaction (Table 5.1)) as precursors of the coke I deposition, which is substantial even with a very small concentration of these compounds. This interpretation is consistent with the literature, where phenols (Ochoa et al., 2017a) and acetone (Matas-Güell et al., 2009; Chen et al., 2017b) have been identified as the main precursors of amorphous and encapsulating coke.

Regarding coke II, it is the predominant fraction up to 2 h of reaction (Figure 5.2b), which agrees with the increase in the concentration of CO and CH₄ in the reaction medium (Figure 5.1), corroborating the hypothesis that the precursors of this coke (which usually has a fibrillar nature) are CO (by means of Boudouard reaction) and/or CH₄ or HCs (by decomposition) (Snoeck and Froment, 2002; Vicente et al., 2014a; Montero et al., 2015a). However, there is no apparent relationship between the evolution in the content of coke II and the CO yield in the last period of reaction (between 2-4 h), given that in this period there is a very significant increase in the concentration of CO, whereas the fraction of coke II increases slightly. This result seems to indicate that under the operating conditions used in this study, the main cause of formation of this type of coke is the decomposition of CH₄ and/or HCs. This low growth of structured/fibrillar coke after 2 h of TOS can also be explained because its mechanism of formation from Ni particles (Lobo et al., 2011) cannot be expanded when the metal sites are blocked by encapsulating coke (which is the main fraction from 2 h).

5.1.1.3. Evolution of catalyst physical and metallic properties along time on stream

Figure 5.3 shows the N₂ adsorption-desorption isotherms of the fresh and deactivated catalysts during different reaction times. It can be noticed that the

shape of the isotherms, with a hysteresis curve of type H3, does not change with time, but there is a slight progressive loss of mesoporosity. For the most deactivated catalyst (4 h), the total volume adsorbed at high pressures ($P/P_0 \approx 1$) is significantly lower, which evidences the partial blockage of the mesopores in the last 2 h of reaction, in accordance with the growth of encapsulating coke (Wang & Lu, 1999).

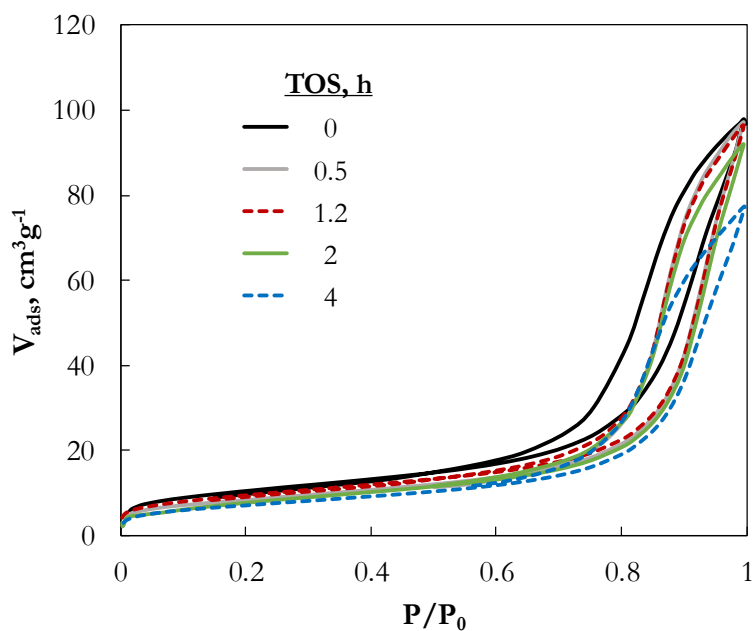


Figure 5.3. N_2 adsorption-desorption isotherms of the Ni/LaAl850 catalyst used for different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.1.

The textural properties of the catalyst in different deactivation states and obtained from the N_2 adsorption-desorption isotherms in Figure 5.3, are shown in Table 5.2. Both the BET surface area and the pore volume decrease with reaction time, this decrease being barely noticeable until 2 h of reaction, but significant in the last 2 h of reaction (2-4 h period), thus evidencing a partial blockage of the micro- and mesoporous structure of the catalyst in this last period, presumably due to the high deposition of the low porosity coke (encapsulating, coke I) (Bilal and Jackson, 2012). Nevertheless, the coke II does not contribute to the decrease of BET surface area. Conversely, it has been identified as responsible for a remarkable

increase in BET surface area of the used Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst during ethanol stream reforming reaction at moderate temperature (500 °C), given that in these conditions a severe deposition of this type of coke (fibrillar nature and high porosity) takes place (Montero et al., 2015a).

Table 5.2. Physical properties of fresh-reduced Ni/LaAl850 catalyst and samples used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.1.

| time, h | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | V _{pore} , cm ³ g ⁻¹ | d _{pore} , nm |
|--------------------------|---|---|------------------------|
| 0 (fresh-reduced) | 36.8 | 0.14 | 15.2 |
| 0.5 | 34.1 | 0.136 | 16.2 |
| 1.2 | 33.2 | 0.136 | 16.5 |
| 2 | 32.9 | 0.131 | 15.5 |
| 4 | 25.7 | 0.105 | 16.3 |

By means of X-ray diffraction analysis (XRD) the different phases in the fresh-reduced catalyst and in the samples deactivated at different reaction times have been identified. The results in Figure 5.4 show that as the deactivation progresses there are no appreciable phase changes, with very similar diffractograms for all the samples. The presence of NiO has not been detected throughout the reaction, which evidences two facts. On the one hand, the high reducing capacity of H₂ and CO₂ in the reaction medium (both with a high concentration, especially at the beginning of the reaction) to keep the active metal in a reduced state, in comparison with the oxidizing power of O₂. On the other hand, the capacity of the encapsulating coke to preserve the Ni⁰ state once the catalyst has been extracted from the reactor and put in contact with the external atmosphere, prior to the XRD analysis (Hardiman et al., 2006). In the same way, no diffraction peaks have been detected corresponding to high crystallinity cokes (at 2 θ = 26 °), a characteristic peak usually identified in used catalysts in the reforming of other compounds, such as ethanol (Montero et al., 2015a), hydrocarbons (Ochoa et al., 2017b) and methane (Jiménez-González et al., 2015). This result can be explained by the lower content of coke deposited in the OSR of bio-oil and whose nature is mostly encapsulating (and therefore, amorphous), contrary to what happens in the reforming of the aforementioned compounds.

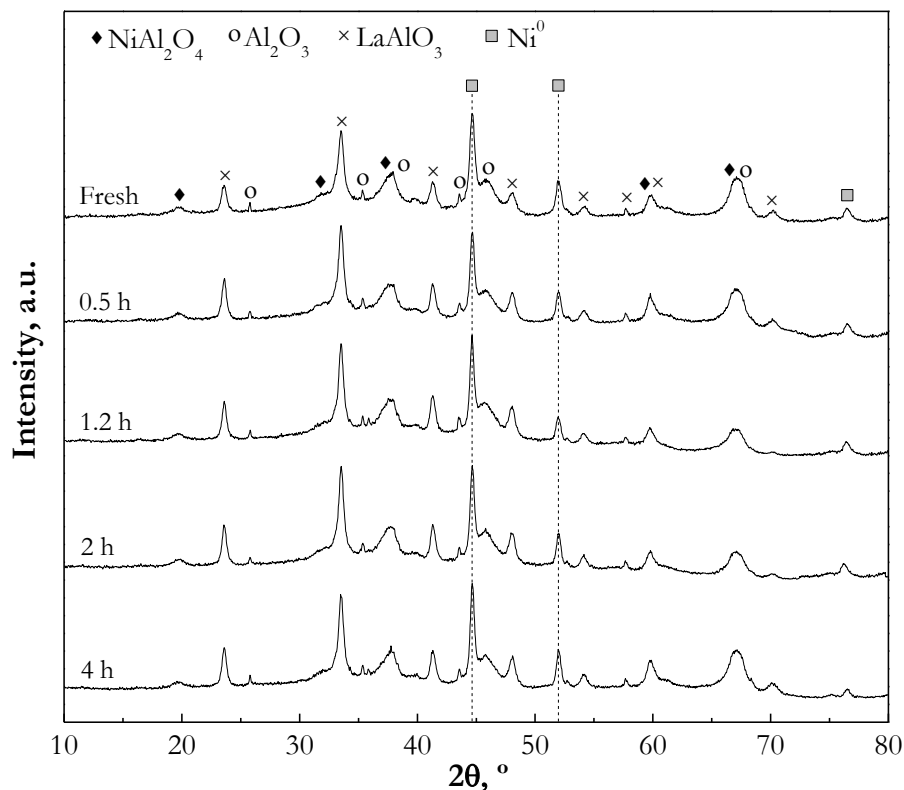


Figure 5.4. XRD diffractograms of fresh-reduced Ni/LaAl850 catalyst and samples used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.1.

In addition to the deposition of coke, sintering of Ni also contributes to the deactivation of the catalysts. Table 5.3 shows the evolution with TOS of the average Ni^0 particle size, determined by means of Debye-Scherrer equation (Eq. 2.2). These results exhibit an important increase in sintering, with an increase close to 50 % of the average crystallite size for the catalyst used after 4 h reaction, regarding the value of the fresh catalyst.

In addition, it is observed that sintering is a very fast phenomena which leads to a rapid increase in particle size, especially at the beginning of the reaction, whilst the sintering rate gradually decreases with TOS, the increase in crystallite size being almost negligible from 1.2 h TOS.

Table 5.3. Evolution with TOS of the average Ni particle size of the Ni/LaAl850 catalyst, estimated by XRD diffractograms in the diffraction angles: 44.5 ° (plane 111) and 51.8 ° (plane 200). Reaction conditions: as in Figure 5.1.

| time, h | dNi ⁰ , nm | dNi ⁰ , nm |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 44.5 °, <i>plane (1 1 1)</i> | 51.8 °, <i>plane (2 0 0)</i> |
| 0 (fresh-reduced) | 21.5 | 21.0 |
| 0.5 | 28.6 | 27.2 |
| 1.2 | 31.0 | 29.0 |
| 2 | 32.1 | 29.3 |
| 4 | 32.4 | 29.6 |

The results in Table 5.3 are consistent with those obtained by means of transmission electron microscopy (TEM) analysis. Figure 5.5 shows the TEM images of the fresh-reduced Ni/LaAl850 catalyst (graphs a-b) and used during different reaction times (graphs c-f). The TEM image of the sample after 1.2 h reaction (Figure 5.5d) shows an incipient formation of small carbon nanotubes. After 2 h (Figure 5.5e), amorphous regions corresponding to encapsulating coke are identified, which is consistent with the TPO profiles (Figure 5.2), where this type of coke has been established as the main coke fraction after 2 h of TOS. In the most deactivated sample (Figure 5.5f, corresponding to 4 h), well-defined carbon tubes are detected, with a diameter between 20 and 30 nm and with metal particles located at the end of some tubes, which is usual in the evolution of the filamentous coke, which proceeds with separation of the metal particle from the support (Pinilla et al., 2008; Nasir Uddin et al., 2014; Montero et al., 2015a).

By counting up to 300 Ni particles in different TEM images, appropriate Ni⁰ particle size distributions (PSD) of the fresh and used catalysts have been obtained, whose results are depicted in Figure 5.6. The increase in Ni particle size is clearly visible in the TEM images in Figure 5.5, whilst the average values in Figure 5.6 corroborate the estimated results from the XRD diffractograms (Table 5.3). This result indicates that sintering is extremely fast in the first half hour of reaction and progressively slows down with time on stream.

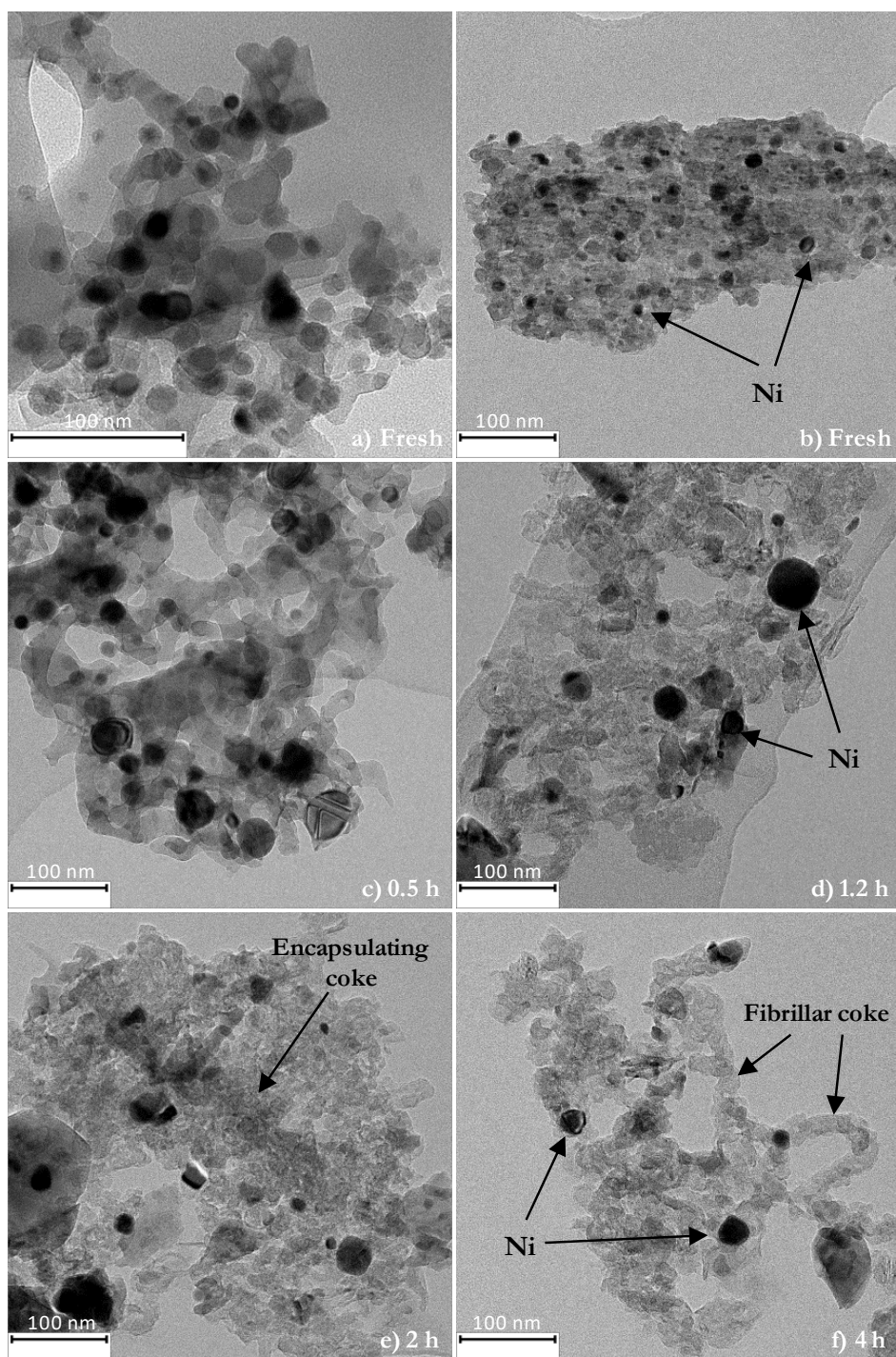


Figure 5.5. TEM images of fresh-reduced Ni/LaAl850 catalyst (a-b) and samples used at different TOS (c-f), under reaction conditions shown in Figure 5.1.

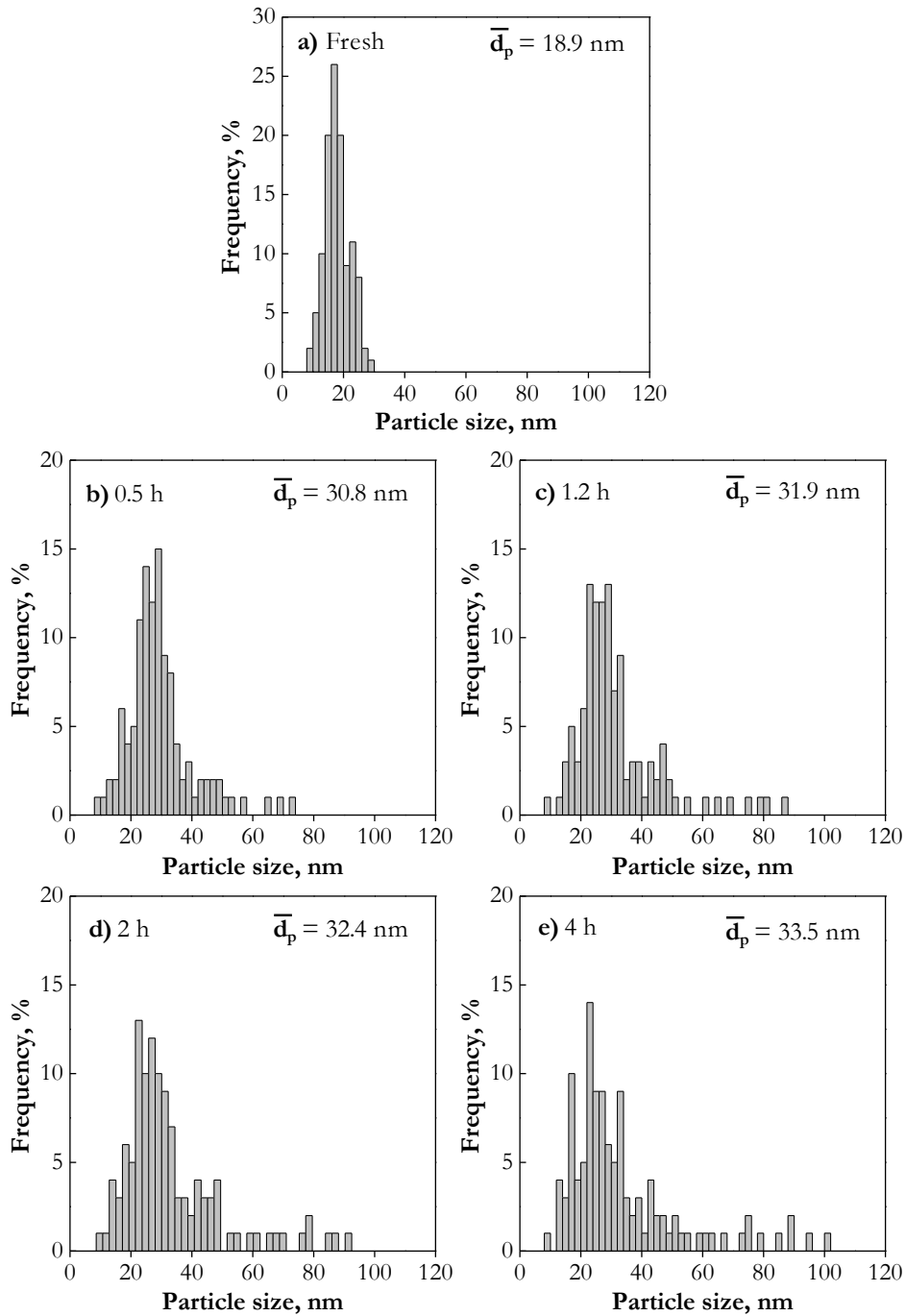


Figure 5.6. Particle size distribution (PSD) obtained from TEM images of fresh-reduced Ni/LaAl850 catalyst (a) and samples used at different TOS (b-e), under reaction conditions shown in Figure 5.1.

The Ni⁰ PSD is similar for all the used samples, with most particles within the range of 25-35 nm of diameter, although an increase in the frequency of particles larger than 60 nm is noticeable as the reaction time advances. Furthermore, Ni⁰ particles larger than 100 nm have been found in the most deactivated sample after 4 h reaction (Figure 5.6e).

The high Ni sintering level reached can be explained by the high reaction temperature (700 °C) and the high water vapor content in the reaction medium. Thus, from 590 °C (Ni Tamman temperature, half of the melting point temperature), the Ni atoms start showing mobility, which leads to the agglomeration of metal particles (Moulijn et al., 2001; Trane et al., 2012). In addition, the high water vapor content in the reaction medium promotes the extension of the sintering mechanism of the metal and support (Sehested et al., 2006; Argyle and Bartholomew, 2015).

5.1.1.4. Discussion of the results

From the results obtained in previous sections, a deactivation mechanism for the Ni/LaAl850 catalyst in the OSR of bio-oil has been proposed, which is summarized in Figure 5.7. For this purpose, two main deactivation causes have been considered, such as the deposition of encapsulating coke and the sintering of the active metal sites. The possibility of deactivations by Ni oxidation towards inactive NiO has been excluded as a possible cause based on XRD results, where the presence of NiO has not been detected in none of the samples. It is also excluded the deactivation by changes in the porous structure, especially in micro- and mesoporous structure of the support, given that no substantial changes have been observed in the structure for the deactivated catalysts. The decrease in BET surface area and pore volume is only significant in an advanced state of deactivation of the catalyst, and is explained by the partial blockage of micropores and mesopores by coke, mainly the encapsulating coke, which presents a mostly amorphous nature and low porosity.

To assess the relative importance of the two causes of deactivation, its evolution with the reaction time must be compared with the evolution of the reaction indices. However, for a correct interpretation of the results it must be

taken into account that under the conditions of this study, over a period of time the catalyst is in excess (Figure 5.1), which delays (this period) the effect of the loss of activity on the reaction rates. That is, the decrease in the number of active centers (either by their sintering or by coke encapsulation) does not result in an appreciable change in product yields until the number of active centers ceases to be in excess.

In Figure 5.1 it is observed that the reaction indices remain practically constant during the first hour of reaction, and it is from 1.2 h when a fast change in H₂ and CO₂ yields (decreasing) is observed, as well as in CO and CH₄ yields (increasing), as a consequence of an appreciable loss of activity that selectively affects the WGS and CH₄ reforming reactions (less reactive than the oxygenates). The rate of deactivation increases rapidly between 1.2 and 2 h reaction, with the corresponding decrease in conversion and increase in HCs yield.

For low reaction times (before 1.2 h), the coke deposition is very low (Figure 5.2), but there is a remarkable sintering of the active metal sites (Table 5.3). Therefore, this low content of coke deposited up to 1.2 h reaction it is unlikely to be responsible for the fast deactivation observed in the range of 1.2-2 h. Accordingly, it can be concluded that the main cause of deactivation at the beginning of the reaction for the Ni/LaAl850 catalyst is the high sintering of the metal crystallites.

After 2 h reaction there is a noticeable increase in the rate of coke deposition, especially of encapsulating fraction (coke I), because the loss of activity due to the previous Ni sintering results in an increase in the concentration in the reaction medium of this coke precursors, that are oxygenated compounds, mainly those of phenolic nature. These compounds exhibit a low reactivity in reforming reactions, but they have a great ability for the formation of coke. On the contrary, the sintering hardly evolves above 1.2 h reaction. Therefore, when the catalyst is already partially deactivated, the main cause of the deactivation is the deposition of encapsulating coke, which causes a drastic reduction of the conversion, as well as a fast change of all product yields, achieving a high deactivation level where the reaction indices hardly vary and they are close to those obtained by thermal routes.

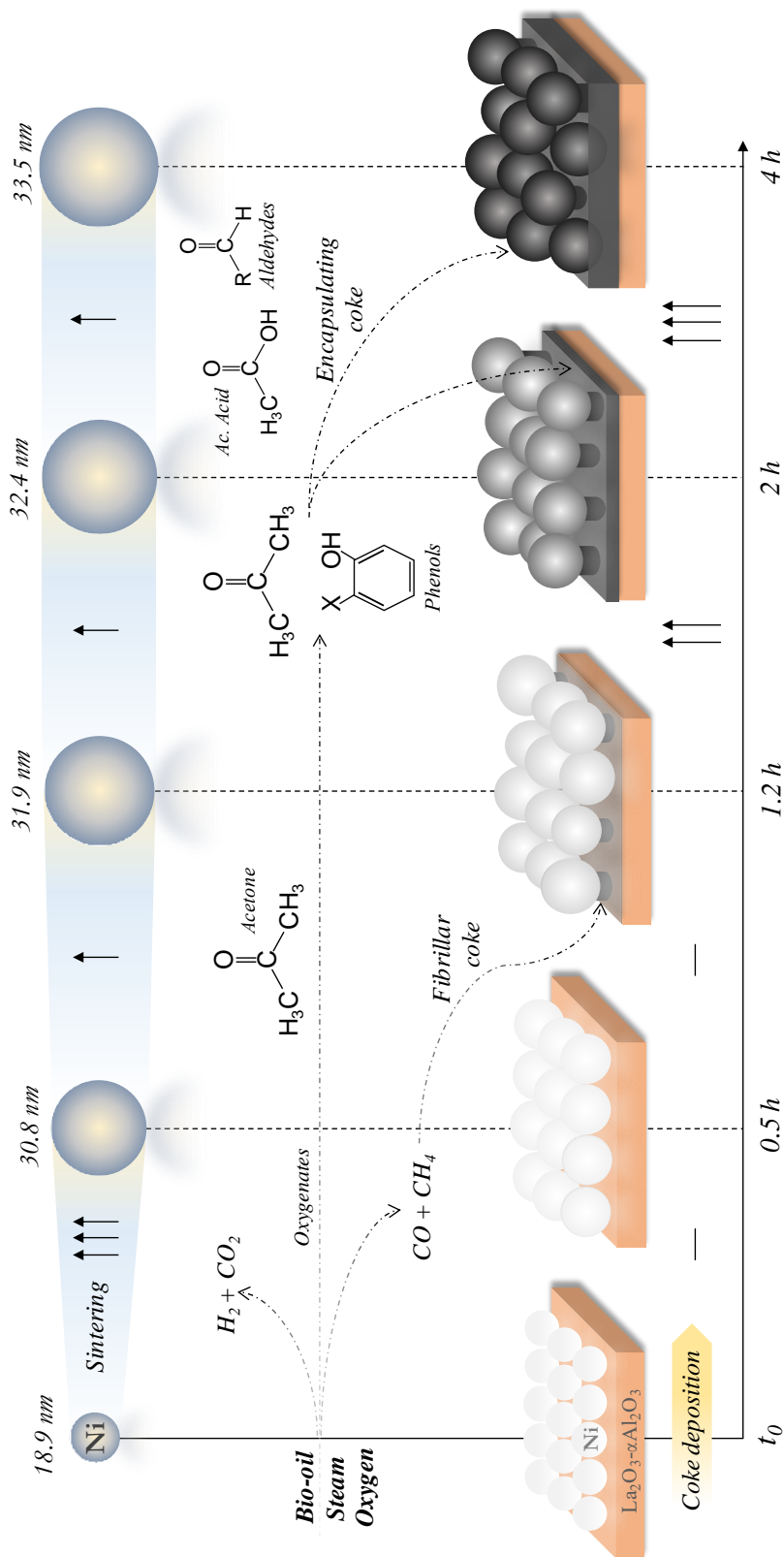


Figure 5.7. Deactivation scheme for the Ni/LaAl850 catalyst based on Ni morphological changes and on coke evolution with time on stream. Reaction conditions: as in Figure 5.1.

5.1.2. Bulk CP33 catalyst

The methodology for studying the deactivation of this catalyst has been the same as that used in Section 5.1.1 for the Ni/LaAl850 catalyst, whose metallic phase is also formed by Ni-Al spinel. Figure 5.8 shows the evolution with TOS of the conversion of bio-oil oxygenates and product yields, until the almost complete deactivation of the catalyst. As for the Ni/LaAl850 catalyst, in addition to the final sample after 6 h reaction (whose deactivation is very important), three intermediate TOS values have been selected for the characterization of the catalyst with the progress of the reaction, based on the results depicted in Figure 5.8.

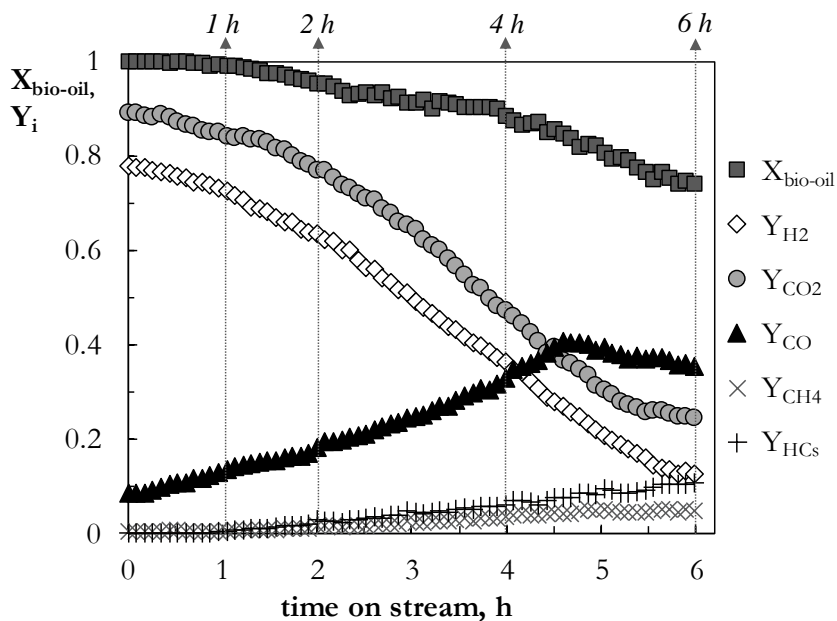


Figure 5.8. Evolution with TOS of bio-oil oxygenates conversion and products yields with bulk CP33 catalyst. Reaction conditions: bio-oil, BTG; 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ ($0.049 \text{ g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$).

Unlike the results with the Ni/LaAl850 catalyst (Figure 5.1), an initial period of high stability has not been detected in Figure 5.8, nor a subsequent period of fast deactivation. In this case, the bio-oil conversion and the yields of H_2 and CO_2 decrease from the beginning of the reaction, while the CO yield increases, which means that the WGS reaction is rapidly affected by the deactivation from the

beginning of the reaction. However, the conversion and yields of the byproducts (CH₄ and HCs) remain constant for almost 1 h, which indicates that the rates of oxygenates conversion (by reforming or decomposition/cracking reactions) and hydrocarbons reforming reactions are less affected by the deactivation. After 1 h reaction all reaction indices vary, this variation being slightly faster and almost linear after 2 h reaction.

Taking into account the evolution of the reaction rates with TOS, the intermediate times selected for the analysis of the catalyst physicochemical properties have been: 1, 2 and 4 h. The characterization results of the used samples, as well as of the liquid stream (with non-converted oxygenates) for each reaction time are shown below.

5.1.2.1. Evolution with time on stream of the organic composition of liquid product leaving the catalytic step

Table 5.4 shows the composition of the liquid fraction collected at different reaction times, determined by GC/MS analysis of the condensed liquid following the methodology described in Section 4.2.1. In contrast to the results for the Ni/LaAl850 catalyst (Table 5.1), after 1 h reaction the presence of phenols and acetic acid, as well as acetone, has been detected. This result is in accordance with the results in Figure 5.8, in which, as mentioned, the catalyst is slowly deactivated from the beginning of the reaction. Therefore, the presence of non-converted oxygenates in the liquid fraction is an expected result. The majority presence of phenols at 1 h of reaction is also an expected result due to the aforementioned low reactivity of these compounds in reforming reactions, so they are more rapidly affected by the deactivation than other oxygenates. It is noteworthy that between 1 and 2 h reaction the concentration of acetic acid increases significantly, whilst decreases that of ketones and phenols, which shows that after 2 h reaction, the reforming of acetic acid is already highly affected by the deactivation. However, between 2 and 6 h reaction there is hardly a change or tendency in the concentration of the different families of oxygenates, since the composition remains almost invariable, with a liquid fraction mainly composed by acetic acid and phenols.

The lower concentration in ketones and higher in acids (mainly acetic acid) obtained with the CP33 catalyst compared to Ni/LaAl850 (Table 5.1), suggests that the ketonization reaction of acetic acid (major compound in raw bio-oil) is less promoted with the first one. This difference can be attributed to the well-known activity of the La_2O_3 promoter for the ketonization of carboxylic acids at temperatures close to 400 °C (Glinski et al., 1995; Yamada et al., 2011).

Table 5.4. Evolution with TOS of the concentration of organic compounds (water-free basis) of liquid resulting from the catalytic step (analyzed by GC/MS) with bulk CP33 catalyst, under reaction conditions shown in Figure 5.8.

| Compounds | 1 h | 2 h | 4 h | 6 h |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ketones | 35.63 | 15.14 | 17.32 | 12.58 |
| <i>acetone</i> | 35.63 | 9.97 | 10.93 | 6.12 |
| <i>1-hydroxy-2-propanone</i> | - | 4.77 | 5.86 | 5.26 |
| Acids | 20.27 | 45.89 | 43.69 | 49.44 |
| <i>acetic acid</i> | 20.27 | 45.89 | 43.69 | 47.49 |
| Esters | - | 1.52 | 1.52 | 2.15 |
| Aldehydes | - | 0.46 | 0.51 | 1.52 |
| Phenols | 44.1 | 33.4 | 32.71 | 29.86 |
| <i>phenol</i> | 23.59 | 18.16 | 18.56 | 13.59 |
| <i>2-methylphenol</i> | 15.51 | 10.75 | 9.84 | 9.35 |
| Ethers | - | 0.91 | 1.38 | 0.91 |
| Alcohols | - | - | - | - |
| Levoglucosan | - | - | - | - |
| Others | - | - | - | - |
| Not identified | - | 2.69 | 2.87 | 3.54 |

5.1.2.2. Coke deposition along time on stream

Figure 5.9 shows the TPO profiles (Figure 5.9a) and, the content and the distribution of the fractions of coke I and II (Figure 5.9b) for the CP33 catalyst at different reaction times. In the TPO profiles, up to 3 peaks are identified, whose relative importance evolves with the progress of deactivation. The two first peaks correspond to the combustion domain of the so-called encapsulating coke (coke I,

which burns below 500 °C) and the third peak corresponds to coke II (structured coke).

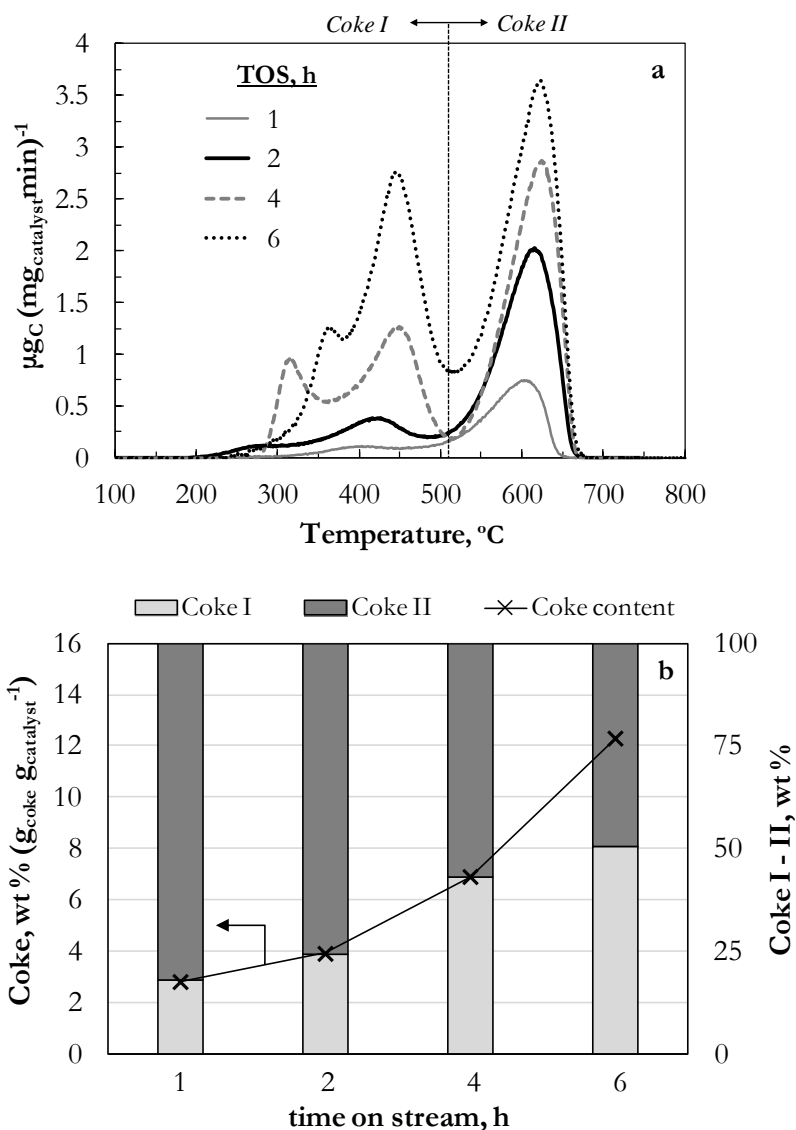


Figure 5.9. TPO profiles (a), total coke content and coke I-II fractions (b) for the bulk CP33 catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.8.

As for the supported catalyst (Figure 5.2), at low reaction times (up to 2 h for the Ni/LaAl850) the main peak of coke corresponds to coke II, whose

combustion begins above 500 °C with a maximum located at 600 °C, temperature that is 50 °C lower than that obtained with the supported catalyst. This result suggests a different nature and/or location of this type of coke on the surface of the catalysts and even different formation routes. Comparing the results in Figures 5.8 and 5.9, the low yield of CH₄ and HCs in the first 2 hours of reaction, indicates that the formation of coke II for this catalyst (whose amount is significantly higher than the same fraction obtained with the Ni/LaAl850 catalyst) should not be attributed to these by-products as its main precursors. Furthermore, it is unlikely that CO contributes to its formation (by means of Boudouard reaction), since this reaction is not promoted in these reaction conditions (as proved throughout the deactivation study of the supported catalyst). Accordingly, coke II is presumably formed by different routes to those in Ni/LaAl850 catalyst, such as the degradation of some oxygenates (phenols, acetic acid and acetone) which condense to carbonaceous structures preferably deposited on the support, far from the metal sites and therefore, high combustion temperatures are needed, since they are not catalyzed by Ni. For this catalyst, the coke II fraction grows continuously along the reaction: from 2 h TOS, together with the degradation of oxygenates, the decomposition of CH₄ and HCs will also contribute to its formation, since their presence in the reaction medium is already substantial after 2 h reaction and their reforming is influenced by the deactivation of the catalyst.

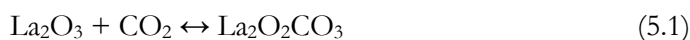
After 2 h TOS, the fraction of coke that burns below 500 °C (coke I or encapsulating) is markedly increased. The TPO result of this type of coke can be deconvoluted into two peaks: one that burns in the range between 250 and 350-400 °C, which is the minor fraction at the beginning of the reaction, but whose formation is important from 4 h reaction (i.e., when the deactivation of the catalyst is in a very advanced state); and a second peak that burns in the range between 350-400 and 500 °C, which is the most important fraction within coke I from the beginning of the reaction. The maximum combustion temperature of both peaks shifts towards higher values when the reaction time increases, being higher the displacement for the coke fraction that burns at a lower temperature (from 270 to 360 °C), than the one that burns at the highest temperature (from 400 to 450 °C). This higher combustion temperature as deactivation advances seems to indicate an evolution in the composition of both cokes towards less hydrogenated structures.

Thereby, the amount of coke I increases progressively with TOS until, at the end of the reaction, the content of coke I and II are equal. It can be interpreted that both peaks within coke I fraction correspond to cokes of different nature (predictably more hydrogenated the peak of low temperature, which facilitates its combustion).

The evolution of these two types of encapsulating coke, is consistent with the increase in the concentration of non-converted oxygenates in the reaction medium as the catalyst is deactivated (Figure 5.8), since it is well-known the role of some oxygenates as precursors of encapsulating coke (particularly phenolic compounds) through complex mechanisms that start in repolymerization reactions (Ochoa et al., 2017a; Valle et al., 2018a,b).

Therefore, based on the results previously discussed for the CP33 catalyst, it can be concluded that the oxygenated compounds are precursors of both coke I and II, due to their decomposition to form carbon whose location shifts with TOS from the support (where it is preferably deposited at the beginning of the reaction), towards metal surroundings. In addition, the decomposition of CH₄ and HCs contributes to the formation of coke II after 2 h reaction, when their concentration is remarkable. As a consequence of these complementary mechanisms, the coke content increases almost in a linear manner with the reaction time, with a high rate from the beginning of the reaction. It is noteworthy that the overall content of coke deposited on the CP33 catalyst (especially coke II) is much higher than that deposited on the Ni/LaAl850 catalyst, which must be attributed to the presence of La₂O₃ in the latter, since this phase disfavors the formation of coke and promotes its gasification (García et al., 2000, Fatsikostas et al., 2002, Yung et al., 2009, Serrano-Lotina et al., 2011). This attenuating effect of La₂O₃ with Ni catalysts supported on different types of Al₂O₃, has also been reported by different authors in the steam reforming of acetol (Ramos et al., 2007), ethanol (Sánchez-Sánchez et al., 2007; Lucrédio et al., 2010), methane (Moura et al., 2008; Wang et al., 2011), liquefied natural gas (Bang et al., 2011), n-dodecane (Sugisawa et al., 2011), and toluene (Bona et al., 2008). Among the suggested properties for this attenuating effect can be highlighted: i) the capacity of La₂O₃ for water adsorption (García et al., 2000; Chowdhury et al., 2011) that helps to prevent the adsorption of the coke

precursors in its growth mechanism (through oligomerization, aromatization and condensation reactions); ii) the increase in the amount of surface oxygen around the metal sites, due to the formation of extrinsic defects and oxygen vacancies that favor the migration of oxygen ions towards the Ni metal surface, as a consequence of the lower state of valence from La^{3+} (López-Haro et al., 2009); iii) the capacity to generate surface oxygen through the formation of lanthanum oxycarbonate ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) (according to Eq. 5.1).



This new phase is active to react with coke (Eq. 5.2), and constitutes an oxygen pool, which is able to clean the Ni surface (Fatsikostas et al., 2002; Yung et al., 2009; Chowdhury et al., 2011; Serrano-Lotina et al., 2011):



5.1.2.3. Evolution of catalyst physical and metallic properties along time on stream

The N_2 adsorption-desorption isotherms of the CP33 catalyst for different reaction times are depicted in Figure 5.10. In all the samples, a H2-type hysteresis cycle is observed, with the difference that in the used samples the adsorption-desorption branches present a shaper slope, indicative of a progressive partial blockage of the porous surface.

The physical properties (BET surface area, volume and average pore diameter) obtained from the isotherms of Figure 5.10 are displayed in Table 5.5. It is observed that the greatest change in physical properties of the catalyst takes place in the first hour of reaction, with a substantial loss of BET surface area and an increase in volume and average pore diameter. From that time onwards, and in line with that observed with the supported catalyst, a slight decrease in the BET surface area and the pore volume is observed as the reaction proceeds. This tendency is even more remarkable in the most deactivated sample (6 h) because of the high increase in encapsulating coke (low porosity) that leads to a clogging of the pores.

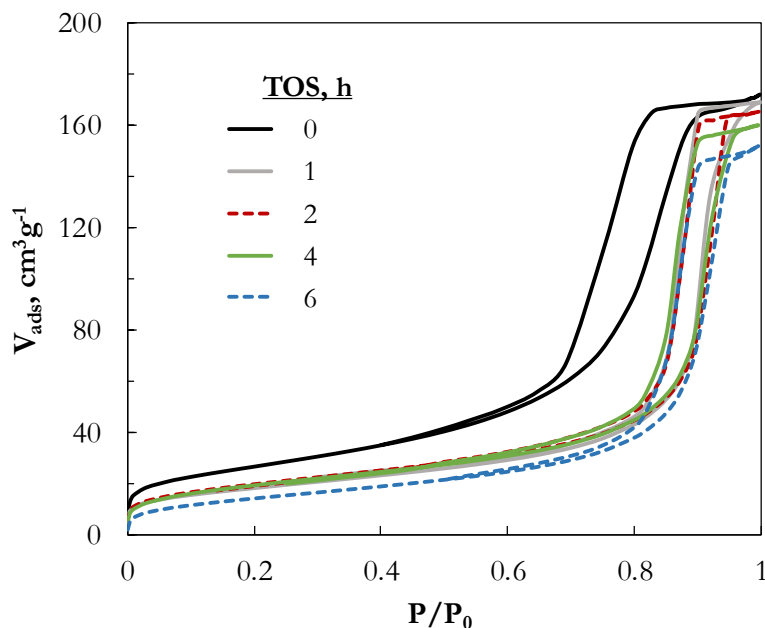


Figure 5.10. N₂ adsorption-desorption isotherms of the bulk CP33 catalyst used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.8.

Table 5.5. Physical properties of fresh-reduced bulk CP33 catalyst and samples used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.8.

| time , h | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | V _{pore} , cm ³ g ⁻¹ | d _{pore} , nm |
|--------------------------|---|---|------------------------|
| 0 (fresh-reduced) | 80.2 | 0.216 | 14.3 |
| 1 | 70.9 | 0.275 | 17.2 |
| 2 | 69.4 | 0.293 | 16.8 |
| 4 | 67.6 | 0.256 | 15.1 |
| 6 | 59.6 | 0.252 | 16.9 |

By means of X-ray diffraction analysis (XRD) of the fresh-reduced and used catalysts for different TOS (Figure 5.11), the potential structural changes, as well as the distribution of phases have been analyzed. In all the samples, peaks corresponding to Ni⁰ and Al₂O₃ have been identified, once again demonstrating the reducing capacity of the reaction medium to keep the active metal in a reduced state, which allows dismissing the oxidation of Ni to NiO as one of the possible causes of catalyst deactivation. Similar to the Ni/LaAl850 catalyst, peaks relative to

carbonaceous phases, which have a predominant diffraction peak in the angle $2\theta = 26^\circ$, are not observed.

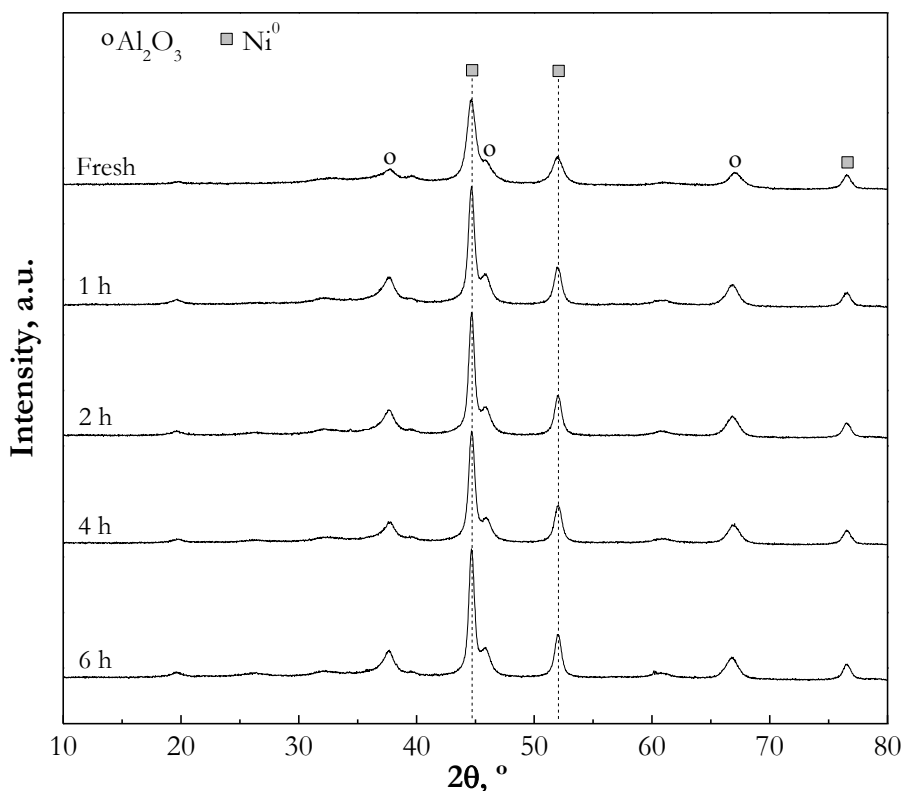


Figure 5.11. XRD diffractograms of fresh-reduced bulk CP33 catalyst and samples used at different TOS, under reaction conditions shown in Figure 5.8.

From the diffraction peaks of Ni^0 and by means of the Debye-Scherrer equation (Eq 2.2), the average Ni particle size for each sample has been estimated, whose results are shown in Table 5.6. The level of sintering at the end of the reaction is markedly lower than that observed for the Ni/LaAl850 catalyst (even with a 2 hours longer reaction). The Ni average particle size at 6 h TOS increases around 35% compared to the size in the fresh-reduced sample (from 11.7 nm up to 16 nm, in the angle $2\theta = 51.8^\circ$). In addition, the sintering rate remains almost constant with the reaction time, unlike the Ni/LaAl850 catalyst, in which the main agglomeration of particles takes place at the beginning of the reaction. The slower

sintering of Ni⁰ in the CP33 catalyst may be due to the smaller size and higher dispersion of Ni particles on the Al₂O₃ surface of the fresh-reduced catalyst.

Table 5.6. Evolution with TOS of the average Ni particle size of the bulk CP33 catalyst, estimated by XRD diffractograms in the diffraction angles: 44.5 ° (plane 111) and 51.8 ° (plane 200). Reaction conditions: as in Figure 5.8.

| time, h | dNi ⁰ , nm | dNi ⁰ , nm |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 44.5 °, plane (1 1 1) | 51.8 °, plane (2 0 0) |
| 0 (Fresh-reduced) | 15.5 | 11.7 |
| 1 | 17.4 | 13.8 |
| 2 | 17.9 | 14.5 |
| 4 | 19.2 | 15.1 |
| 6 | 20.0 | 16.0 |

By means of transmission electron microscopy (TEM) images (Figure 5.12), both the average Ni particle size (estimated from PSD) and the morphology of the deposited coke have been studied. Analyzing the TEM images, it is observed that Ni particles (spherical black points) in the fresh-reduced sample (graphs a-b) are small, well-defined and homogeneously dispersed on the Al₂O₃, whilst the particles distribution is more heterogeneous as the reaction time increases (graphs c-f). After 1 h reaction the incipient formation of carbonaceous deposits is observed (Figure 5.12c), but unlike the Ni/LaAl850 catalyst, no carbon filaments have been clearly identified in any of the samples, neither in the most deactivated catalyst (Figure 5.12f) where the coke seems to be completely amorphous. Therefore, the TEM results are consistent with the hypothesis established from the TPO analysis (Section 5.1.2.2) about the origin of coke II for this catalyst, considering that it is preferably deposited on the support following similar formation routes to those of coke I (mainly from oxygenated compounds). The Ni PSDs obtained from the TEM images (considering the size of about 300 particles) are shown in Figure 5.13 for all analyzed catalysts. The average particle sizes (included on the top of each figure) are very similar to those estimated from the XRD results (Table 5.6) by means of the Debye-Scherrer equation.

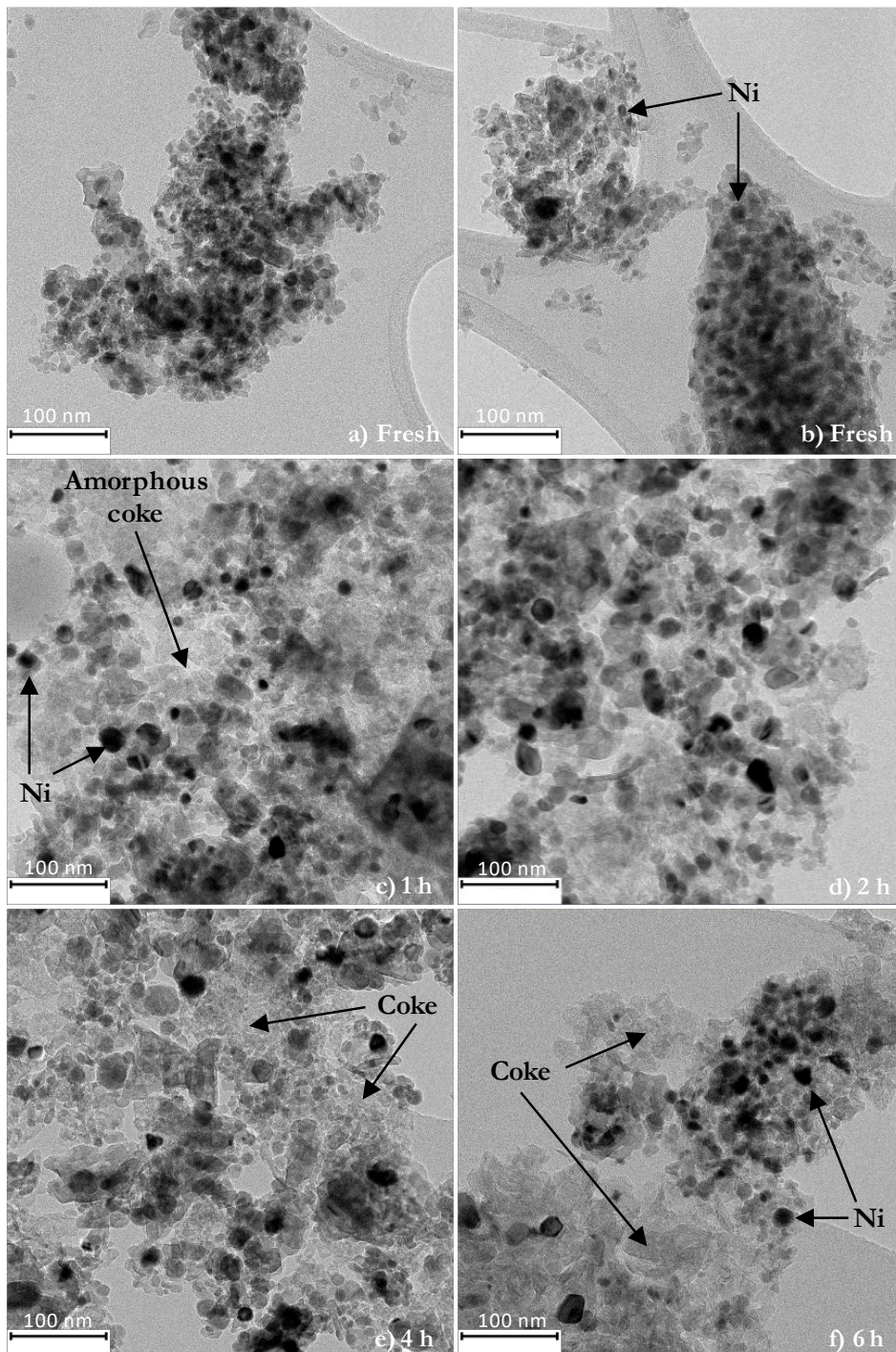


Figure 5.12. TEM images of fresh-reduced bulk CP33 catalyst (a-b) and samples used at different TOS (c-f), under reaction conditions shown in Figure 5.8.

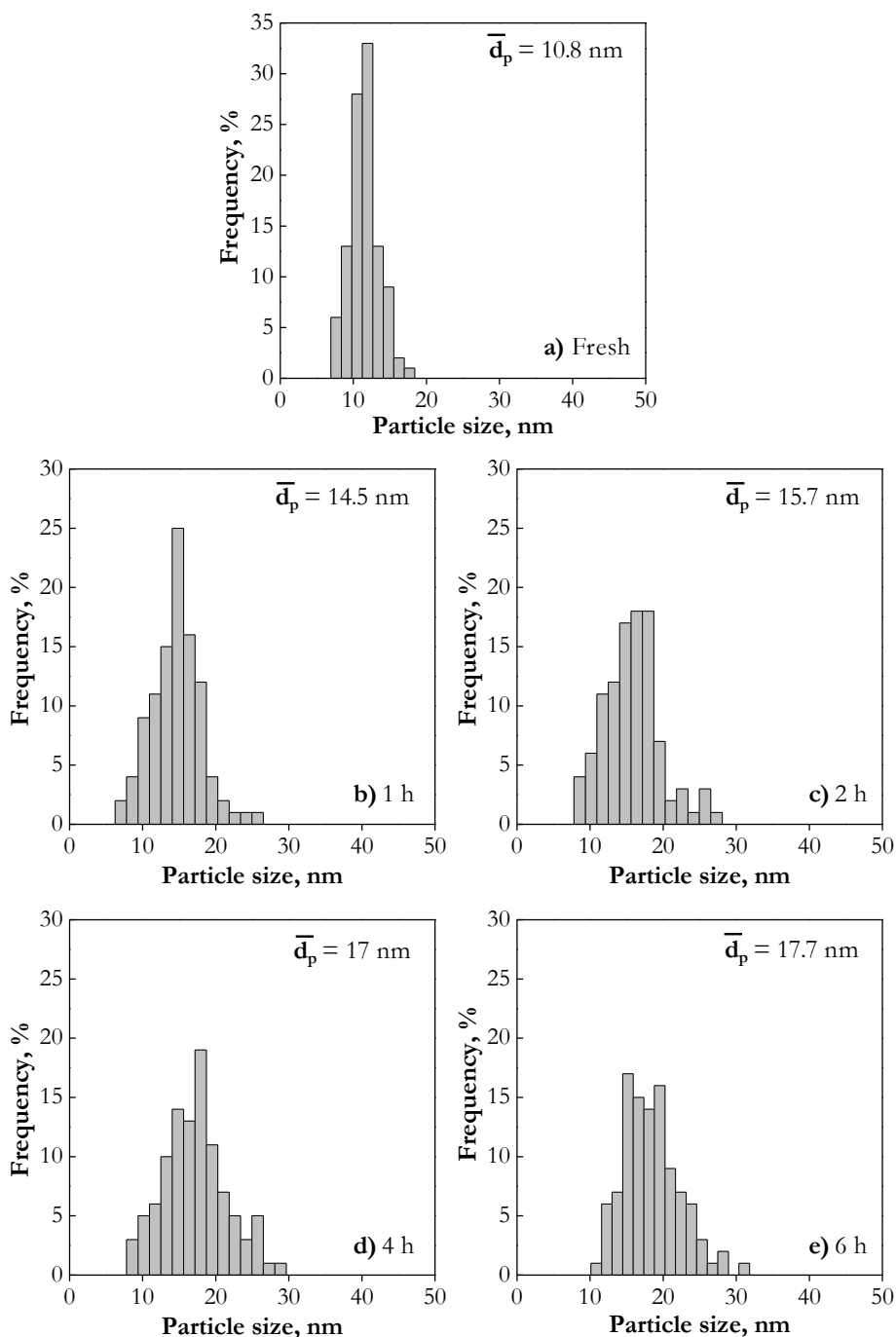


Figure 5.13. Particle size distribution (PSD) obtained from TEM images of fresh-reduced bulk CP33 catalyst (a) and samples used at different TOS (b-e), under reaction conditions shown in Figure 5.8.

The lower sintering of the bulk CP33 catalyst compared to the Ni/LaAl850 is evident, as well as much narrower PSDs are obtained (more homogeneous particles). Accordingly, after 6 h reaction (Figure 5.13e) only particles in the range of 10-30 nm have been noticed, with an almost negligible presence of particles above 30 nm, whereas for the supported catalyst, particles larger than 100 nm are identified after 4 h reaction (Figure 5.6e).

5.1.2.4. Discussion of the results

Based on the evolution with TOS of the properties of the bulk CP33 catalyst and the reaction indices, the corresponding deactivation mechanism has been proposed, whose scheme is shown in Figure 5.14. Similarly to Ni/LaAl850 supported catalyst, this mechanism considers that the leading causes of deactivation are the deposition of coke, especially of encapsulating nature, and the sintering of the metal sites. Moreover the contribution of possible structural changes and oxidation of the active sites throughout the reaction have been also discarded as potential causes.

With this catalyst, all the reaction indices evolve slowly and progressively with the reaction time, being slightly faster the deactivation rate from 2 h reaction on. This tendency changes when the catalyst is highly deactivated; that is, the evolution of the conversion and the yield of products slows down considerably above 5.5 h, until reaching the values corresponding to the non-catalytic routes (thermal routes). Consequently, the loss of BET surface area and the increase in volume and pore diameter in the first hour of reaction do not seem to have a direct effect on deactivation, since these changes in physical properties are not related to the slow incipient decrease in reaction indices.

Nevertheless, there is an apparent relationship between the evolution with TOS of the reaction indices (Figure 5.8) and the sintering of the metal particles (Table 5.6 and Figure 5.13). This fact allows to attribute to Ni sintering the major responsibility of the deactivation, especially at the beginning of the reaction (up to 2 h), when the other main cause of deactivation (encapsulating coke deposition) is not significant. In addition, the contribution of sintering to deactivation is kept over time, although it slows down progressively. The faster deactivation rate

observed after 2 h reaction (Figure 5.8) can be assigned to the noticeable increase in the formation of encapsulating coke (coke I, Figure 5.9).

It is also noteworthy that for the bulk CP33 catalyst the oxygenates seem to be the precursors not only of coke I, as established in the literature for supported catalysts, but also are precursors of coke II. The difference in combustion temperature observed in the TPO profiles for the two types of coke (Figure 5.9a), must be attributed to their different location on the catalyst particle, with coke I deposited on the metal sites and coke II on the support. This behavior justifies the lower deactivation rate observed at the beginning of the reaction, when the coke II (deposited on the Al₂O₃) is the leading fraction. The hypothesis about the origin of coke II in this catalyst is supported by TEM images, in which carbon filaments are not detected. These carbon filaments are a typical fraction when coke II (structured coke) has the carbonaceous byproducts (mainly CH₄ and HCs) as precursors.

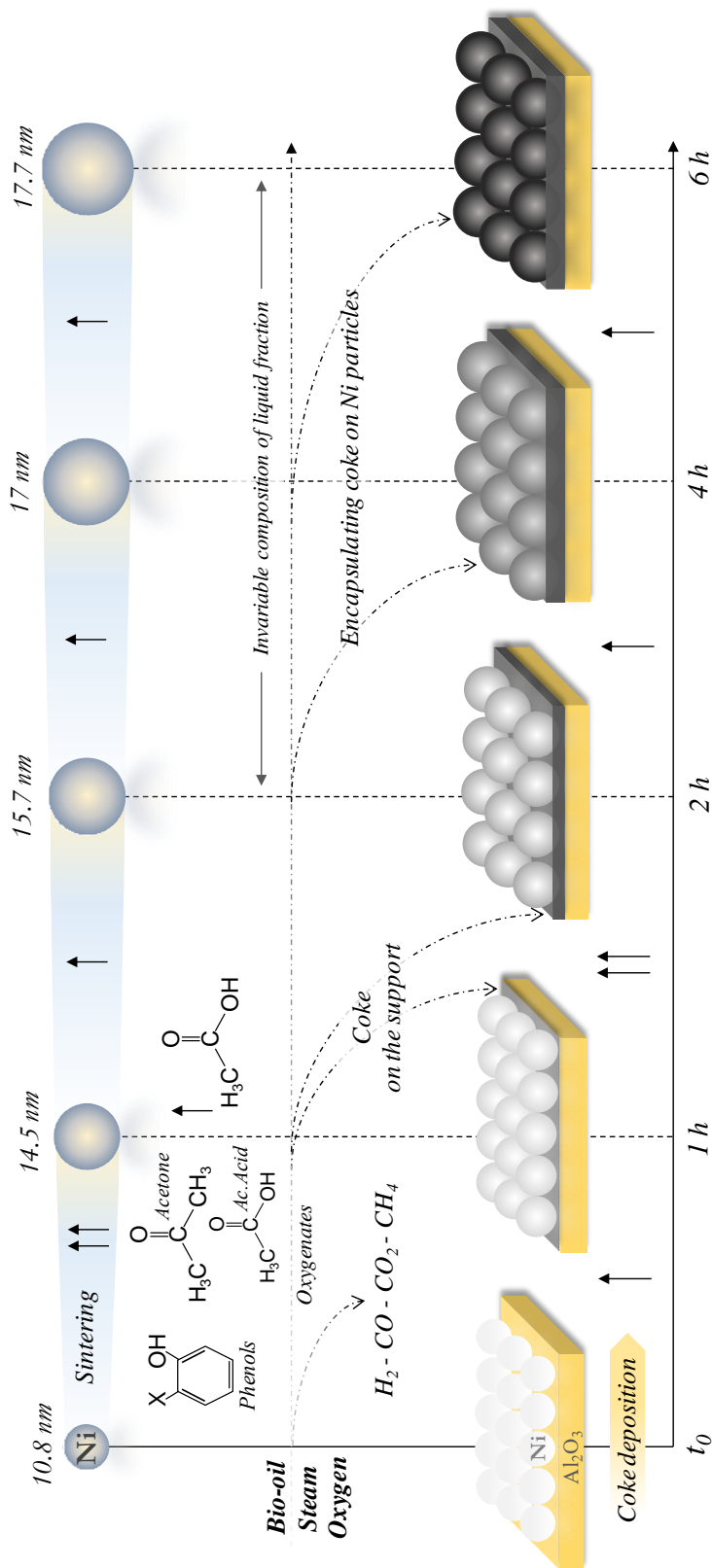


Figure 5.14. Deactivation scheme for the Ni/Al₂O₄ (CP33) catalyst based on Ni morphological changes and on coke evolution with time on stream. Reaction conditions: as in Figure 5.8.

5.2. CATALYSTS REGENERATION

As indicated, in the catalysts studied throughout Chapter 5, Ni is forming the NiAl₂O₄ spinel phase. The selection of these catalysts is motivated by the necessity of holding a high hydrothermal stability, an essential requirement for their use in successive reaction-regeneration cycles with the same benefits. It has also been indicated that the recovery of the catalytic activity by means of a coke combustion stage may require carrying out this combustion at high temperature. Consequently, in this study about the catalyst regeneration, the attention is focused on two factors: the temperature of combustion and the disposal in which this combustion takes place (i.e. *in-situ* or *ex-situ*). A temperature of 850 °C has been established as the maximum value for the coke combustion, which is the required temperature for the formation of the Ni-Al spinel-type structure, as was proven during the calcination of the fresh catalysts. The regeneration steps consisted in the coke combustion with air following two strategies: i) *in-situ*, inside the reactor and mixed with the inert SiC (at temperature in the 650-850 °C range), in fluidized bed regime with 100 cm³/min of air, and; ii) *ex-situ*, in an oven at 850 °C in air atmosphere. In this second case, only the catalyst is regenerated, after the separation of the SiC inert used for the reaction. Both *in-situ* and *ex-situ* combustions have been done for 4 h (enough time for the complete removal of coke deposits). With the *ex-situ* regeneration several objectives are pursued that can help the recovery of the original spinel structure (NiAl₂O₄). This regeneration process reproduces the NiAl₂O₄ spinel formation conditions used in the synthesis of the catalysts, with no gas flow rate and no movement of the particles. Furthermore, by separating the inert solid (SiC) from the catalyst prior to regeneration step, any possible interaction among them is suppressed and the contact of the catalyst surface with the external environment is facilitated, which may have a significant impact on the formation of the original phase.

The results obtained for the supported Ni/LaAl850 and the bulk CP33 catalysts are shown in Sections 5.2.1 and 5.2.2, respectively. In both sections, the recovery of the kinetic behavior of the catalysts (evolution with TOS of the conversion of oxygenates and product yields) has been related with the corresponding recovery of the properties of the catalysts, after their regeneration

under different conditions. As a summary, in Section 5.2.3 a comparison of the regenerability of the two catalysts is done.

The conditions in the reaction steps are those used in Section 5.1 for the study of the deactivation mechanisms: 700 °C; atmospheric pressure; S/C molar ratio in the feed, 6; O/C molar ratio, 0.34; space time, $0.75 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ for supported Ni/LaAl850 catalyst, and $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ for bulk CP33 catalyst (a lower value, due to its higher activity). The experimental runs with the Ni/LaAl850 catalyst have been carried out with the bio-oil *IK-1* and the experiments with the CP33 catalyst with the bio-oil *IK-2*.

5.2.1. Ni/LaAl850 catalyst

5.2.1.1. Performance of the regenerated catalysts

Figure 5.15 shows the evolution with TOS of the reaction indices (bio-oil conversion and yield of different products) for the fresh catalyst and after its regeneration according to the different strategies previously described. The fresh catalyst (asterisks) at zero time on stream reaches full conversion, with high yields of H₂, CO₂ and CO (78 %, 90 % and 10 %, respectively) and negligible formation of CH₄ and light hydrocarbons.

The reaction indices are stable for approximately 1 h TOS and subsequently a breakthrough curve is observed, with rapid variation of the reaction indices. As a result, the bio-oil conversion and the H₂ and CO₂ yields drop to 85 %, 18 % and 28 %, respectively, after 2.5 h TOS, due to catalyst deactivation for the reforming reactions (of oxygenates and carbon byproducts (CH₄ and light hydrocarbons)), and the water gas shift (WGS) reaction. Consequently, the yields of CO, CH₄ and hydrocarbons increase (up to 36 %, 8 % and 15 %, respectively). After 2.5 h TOS, the reaction indices evolve very slowly, approaching values corresponding to those of thermal routes (i.e., without catalyst) (results shown in Section 4.1.1).

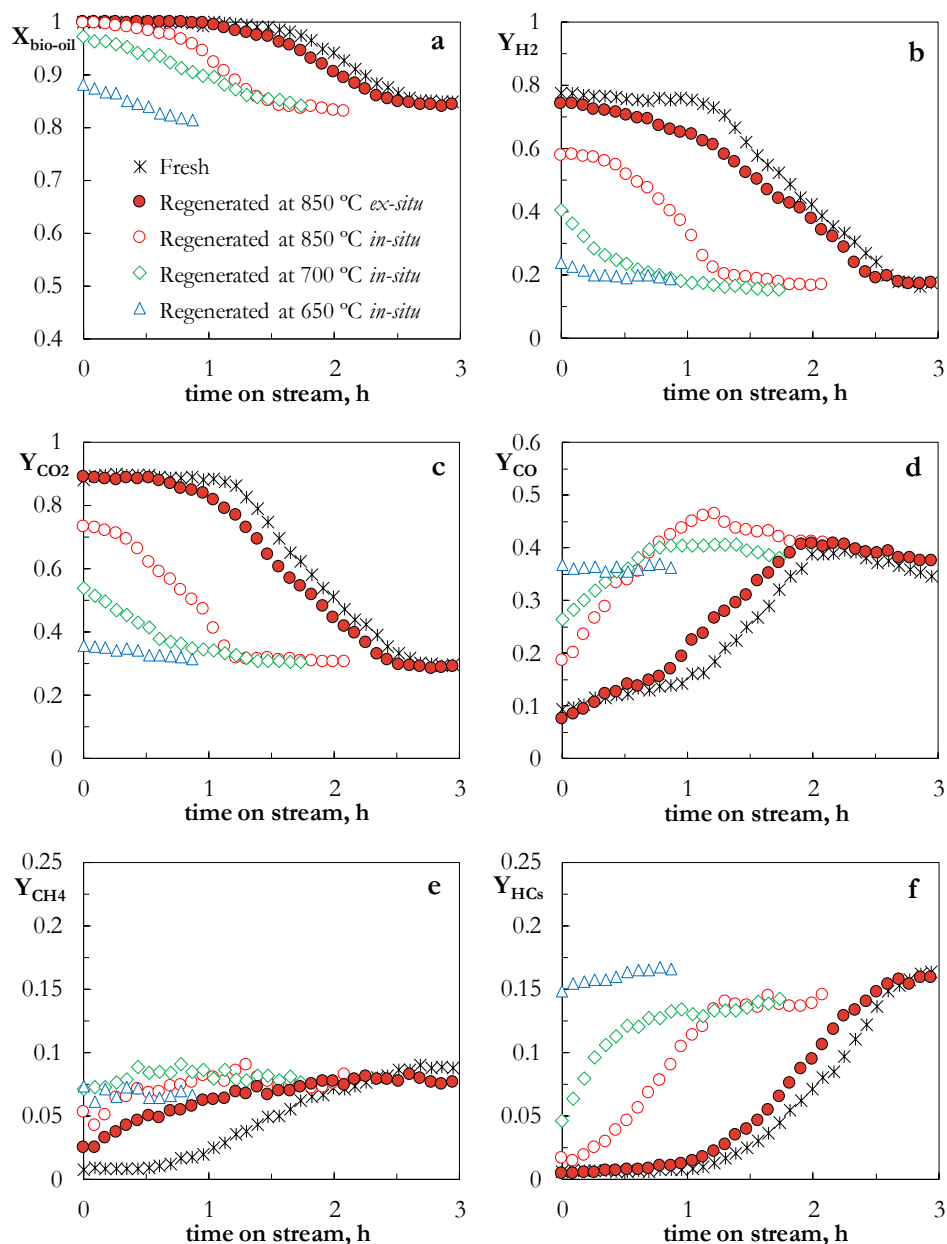


Figure 5.15. Effect of the regeneration conditions on the evolution with TOS of conversion (a) and yields of H₂ (b), CO₂ (c) CO (d), CH₄ (e), and HCs (f) for Ni/LaAl850 catalyst. Reaction conditions: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; space time, 0.75 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹. Regeneration conditions: coke combustion with air *in-situ* (in fluidized bed at 650, 700 and 850 °C) and *ex-situ* (in an oven at 850 °C); time, 4h.

After the regeneration step, the activity recovery is not complete for neither of the *in-situ* regenerated catalysts at 650 °C, 700 °C or 850 °C (empty dots in Figure 5.15) although the activity is higher for the catalyst treated at 850 °C. Moreover, the deactivation of the partially regenerated catalysts is faster than that of the fresh catalyst. Otherwise, the *ex-situ* regeneration of the catalyst in an external oven at 850 °C (full red dots in Figure 5.15) is able to almost completely recover the activity of the fresh catalyst. In this case, full conversion of bio-oil is reached at zero TOS and the product yields are almost the same to those obtained with the fresh catalyst. Nevertheless, the stability of the regenerated catalyst is slightly lower than that of the fresh catalyst, so that the decrease in bio-oil conversion and H₂ and CO₂ yields begins at slightly lower value of TOS for this regenerated catalyst.

In order to quantify the recovery of activity after each regeneration treatment, the regeneration efficiency is defined in Eq. (5.3) and calculated by comparing the accumulated production of H₂ for the regenerated and the fresh catalyst:

$$\eta_{reg} = \frac{\left[\int_0^{t_f} F_{H_2} dt \right]_{reg} - (F_{H_2}^* \cdot t_f)_{reg}}{\left[\int_0^{t_f} F_{H_2} dt \right]_{fresh} - (F_{H_2}^* \cdot t_f)_{fresh}} \cdot 100 = \frac{\left[\int_0^{t_f} Y_{H_2} dt \right]_{reg} - (Y_{H_2}^* \cdot t_f)_{reg}}{\left[\int_0^{t_f} Y_{H_2} dt \right]_{fresh} - (Y_{H_2}^* \cdot t_f)_{fresh}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

where $Y_{H_2}^*$ is the residual H₂ yield (formed through thermal routes when the catalysts is totally deactivated), and t_f is the duration of the reaction. Consequently, the efficiency for the catalysts regenerated *in-situ* at 650 °C, 700 °C and 850 °C is 2 %, 13 % and 35 %, respectively, and it is 85 % for the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C.

The aforementioned results prove what is established in Section 5.1.1 (where the importance of the metal sintering has been demonstrated); that is, coke deposition is not the only deactivation cause of the catalyst, since the complete removal of coke (checked by chromatographic analysis of the CO₂ signal during the regeneration step) is not enough for the total recovery of the catalytic activity.

Furthermore, sulfur poisoning was discarded as possible deactivation cause due to the negligible amounts of sulfur in the bio-oil, lower than 0.04 wt % according to literature (Elliot et al., 2012; Patel & Kumar, 2016), and also checked by elemental analysis of the feed (Section 2.1.3.2). Accordingly, the activity loss observed for the regenerated catalysts should be due to a change in the metallic properties during the reaction and regeneration steps. As a matter of fact, the regeneration conditions noticeably affect the metallic properties, as shown in the following section.

5.2.1.2. Metallic properties in different states

The physico-chemical properties and microscopic morphology of the fresh, deactivated and regenerated catalysts have been analyzed with several techniques (TPR, XRD, XPS and TEM) (Section 2.2.3). These properties have been related to the kinetic behavior of the fresh and the regenerated catalysts in order to ascertain the causes of the catalytic activity loss and recovery.

Figure 5.16 shows the TPR profiles for the fresh and the regenerated catalysts (excluding that regenerated *in-situ* at 700 °C). The fresh catalyst shows a main peak with its maximum at 770 °C, which corresponds to the reduction of the spinel phase, and two other very small reduction peaks in the 300-450 °C range, corresponding to the reduction of NiO species of different interaction strength with the support (Li & Chen, 1995; Natesakhawat et al., 2005; Valle et al., 2014a; Montero et al., 2016). The catalysts regenerated *in-situ* at 650 and 850 °C in the fluidized bed show the peaks corresponding to both NiAl_2O_4 and NiO species in the TPR profile. The existence of several reduction peaks in the 250-550 °C range evidences the different NiO species present in this sample. Reduction peaks below 380 °C correspond to the reduction of bulk NiO clusters with low interaction with the support and the peaks between 400 and 700 °C are ascribed to the reduction of dispersed NiO_x species interacting more strongly with the support (Montero et al., 2016).

The increase in the reduction peak for the NiAl_2O_4 spinel when increasing the *in-situ* regeneration temperature from 650 to 850 °C is due to the higher reassembly rate of NiO and Al_2O_3 to form the spinel. The increase in the NiAl_2O_4

spinel/NiO ratio when increasing the calcination temperature was already established in a previous study about the catalyst preparation (Valle et al., 2014a). The catalyst regenerated *ex-situ*, in the oven at 850 °C, has a similar TPR profile to that of the fresh catalyst, where the spinel phase is prevailing (reduction maximum at 770 °C).

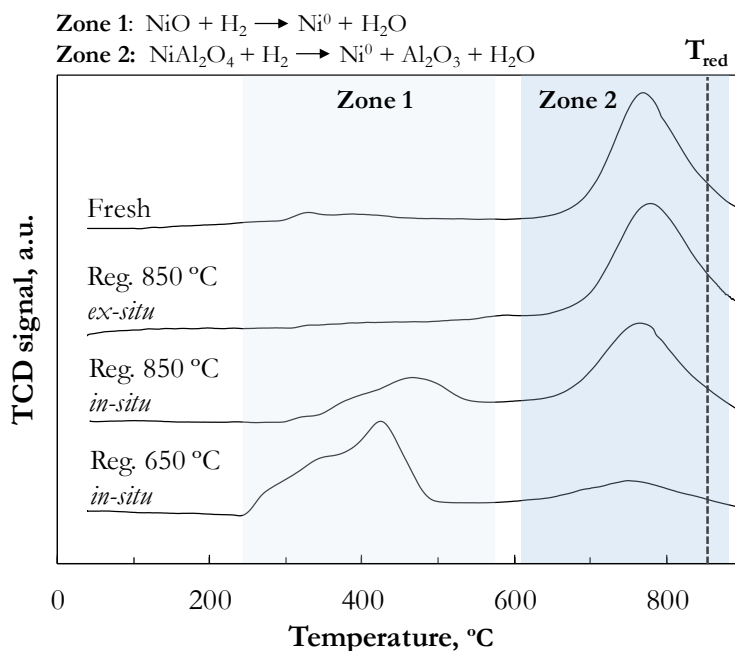


Figure 5.16. TPR profiles of Ni/LaAl850 catalyst fresh and regenerated with different conditions.

The trend towards higher contents of the NiAl_2O_4 phase observed in the *ex-situ* regenerated sample with respect to the *in-situ* regenerated sample at the same temperature (850 °C) can be justified by the formation of the so-called "hot spots" in samples calcined in a fixed bed, without gas flow rate. It is well-known that, in exothermic reactions (i.e. combustion and calcination), the formation of hot spots inside the catalyst particles is favored in a fixed bed due to the difficulty in removing the heat during the reaction, which consequently hinders reaching a homogeneous temperature in the whole particle (Ismagilov and Kerzhentsev, 1999; Jia et al., 2017). On the contrary, the use of a fluidized bed in exothermic reactions allows a better heat removal, which minimizes the formation of hot spots (Rüdisüli

et al., 2012; Bandara et al., 2017; Jia et al., 2017). Thus, it can be considered that during *ex-situ* regeneration, local temperatures above 850 °C are reached, which favors the formation of the NiAl₂O₄ phase. Some authors have demonstrated the convenience of exceeding 850 °C in the preparation of Ni/Al₂O₃ catalysts with the purpose of obtaining only the NiAl₂O₄ spinel structure (Zhou et al., 2015; Wang et al., 2017).

Figure 5.17 shows the XRD diffractograms corresponding to the fresh and the regenerated catalysts, before (Figure 5.17a) and after their reduction at 850 °C for 4 h (Figure 5.17b). Figure 5.17b also includes the diffractogram of a deactivated catalyst.

Figure 5.17a evidences that NiAl₂O₄ spinel is the main Ni specie in both the fresh oxidized catalyst and the *ex-situ* regenerated catalyst at 850 °C. Meanwhile, for the catalysts regenerated *in-situ* in the fluidized bed, the presence of NiO is higher and it becomes more relevant at lower regeneration temperature. These results are in agreement with TPR results (Figure 5.16). The joint analysis of TPR and XRD results in Figures 5.16 and 5.17, respectively, together with the performance of the catalysts (Figure 5.15) points to the recuperation of NiAl₂O₄ species during the regeneration as the responsible of the recovery of the catalyst activity in the regenerated catalysts.

The presence of Ni⁰ is observed in the XRD diffractograms for all the reduced catalysts (peaks at 44.5 ° and 51.8 ° in Figure 5.17b) indistinctly of the initial composition (NiO or NiAl₂O₄ species), and some NiAl₂O₄ species still remain in all the reduced samples due to the high temperature needed for their total reduction (as observed in Figure 5.16). Nevertheless, a significant difference is observed in the width of the Ni⁰ peaks for the catalyst after the different regeneration treatments. This difference highlights the important role the deactivation and the regeneration conditions play on the Ni dispersion on the catalyst. Table 5.7 shows the average Ni⁰ crystallite sizes calculated according to the Debye-Scherrer equation (Eq. 2.2) from the XRD diffractograms.

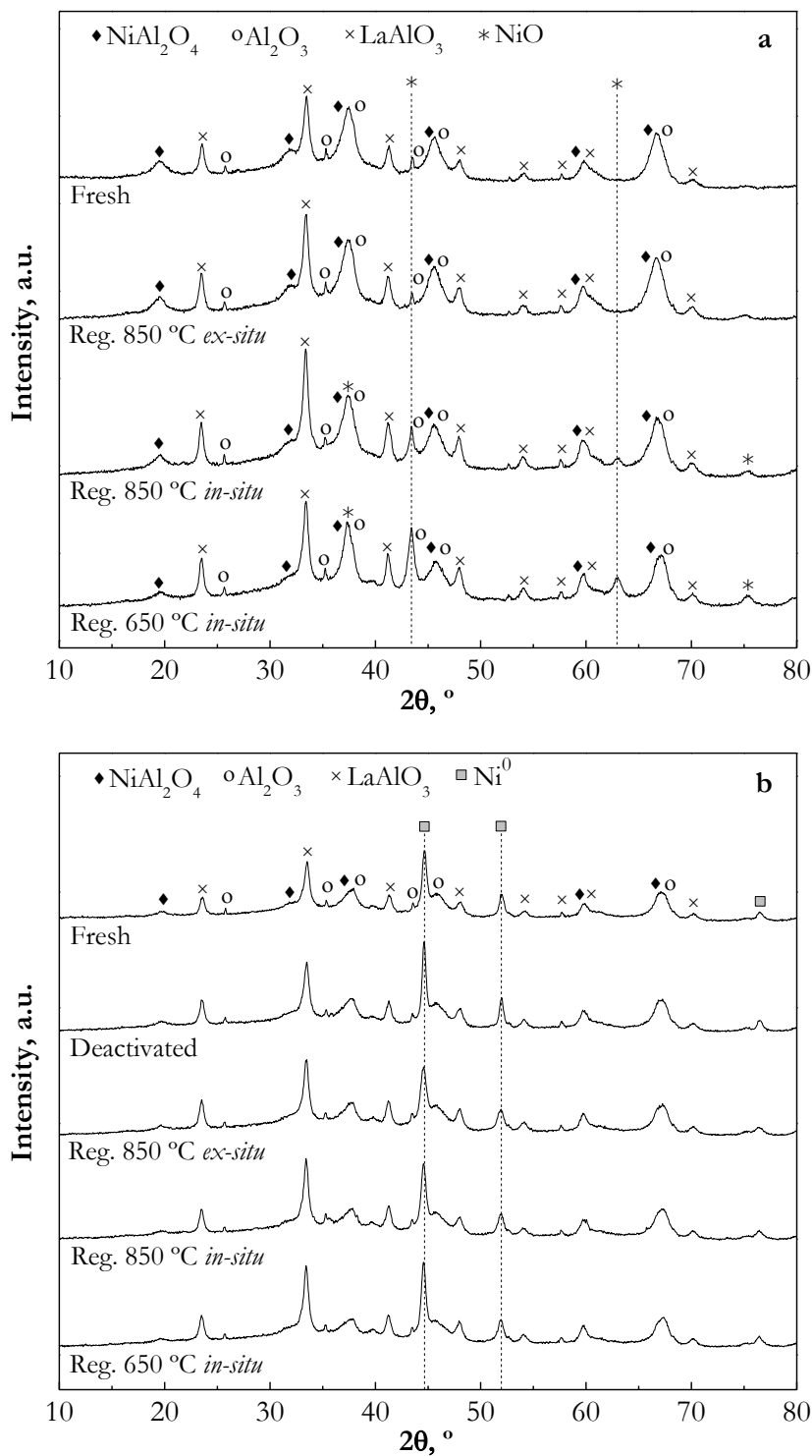


Figure 5.17. XRD diffractograms of Ni/LaAl850 catalyst, fresh and regenerated in different conditions. Graph a: samples prior to reduction. Graph b: after reduction at 850 °C for 2 h.

Table 5.7. Average Ni⁰ crystal size determined by XRD and TEM, and estimation of the relative content of Ni⁰ for Ni/LaAl850 catalyst in different states (after reduction).

| | dNi ⁰ , nm (XRD)* | dNi ⁰ , nm (TEM) | Ni ⁰ /LaAlO ₃ |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Fresh-reduced | 21.5 | 18.9 | 0.90 |
| Deactivated | 32.2 | 31.5 | 0.81 |
| Regenerated and reduced | | | |
| At 650 °C <i>in-situ</i> | 24.2 | 24.7 | 0.78 |
| At 850 °C <i>in-situ</i> | 20.1 | 20.6 | 0.70 |
| At 850 °C <i>ex-situ</i> | 16.2 | 16.6 | 0.79 |

* 2θ = 44.5 °

As previously shown in Section 5.1.1.3, the deactivated catalyst has bigger average Ni⁰ crystallite size (32.2 nm) than the fresh catalyst (21.5 nm), which evidences metal sintering along the reforming reaction at 700 °C. The decrease in the metal particle size after regeneration of the catalyst by coke combustion at high temperature suggests metal redispersion. When the regeneration is carried out *ex-situ* at 850 °C, in air atmosphere (without gas flow), the average crystallite size reaches 16.2 nm, which is even lower than that of the fresh catalyst (21.5 nm).

These results in Table 5.7 (obtained by XRD) have been confirmed by TEM analysis (Figure 5.18). The metallic Ni⁰ particle size distribution (PSD) has been determined by means of the TEM images for the catalyst in different states (fresh, deactivated and regenerated) (Figure 5.19). As commented on Section 5.1.1.3, for the deactivated catalyst (Figure 5.18b) TEM analysis evidences the formation of fibrillar coke together with the presence of a Ni⁰ particle at the end of the filament. This Ni particle rearrangement from the surface of the support due to the growth of carbon filaments has been also observed for Ni catalysts in other reactions (Karim et al., 2010; Helveg et al., 2011; Montero et al., 2015a; Jiao et al., 2016).

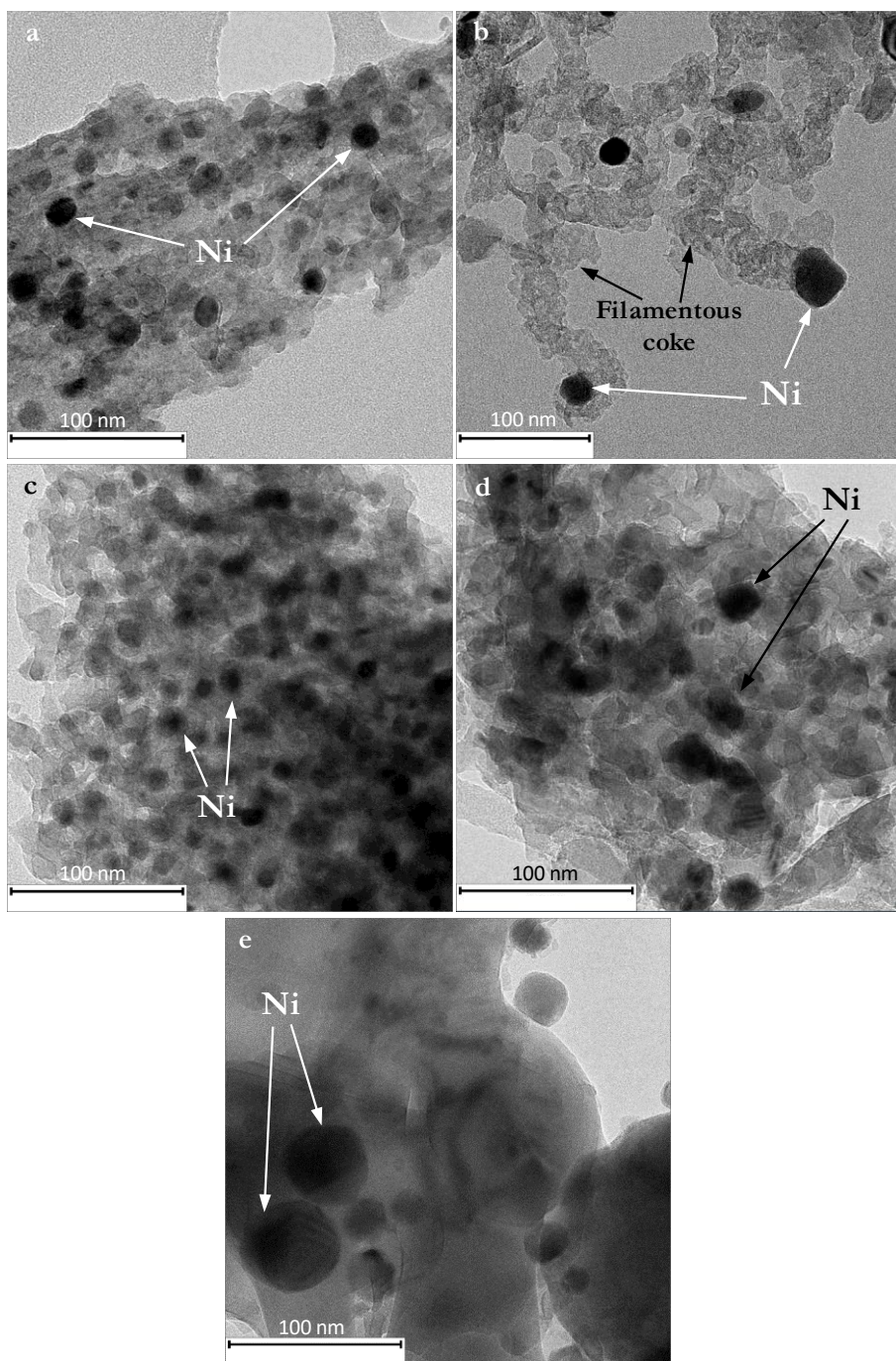


Figure 5.18. TEM images of Ni/LaAl850 catalyst, fresh (a), deactivated (b), regenerated at 850 °C *ex-situ* (c), regenerated at 850 °C *in-situ* (d), and regenerated at 650 °C *in-situ* (e).

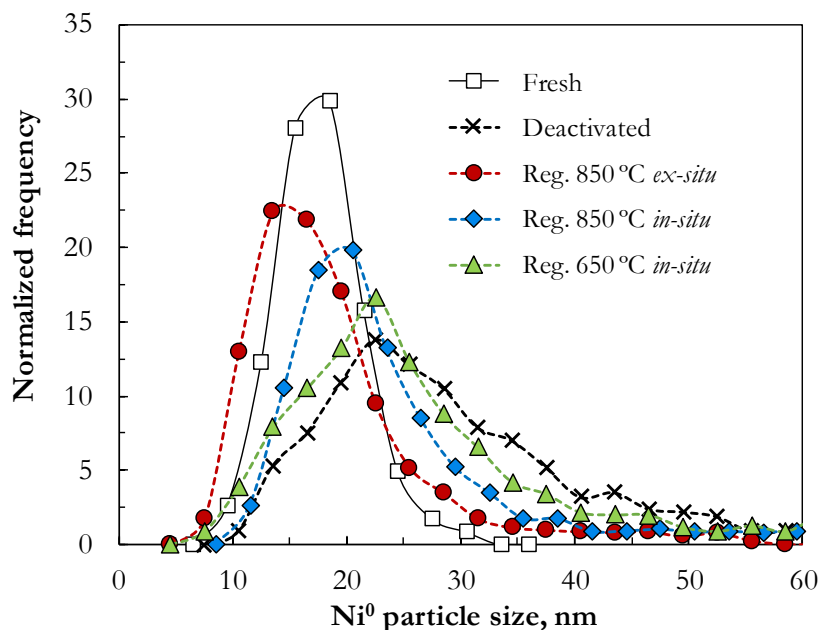


Figure 5.19. Particle size distribution of Ni/LaAl850 catalyst, fresh, deactivated and regenerated in different conditions.

The average Ni^0 particle size determined by TEM (Table 5.7) increases from 18.9 nm for the fresh catalyst to 31.5 nm for the deactivated catalyst, once again proving the sintering of Ni particles during the reaction. The results shown in Table 5.7 and Figures 5.18 and 5.19 confirm that besides coke deposition, sintering of Ni particles contributes to great extent to the catalyst deactivation in the studied conditions, in agreement with the results in Section 5.1.1.3.

It is also evident that the combustion conditions of coke have a high incidence in the recovery of the dispersion and crystallite size of Ni^0 . The lower average Ni^0 particle size determined by TEM images (16.6 nm) corresponds to the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C, which is even slightly lower than that of fresh catalyst. Nonetheless, the catalyst regenerated *in-situ* at 650 °C has 24.7 nm average Ni^0 crystal size and a wide PSD, with particles bigger than 30 nm.

Consequently, the necessary regeneration conditions to reach only the coke removal are not sufficient to recover the initial structure of the active sites of the catalyst. Thus, combustion at 650 °C is effective for completely removing the coke

deposited in the reaction. However, this treatment is not enough for recovering the initial catalytic activity of the fresh catalyst since the Ni particle size remains big (and consequently, the metal active surface is low). Nonetheless, the combustion at high temperature (850 °C) is able to redisperse the Ni metal particles, this phenomenon being more pronounced when the regeneration is carried out *ex-situ* in an oven (air atmosphere without gas flow rate). In the latter case, the catalytic activity recovery is as high as 85 % in terms of regeneration efficiency (Eq. 5.3). The regenerated catalyst in this condition recovers its spinel type structure and after the reduction step, the Ni redispersion is even better than that for the fresh catalyst. However, the reason why the regenerated catalyst is not able to recover its initial activity completely (that of the fresh catalyst), may be presumably the irreversible decrease in the surface Ni particles after the reaction-regeneration cycle.

This decrease in surface Ni⁰ has been studied by XRD and XPS analysis of the catalyst after the different treatments of regeneration. The results in Table 5.7 have been calculated as the ratio between the area of the Ni⁰ peak ($2\theta = 44.5^\circ$, because of its higher intensity compared to $2\theta = 51.8^\circ$) in Figure 5.17b and the area of the LaAlO₃ peak ($2\theta = 33.5^\circ$) which is sharper and remains the same for the catalyst after the different treatments. This ratio allows a qualitative comparison of the amount of Ni⁰ in the different catalyst states. According to these results, the loss of the Ni⁰ active sites is about 10-20 % after the reaction-regeneration cycle. Nevertheless, differences in the loss of Ni⁰ sites for the different regeneration strategies are not observed by this technique (due to the experimental error).

XPS results in Table 5.8 show the surface mass content of the different elements in the catalyst (including C in the deactivated catalyst). According to these results, the regenerated catalyst has 5.5 and 7 wt % surface Ni content, which is notably lower than the 17 wt % in the fresh catalyst.

A possible cause for the decrease in the content of surface Ni is the detachment during coke combustion of some Ni⁰ particles located at the edges of the coke filaments (Figure 5.18b), as claimed by some authors in the literature (Czekaj et al., 2007). Other possibility is the migration of Ni particles from the

surface to the bulk of the catalyst particle, since the high regeneration temperature promotes the formation of different Ni species interacting with the support or free.

Table 5.8. Surface amount (wt %) of each element for Ni/LaAl850 catalysts in different states, determined by XPS.

| | Ni | Al | La | O | C |
|--------------------------|-----|------|------|------|----|
| Fresh | 17 | 33.8 | 10.1 | 39.1 | - |
| Deactivated | - | 29.9 | 6 | 41.1 | 23 |
| Regenerated | | | | | |
| At 850 °C <i>ex-situ</i> | 7 | 31.9 | 8.7 | 52.3 | - |
| At 850 °C <i>in-situ</i> | 5.5 | 33.7 | 8.6 | 52.2 | - |

Overall, it is concluded that in order to achieve high recovery of catalytic activity for the supported Ni/LaAl850 catalyst after deactivation in the OSR of raw bio-oil, the *ex-situ* combustion at 850 °C in air atmosphere (without gas flow and once the catalyst has been separated from the inert solid) is the best strategy. This method is able to i) remove completely the coke, ii) recover the initial NiAl₂O₄ spinel structure of the fresh catalyst and iii) improve the dispersion of surface Ni⁰ particles after its reduction. However, this method fails to fully re-establish the catalytic activity of the fresh catalyst due to the decrease in amount of Ni on the surface.

5.2.2. CP33 catalyst

5.2.2.1. Performance of the regenerated catalysts

Similarly to supported Ni/LaAl850 catalyst, a reaction-regeneration cycle has been performed with bulk CP33 catalyst, under the previously mentioned conditions, in order to analyze the activity recovery after the different regeneration treatments. Figure 5.20 shows the evolution with time on stream of the reaction indices (bio-oil conversion and product yields) for the first reaction step (fresh catalyst) and for the second reaction step (regenerated catalyst). The bulk CP33 catalyst reaches full conversion during the first reaction and approximately the same initial H₂ yield than that obtained with the supported Ni/LaAl850 catalyst

(Figure 5.15), although the space time is lower in the former (0.049 and 0.075 $\text{g}_{\text{Ni}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$ for the bulk and the supported catalyst, respectively). This is explained by the higher dispersion and smaller Ni^0 crystallite size in the bulk CP33 catalyst after reduction (see the results in Tables 5.7 and 5.9 for fresh catalysts).

The general trend in the evolution with time on stream of reaction indices in Figure 5.20 is similar to that observed in Figure 5.15 for the supported Ni/LaAl850 catalyst. Thus, the bio-oil conversion and the yields of main products (H_2 and CO_2) decrease (Figures 5.20a-c, respectively), whereas the yields of CH_4 and light hydrocarbons do increase (Figures 5.20e-f, respectively) and the yield of CO goes through a maximum (Figure 5.20d) (because it is an intermediate product in the overall reaction scheme). Nevertheless, catalyst deactivation is considerable slower for the bulk CP33 catalyst than for the supported Ni/LaAl850 catalyst. Thus, deactivation after 7 h TOS for the bulk catalyst is the same as for the supported Ni/LaAl850 catalyst after only 3 h TOS.

The effect of the regeneration conditions in the recovery of the activity is shown in Figure 5.20 and is qualitatively similar to the aforementioned effect for the Ni/LaAl850 catalyst (Figure 5.15). In this way, the recovery of activity is hardly appreciated for the catalyst regenerated *in-situ* at 650 °C (4 %, according to Eq. (5.3)), it is noticeable for the catalyst regenerated *in-situ* at 850 °C in the fluidized bed (50 %) and it is almost complete for the sample regenerated *ex-situ* at 850 °C (97 %). This is a very interesting result, as it proves the regenerability of CP33 catalyst. Furthermore, taking into account that the coke is totally removed after combustion at 650 °C (as shown in Figure 5.9), similarly to the supported Ni/LaAl850 catalyst, the different behavior of the regenerated bulk CP33 catalyst must be due to the effect the regeneration method has on the metallic properties, as shown next.

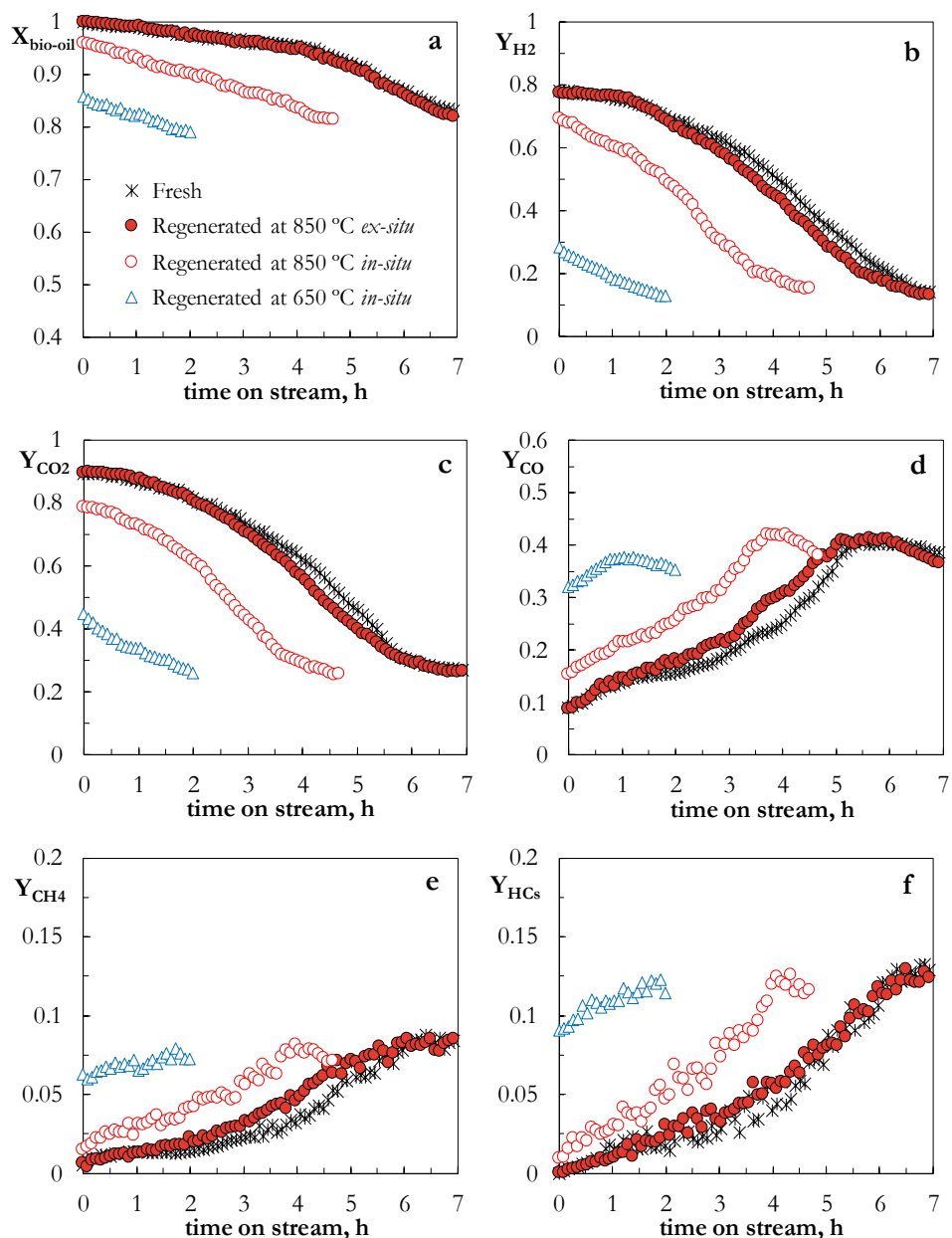


Figure 5.20. Effect of the regeneration conditions on the evolution with time on stream of conversion (a) and yields of H_2 (b), CO_2 (c) CO (d), CH_4 (e), and hydrocarbons (f) for bulk CP33 catalyst. Reaction conditions: 700 °C; space time, $0.15 \text{ g}_{\text{catalyst}}\text{h}(\text{g}_{\text{bio-oil}})^{-1}$; S/C, 6; O/C, 0.34; Regeneration conditions: coke combustion with air *in-situ* (in fluidized bed at 650 and 850 °C) and *ex-situ* (in an oven at 850 °C); time, 4h.

5.2.2.2. *Metallic properties in different states*

Figure 5.21 shows the TPR profiles of the bulk CP33 catalyst fresh and after regeneration at the aforementioned different conditions for coke combustion. All the samples require high temperature (850 °C) for the complete reduction of all the Ni species. The fresh catalyst has a wide and asymmetrical reduction peak between 500-850 °C, with its maximum around 770 °C, which evidences the presence of spinel type Ni species (Montero et al., 2016).

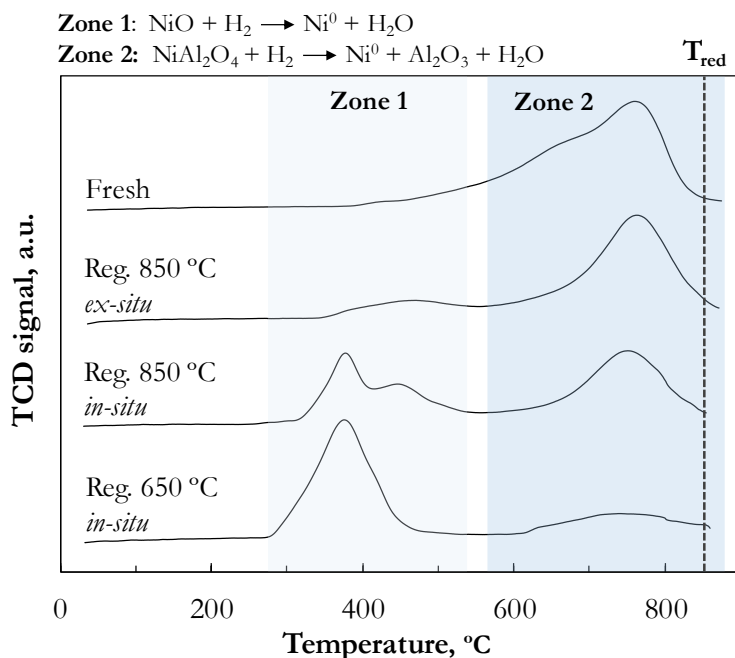


Figure 5.21. TPR profiles of bulk CP33 catalyst fresh and regenerated with different conditions.

The TPR profiles of all samples in Figure 5.21 are qualitatively similar to the corresponding supported Ni/LaAl850 catalyst for the same regeneration conditions (Figure 5.16). Therefore, big reduction peaks are observed from 300 to 500 °C for the catalyst samples regenerated *in-situ*, which correspond to the reduction of NiO species with different level of interaction with the support. The quantity of these species decreases when increasing the regeneration temperature and also their reduction requires higher temperature, thus indicating a stronger

interaction with the support. The TPR profile for the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C is very similar to that of the fresh catalyst, with mainly NiAl₂O₄ spinel (peak at 780 °C) and small content of NiO species.

Figure 5.22 shows the XRD diffractograms of the fresh, the deactivated and the regenerated bulk CP33 catalyst. Graph a corresponds to the oxidized samples (fresh and regenerated) and graph b corresponds to the reduced samples (fresh, deactivated and regenerated). For this catalyst, the species identified in XRD diffractograms are NiAl₂O₄, NiO, Al₂O₃ and Ni⁰. The non-reduced fresh catalyst (Figure 5.22a) shows only the XRD pattern of the spinel, and after its reduction (Figure 5.22b) the only species observed are Ni⁰ and Al₂O₃, produced by the ex-solution of the metal from the spinel. In the catalyst regenerated *in-situ* at 650 °C the predominant specie is NiO (Figure 5.22a), and the spinel phase is almost negligible. After the regeneration *in-situ* at 850 °C, the initial NiAl₂O₄ structure is partially recovered, although a considerably high amount of Ni is found as NiO. Finally, for the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C the NiAl₂O₄ spinel is the prevailing specie, with just little amount of NiO.

For the reduced catalyst samples (Figure 5.22b), the only species are Al₂O₃ and Ni⁰, the latter formed from reduction of both NiO and NiAl₂O₄. Nevertheless, differences in the Ni⁰ crystallite size are significant for the different samples (Table 5.9). These values have been calculated according to the Debye-Scherrer equation (Eq. 2.2) from the Ni⁰ diffraction peak in the (1 1 1) plane ($2\theta = 44.5^\circ$). The Ni⁰ crystallite size of the fresh catalyst is 15.5 nm and it increases up to 20 nm after 7 h TOS, which evidences Ni sintering. After regeneration *in-situ* at 650 °C, the Ni⁰ crystal size remains the same, but it decreases slightly (18 nm) at higher regeneration temperature (850 °C). However, when the catalyst is regenerated *ex-situ* at 850 °C the crystal size is 13.5 nm, a smaller particle size to that of the fresh catalyst.

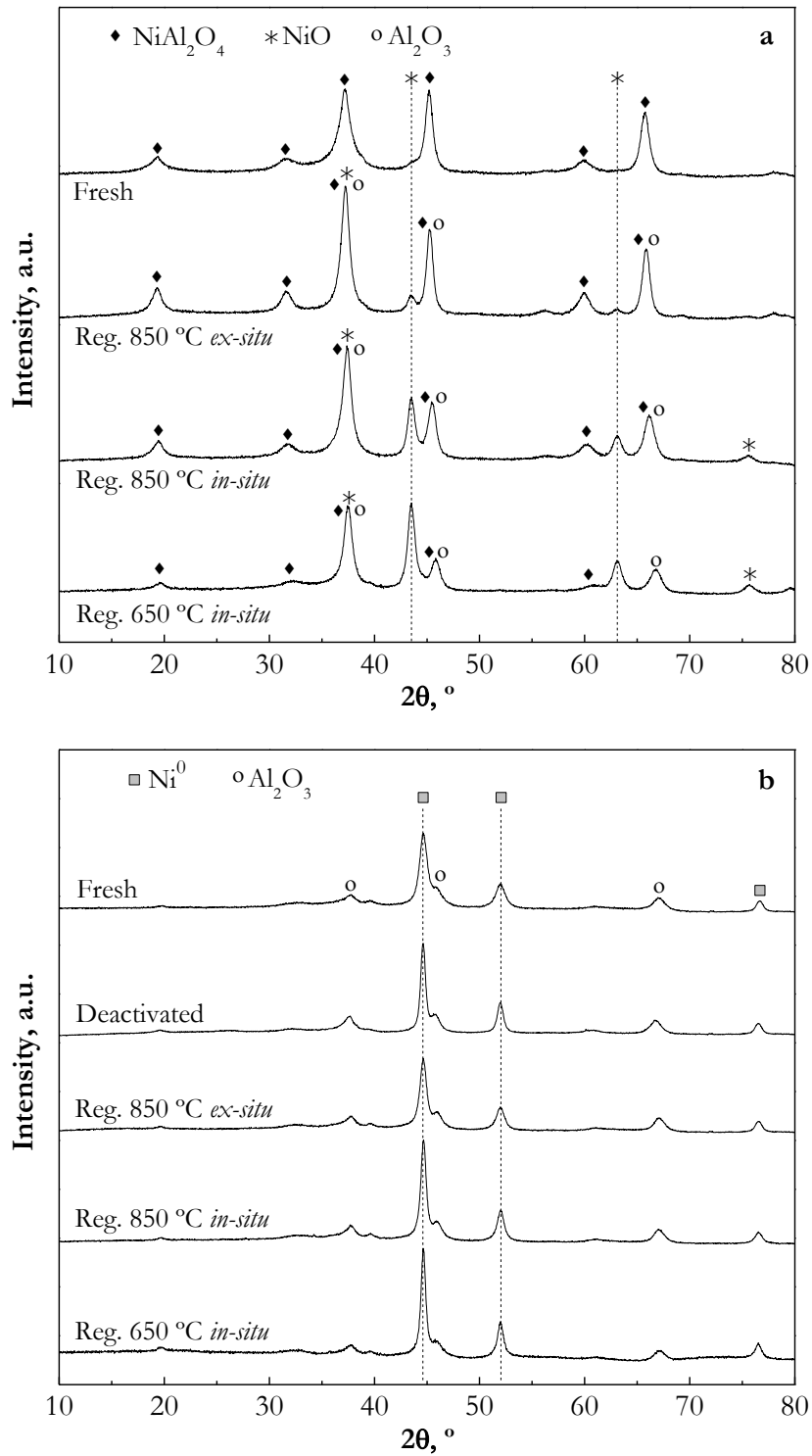


Figure 5.22. XRD diffractograms of bulk CP33 catalyst, fresh and regenerated in different conditions. Graph a: samples prior to reduction. Graph b: after reduction at 850 °C for 2 h.

Table 5.9. Average Ni⁰ crystal size determined by XRD and TEM images for bulk CP33 catalyst in different states (after reduction).

| | dNi ⁰ , nm (XRD)* | dNi ⁰ , nm (TEM) |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Fresh-reduced | 15.5 | 10.8 |
| Deactivated | 20 | 17.8 |
| Regenerated and reduced | | |
| At 650 °C <i>in-situ</i> | 21 | 20.8 |
| At 850 °C <i>in-situ</i> | 18 | 17.3 |
| At 850 °C <i>ex-situ</i> | 13.5 | 12.6 |

*2 θ = 44.5 °

Ni crystal sizes for the different catalyst samples determined by the Debye-Scherrer equation (Table 5.9) have been confirmed by TEM analysis (Figure 5.23) and the resulting PSDs (Figure 5.24). The values of average Ni⁰ particles size calculated by this technique are also shown in Table 5.3. Thus, the fresh catalyst has a Ni⁰ average particle size of 10.8 nm, with quite homogeneous PSD. The average particle size of the deactivated catalyst is twice that of the fresh catalyst, and it is noteworthy that the formation of carbon filaments is not so noticeable in the CP33 deactivated catalyst as in Ni/LaAl850 deactivated catalyst (Figure 5.18b). The highest metal particle redispersion is attained for the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C. The average Ni⁰ particle size after this regeneration treatment is 12.6 nm, only slightly higher than that of the fresh catalyst.

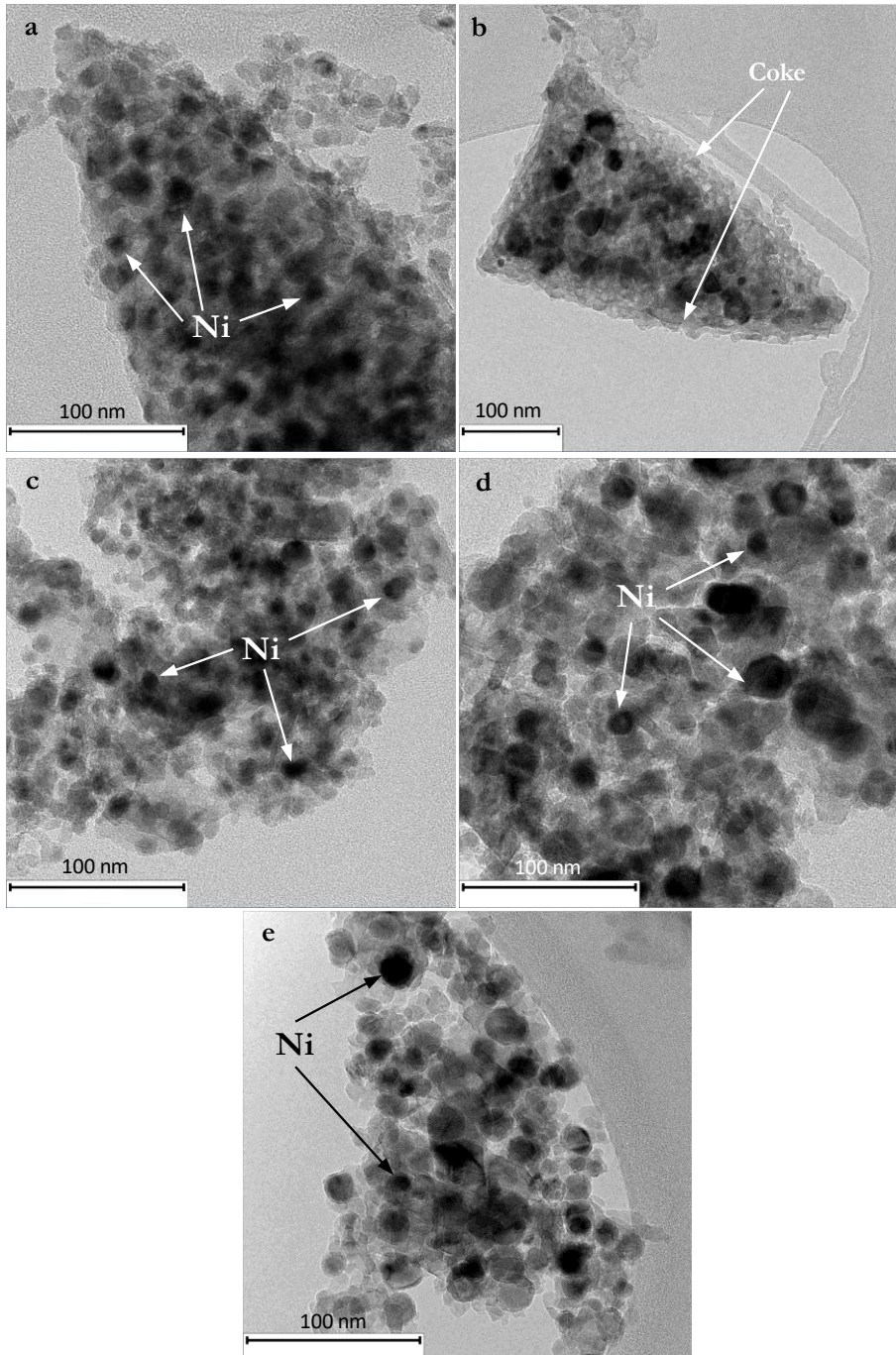


Figure 5.23. TEM images of bulk CP33 catalyst, fresh (a), deactivated (b), regenerated at 850 °C *ex-situ* (c), regenerated at 850 °C *in-situ* (d), and regenerated at 650 °C *in-situ* (e).

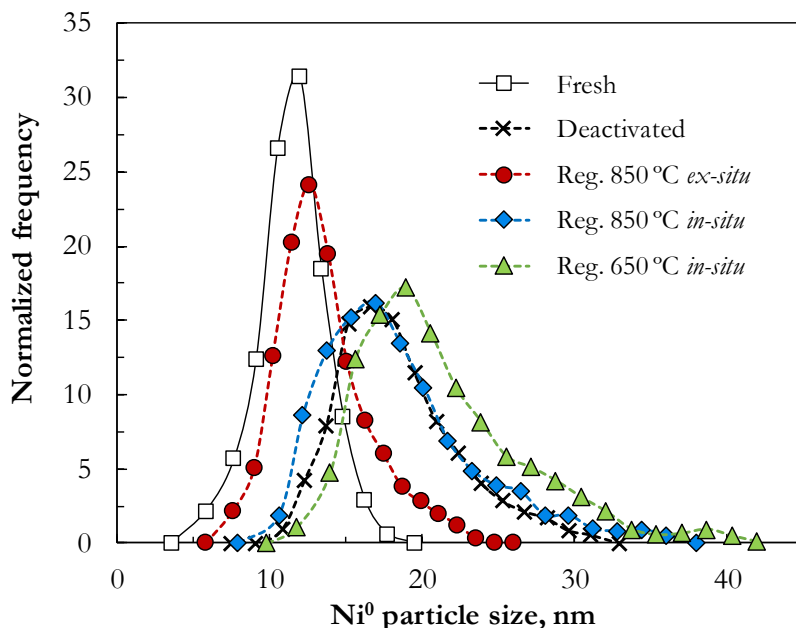


Figure 5.24. Particle size distribution of bulk CP33 catalyst, fresh, deactivated and regenerated in different conditions

The fresh and the regenerated samples of the bulk CP33 catalyst have been analyzed by XPS (Table 5.10), in order to determine the content (wt %) of the surface elements and to study the possible migration of Ni during the deactivation or regeneration steps. The surface Ni content of the catalyst after regeneration at different conditions is 75 % of that of the fresh catalyst. This proves that the loss of surface Ni in the bulk catalyst is lower than the loss in the supported Ni/LaAl850 catalyst (Table 5.8). It is noteworthy that the slightly lower amount of surface Ni in the bulk CP33 catalyst has negligible effect on its catalytic activity, and the catalyst regenerated *ex-situ* at 850 °C almost recovers completely the activity of the fresh catalyst (Figure 5.20).

To sum up, results described in this section prove that both an increase in temperature for coke combustion and the gas-solid contact without gas flow through the catalyst particles in an external oven favours the reassembly of the NiAl_2O_4 spinel species in the catalyst. After the reduction of these species, Ni^0 crystals have high dispersion and small size, leading to the same catalytic activity as

that of the fresh catalyst in the OSR of the raw bio-oil, despite the small irreversible loss of surface Ni.

Table 5.10. Surface amount (wt %) of each element for bulk CP33 catalyst in different states, determined by XPS.

| | Ni | Al | O | C |
|--------------------------|------|------|------|------|
| Fresh | 33.4 | 29.8 | 36.8 | - |
| Deactivated | - | 12.7 | 24.4 | 62.9 |
| Regenerated | | | | |
| At 850 °C <i>ex-situ</i> | 25.4 | 31.8 | 42.7 | - |
| At 850 °C <i>in-situ</i> | 22.8 | 31.3 | 45.9 | - |

5.2.3. Discussion of the results

Coke deposition is considered the main cause for deactivation of Ni catalysts in the reforming of oxygenates, especially when the formation of encapsulating coke on the Ni active sites is favoured, which happens at low values of temperature, space time and S/C ratio in the feed (Remiro et al., 2013a; Vicente et al., 2014b; Ochoa et al., 2017a; Remiro et al., 2017; Valle et al., 2018a,b). However, the results in Section 5.1, as well as those in Sections 5.2.1 and 5.2.2, (Figures 5.15 and 5.20) demonstrates that, besides coke deposition, Ni⁰ sintering also has a noticeable contribution to the decrease in the activity with TOS. This hypothesis has been proved by means of XRD diffractograms, which have narrower Ni⁰ diffraction peaks for the deactivated catalysts, thus evidencing bigger Ni⁰ crystallite size, and also by TEM images, which show a significant increase in the average metal particle size for the deactivated catalysts.

Sintering of the metallic function is generally considered irreversible in catalysis. In order to avoid it, the development of efficient methods for the redispersion of metal crystallites is of paramount importance. Sintering and redispersion depend on several factors, such as temperature, redox atmosphere, metal-support interaction (which affects the activation energy for the metal particles movement towards the support) and the support surface area (Morgan et al., 2015). Due to its economic viability, the redispersion of Pt in Pt/Al₂O₃ catalysts, such as those employed in the reforming of hydrocarbons, has received

increasing attention (Didillon, 1997; Pieck et al., 2001; Monzón et al., 2003; Tanabe et al., 2008; Kamiuchi et al., 2009; Argyle & Bartholomew, 2015). Metal redispersion has been also studied for Pd (Kubacka et al., 2009; Lupescu et al., 2016), Re (Okal y Kubicka, 2001) or Au (Romero-Sarria et al., 2007; Kartusch et al., 2012). However, metal redispersion has been scarcely studied for Ni catalysts used in reforming reactions. Recently, Yang (2017) has proved by TEM analysis, that after a steam treatment of a Ni catalyst deactivated at 700 °C in the steam reforming of CH₄, not only was the sulfur eliminated but also the Ni⁰ particles recovered the initial size of the fresh catalyst.

In this study we have explored the metal redispersion during the regeneration step by coke combustion, required due to the rapid coke deposition in the OSR of bio-oil (although the deposition rate is lower than that of the non-oxidative SR). The results of Ni⁰ crystallite size (Table 5.7 and Figure 5.19 for supported Ni/LaAl850 catalyst, and Table 5.9 and Figure 5.24 for bulk CP33 catalyst) prove that Ni redispersion is possible for both Ni based catalysts, provided that suitable operating conditions are used in the regeneration step by coke combustion. Furthermore, by comparing the Ni⁰ particle size of the regenerated catalysts with their corresponding kinetic behavior (Figures 5.15 and 5.20 for supported Ni/LaAl850 and bulk CP33 catalysts, respectively), it is concluded that the recovery of activity in the regenerated catalysts is directly related to the Ni⁰ particle size of the regenerated catalysts. A summary of the results shown in Sections 5.2.1 and 5.2.2 concerning the kinetic behavior and the metallic properties of the catalysts in different states (fresh, deactivated and regenerated) is illustrated in Figure 5.25. These results evidence the importance of the combustion conditions and the catalyst structure in order to recover the Ni⁰ particle size and thus, the activity of the fresh catalyst.

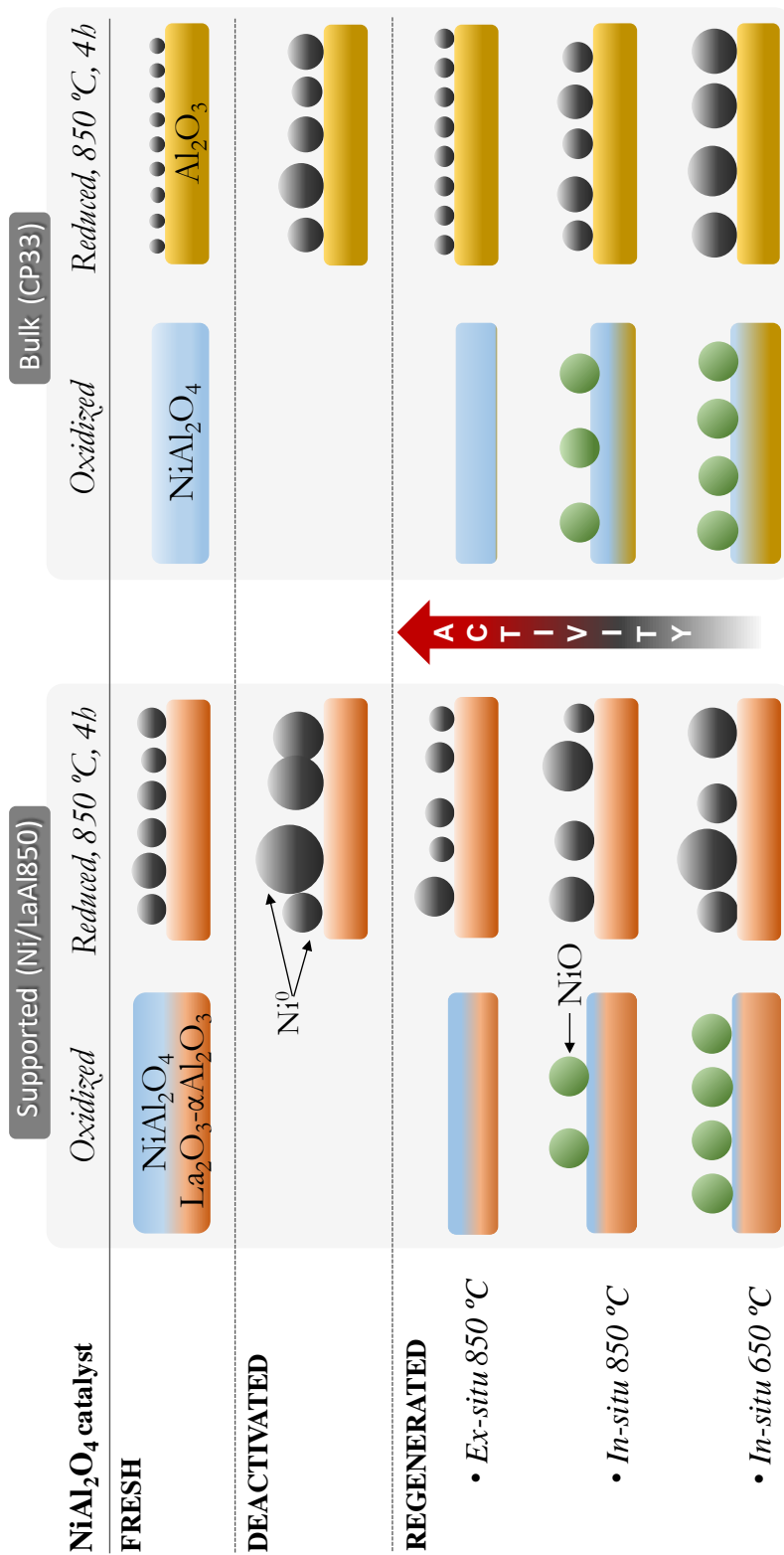


Figure 5.25. Evolution of Ni species in the supported Ni/LaAl850 and bulk CP33 catalysts in different states (fresh, deactivated and regenerated in different conditions).

The comparison of the regenerability of both NiAl₂O₄ based catalysts here studied highlights the importance of the synthesis method of the spinel precursor (supported or bulk catalyst) for its regenerability, and also the importance of the regeneration conditions for the reconstruction of the NiAl₂O₄ spinel phase, which is key for the redispersion of the Ni⁰ active sites after the reduction. On the contrary, large metal particles are formed when NiO is the prevailing Ni specie in the regenerated catalyst. These conclusions were obtained by comparing the average metal particle size with its corresponding TPR profile (Figures 5.16 and 5.21, corresponding to supported and bulk catalysts, respectively) which allows to relate the Ni⁰ particle size with the presence of the different Ni oxidized species (NiO or NiAl₂O₄) in the regenerated catalysts.

The temperature and the gas-solid contact in the regeneration step by coke combustion have a significant effect in the formation of different oxidized Ni species (NiO and NiAl₂O₄). TPR and XRD analysis of the regenerated catalysts (Figures 5.16 and 5.17a for supported Ni/LaAl850 catalyst and Figures 5.21 and 5.22a for bulk CP33 catalyst) prove the smaller quantity of the NiAl₂O₄ species for both catalysts after coke combustion at 650 °C *in-situ* in the fluidized bed, the NiO species being prevalent. Temperature increase up to 850 °C boosts the formation of the spinel and this effect is more accentuated when the combustion takes place *ex-situ* in the external oven. This is explained by the conditions employed in the combustion (in air atmosphere with no gas flow and after removing the inert solid (SiC) employed in the reaction) which favour the solid-solid contact for the synthesis reaction of the spinel (NiO + Al₂O₃ → NiAl₂O₄), thus presumably promoting the creation of 'hot spots' during the combustion of coke.

The comparison of the regeneration efficiency for both catalysts under the most favourable regeneration conditions, demonstrates the relevance of the structure of the fresh catalyst in its regenerability. Under these regeneration conditions, the activity recovery of the bulk CP33 is complete but partial for supported Ni/LaAl850 catalyst, although for the latter the Ni⁰ crystal size is even smaller than that of the fresh catalyst. This difference in the regenerability of the catalysts is likely due to differences in the evolution of Ni in the steps of reaction and combustion of coke. Thus, the supported Ni/LaAl850 catalyst loses Ni

(mainly from the surface) after the coke combustion (Table 5.8). One of the possible causes is the detachment of the Ni-particles from the support when the C-filaments are being formed (observed by TEM, Figure 5.18), which has been also observed by other authors (Czekaj et al., 2007; Wu and Liu, 2011). Other possible explanation is the migration of Ni towards the bulk of the catalyst, during coke combustion.

The loss of Ni for Ni/LaAl850, and the consequent activity loss, accumulates in successive reaction-regeneration cycles, so that for a high number of cycles the catalyst is progressively more deactivated, as shown in Figure 5.26.

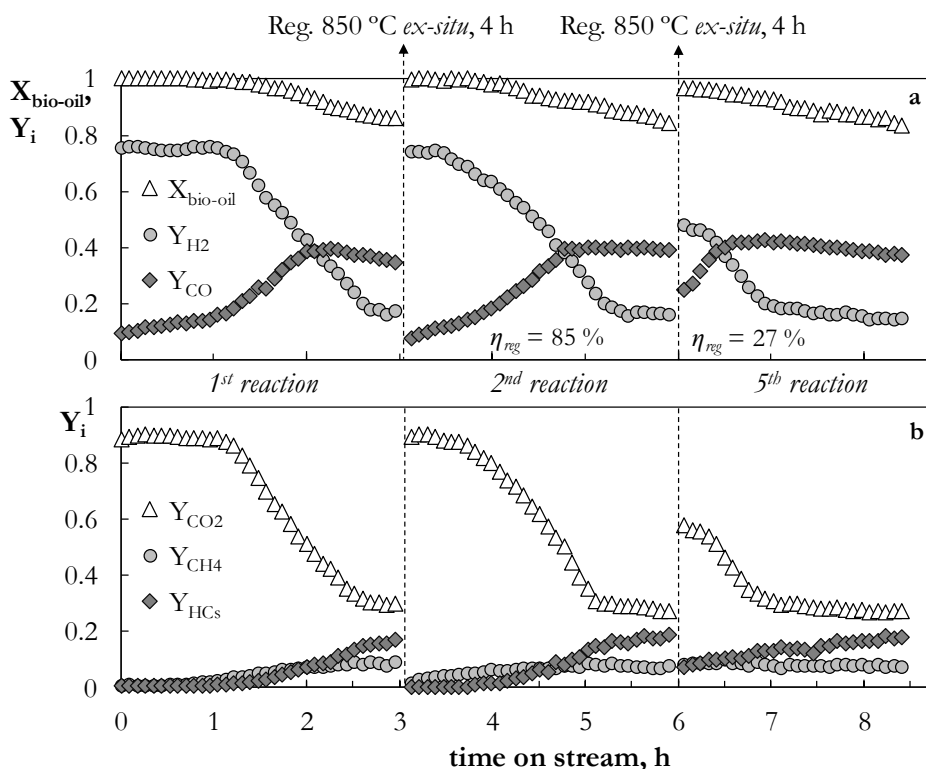


Figure 5.26. Evolution with TOS of conversion and yields of H₂ and CO (a) and yields CO₂, CH₄ and hydrocarbons (b) in the OSR of bio-oil with Ni/LaAl850 catalyst in successive reaction-regeneration cycles. Reaction conditions: 700 °C; space time, 0.75 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; S/C, 6; O/C, 0.34.

This figure shows the evolution of reaction indices (bio-oil conversion and products yield) with time on stream in successive reaction steps for supported Ni/LaAl₂O₄ catalyst, with intermediate regeneration *ex-situ* at 850 °C in external oven. The results correspond to the 1st (fresh), 2nd and 5th reaction step.

The decrease in Ni on the surface of the catalyst is less accentuated for the bulk CP33 catalyst, which recovers completely its initial activity after the *ex-situ* combustion of the coke at 850 °C, without any additional heat treatment. Therefore, the bulk CP33 catalyst is suitable for its use in the reforming of raw bio-oil in successive reaction-regeneration cycles, since its activity can be fully restored by coke combustion in the aforementioned conditions.

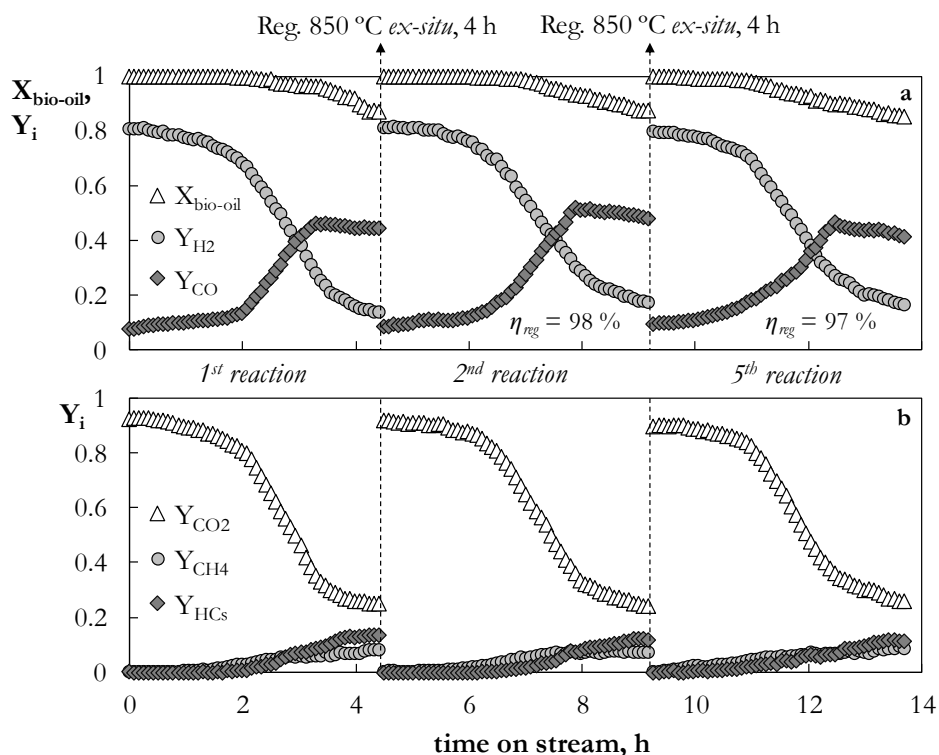


Figure 5.27. Evolution with TOS of conversion and yields of H₂ and CO (a) and yields CO₂, CH₄ and hydrocarbons (b) in the OSR of bio-oil with bulk A33 catalyst in successive reaction-regeneration cycles. Reaction conditions: 700 °C; space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹; S/C, 6; O/C, 0.34.

It is noteworthy that the total recovery of activity observed for the bulk NiAl_2O_4 catalyst prepared by coprecipitation (CP33) after *ex-situ* regeneration at 850 °C has been also observed for the bulk spinel type catalyst prepared by autocombustion (A33), as shown in Figure 5.27. This figure illustrates the evolution of reaction indices (bio-oil conversion and products yield) with time on stream in successive reaction steps for the bulk A33 catalyst, with intermediate regeneration *ex-situ* at 850 °C in external oven. The results correspond to the 1st (fresh), 2nd and 5th reaction step.

These results are encouraging for the future industrial implantation of the OSR of bio-oil using economically viable catalysts based on NiAl_2O_4 spinels.



CHAPTER 6

Summary

6. SUMMARY

In this Doctoral Thesis the H₂ production by oxidative steam reforming (OSR) of raw bio-oil has been studied, leading to original contributions on fundamental ideas, among which we can emphasize: i) the selection of suitable catalysts to maximize H₂ production, which are stable under optimal reaction conditions and also regenerable; ii) the establishment of optimal reaction conditions based on an extensive study of the effect of the operating conditions on catalyst activity and stability; iii) the proposal of a detailed deactivation mechanism that considers different causes (coke deposition, sintering, structural changes); iv) the proposal of an appropriate regeneration strategy by means of coke combustion and, of the ideal regeneration conditions for the recovery of the catalyst activity.

In this work, Ni and Rh catalysts have been studied. Most of them have been self-prepared using different preparation methods (i.e. impregnation, coprecipitation, autocombustion and sol-gel), while commercial catalysts have also been used, among the latter, a rhodium catalyst supported on CeO₂-ZrO₂ (Rh/ZDC). The Ni catalysts have been classified into two groups: supported catalysts and bulk catalysts with a defined structure (i.e. perovskites and spinel-type catalysts). In order to determine the composition, physicochemical and metallic properties of the catalysts (in fresh, deactivated and regenerated samples), a wide range of characterization techniques have been used, which include: i) N₂ adsorption-desorption isotherms, to determine the micro- and meso-porous structure (BET surface area, volume and diameter of the pores); ii) temperature programmed reduction (TPR), in order to identify the metallic species in the catalyst, define the reducibility of these phases and establish the required temperature for the complete reduction of them; iii) X-ray diffraction (XRD), to identify the crystallite phases distribution in the catalyst and its average crystallite size (by means of the Debye-Scherrer equation); iv) Transmission electron microscopy (TEM), to determine the metal particles morphology and to obtain their particle size distribution by measuring a large number of particles. Furthermore, this technique has allowed to identify the nature of the coke deposited (encapsulating or filamentous) in used samples; v) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), to quantify the surface elemental composition of the catalysts;

vi) Temperature Programmed Oxidation (TPO), in order to determine the total content of coke and to obtain qualitative information about its possible nature and/or its location on the catalyst surface (according to the position of the combustion peaks).

The runs have been carried out in an experimental device with two-step in line, consisting of a thermal treatment at 500 °C for retaining the thermal pyrolytic lignin (formed by polymerization of some bio-oil compounds) followed by a catalytic fluidized bed reactor, where the remaining oxygenates leaving the thermal step are reformed. Three different bio-oils have been used depending on its availability in the course of the Thesis. Two of them have been supplied by the *Ikerlan/IK-4* technological center (Miñano, Álava) and were obtained from pine and poplar sawdust (denoted as IK-1 and IK-2, respectively). The third bio-oil was supplied by *BTG Bioliquids BV* (Enschede, The Netherlands) and was synthesized from pine sawdust (denoted as BTG). The properties and composition of the bio-oils have been determined using suitable characterization techniques.

Due to its relevance for the global performance of the two-steps reaction equipment, two oxygen co-feeding strategies have been investigated: before or after the thermal step. The selection of the optimal strategy has been implemented based on the yield of H₂ and catalyst stability achieved in the catalytic runs. Additionally, the effect of each strategy on the amount of pyrolytic lignin deposition (in the thermal step) and on the composition of oxygenated stream leaving the thermal step (determined by GC/MS analysis), and consequently, on the deactivation rate, has been assessed. A Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst calcined at 850 °C (denoted Ni/LaAl850) was selected for this study.

In order to select the most appropriate catalysts for OSR of bio-oil, the kinetic behavior of the catalysts has been addressed in the same operating conditions: 700 °C; S/C and O/C molar ratios of 6 and 0.34, respectively; and a variable space time, depending on the metal content. For the selection of the catalysts, besides activity, yield and selectivity of H₂ and stability, special emphasis has been placed on the regenerability of the catalysts, that is, on the recovery of activity subsequent to regeneration (by coke combustion), which is a key factor for the industrial implementation of the process. Blank runs, without catalyst, have

been carried out using sequences of increasing temperature (between 500-750 °C) with different O/C molar ratios (in the 0-0.67 range), to determine the influence of the non-catalytic routes on the OSR of bio-oil.

The kinetic behavior of the Rh/ZDC commercial catalyst has been studied in depth, due to its promising performance for OSR of bio-oil shown in the preliminary tests for screening of catalysts. Firstly, the effect of space time (0-0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹); temperature (600-750 °C); S/C molar ratio (3-9) and O/C molar ratio (0-0.67) on catalyst activity at zero time on stream was investigated, which allowed the proposal of a complete reaction scheme for understanding the effect of reaction conditions on the distribution of products. Secondly, the catalyst stability was studied for the aforementioned operating conditions in order to delimit the optimal operating conditions to maximize H₂ production with the best compromise between activity-selectivity-stability. Additionally, the catalyst samples deactivated in different operating conditions have been characterized by using the afore described techniques, which has allowed to determine the different deactivation causes for this catalyst (i.e. coke deposition, Rh sintering, aging of the support) and the effect of operating conditions on those causes. Concurrently, the evolution with time on stream (TOS) of the physicochemical and metallic properties of Rh/ZDC catalyst in SR conditions has been discussed with the objective of discerning the deactivation causes dynamics with TOS.

Because of the great impact on the viability of the process, it has deepened into the knowledge of the deactivation and regeneration of two Ni based catalysts (supported Ni/LaAl850 and bulk NiAl₂O₄), that were selected based on the results of the preliminary catalysts screening tests. In the deactivation study, kinetic runs of different duration were carried out with a given set of reaction conditions for each catalyst, and the catalysts deactivated at the end of each reaction were thoroughly characterized using the afore described techniques. The evolution with TOS of the physicochemical properties of the deactivated catalysts were compared to the evolution of the reaction indices and the composition of the liquid fraction at the reactor outlet (non-reacted oxygenates), which have allowed establishing the deactivation causes, as well as identifying the coke precursors for each Ni based catalyst. As a result, a deactivation mechanism has been proposed for each catalyst

that considers the relative importance of the different stages of deactivation. For the optimization of regeneration conditions, reaction-regeneration cycles were performed, with fixed reaction conditions and different regeneration conditions (by coke combustion with air). Specifically, three different regeneration conditions have been studied, including the *in-situ* combustion (inside the fluidized bed reactor) at 650 °C and 850 °C, and *ex-situ* combustion (in an external oven, in air atmosphere, but without inert solid nor gas flux) at 850 °C, for 4 h in all the cases. The physicochemical properties and microscopic morphology of the regenerated catalysts have been analyzed with several techniques (TPR, XRD, XPS and TEM), and these properties have been related to the kinetic behavior of the regenerated catalysts in order to ascertain the causes of the catalytic activity loss and recovery. Moreover, the reproducibility of the best regeneration strategy has been tested in up to five successive reaction-regeneration cycles.

As a result of the Doctoral Thesis, an extensive knowledge has been acquired for OSR for bio-oil regarding catalysts, effect of operating conditions, deactivation mechanisms and regeneration strategies that will contribute to undertake the scaling and optimization of this reaction.



CHAPTER 7

Conclusions

7. CONCLUSIONS

It is expected that the advances obtained in this Doctoral Thesis will be of interest for future research, knowledge transfer and the industrial implementation of bio-oil valorization for H₂ production via reforming processes. From the results obtained along this Doctoral Thesis, the following conclusions are highlighted, in order of appearance throughout the dissertation.

Oxygen co-feeding strategy

- ✓ In the two steps (thermal+catalytic) reaction equipment, the strategy of O₂ co-feeding (before or after the thermal step) has a significant effect on H₂ production and pyrolytic lignin retention. Thus, the strategy of co-feeding O₂ after the thermal step is the most adequate, as it avoids the previous oxidation of oxygenated compounds in the thermal step, which maximizes hydrogen production in the subsequent reforming step. Although this strategy has the disadvantage of a slightly higher deactivation, this difference is not significant, so it has been used in all the experimental runs.

Screening of catalysts

- ✓ Among the Ni supported catalysts (prepared with different Ni contents and supports, and the commercial catalyst G90), best compromise between activity-H₂ selectivity-stability under OSR conditions follows the order:

$$\text{Ni/LaAl} > \text{Ni/Ce} \gg \text{G90} > \text{15Ni/CeZr} > \text{5Ni/CeZr}$$

This order is directly related to the size of Ni⁰ crystallites of the catalysts. Thus, the best behavior corresponds to the Ni/LaAl catalyst, with the smallest Ni average particle size (around 8 nm) and consequently, high specific metal surface, in spite of its lower Ni content (10 wt%) compared to the Ni/Ce and 15Ni/CeZr catalysts (15 wt %). In addition, the order of stability (which is the same indicated above) corresponds to the metal-support interaction, which

along with the size of crystallite is a key factor to minimize the migration of Ni⁰ and its subsequent agglomeration (sintering).

- ✓ Due to the smaller size of Ni⁰ crystallites, the supported Ni/LaAl catalyst also has a better performance than the perovskite-type catalysts LaNiO₃ and La₂NiO₄, even with a noticeable lower metal content.
- ✓ The size of Ni⁰ crystallites has a great effect on the behavior of bulk Ni-Al spinel-type catalysts prepared by different methods (autocombustion (A), co-precipitation (CP) and sol-gel (SG)) and with different Ni total content and, particularly on their stability, which follows the order: CP33 > A33 ≈ SG17 ≈ CP17 > SG33 > A17.
- ✓ The Rh commercial catalyst (Rh/ZDC) shows a better performance than the Ni supported catalysts. Thus, it shows a slightly higher H₂ selectivity than Ni/LaAl at zero time on stream (due to its high activity for CH₄ reforming) with a higher stability.

Coke deposition and its combustion

- The TPO analysis for all the catalysts reveal two different types of coke: i) amorphous (or encapsulating), which blocks the Ni active sites and burns at low temperatures because its combustion is catalyzed by these sites. Its origin is the repolymerization of phenolic compounds and, to a lesser extent, the degradation of other oxygenates of bio-oil, and; ii) structured coke, deposited on the support and that burns at higher temperatures, which is presumably formed by decomposition of CH₄ and hydrocarbons.
 - In the Ni supported catalysts, the encapsulating coke is the majority fraction, whose content decreases in the next order: 5Ni/CeZr > Ni/Ce > Ni/LaAl (according to the order of least to greatest stability). The condensation degree of this coke depends on the nature of the support, in the order Ce < CeZr < LaAl, influenced by the good redox properties of CeO₂, that promotes the combustion/gasification of this type of coke. These properties also hinder the formation of structured coke, whose content is only noticeable for the Ni/LaAl catalyst.
-

- The activity of both Rh and CeO₂ to catalyze the combustion/gasification reactions of coke and coke precursors, justifies the lower temperature of coke combustion for the Rh/ZDC catalyst.
- For bulk spinel-type catalysts it has been shown that the rate of coke formation is directly related to the Ni average particle size, and that the combustion of coke is favored by increasing the Ni content of the catalyst.
- The coke combustion with air in the 600-650 °C range allows the total removal of coke but it is not efficient for the recovery of activity for the Ni catalysts used, and is only partially efficient for the Rh catalysts. These results show that, in addition to the deposition of coke, there are other parallel deactivation causes that severely affect the catalysts, especially the Ni catalysts.

Effect of operating conditions on the behavior of the fresh Rh/ZDC catalyst

- The increase in space time from 0.15 to 0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹ hardly modifies the yields of products (with H₂ yield of 0.76-0.77 at 600 °C and 0.725-0.76 at 700 °C, for S/C=6 and O/C=0.34), which suggests the closeness to thermodynamic equilibrium as well as the high activity of the catalyst for reforming and WGS reactions, even at low space time value.
- An increase in temperature in the 600-750 °C range decreases slightly the H₂, CO₂ and CH₄ yields, the latter because its reforming is promoted. In parallel, the CO yield increases (from 0.05 to 0.09) because the r-WGS is favored in these conditions.
- The increase in the S/C molar ratio between 3 and 9 leads to a remarkable increase in the yields of H₂ (from 0.63 to 0.82 at 600 °C and from 0.685 to 0.80 at 700 °C, for O/C=0.34) and CO₂ (from 0.85 to 0.96 at 600 °C and from 0.81 to 0.89 at 700 °C, for O/C=0.34), whereas CO yield decreases significantly (from 0.08 to 0.04 at 600 °C and from 0.18 to 0.105 at 700 °C). This behavior is explained by the important role of H₂O for promoting both the WGS reaction (which justifies the significant decrease in CO yield for high S/C

ratios, especially at 600 °C) and the reforming of oxygenates, CH₄ and, to a lesser extent, hydrocarbons.

- The O/C molar ratio is the variable with the greatest impact on the products distribution, mainly affecting the yield of H₂, which decreases almost linearly from 0.92 to 0.60 when the O/C is increased from 0 to 0.67. Moreover, at the highest O/C ratio (0.67) the H₂ yield increases slightly with temperature, evidencing that reforming reactions are promoted by temperature to a greater extent than the H₂ combustion reaction.
- According to these results, a reaction scheme has been proposed (Figure 4.6 in Section 4.1.3), that takes into account all the possible pathways of conversion and formation of reactants and by-products from bio-oil.

Stability of the catalysts under OSR conditions

- For the Rh/ZDC catalyst, the operating conditions that lead to an increase in the conversion of bio-oil, are usually the most adequate for the catalyst stability. Therefore, for a good compromise between the H₂ production and catalyst stability, the following operating conditions are necessary: high space time (above 0.6 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹), high temperature (in the 700-750 °C range), moderate S/C ratio (close to 6) and moderate O/C ratio (in the 0.34-0.67 range).
- For the Ni/LaAl, the increase in the O/C ratio does not have a stabilizing effect at the optimum temperature for the production of H₂ (700 °C). This result highlights the existence of different deactivation causes for both catalysts, with a significant contribution of metal sintering at 700 °C for Ni/LaAl catalyst.

Deactivation of the Rh/ZDC catalyst

- The Rh/ZDC catalyst shows a deactivation profile with up to five different stages along time on stream: 1) stable period (corresponding to thermodynamic equilibrium); 2) first fast deactivation period; 3) pseudostable period (with very
-

slow deactivation); 4) second fast deactivation period; 5) final period, with catalyst slowly evolving towards a total deactivation state. These periods correspond to the development of successive causes of deactivation with different dynamics: 1) structural change (due to support aging, which involves partial occlusion of Rh species) shows a fast dynamics and is the responsible of the first deactivation period; 2) encapsulating coke deposition and Rh sintering, with slower dynamics and that are responsible of the second deactivation period. The extent of these deactivation causes is influenced by the operating conditions.

- The deposition of encapsulating coke progresses with TOS and shifts towards the metal-support interface when the metal sites are saturated (second deactivation period). This deposition decreases with the increase in space time, temperature, S/C ratio and O/C ratio, which justifies the higher stability of the catalyst under these conditions. The structured coke (with low impact on deactivation) is a minor fraction of the coke deposited on Rh/ZDC catalyst, and its content decreases significantly with the increase in space time, and is hardly affected by temperature, S/C ratio and O/C ratio. The deposition of both types of coke can be almost completely avoided at high temperature (750 °C) and high O/C ratio (0.67).
- The sintering of Rh, is negligible at 600 °C and incipient at 700 °C (being slightly faster at the beginning of the reaction). Nevertheless, Rh sintering is noticeable at 750 °C, with an increase of 90% in the average particle size of the catalyst deactivated for 4 h TOS, and it is the responsible of the second period of catalyst deactivation at this temperature. It is noteworthy that the effect on catalyst deactivation of Rh sintering is much lower than that of encapsulating coke deposition.
- The support deterioration (aging), with a remarkable decrease in specific surface area and pore volume from the beginning of the reaction, is promoted by the increase in temperature from 600 to 700 °C, but it is not significantly dependent on the rest of operating conditions. The change of Rh species, related to this support aging (by partial coating or encapsulation of Rh metal

sites) and responsible for the first period of rapid deactivation, is hardly affected by the reaction conditions.

Deactivation of spinel-type (NiAl_2O_4) catalysts

- The deactivation rate of two NiAl_2O_4 spinel catalysts prepared from different precursors (supported Ni/LaAl850 or bulk CP33 catalysts), is significantly different, being slower for the bulk catalyst, which is due to the different properties of the metal particles in the fresh-reduced catalysts, as well as differences in the support composition and in the metal-support interaction.
- For the Ni/LaAl850 catalyst, the Ni sintering rate is very rapid, being responsible for a fast initial deactivation. In addition, sintering has a synergistic effect of promoting the deposition of encapsulating coke.
- In the bulk catalyst (CP33), with smaller Ni^0 crystallites, the metal sintering rate is slower as well as the deposition of encapsulating coke and therefore, it has a slower deactivation rate. For this catalyst, non-converted oxygenates are also precursors of amorphous coke formation on the support.

Regenerability of spinel-type (NiAl_2O_4) catalysts

- The main interest of spinel-type catalysts NiAl_2O_4 (supported and bulk) lies in the regenerability. Nevertheless, the recovery of the activity of both requires not only the total removal of coke, but also the redispersion of the agglomerated Ni particles. For that purpose, a regeneration treatment consisting on coke combustion at high temperature (850 °C) and in external oven (*ex-situ*) with no gas flow and after separation of the inert solid (SiC) is necessary. This regeneration treatment allows the reconstruction of the initial spinel phase (NiAl_2O_4) of the fresh catalyst, whose reduction produces Ni^0 particles of smaller size and higher dispersion than those formed by reduction of the NiO phase, which is the main specie when the catalyst is regenerated *in-situ* and/or at lower temperatures.

- With these regeneration conditions, the initial activity of the supported catalyst can be only partially recovered (up to 85%), due to the partial loss of Ni particles in the surface after the regeneration step. This loss may be due to the detachment of Ni particles during the combustion of carbon filaments and/or the migration of metal particles towards deeper layers of the catalyst.
- Nevertheless, the bulk catalyst can be completely regenerated and shows a reproducible behavior operating in successive cycles of reaction-regeneration.

Future perspectives of OSR of bio-oil

The results obtained, pioneers in the OSR of raw bio-oil, are encouraging to study in the near future the viability of this process on a larger scale, in particular with the bulk NiAl_2O_4 spinel-type catalyst. This catalyst allows achieving a high H_2 yield and can be regenerated and used continuously in reaction-regeneration cycles. Thus, this approach resolves four issues that have conditioned the scaling of the reforming of raw bio-oil: 1) the separation of the pyrolytic lignin, solved with a system with two in-line steps; 2) the high energy demand required in the SR; 3) the high deactivation of the catalyst, which could be solved on a larger scale with the movement of catalyst in the fluidized reactor, and; 4) the regenerability of the catalyst, a key factor in the economic viability of the process, and that could be accomplished by taking advantage of the energy released during the coke combustion reaction.



CHAPTER 8

Nomenclature

8. NOMENCLATURE

| | |
|---------------------------------------|--|
| C_c | Coke content, wt % |
| d_{Ni^0} | Diameter of Ni crystallite, nm |
| $\overline{d_p}$ | Average metal particle size determined from TEM images, nm |
| d_{poro}, d_{pore} | Pore diameter, nm |
| $F_{H_2}, F_{H_2}^*$ | Molar flowrate of H ₂ and residual molar flow rate of H ₂ for a totally deactivated catalyst |
| F_{in}, F_{out} | Molar flow rate of bio-oil at the reactor inlet and outlet, respectively, in carbon units contained |
| G_{c1HSV} | Methane-equivalent gas hourly space velocity, h ⁻¹ |
| GHSV | Gas hourly space velocity, h ⁻¹ |
| HHV | High heating value, MJ kg ⁻¹ |
| K | Shape factor (Eq. 2.2) |
| LHSV | Liquid hourly space velocity, h ⁻¹ |
| O/C | Oxygen to carbon molar ratio |
| P/P ₀ | Relative pressure |
| P _{O₂} | Partial pressure of oxygen, atm |
| R _i , Y _i | Yields of products |
| S/C | Steam to carbon molar ratio |
| S _{BET} | BET surface area, m ² g ⁻¹ |
| T _{red} | Reduction temperature, °C |
| t _f | Duration of the reaction |
| V _{ads} | Adsorbed volume of N ₂ , cm ³ g ⁻¹ |
| V _c | Formation rate of coke, % min ⁻¹ |
| V _{poro} , V _{pore} | Pore volume, cm ³ g ⁻¹ |

| | |
|--|---|
| WHSV | Weight hourly space velocity, h ⁻¹ |
| X _{bio-oil} | Bio-oil conversion |
| Y _{H₂} , Y* _{H₂} | H ₂ yield and residual H ₂ yield for a totally deactivated catalyst |

Greek symbols

| | |
|----------------------|--|
| β_{τ} | Line broadening at half the maximum intensity, after subtracting the instrumental line broadening, rad (Eq. 2.2) |
| ΔG^{0}_{298} | Gibbs free energy at 298 K, kJ mol ⁻¹ |
| θ | Angle of the peak, rad (Eq. 2.2) |
| λ | X-ray wavelength, Å (Eq. 2.2) |
| τ | Mean size of the ordered (crystalline) domains, Å (Eq. 2.2) |

Acronyms

| | |
|--------------------------------|---|
| AB ₂ O ₄ | Spinel general formula |
| ABO ₃ | Perovskite general formula |
| APR | Aqueous phase reforming |
| ATR | Autothermal reforming |
| DME | Dimethyl ether |
| DTG | Derivative thermogravimetric |
| FCC | Fluid catalytic cracking |
| FID | Flame ionization detector |
| FTIR | Fourier transform infrared spectroscopy |
| GC/MS | Gas chromatography-mass spectrometry |
| HCO | Heavy cycle oil |
| HDO | Hydrodeoxygenation |
| HDS | Hydrodesulphurization |

| | |
|-------|---|
| HCs | Light hydrocarbons |
| IEA | International Energy Agency |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| LCO | Light cycle oil |
| LP | Pyrolytic lignin |
| MCFC | Molten carbonate fuel cell |
| OSR | Oxidative steam reforming |
| PEMFC | Proton exchange membrane fuel cell |
| PO | Partial oxidation |
| RCR | Rotating cone reactor |
| r-WGS | Reverse water gas shift |
| SCWR | Supercritical water reforming |
| SEM | Scanning electron microscopy |
| SOFC | Solid oxide fuel cell |
| SR | Steam reforming |
| TCD | Thermal conductivity detector |
| TEM | Transmission electron microscopy |
| TG | Thermogravimetric |
| TPO | Temperature programmed oxidation |
| TPR | Temperature programmed reduction |
| VGO | Vacuum gas oil |
| WGS | Water gas shift |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy |
| XRD | X-ray diffraction |



CHAPTER 9

References

9. REFERENCES

- Abdullah, T.A., Croiset, E. Evaluation of an Inconel-625 reactor and its wall effects on ethanol reforming in supercritical water. *Ind Eng Chem Res* **2014**; 53, 2121-2129.
- Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass Bioenerg* **1994**; 7, 201-211.
- Aguado, R., Olazar, M., San José, M.J., Aguirre, G., Bilbao, J. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor. Yields and product composition. *Ind Eng Chem Res* **2000**; 39, 1925-1933.
- Ahmed, A., Al-Amin, A.Q., Ambrose, A.F., Saidur, R. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 1-12.
- Al-Ubiad, A., Wolf, E.E. Steam reforming of methane on reduced non-stoichiometric nickel aluminate catalysts. *Appl Catal* **1988**; 40, 73-85.
- Alberton, A.L., Souza, M., Schmal, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catal Today* **2007**; 123, 257-264.
- Alipour, Z., Rezaei, M., Meshkani, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. *J Ind Eng Chem* **2014**; 20, 2858-2863.
- Alonso, D.M., Bond, J.Q., Dumesic, J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem* **2010**; 12, 1493-1513.
- Altzibar, H., Lopez, G., Olazar, M., Bilbao, J. Effect of temperature on fine particle drying in a draft-tube conical spouted bed. *Chem Eng Technol* **2011**; 34, 1130-1135.
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Mkhize, N.M., Danon, B., van der Gryp, P., Görgens, J.F., Bilbao, J., Olazar, M. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. *Energy* **2017**; 128, 463-474.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M. Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energ Fuel* **2011**; 25, 3950-3960.
- Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour Conserv Recy* **2012a**; 59, 23-31.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel* **2012b**; 95, 305-311.

- Andonova, S., De Ávila, C.N., Arishtirova, K., Bueno, J.M.C., Damyanova, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Appl Catal B-Environ* **2011**; 105, 346-360.
- Anex, R.P., Aden, A., Kazi, F.K., Fortman, J., Swanson, R.M., Wright, M.M., Satrio, J.A., Brown, R.C., Daugaard, D.E., Platon, A., Kothandaraman, G., Hsu, D.D., Dutta, A. Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel* **2010**; 89, S29-S35.
- Anger, S., Trimis, D., Stelzner, B., Makhynya, Y., Peil, S. Development of a porous burner unit for glycerine utilization from biodiesel production by supercritical water reforming. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 7877-7883.
- Appari, S. Janardhanan, V.M., Bauri, R., Jayanti, S. Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 297-304.
- Aramburu, B. Reformado con vapor de bio-oil: condiciones para el proceso en dos etapas y modelo cinético. *Universidad del País Vasco* **2016**. Tesis Doctoral.
- Aranifard, S., Ammal, S.C., Heyden, A. On the importance of the associative carboxyl mechanism for the water-gas shift reaction at Pt/CeO₂ interface sites. *J Phys Chem C* **2014**; 118, 6314-6323.
- Argyle, M.D., Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**; 5, 145-269.
- Arora, S, Prasad, R. An Overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC Adv* **2016**; 6, 108668-108688.
- Arregi, A. Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of biomass and biomass/plastic mixtures for H₂ production. *Universidad del País Vasco* **2017**. Tesis Doctoral.
- Arteaga, G.J., Anderson, J.A., Rochester, C.H. Effects of oxidation–reduction and oxychlorination–reduction cycles on CO adsorption by Pt–Sn/Al₂O₃ catalysts. *J Catal* **1999**; 184, 268-279.
- Artetxe, M., Alvarez, J., Nahil, M.A., Olazar, M., Williams, P.T. Steam reforming of different biomass tar model compounds over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Energ Convers Manage* **2017**; 136, 119-126.
- Asadullah, M., Rahman, M.A., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* **2007**; 86, 2514-2520.
- Ashrafi, M., Pfeifer, C., Pröll, T., Hofbauer, H. Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts. *Energ Fuel* **2008**; 22, 4190-4195.
-

- Assaf, P.G.M., Nogueira, F.G.E., Assaf, E.M. Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass. *Catal Today* **2013**; 213, 2-8
- Bakenne, A., Nuttall, W., Kazantzis, N. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 7744-7753.
- Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energ* **2008**; 33, 4013-4029.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers Manage* **2009**; 50, 3147-3157.
- Balat, H., Kirtay, E. Hydrogen from biomass-Present scenario and future prospects. *Int J Hydrogen Energ* **2010**; 35, 7416-7426.
- Ball, M., Weeda. The hydrogen economy-Vision or reality? *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 7903-7919.
- Bandara, J.C., Eikeland, M.S., Moldestad, B.M.E. Analyzing the effects of particle density, size and size distribution for minimum fluidization velocity with Eulerian-Lagrangian CFD simulation. *Proceedings of the 58th Conference on simulation and Modelling (SIMS 58)* **2017**; 138, 60-65.
- Banerjee, A., Theron, R., Scott, R.W.J. Redispersion of transition metal nanoparticle catalysts in tetraalkylphosphonium ionic liquids. *Chem Comm* **2013**; 49, 3227-3229.
- Bang, Y., Seo, J.G., Song, I.K., Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-La-Al₂O₃ aerogel catalysts: Effect of La content. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 8307-8315.
- Banyasz, J.L., Li, S., Lyons-Hart, J., Shafer, K.H. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel* **2001**; 80, 1757-1763.
- Barbarias, I., Lopez, G., Alvarez, J., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chem Eng J* **2016**; 296, 191-198.
- Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl Catal A-Gen* **2001**; 212, 17-60.
- Baruah, R., Dixit, M., Basarkar, P., Parikh, D., Bhargava, A. Advances in ethanol autothermal reforming. *Renew Sust Energ Rev* **2015**; 51, 1345-1353.
- Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 308, 182-193.
- Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* **2007**; 32, 3343-3355.

- Bastan, F., Kazemeini, M., Larimi, A., Maleki, H. Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst. *Int J Hydrogen Energ* **2018**; 43, 614-621.
- Bednarczuk, L., Ramírez de la Piscina, P., Homs, N. H₂-production from CO₂-assisted ethanol steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 5256-5263.
- Behafarid, F., Roldan-Cuenya, B. Towards the understanding of sintering phenomena at the nanoscale: Geometric and environmental effects. *Top Catal* **2013**; 56, 1542-1559.
- Beltramini, J.N., Datta, R. Coke deposition on naphtha reforming catalysts: Influence of the hydrocarbon feed. *React Kinet Catal Lett* **1991**; 44, 345-352.
- Bengaard, H.S., Norskov, J.K., Sehested, J., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M., Rostrup-Nielsen, J.R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J Catal* **2002**; 209, 365-384.
- Bennett, N.M., Helle, S.S., Duff, S.J.B. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil. *Bioresour Technol* **2009**; 100, 6059-6063.
- Benrabaa R., Barama, A., Boukhlof, H., Guerrero-Caballero, J., Rubbens, A., Bordes-Richard, E., Löfberg, A., Vannier, R.N. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 12989-12996.
- Berard, J., Chiang, H., Bhan, A. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites. *J Catal* **2012**; 290, 210-219.
- Bertero, M., De la Puente, G., Sedran, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel* **2012**; 95, 263-271.
- Bertero, M., Gorostegui, H.A., Orrabalís, C.J., Guzmán, C.A., Calandri, E.L., Sedran, U. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. *Fuel* **2014**; 116, 409-414.
- Bilal, M., Jackson, S.D. Steam reforming of ethanol at medium pressure over Ru/Al₂O₃: effect of temperature and catalyst deactivation. *Catal Sci Technol* **2012**; 2, 2043-2051.
- Bimbela, F., Ábrego, J., Puerta, R., García, L., Arauzo, J. Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2017**; 209, 346-357.
- Biswas, P., Kunzru, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading. *Int J Hydrogen Energ* **2007**; 32, 969-980.
-

- Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D. Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol* **2002**; 65, 313-322.
- Blanco, P.H., Wu, C., Williams, P.T. Influence of Ni/SiO₂ catalyst preparation methods on hydrogen production from the pyrolysis/reforming of refuse derived fuel. *Int J Hydrogen Energy* **2014**; 39, 5723-5732.
- Blas, L., Dorge, S., Michelin, L., Dutournié, P., Lambert, A., Chiche, D., Bertholin, S. Influence of the regeneration conditions on the performances and the microstructure modifications of NiO/NiAl₂O₄ for chemical looping combustion. *Fuel* **2015**; 153, 284-293.
- Blas, L., Dutournié, P., Dorge, S., Josien, L., Kehrlí, D., Lambert, A. Thermal stability study of NiAl₂O₄ binders for chemical looping combustion application. *Fuel* **2016**; 182, 50-56.
- Bona, S., Guillén, P., Alcalde, J.G., García, L., Bilbao, R., Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt. *Chem Eng J* **2008**; 137, 587-597.
- Boucher, M.E., Chala, A., Pakdel, H., Roy, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy* **2000**; 19, 351-361.
- Bowker, M. Photocatalytic hydrogen production and oxygenate photoreforming. *Catal. Lett* **2012**; 142, 923-929.
- Braga, A.H., Sodr , E.R., Santos, J.B.O., Marques, C.M.P., Bueno, J.M.C. Steam reforming of acetone over Ni- and Co-based catalysts: Effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 195, 16-28.
- Breitkopf, C., Garsuch, A., Papp, H. Structure-activity relationships for sulfated zirconias - comparison of mesoporous samples based on organic precursors. *Appl Catal A-Gen* **2005**; 296, 148-156.
- Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* **2012**; 38, 68-94.
- Bühler, W., Dinjus, E., Ederer, H.J., Kruse, A., Mas, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. *J Supercrit Fluids* **2002**; 22, 37-53.
- Burri, D.R., Choi, K.M., Lee, J.H., Hanm D.S., Park, S.E. Influence of SBA-15 support on CeO₂-ZrO₂ catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂. *Catal Commun* **2007**; 8, 43-48.

- Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. *Catal Today* **2014**; 220-222, 21-31.
- Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ Catalyst. *Fuel* **2008**; 87, 2956–2960.
- Cai, W., Wang, F., Van Veen, A.C., Provendier, H., Mirodatos, C., Shen, W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst. *Catal Today* **2008**; 138, 152-156.
- Cai, W., Ramírez de la Piscina, P., Gabrowska, K., Homs, N. Hydrogen production from oxidative steam reforming of bio-butanol over CoIr-based catalysts: Effect of the support. *Bioresour Technol* **2013**; 128, 467-471.
- Cao, Y., Ran, R., Wu, X., Wu, x., Wan, J., Weng, D. Ageing resistance of rhodium supported on CeO₂–ZrO₂ and ZrO₂: Rhodium nanoparticle structure and Rh-support interaction under diverse ageing atmosphere. *Catal Today* **2017**; 281, 490-499.
- Cavallaro, S., Chiodo, V., Vita, A., Freni, S. J. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *J Power Sources* **2003**; 123, 10-16.
- Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa, L., Ramôa Ribeiro, F. Deactivation of FCC catalysts. *J Mol Catal A-Chem* **2008**; 292, 1-13.
- Chaalal, A., Ba, T., Garcia-Perez, M., Roy, C. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: aging and thermal stability. *Energy Fuel* **2004**; 18, 1535-1542.
- Challa, S.R., Delariva, A.T., Hansen, T.W., Helveg, S., Sehested, J., Hansen, P.L., Garzon, F., Datye, A.K. Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during Ostwald ripening. *J Am Chem* **2011**; 133, 20672-20675.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* **2002**; 81, 1051-1063.
- Chattanathan, S.A., Adhikari, S., Abdoulmoumine, N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renew Sust Energy Rev* **2012**; 16, 2366-2372.
- Chen, H., Yu, H., Peng, F., Yang, G., Wang, H., Yang, J., Tang, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. *Chem Eng J* **2010**; 160, 333-339.
- Chen, D., He, L. Towards an efficient hydrogen production from biomass: A review of processes and materials. *ChemCatChem* **2011**; 3, 490-511.
-

- Chen, L., Choong, C.K.S., Zhong Z., Huanf, L., Wang, Z., Lin, J. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2012**; 37, 16321-16332.
- Chen, D., Zhou, J., Zhang, Q., Zhu, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. *Renew Sust Energ Rev* **2014**; 40, 69-79.
- Chen, J., Tamura, M., Nakagawa, Y., Okumura, K., Tomishige, K. Promoting effect of trace Pd on hydrotalcite-derived Ni/Mg/Al catalyst in oxidative steam reforming of biomass tar. *Appl Catal B-Environ* **2015**; 179, 412-421.
- Chen, J., Sun, J., Wang, Y. Catalysts for steam reforming of bio-oil: A review. *Ind Eng Chem Res* **2017a**; 56, 4627-4637.
- Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W., Li, X. Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renew Sust Energ Rev* **2017b**; 79, 1091-1098.
- Cheng, S., Wei, L., Julson, J., Muthukumarappan, K., Kharel, P.R., Boakye, E. Hydrocarbon bio-oil production from pyrolysis bio-oil using non-sulfide Ni-Zn/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Process Technol* **2017**; 162, 78-86.
- Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew Sust Energ Rev* **2007**; 11, 1056-1086.
- Chiodo, V., Freni, S., Galvagno, A., Frusteri, F. Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. *Appl Catal A-Gen* **2010**; 381, 1-7.
- Chiou, J.Y.Z., Lai, C.L., Yu, S.W., Huang, H.H., Chuang, C.L., Wang, C.B. Effect of Co, Fe and Rh addition on coke deposition over Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 20689-20699.
- Choi, G.G., Oh, S.J., Lee, S.J., Kim, J.S. Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells. *Bioresour Technol* **2015**; 178, 99-107.
- Choi, Y.S., Elkasabi, Y., Tarves, P.C., Mullen, C.A., Boateng, A.A. Catalytic cracking of fast and tail gas reactive pyrolysis bio-oils over HZSM-5. *Fuel Process Technol* **2017**; 161, 132-138.
- Chowdhury, M.B.I., Hossain, M.M., Charpentier, P.A., Effect of supercritical water gasification treatment on Ni/La₂O₃-Al₂O₃-based catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2011**; 405, 84-92.
- Christensen, K.O., Chen, D., Lodeng, R., Holmen, A. Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 314, 9-22.
- Ciddor, L., Bennett, J.A. Hunns, J.A., Wilson, K., Lee, A.F. Catalytic upgrading of bio-oils by esterification. *J Chem Technol Biotechnol* **2015**; 90, 780-795.

- Ciftci, A., Peng, B., Jentys, A., Lercher, J.A., Hensen, E.J.M. Support effects in the aqueous phase reforming of glycerol over supported platinum catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2012**; 431-432, 113-119.
- Collard, F.X., Blin, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew Sust Energ Rev* **2014**; 38, 594-608.
- Constantinou, D.A., Alvarez-Galván, M.C., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M. Low-temperature conversion of phenol into CO, CO₂ and H₂ by steam reforming over La-containing supported Rh catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2012**; 117-118, 81-95.
- Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L., O'Connor, P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *J Catal* **2007**; 247, 307-327.
- Coronado, I., Stekrova, M., Reinikainen, M., Simell, P., Lefferts, L., Lehtonen, J. A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 11003-11032.
- Coronado, I., Stekrova, M., Moreno García, L., Reinikainen, M., Simell, P., Karinen, R., Lehtonen, J. Aqueous-phase reforming of methanol over nickel-based catalysts for hydrogen production. *Biomass Bioenerg* **2017**; 106, 29-37.
- Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**; 418, 964-967.
- Costello, K.W. Why natural gas has an uncertain future. *Electricity J* **2017**; 30, 18-22.
- Cui, H., Grace, J.R. Spouting of biomass particles: A review. *Bioresour Technol* **2008**; 99, 4008-4020.
- Czekaj, I., Loviat, F., Raimondi, F., Wambach, J., Biollaz, S., Wokaun, A. Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Appl Catal A-Gen* **2007**; 329, 68-78.
- Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Ind Eng Chem Res* **2002**; 41, 4209-4215.
- Czernik, S., Bridgwater, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energ Fuel* **2004**, 18, 590-598.
- Czernik, S., French, R. Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 744-750.
- Da Silva, A.M., De Souza, K.R., Mattos, L.V., Jacobs, G., Davis, B.H., Noronha, F.B. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catal Today* **2011**; 164, 234-239.
-

- Da Silva Jr, R.B., Brandao, S.T., Lucotti, A., Tommasini, M.S., Castiglioni, C., Groppi, G., Beretta, A. Chemical pathways in the partial oxidation and steam reforming of acetic acid over a Rh-Al₂O₃ catalyst. *Catal Today* **2017**; 289, 162-172.
- Da Silva Veras, T., Simonato Mozer, T., dos Santos, D.C.R.M., Aldara da Silva, C. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 2018-2033.
- Darmstadt, H., Garcia-Perez, M., Adnot, A., Chala, A., Kretschmer, D., Roy, C. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. An X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy study. *Energ Fuel* **2004**; 18, 1291-1301.
- Datye, A.K., Xu, Q., Kharas, K.C., McCarty, J.M. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? *Catal Today* **2006**; 111, 59-67.
- Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic, J.A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2003**; 43, 13-26.
- Davidian, T., Guilhaume, N., Iojoiu, E., Provendier, H., Mirodatos, C. Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process. *Appl Catal B-Environ* **2007**; 73, 116-127.
- De Araujo, G.C., de Lima, S.M., Assaf, J.M., Peña, M.A., Fierro, J.L.G., Rangel, M.D.C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming. *Catal Today* **2008**; 133-135, 129-135.
- De Chen, Christensen, K.O., Ochoa-Fernández, E., Yu, Z., Totdal, B., Latorre, N., Monzón, A., Holmen, A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J Catal* **2005**; 229, 82-96.
- De Lima, S.M., Da Cruz, I.O., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *J Catal* **2008**; 257, 356-368.
- De Lima, S.M., Da Silva, A.M., Da Costa, L.O.O., Graham, U.M., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *J Catal* **2009**; 268, 268-281.
- Demirbas, A., Arin, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energ Source* **2002**; 24, 471-482.
- Demirbas, M.F., Balat, M. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. *J Sci Ind Res* **2007**; 66, 797-804.
- Diagne, C., Idriss, H., Kiennemann, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catal Commun* **2002**; 3, 565-571.

- Didillon, B. Catalyst regeneration process and use of the catalyst in hydrocarbon conversion processes. **1997 US Patent 5672801 A**.
- Diebold, J.P., Czernik, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energ Fuel* **1997**; 11, 1081-1091.
- Dincer, I., Rosen, M.A. Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. *Energy Sustain Dev* **2011**; 15, 137-146.
- Dincer, I., Acar, C., Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 11094-11111.
- Ding, M.Y., Tu, J.y., Wang, T.J., Ma, L.L., Wang, C.G., Chen, L.G. Bio-syngas methanation towards synthetic natural gas (SNG) over highly active Al₂O₃-CeO₂ supported Ni catalyst. *Fuel Process Technol* **2015**; 134, 480-486.
- Domine, M.E., Van Veen, A.C., Schuurman, Y., Mirodatos, C. Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel. *ChemSusChem* **2008**; 1, 179-181.
- Dong, X., Wu, Z., Chang, X., Jin, W., Xu, N. One-step synthesis and characterization of La₂NiO_{4+δ} mixed-conductive oxide for oxygen permeation. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 6910-6915.
- Doshi, V.A., Vuthaluru, H.B., Bastow, T. Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process Technol* **2005**; 86, 885-897.
- Du, C., Mo, J., Li, H. Renewable hydrogen production by alcohols reforming using plasma and plasma-catalytic technologies: Challenges and opportunities. *Chem Rev* **2015**; 115, 1503-1542.
- Ebiad, M.A., El-Hafiz, D.R.A., Elsalamony, R.A., Mohamed, L.S. Ni supported high surface area CeO₂-ZrO₂ catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming. *RSC Adv* **2012**; 2, 8145-8156.
- Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A.V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2008**; 12, 2092-2116.
- Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwander, G.G., Rotness, L.J., Olarte, M.V., Zacher, A.H., Solantausta, Y. Catalytic hydroprocessing of fast pyrolysis bio-oil from pine sawdust. *Energ Fuel* **2012**; 26, 3891-3896.
- Eriksson, S., Rojas, S., Boutonnet, M., Fierro, J.L.G. Effect of Ce-doping on Rh/ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane. *Appl Catal A-Gen* **2007**; 326, 8-16.
- Erkiaga, A., Lopez, G., Barbarias, I., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., HDPE pyrolysis-steam reforming in a tandem spouted bed-fixed bed reactor for H₂ production. *J Anal Appl Pyrol* **2015**; 116, 34-41.
-

- Esmacili, J., Rahimpour, F. Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: Heat treatment with hydrogen injection. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 24197-24204.
- Fassinou, W.F., Van de Steene, L., Toure, S., Martin, E. What correlation is appropriate to evaluate biodiesels and vegetable oils higher heating value (HHV)? *Fuel* **2011**; 90, 3398-3403.
- Fatsikostas, A.N., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catal Today* **2002**, 75, 145-155.
- Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J Catal* **2004**; 225, 439-452.
- Feeley, O.C., Sachtler, W.M.H. Redispersion of palladium in Y-zeolites by chlorine. *Appl Catal* **1991**; 75, 93-103.
- Fermoso, J., Gil, M.V., Rubiera, F., Chen, D. Multifunctional Pd/Ni-Co catalyst for hydrogen production by chemical looping coupled with steam reforming of acetic acid. *ChemSusChem* **2014**; 7, 3063-3077.
- Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process Technol* **2013**; 112, 48-56.
- Ferrandon, M., Krause, T. Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 311, 135-145.
- Fierro, V., Akdim, O., Provendier, H., Mirodatos, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *J Power Sources* **2005**; 145, 659-666.
- Fogassy, G., Thegarid, N., Toussaint, G., Van Veen, A.C., Schuurman, Y., Mirodatos, C. Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 96, 476-485.
- Fontaine, M.L., Laberty-Robert, C. Ansart, F., Tailhades, P. Elaboration and characterization of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ powders and thin films via a modified sol-gel process. *J Solid State Chem* **2004**; 177, 1471-1479.
- Fornasiero, P., Di Monte, R., Rao G.R., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., Graziani, M. Rh-loaded $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *J Catal* **1995**; 151, 168-177.
- Forzatti, P., Lietti, L. Catalyst deactivation. *Catal Today* **1999**; 52, 165-181.

- Fu, X., Long, J., Wang, X., Leung, D.Y.C., Ding, Z., Wu, L., Zhang, Z., Li, Z., Fu, X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. *Int J Hydrogen Energy* **2008**; 33, 6484–6491.
- Fu, P., Yi, W., Li, Z., Li, Y., Wang, J., Bai, X. Comparative analysis on sorption enhanced steam reforming and conventional steam reforming of hydroxyacetone for hydrogen production: Thermodynamic modeling. *Int J Hydrogen Energy* **2013**; 38, 11893-11901.
- Fu, P., Yi, W., Li, Z., Bai, X., Zhang, A., Li, Y., Li, Z., Investigation on hydrogen production by catalytic steam reforming of maize stalk fast pyrolysis bio-oil. *Int J Hydrogen Energy* **2014**; 39, 13962-13971.
- Fuentes, G.A., Salinas-Rodríguez, E. Realistic particle size distributions during Sintering by Ostwald ripening. *Stud Surf Sci Catal* **2001**; 139, 503-510.
- Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**; 238, 37–38.
- Gable, P., Brown, R.C. Effect of biomass heating time on bio-oil yields in a free fall fast pyrolysis reactor. *Fuel* **2016**; 166, 361-366.
- Gaertner, C.A., Serrano-Ruíz, J.C., Braden, D.J., Dumesic, J.A. Ketonization reactions of carboxylic acids and ester over ceria-zirconia as biomass-upgrading processes. *Ind Eng Chem Res* **2010**; 49, 6027-6033.
- Galdámez, J.R., García, L., Bilbao, R. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energ Fuel* **2005**; 19, 1133-1142.
- Gallego, G.S., Mondragón, F., Tatibouët, J.M., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C. Carbon dioxide reforming of methane over La_2NiO_4 as catalyst precursor-Characterization of carbon deposition. *Catal Today* **2008**; 133-135, 200-209.
- Gama, L., Ribeiro, M.A., Barros, B.S., Kiminami, R.H.A., Weber, I.T., Costa, A.C.F.M. Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method. *J Alloy Comp* **2009**, 483, 453-455.
- Gao, N., Liu, S., Han, Y., Xing, C., Li, A. Steam reforming of biomass tar for hydrogen production over NiO/ceramic foam catalyst. *Int J Hydrogen Energy* **2015**; 40, 7983-7990.
- Garbarino, G., Laggazo, A., Riani, P., Busca, G. Steam reforming of ethanol-phenol mixture on Ni/ Al_2O_3 : Effect of Ni loading and sulphur deactivation. *Appl Catal, B-Environ* **2013**; 129, 460-472.
- García, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition. *Appl Catal A-Gen* **2000**; 201, 225-239.
-

- García, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R. CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst. *Fuel Process Technol* **2001**; 69, 157-174.
- García-García, I., Acha, E., Bizkarra, K., Martínez de Ilarduya, J., Requies, J., Cambra, J.F. Hydrogen production by steam reforming of m-cresol, a bio-oil model compound, using catalysts supported on conventional and unconventional supports. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 14445-14455.
- García-Perez, M., Chala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Roy, C. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy* **2007**; 31, 222-242.
- García-Perez, M., Shen, J., Wang, X.S., Li, C.Z. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Process Technol* **2010**; 91, 296-305.
- Gardner, T.H., Spivey, J.J., Kugler, E.L., Pakhare, D. CH₄-CO₂ reforming over Ni-substituted barium hexaaluminate catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2013**; 455, 129-136.
- Garetto, T.F., Vignatti, C.I., Borgna, A., Monzón, A. Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride. *Appl Catal B-Environ* **2009**; 87, 211-219.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J. Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons. *Energ Fuel* **2004**; 18, 1640-1647.
- Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. Pyrolytic lignin removal to valorise biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *J Chem Technol Biotechnol* **2010**; 85, 132-144.
- Glinski, M., Kijenski, J., Jakubowski, A. Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems. *Appl Catal A-Gen* **1995**; 128, 209-217.
- Goicoechea, S., Kraveva, E., Sokolov, S., Schneider, M., Pohl, M.M., Kockmann, N., Ehrich, H. Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid. *Appl Catal A-Gen* **2016**; 514, 182-191.
- Gómez-Gualdrón, D., Balbuena, P. Characterization of carbon atomistic pathways during single-walled carbon nanotube growth on supported metal nanoparticles. *Carbon* **2013**; 57, 298-309.
- Gonzalez-Delacruz, V.M., Ternero, F., Pereñiguez, R., Caballero, A., Holgado, J.P. Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. *Appl Catal A-Gen* **2010**; 384, 1-9.
- González-Elípe, A.R., Espinós, J.P., Fernández, A., Munuera, G. Depth profiling of catalyst samples: An XPS-based model for the sputtering behavior of powder materials. *J Catal* **1991**; 130, 627-641.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2008**; 12, 504-517.

- Greluk, M., Rybak, P., Slowik, G., Rotko, M., Machocki, A. Comparative study on steam and oxidative steam reforming of ethanol over 2KCo/ZrO₂ catalyst. *Catal Today* **2015**; 242, 50-59.
- Guil-Lopez, R., Navarro, R.M., Ismail, A.A., Al-Sayari, S.A., Fierro, J.L.G. Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 5289-5296.
- Gunawan, R., Li, X., Larcher, A., Hu, X., Mourant, D., Chaiwat, W., Wu, H., Li, C.Z. Hydrolysis and glycosidation of sugars during the esterification of fast pyrolysis bio-oil. *Fuel* **2012**; 95, 146-151.
- Guo, C., Zhang, J., Zhang, X. Comparative study of LaNiO₃ and La₂NiO₄ catalysts for partial oxidation of methane. *React Kinet Catal Lett* **2008**; 95, 89-97.
- Guo, Y., Zou, J., Shi, X., Rukundo, P., Wang, Z.J. A Ni/CeO₂-CDC-SiC catalyst with improved coke resistance in CO₂ reforming of methane. *ACS Sust Chem Eng* **2017**; 5, 2330-2338.
- Gutiérrez Ortiz, F.J., Campanario, F.J., Ollero, P. Supercritical water reforming of model compounds of bio-oil aqueous phase: Acetic acid, acetol, butanol and glucose. *Chem Eng J* **2016**; 298, 243-258.
- Gutiérrez, A., Karinen, R., Airaksinen, S., Kaila, R., Krause, A.O.I. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 8967-8977.
- Han, X., Yu, Y., He, H., Shan, W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce-La solid solution. *Int J Hydrogen Energ* **2013**; 38, 10293-10304.
- Han, X., Wang, Y., Zhang, Y., Yu, Y., He, H. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce-La solid solution. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 11177-11186.
- Haneda, M., Shinoda, K., Nagane, A., Houshito, O., Takagi, H., Nakahara, Y., Hiroe, K., Fujitani, T., Hamada, H. Catalytic performance of rhodium supported on ceria-zirconia mixed oxides for reduction of NO by propene. *J Catal* **2008**; 259, 223-231.
- Hanley, E.S., Deane, J.P., Ó Gallachóir, B.P. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renew Sust Energ Rev* **2017**; 82, 3027-3045.
- Hansen, T.W., Delariva, A.T., Challa, S.R., Datye, A.K. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or Ostwald ripening? *Acc Chem Res* **2013**; 46, 1720-1730.
- Hardiman, K.M., Cooper, C.G., Adesina, A.A., Lange, R. Post-mortem characterization of coke-induced deactivated alumina-supported Co-Ni catalysts. *Chem Eng Sci* **2006**; 61, 2565-2573.
-

- Harju, H., Lehtonen, J., Lefferts, L. Steam- and autothermal-reforming of n-butanol over Rh/ZrO₂ catalyst. *Catal Today* **2015**; 244, 47-57.
- Hashemnejad, S.M., Parvari, M. Deactivation and regeneration of nickel-based catalysts for steam-methane reforming. *Chin J Catal* **2011**; 32, 273-279.
- Helveg, S., Sehested, J., Rostrup-Nielsen, J.R. Whisker carbon in perspective. *Catal Today* **2011**; 178, 42-46.
- Hepola, J., Simell, P. Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas II. Chemisorption of hydrogen sulphide. *Appl Catal B-Environ* **1997**; 14, 305-321.
- Hew, K.L., Tamidi, A.M., Yusup, S., Lee, K.T., Ahmad, M.M. Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP). *Bioresour Technol* **2010**; 101, 8855-8858.
- Hinaje, M., Raël, S., Caron, J.P., Davat, B. An innovating application of PEM fuel cell: Current source controlled by hydrogen supply. *Int J Hydrogen Energ* **2012**; 37, 12481-12488.
- Hoang, T.M.C., Geerdink, B., Sturm, J.M., Lefferts, L., Seshan, K. Steam reforming of acetic acid – A major component in the volatiles formed during gasification of humin. *Appl Catal, B-Environ* **2015**; 163, 74-82.
- Hodes, M., Marrone, P.A., Hong, G.T., Smith, K.A., Tester, J.W. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation-Part A: Fundamentals and research. *J Supercrit Fluids* **2004**; 29, 265–288.
- Hofmann, S., Han, Y.S., Wang, J.Y. Depth resolution and preferential sputtering in depth profiling of sharp interfaces. *Appl Surf Sci* **2017**; 410, 354-362.
- Holgado, J.P., Alvarez, R., Munuera, G. Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂. *Appl Surf Sci* **2000**; 161, 301-315.
- Hou, L.J., Dong, N., Ren, Z.Y., Zhang, B., Hu, S.L. Cooling and coke deposition of hydrocarbon fuel with catalytic steam reforming. *Fuel Process Technol* **2014**; 128, 128-133.
- Hou, T., Yu, B., Zhang, S., Xu, T., Wang, D., Cai, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Rh/CeO₂ catalyst. *Catal Commun* **2015**; 58, 137-140.
- Hu, X., Lu, G. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 99, 289-297.
- Hu, X., Zhang, L., Lu, G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. *Appl Catal A-Gen* **2012**; 427-428, 49-57.

- Hu, X., Dong, D., Shao, X., Zhang, L., Lu, G. Steam reforming of acetic acid over cobalt catalysts: Effects of Zr, Mg and K addition. *Int J Hydrogen Energy* **2017**; 42, 4793-4803.
- Huber, G.W., Corma, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angew Chem Int Ed* **2007**; 46, 7184-7201.
- Hung, C.C, Chen, S.L, Liao, Y.K, Chen, C.H, Wang, J.H. Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 27,4955-4966.
- Ibarra, A., Rodríguez, E., Sedran, U., Arandes, J.M., Bilbao, J. Synergy in the cracking of a blend of bio-oil and vacuum gasoil under fluid catalytic cracking conditions. *Ind Eng Chem Res* **2016**; 55, 1872-1880.
- Ikura, M., Stanculescu, M., Hogan, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass Bioenerg* **2003**; 24, 221-232.
- International Energy Agency. *World Energy Outlook 2016*. **2016**
- International Energy Agency. *World Energy Outlook 2017*. **2017**
- Ishiguro, S., Itom S., Kunimori, K. Syngas conversion using RhVO₄ and Rh₂MnO₄ catalysts: Regeneration and redispersion of Rh metal by calcination and reduction treatments. *Catal Today* **1998**; 45, 1-4.
- Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A. Fluidized bed catalytic combustion. *Catal Today* **1999**; 47, 339-346.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A., Ashwath, N. Biofuels production through biomass pyrolysis-A technological review. *Energies* **2012**; 5, 4952-5001.
- Jamil, F., Ahmad, M.M., Yusup, S., Abdullah, B. Upgrading of bio-oil from palm kernel shell by catalytic cracking in the presence of HZSM-5. *Int J Green Energy* **2016**; 13,424-429.
- Jeon, Y., Kim, H., Lee, C., Lee, S., Song, S., Shul, Y.G. Efficient methane reforming at proper reaction environment for the highly active and stable fibrous perovskite catalyst. *Fuel* **2017**; 207, 493-502.
- Jia, Z., Zhang, C., Cai, D., Blair, E., Qian, W., Wei, F. The analysis of hot spots in large scale fluidized bed reactors. *RSC Adv* **2017**; 7, 20186-20191.
- Jiang, X., Ellis, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: Mixture production. *Energ Fuel* **2010a**; 24, 1358-1364.
- Jiang, X., Ellis, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: Thermal stability. *Energ Fuel* **2010b**; 24, 2699-2706.
- Jiao, Y., Zhang, J., Du, Y., Li, F., Li, C., Lu, J., Wang, J., Chen, Y. Hydrogen production by catalytic steam reforming of hydrocarbon fuels over Ni/Ce-Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effects of SrO addition. *Int J Hydrogen Energy* **2016**; 41, 13436-13447.
-

- Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I, López-Fonseca, R. Behaviour of nickel-alumina spinel (NiAl_2O_4) catalysts for isooctane steam reforming. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 5281-5288.
- Junming, X., Jianchun, J., Yunjuan, S., Yanju, L. Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics. *Biomass Bioenerg* **2008**; 32, 1056-1061.
- Kamiuchi, N., Taguchi, K., Matsui, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. Sintering and redispersion of platinum catalysts supported on tin oxide. *Appl Catal B-Environ* **2009**; 89, 65-72.
- Karaman, B.P., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., Dogu, T. Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 26257-26269.
- Karim, A. M., Su, Y., Sun, J., Yang, C., Strohm, J.J., King, D.L., Wang, Y. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 96, 441-448.
- Kartusch, C., Krumeich, F., Safonova, O., Hartfelder, U., Makosch, M., Sá, J., van Bokhoven, J.A. Redispersion of gold multiple-twinned particles during liquid-phase hydrogenation. *ACS Catal* **2012**; 2, 1394-1403.
- Kechagiopoulos, P.N., Voutetakis, S.S., Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor. *Energ Fuel* **2006**; 20, 2155-2163.
- Khateria, S., Gupta, A., Deo, G., Kunzru, D. Effect of calcination temperature on stability and activity of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at high pressure condition. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 14123-14132.
- Khor, K.H., Lim, K.O., Zainal, Z.A. Characterization of bio-oil: A by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *Am J Appl Sci* **2009**; 6, 1647-1652.
- Kim, J.H., Suh, D.J., Park, T.J., Kim, K.L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2000**; 197, 191-200.
- Kingsley, J.J., Manickam, N., Patil, K.C. Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides. *Bull Mater Sci* **1990**; 13, 179-189.
- Kirumakki, S.R., Nagaraju, N., Chary, K.V.R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 299, 185-192.
- Koike, N., Hosokai, S., Takagaki, A., Nishimura, S., Kikuchi, R., Ebitani, K., Suzuki, Y., Oyama, S.T. Upgrading of pyrolysis bio-oil using nickel phosphide catalysts. *J Catal* **2016**; 333, 115-126.

- Kordouli, E., Kordulis, Ch., Lycourghiotis, A., Cole, R., Vasudevan, P.T., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. HDO activity of carbon-supported Rh, Ni and Mo-Ni catalysts. *Mol Catal* **2017**; 441, 209-220.
- Kruse, A., Dinjus, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions. *J Supercrit Fluids* **2007**; 39, 362–380.
- Kruse, A. Hydrothermal biomass gasification. *J Supercrit Fluids* **2009**; 47, 391–399.
- Kubacka, A., Martínez-Arias, A., Fernández-García, M., Newton, M.A. Dynamic “operando” observation of 1 wt% Pd-based TWCs: Simultaneous XAS/DRIFTS/mass spectrometry analysis of the effects of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ loading on structure, reactivity and performance. *Catal Today* **2009**; 145, 288-293.
- Kudo, A., Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* **2009**; 38, 253–278.
- Kugai, J., Subramani, V., Song, C., Engelhard, M.H., Chin, Y.H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. *J Catal* **2006**; 238, 430-440.
- Kumar, N., Roy, A., Wang, Z., L’Abbate, E.M., Haynes, D., Shekhawat, D., Spivey, J.J. Bi-reforming of methane on Ni-based pyrochlore catalyst. *Appl Catal A-Gen* **2016**; 517, 211-216.
- Kumar, A., Chakraborty, J.P., Singh, R. Bio-oil: the future of hydrogen generation. *Biofuels* **2017**; 8, 663-674.
- Kumar, R., Enjamuri, N., Shah, S., Al-Fastesh, A.S., Bravo-Suárez, J.J., Chowdhury, B. Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. *Catal Today* **2018**; 302, 16-49.
- Kusakabe, K., Sotowa, K., Eda, T., Iwamoto, Y. Methane steam reforming over Ce–ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Process Technol* **2004**; 86, 319-326.
- Lambrou, P.S., Polychronopoulou, K., Petalidou, K.C., Efsthathiou, A.M. Oxy-chlorination as an effective treatment of aged Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for Pd redispersion. *Appl Catal B-Environ* **2012**; 111-112, 349-359.
- Lan, P., Xu, Q., Zhou, M., Lan, L., Zhang, S., Yan, Y., Catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in fixed bed and fluidized bed reactors. *Chem Eng Technol* **2010**; 33, 2021-2028.
- Lan, P., Xu, Q., Lan, L., Ren, Z., Zhang, S., Yan, Y., A model for carbon deposition during hydrogen production by the steam reforming of bio-oil. *Energy Sources Part A* **2014**; 36, 250-258.
- Lappas, A.A., Bezergianni, S., Vasalos, I.A. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal Today* **2009**; 145, 55-62.
-

- Lassi, U., Polvinen, R., Suhonen, S., Kallinen, K., Savimäki, A., Härkönen, M., Valden, M., Keiski, R.L. Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies. *Appl Catal A-Gen* **2004**; 263, 241-248.
- Latorre, N., Cazaña, F., Martínez-Hansen, V., Royo, C., Romeo, E., Monzón, A. Ni-Co-Mg-Al catalysts for hydrogen and carbonaceous nanomaterials production by CCVD of methane. *Catal Today* **2011**; 172, 143-151.
- Leijenhorst, E.J., Wolters, W., Van de Beld, L., Prins, W. Autothermal catalytic reforming of pine wood derived fast pyrolysis-oil in a 1.5 kg/h pilot installation: Aspects of adiabatic operation. *Fuel Process Technol* **2013**; 115, 164-173.
- Lemonidou, A.A., Vagia, E.C., Lercher, J.A. Acetic acid reforming over Rh supported on La₂O₃/CeO₂-ZrO₂: Catalytic performance and reaction pathway analysis. *ACS Catal* **2013**; 3, 1919-1928.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* **1998**; 41, 207-219.
- Li, C., Chen, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochim Acta* **1995**; 256, 457-465.
- Li, L., Howard, C., King, D.L., Gerber, M., Dagle, R., Stevens, D. Regeneration of sulfur deactivated Ni-based biomass syngas cleaning catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2010**; 49, 10144-10148.
- Li, Z., Hu, X., Zhang, L., Liu, S., Lu, G. Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO₂ catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation. *Appl Catal A-Gen* **2012**; 417-418, 281-289.
- Li, D., Li, X., Gong, J. Catalytic reforming of oxygenates: State of the art and future prospects. *Chem Rev* **2016a**; 116, 11529-11653.
- Li, P., Yu, B., Li, J., Yao, X., Zhao, Y., Li, Y. A single layer solid oxide fuel cell composed of La₂NiO₄ and doped ceria-carbonate with H₂ and methanol as fuels. *Int J Hydrogen Energ* **2016b**; 41, 9059-9065.
- Li, J., Liu, X., Zhan, W., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G. Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria-zirconia solid solution. *Catal Sci Technol* **2016c**; 6, 897-907.
- Liao, X., Zhang, Y., Hill, M., Xia, X., Zhao, Y., Jiang, Z. Highly efficient Ni/CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride. *Appl Catal A-Gen* **2014**; 488, 256-264.
- Lim, S.S., Lee, H.J., Moon, D.J., Kin, J.H., Park, N.C., Shin, J.S., Kim, Y.C. Autothermal reforming of propane over Ce modified Ni/LaAlO₃ perovskite-type catalysts. *Chem Eng J* **2009**; 152, 220-226.

- Lin, K.H., Wang, C.B., Chien, S.H. Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO₃ perovskite. *Int J Hydrogen Energy* **2013**; 38, 3226-3232.
- Lin, B.J., Chen, W.H., Budzianowski, W.M., Hsieh, C.T., Lin, P.H. Emulsification analysis of bio-oil and diesel under various combinations of emulsifiers. *Appl Energy* **2016**; 178, 746-757.
- Liu, B.S., Au, C.T. Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas. *Appl Catal A-Gen* **2003**; 244, 181-195.
- Liu, C.J., Ye, J., Jiang, J., Pan, Y. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane. *ChemCatChem* **2011**; 3, 529-541.
- Liu, Y., Li, Z., Leahy, J.J., Kwapinski, W. Catalytically upgrading bio-oil via esterification. *Energy Fuel* **2015**; 29, 3691-3698.
- Lobo, L.S., Figueiredo, J.L., Bernardo, C.A. Carbon formation and gasification on metals. Bulk diffusion mechanism: A reassessment. *Catal Today* **2011**; 178, 110-116.
- Lombard, C., Le Doze, S., Marencak, E., Marquaire, P.M., Le Noc, D., Bertrand, G., Lopicque, F. In situ regeneration of the Ni-based catalytic reformer of a 5 kW PEMFC system. *Int J Hydrogen Energy* **2006**; 31, 437-440.
- Lónyi, F., Valyon, J., Someus, E., Hancsók, J. Steam reforming of bio-oil from pyrolysis of MBM over particulate and monolith supported Ni/γ-Al₂O₃ catalysts. *Fuel* **2013**; 112, 23-30.
- Lopez, G., Erkiaga, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. Hydrogen production by high density polyethylene steam gasification and in-line volatile reforming. *Ind Eng Chem Res* **2015**; 54, 9536-9544.
- Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Mkhize, N.M., Danon, B., van der Gryp, P., Görgens, J.F., Bilbao, J., Olazar, M. Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Convers Manage* **2017**; 142, 523-532.
- López-Haro, M., Aboussaïd, K., González, J.C., Hernández, J.C., Pintado, J.M., Blanco, G., Calvino, J.L., Midgley, P.A., Bayle-Guillemaud, P., Trasobares, S., Scanning transmission electron microscopy investigation of differences in the high temperature redox deactivation behavior of CePrO_x particles supported on modified alumina. *Chem Mater* **2009**; 21, 1035-1045.
- Lu, Q., Yang, X.L., Zhu, X.F. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *J Anal Appl Pyrol* **2008**; 82, 191-198.
- Lu, Q., Li, W.Z., Zhu, X.F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Convers Manage* **2009**; 50, 1376-1383.
-

- Lucrédio, A.F., Bellido, J.D.A., Assaf, E.M., Effects of adding La and Ce to hydrotacite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. *Appl Catal A-Gen* **2010**; 388, 77-85.
- Lucrédio, A.F., Assaf, J.M., Assaf, E.M. Reforming of a model biogas on Ni and Rh–Ni catalysts: Effect of adding La. *Fuel Process Technol* **2012**; 102, 124-131.
- Luengnaruemitchai, A., Kaengsilalai, A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Chem Eng J* **2008**; 144, 96-102.
- Luo, N., Jiang, Z., Shi, H., Cao, F., Xiao, T., Edwards, P.P. Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2009**; 34, 125–129.
- Luo, S., Yi, C., Zhou, Y. Bio-oil production by pyrolysis of biomass using hot blast furnace slag. *Renew Energy* **2013**; 50, 373-377.
- Luo, M., Yi, Y., Wang, S., Wang, Z., Du, M., Pan, J., Wang, Q. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renew Sust Energ Rev* **2017**; 81, 3186-3214.
- Lupescu, J.A., Schwank, J.W., Dahlberg, K.A., Seo, C.Y., Fisher, G.B., Peczonczyk, S.L., Rhodes, K., Jagner, M.J., Haack, L.P. Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersión. *Appl Catal B-Environ* **2016**; 183, 343-360.
- Maneering, T., Hidajat, K., Kawi, S. LaNiO₃ perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H₂ in feed stream. *Catal Today* **2011**; 171, 24-35.
- Marafi, M., Stanislaus, A., Furimsky, E. Chapter 4 - Catalyst Deactivation. *Handbook of spent hydroprocessing catalysts* **2017**; 67-140.
- Martin, N., Viniegra, M., Lima, E., Espinosa, G. Coke characterization on Pt/Al₂O₃-β-zeolite reforming catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2004**; 43, 1206-1210.
- Matas-Güell, B., Babich, I., Nichols, K.P., Gardeniers, J.G.E., Lefferts, L., Seshan, K. Design of a stable steam reforming catalyst-A promising route to sustainable hydrogen from biomass oxygenates. *Appl Catal B-Environ* **2009**; 90, 38-44.
- Matas-Güell, B., Babich, I., Lefferts, L., Seshan, K. Steam reforming of phenol over Ni-based catalysts-A comparative study. *Appl Catal B-Environ* **2011**; 106, 280-286.
- Mathure, P.V., Ganguly, S., Patwardhan, A.V., Saha, R.K. Steam reforming of ethanol using a commercial nickel-based catalyst. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 8471-8479.
- Mattos, L.V., Jacobs, G., Davis, B.H., Noronha, F. B. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem Rev* **2012**; 112, 4094– 4123.

- McGlade, C., Pye, S., Ekins, P., Bradshaw, M., Watson, J. The future role of natural gas in the UK: A bridge to nowhere? *Energy Policy* **2018**; 113, 454-465.
- Medrano, J.A., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. *Energy* **2011**; 36, 2215-2224.
- Mei, Y., Wu, C., Liu, R. Hydrogen production from steam reforming of bio-oil model compound and byproducts elimination. *Int J Hydrogen Energy* **2016**; 41, 9145-9152.
- Milina, M., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J. Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts. *Catal Today* **2014**; 235, 176-183.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U., Steele, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energ Fuel* **2006**; 20, 848-889.
- Mohanty, P., Patel, M., Pant, K.K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu-Zn supported calcium aluminate. *Bioresour Technol* **2012**; 123, 558-565.
- Moliner, R., Lázaro, M.J., Suelves, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. *Int J Hydrogen Energy* **2016**; 41, 19500-19508.
- Mondal, T., Pant, K.K., Dalai, A.K. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. *Appl Catal A-Gen* **2015**; 499, 19-31.
- Montero, C. Condiciones de proceso y modelado cinético del reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃- α Al₂O₃. *Universidad del País Vasco* **2015**. Tesis Doctoral.
- Montero, C., Ochoa, A., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. *J Catal* **2015a**; 331, 181-192.
- Montero, C., Oar-Arteta, L., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy* **2015b**; 40, 15963-15971.
- Montero, C., Remiro, A., Arandia, A., Benito, P.L., Gayubo, A.G., J. Bilbao. Reproducible performance of a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming under reaction-regeneration cycles. *Fuel Process Technol* **2016**; 152, 215-222.
- Monzón, A., Garetto, T.F., Borgna, A. Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: a kinetic model. *Appl Catal A-Gen* **2003**; 248, 279-289.
- Moradi, G.R., Rahmanzadeh, M., Khosravian, F. The effects of partial substitution of Ni by Zn in LaNiO₃ perovskite catalyst for methane dry reforming. *J CO₂ Util* **2014**; 6, 7-11.
-

- Morales-Cano, F., Lundegaard, L.F., Tiruvalam, R.R., Falsig, H., Skjoth-Rasmussen, M.S. Improving the sintering resistance of Ni/Al₂O₃ steam-reforming catalysts by promotion with noble metals. *Appl Catal A-Gen* **2015**; 498, 114-125.
- Morgan, K., Goguet, A., Hardacre, C. Metal redispersion strategies for recycling of supported metal catalysts: A perspective. *ACS Catal* **2015**; 5, 3430-3445.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl Catal A-Gen* **2011**; 407, 1-19.
- Mortola, V.B., Ruiz, J.A.A., Mattos, L.V., Noronha, F.B., Hori, C.E. Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalyst-Effect of the thermal treatment of the support. *Catal Today* **2008**, 133-135, 906-912.
- Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., Kapteijn, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Appl Catal A-Gen* **2001**; 212, 3-16.
- Moura, J.S., Souza, M.O.G., Rangel, M.C., Effect of magnesium on the properties on nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. *Fuel* **2008**; 87, 3627-3630.
- Mullen, C.A., Boateng, A.A. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. *J Anal Appl Pyrol* **2011**, 90, 197-203.
- Mulligan, C.J., Strezov, L., Strezov, V. Pyrolysis of biomass. In *Biomass Processing Technologies* (V. Strezov & T.J. Evans, Eds.) **2015**; CRC Press, pp.123-153.
- Muñoz, M., Moreno, S., Molina, R. Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo-MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 12284-12294.
- Nabgan, W., Abdullah, T.A.T., Mat, R., Nabgan, B., Jalil, A.A., Firmansyah, L., Triwahyono, S. Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 8975-8985.
- Nair, M.M., Kaliaguine, S., Kleitz, F. Nanocast LaNiO₃ perovskites as precursors for the preparation of coke-resistant dry reforming catalysts. *ACS Catal* **2014**; 4, 3837-3846.
- Nair, M.M., Kaliaguine, S. Structured catalysts for dry reforming of methane. *New J Chem* **2016**; 40, 4049-4060.
- Nasir Uddin, M., Wan Daus, W.M.A., Abbas, H.F. Kinetics and deactivation mechanisms of the thermal decomposition of methane in hydrogen and carbon nanofiber co-production over Ni-supported Y zeolite-based catalysts. *Energy Convers Manage* **2014**; 87, 796-809.

- Natesakhawat, S., Oktar, O., Ozkan, U.S. Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane. *J Mol Catal A-Chem* **2005**; 241, 133-146.
- Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Álvarez-Galván, M.C., Loricera, C.V., Fierro, J.L.G. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2009**; 92, 154-167.
- Navarro, R.M., Sánchez-Sánchez, M.C., Alvarez-Galvan, M.C., del Valle, F., Fierro, J.L.G. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy Environ* **2009**; 2, 35-54.
- Neef, H.J. International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy* **2009**; 34, 327-333.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gómez-Barea, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Prog Energ Combust Sci* **2011**; 37, 611-630.
- Neyts, E. C., Ostrikov, K., Sunkara, M. K., Bogaerts, A. Plasma catalysis: synergistic effects at the nanoscale. *Chem Rev* **2015**; 115, 13408–13446.
- Nikolaidis, P., Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sust Energ Rev* **2017**; 67, 597-611.
- Nogueira, F.G.E., Assaf, P.G.M., Carvalho, H.W.P., Assaf, E.M. Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 160-161, 188-199.
- Nozawa, T., Mizukoshi, Y., Yoshida, A., Naito, S. Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO₂ supported Ru catalysts. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 146, 221-226.
- Nozawa, T., Mizukoshi, Y., Yoshida, A., Hikichi, S., Naito, S. Formation of Ru active species by ion-exchange method for aqueous phase reforming of acetic acid. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 168-176.
- Oar-Arteta, L. Catalyst development and kinetic modelling for the steam reforming of dimethyl ether. *Universidad del País Vasco* **2014**. Tesis Doctoral.
- Oar-Arteta, L., Remiro, A., Vicente, J., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Stability of CuZnOAl₂O₃/HZSM-5 and CuFe₂O₄/HZSM-5 catalysts in dimethyl ether steam reforming operating in reaction–regeneration cycles. *Fuel Process Technol* **2014**; 126, 146-154.
- Oar-Arteta, L., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming over a CuFe₂O₄/γ-Al₂O₃ bifunctional catalyst. *Ind Chem Res* **2015**; 54, 9722-9732.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E. Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energ Fuel* **2003**; 17, 1075–1084.
-

- Ochoa, A., Aramburu, B., Valle, B., Resasco, D.E., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P. Role of oxygenates and effect of operating conditions in the deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil. *Green Chem* **2017a**; 19, 4315-4333.
- Ochoa, A., Barbarias, I., Artetxe, M., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Castaño, P. Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. *Appl Catal-B: Environ* **2017b**; 209, 554-565.
- Ochoa, A. Control of coke deactivation in the steam reforming of biomass derived oxygenates. *Universidad del País Vasco* **2018**. Tesis Doctoral
- Okal, J., Kubicka, H. Influence of oxidation–reduction treatment on activity of Re/ γ -Al₂O₃ catalyst diluted with γ -alumina. *Appl Catal A-Gen* **2001**; 209, 375-381.
- Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Bilbao, J. Hydrodynamics of sawdust and mixtures of wood residues in conical spouted beds. *Ind Eng Chem Res* **1994**; 33, 993-1000.
- Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Bilbao, J. Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400–500 °C. *J Chem Technol Biotechnol* **2001**; 76, 469-476.
- Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *J Anal Appl Pyrol* **2009**; 85, 359-365.
- Ortiz-Toral, P.J., Satrio, J., Brown, R.C., Shanks, B.H. Steam reforming of bio-oil fractions: Effect of composition and stability. *Energ Fuel* **2011**; 25, 3289-3297.
- Osorio-Vargas, P., Campos, C.H., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G., Reyes, P. Improved ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts doped with CeO₂ or/and La₂O₃: Influence in reaction pathways including coke formation. *Appl Catal A-Gen* **2015**; 505, 159-172.
- Paasikallio, V., Azhari, A., Kihlman, J., Simell, P., Lehtonen, J. Oxidative steam reforming of pyrolysis oil aqueous fraction with zirconia pre-conversion catalyst. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 12088-12096.
- Palma, V., Ruocco, C., Meloni, E., Ricca, A. Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported PteNi/CeO₂ catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 42, 1598-1608.
- Pantu, P., Gavalas, G.R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2002**; 223, 253-260.
- Parsland, C., Larsson, A.C., Benito, P., Fornasari, G., Brandin, J. Nickel-substituted bariumhexaaluminates as novel catalysts in steam reforming of tars. *Fuel Process Technol* **2015**; 140, 1-11.

- Pasel, J., Wohrab, S., Kreft, S., Rotov, M., Löhken, K., Peters, R., Stolten, D. Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts. *J Power Sources* **2016**; 325, 51-63.
- Patel, M., Kumar, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. *Renew Sust Energy Rev* **2016**; 58, 1293-1307.
- Paulmier, T., Fulcheri, L. Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chem Eng J* **2005**; 106, 59-71.
- Pechini, M.P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor?, *US Patent* 3,330,697; **1967**.
- Peela, N.R., Kunzru, D. Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor. *Int J Hydrogen Energy* **2011**; 36, 3384-3396.
- Pengpanich, S., Meeyoo, V., Rirksomboon, T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. *Catal Today* **2004**; 93-95, 95-105.
- Penninger, J.M., Rep, M. Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy* **2006**; 31, 1597-1606.
- Pereira, E.B., de la Piscina, P.R., Marti, S., Homs. H₂ production by oxidative steam reforming of ethanol over K promoted Co-Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts N. *Energy Environ Sci* **2010**; 3, 487-493.
- Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Martínez, A., Palacios, J., Vega-Hernández, M., Rodríguez-Lugo, V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Int J Hydrogen Energy* **2011**; 36, 6601-6608.
- Peters, T.A., Benes, N.E., Holmen, A., Keurentjes, J.T.F. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 297, 182-188.
- Pieck, C.L., Marecot, P., Barbier, J. Preparation of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts by surface redox reactions II. Influence of the acid medium on Re deposition and Pt-Re interaction. *Appl Catal A-Gen* **1996**; 143, 283-298.
- Pieck, C.L., Vera, C.R., Parera, J.M. Study of industrial and laboratory regeneration of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts. *Stud Surf Sci Catal* **2001**; 139, 279-286.
- Pinilla, J.L., Suelves, I., Lázaro, M.J., Moliner, R., Palacios, J.M. Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon. *Int J Hydrogen Energy* **2008**; 33, 2515-2524.
- Podor, R., Clavier, N., Ravaux, J., Claparede, L., Dacheux, N., Bernache-Assollant, D. Dynamic aspects of cerium dioxide sintering: HT-ESEM study of grain growth and pore elimination. *J Eur Ceram Soc* **2012**; 32, 353-362.
-

- Pojanavaraphan, C., Nakaranuwattana, W., Luengnaruemitchai, A., Gulari, E. Effect of support composition and metal loading on Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts for the oxidative steam reforming of methanol. *Chem Eng J* **2014**; 240, 99-108.
- Polychronopoulou, K., Costa, C.N., Efstathiou, A.M. The role of oxygen and hydroxyl support species on the mechanism of H₂ production in the steam reforming of phenol over metal oxide-supported-Rh and -Fe catalysts. *Catal Today* **2006**; 112, 89-93.
- Polychronopoulou, K., Efstathiou, A.M. Spillover of labile OH, H, and O species in the H₂ production by steam reforming of phenol over supported-Rh catalysts. *Catal Today* **2006**; 116, 341-347.
- Prakash, R., Singh, R.K., Murugan, S. Use of biodiesel and bio-oil emulsions as an alternative fuel for direct injection diesel engine. *Waste Biomass Valor* **2013**; 4, 475-484.
- Pstrowska, K., Walendziewski, J., Stolarski, M. Hydrotreating of oil from rapeseed cake pyrolysis over NiMo/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Process Technol* **2014**; 128, 191-198.
- Puga, A.V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coord Chem Rev* **2016**; 315, 1-66.
- Qin, H., Guo, C., Wu, Y., Zhang, J. Effect of La₂O₃ promoter on NiO/Al₂O₃ catalyst in CO methanation. *Korean J Chem Eng* **2014**; 31, 1168-1173.
- Quinelato, A.L., Longo, E., Perazolli, L.A., Varela, J.A. Effect of ceria content on the sintering of ZrO₂ based ceramics synthesized from a polymeric precursor. *J Eur Ceram Soc* **2000**; 20, 1077-1084.
- Quitete, C.P.B., Bittencourt, R.C.P., Souza, M.M.V.M. Steam reforming of tar using toluene as a model compound with nickel catalysts supported on hexaaluminates. *Appl Catal A-Gen* **2014**; 478, 234-240.
- Ramos, M.C., Navascués, A.I., García, L., Bilbao, R., Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. *Ind Eng Chem Res* **2007**; 46, 2399-2406.
- Reddy, L.H., Reddy, G.K., Devaiah, D., Reddy, B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO₂-M_xO_y (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation. *Appl Catal A-Gen* **2012**; 445-446, 297-305.
- Remiro, A. Producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de biooil. Integración en el proceso de las etapas térmica, catalítica y de captura de CO₂. *Universidad del País Vasco* **2012**. Tesis Doctoral.
- Remiro, A., Valle, B., Aguyo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process Technol* **2013a**; 115, 222-232.

- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin. *Energ Fuel* **2013b**; 27, 7549-7559.
- Remiro, A., Valle, A., Oar-Arteta, L., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil/bio-ethanol mixtures in a continuous thermal-catalytic process. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 6889-6898.
- Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Comparison of Ni based and Rh based catalyst performance in the oxidative steam reforming of raw bio-oil. *Energ Fuel* **2017**; 31, 7147-7156.
- Remón, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., García, L., Arauzo, J. Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Appl Catal B-Environ* **2013**; 132-133, 433-444.
- Remón, J., Broust, F., Volle, G., García, L., Arauzo, J. Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 5593-5608.
- Rennard, D., French, R., Czernik, S., Josephson, T., Schmidt, L. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. *Int J Hydrogen Energ* **2010**; 35, 4048-4059.
- Rida, K., Peña, M.A., Sastre, E., Martínez-Arias, A. Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method. *J Rare Earths* **2012**; 30, 210-216.
- Rioche, C.; Kulkarni, S.; Meunier, F.C.; Breen, J. P.; Burch, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Appl Catal, B-Environ* **2005**; 61, 130-139.
- Rocchini, E., Vicario, M., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A. Reduction and oxygen storage behavior of noble metals supported on silica-doped ceria. *J Catal* **2002**; 211, 407-421.
- Rodríguez-Aguado, E., Infantes-Molina, A., Ballesteros-Plata, D., Cecilia, J.A., Barroso-Martín, I., Rodríguez-Castellón, E. Ni and Fe mixed phosphides catalysts for O-removal of a bio-oil model molecule from lignocellulosic biomass. *Mol Catal* **2017**; 437, 130-139.
- Roh, H.S., Potdar, H.S., Jun, K.W. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts. *Catal Today* **2004**; 93-95, 39-44.
- Roh, H.S., Koo, K.Y., Yoon, W.L. Combined reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts to produce synthesis gas for gas to liquid (GTL) process. *Catal Today* **2009**; 146, 71-75.
-

- Roh, H.S, Potdar, H.S., Jeong, D.W., Kim, K.S., Shim, J.O., Jang, W.J. Synthesis of highly active nano-sized (1 wt% Pt/CeO₂) catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application. *Catal Today* **2012**; 185, 113-118.
- Romero-Sarría, Martínez, L.M., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. Surface dynamics of Au/CeO₂ catalysts during CO oxidation. *J Phys Chem C* **2007**; 111, 14469-14475.
- Rostrup-Nielsen, J.R. Some principles relating to the regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst. *J Catal* **1971**; 21, 171-178.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Adv Catal* **2002**; 47, 65-139.
- Rotgerink, H.G.J.L., Bosch, H., Van Ommen, J.G., Ross, J.R.H. The effect of Ni-Al ratio on the properties of coprecipitated nickel-alumina catalysts with high nickel contents. *Appl Catal* **1986**; 27, 41-53.
- Ruckenstein, E., Malhotra, M.L. Splitting of platinum crystallites supported on thin, nonporous alumina films. *J Catal* **1976**; 41, 303-311.
- Rüdisüli, M., Schildhauer, T.J., Biollaz, S., Van Ommen, J.R. Scale-up of bubbling fluidized bed reactors-A review. *Powder Technol* **2012**; 217, 21-38.
- Rymin, E.M., Honkela, M.L., Viljava, T.R., Krause, A.O.I. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃. *Appl Catal A-Gen* **2010**; 389, 114-121.
- Salehi, E., Azad, F.S., Harding, T., Abedi, J., Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure. *Fuel Process Technol* **2011**; 92, 2203-2210.
- Salhi, N., Petit, C., Kiennemann, A. Steam reforming of methane on nickel aluminate defined structures with high Al/Ni ratio. *Stud Surf Sci Catal* **2008**; 174, 1335-1338.
- Samolada, M.C. Baldauf, W., Vasalos, I.A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel* **1998**; 77, 1667-1675.
- Samolada, M.C., Papafotica, A., Vasalos, I.A. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis. *Energ Fuel* **2000**; 14, 1161-1167.
- Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* **2007**; 32, 1462-1471.
- Sankaranarayanan, T.M., Berenguer, A., Ochoa-Hernández, C., Moreno, I., Jana, P., Coronado, J.M., Serrano, D.P., Pizarro, P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties. *Catal Today* **2015**; 243, 163-172.

- Satyanarayana, C.V., Srikant, D., Gurav, H.R. Chapter 5 – Catalysts deactivation and regeneration. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (S. Joshi & V. Ranade, Eds.) **2016**; Elsevier, pp.187-219.
- Sedjame, H.J., Fontaine, C., Lafaye, G., Barbier Jr, J. On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. *Appl Catal B-Environ* **2014**; 144, 233–242.
- Sehested, J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *J Catal* **2003**; 217, 417-426.
- Sehested, J., Gelten, J.A.P., Remediakis, I.N., Bengaard, H., Norskov, J.K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *J Catal* **2004**; 223, 432-443.
- Sehested, J., Gelten, J.A.P., Helveg, S. Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. *Appl Catal A-Gen* **2006**; 309, 237-246.
- Sehested, J., Larsen, N.W., Falsig, H., Hinnemann, B. Sintering of nickel steam reforming catalysts: Effective mass diffusion constant for Ni-OH at nickel surfaces. *Catal Today* **2014**; 228, 22-31.
- Seo, Y.S., Jung, Y.S., Yoon, W.L., Jang, I.G., Lee, T.W. The effect of Ni content on a highly active Ni-Al₂O₃ catalyst prepared by the homogeneous precipitation method. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 94-102.
- Serrano-Lotina, A., Rodríguez, L., Muñoz, G., Martín, A.J., Folgado, M.A., Daza, L., Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature, *Catal Commun* **2011**; 12, 961-967.
- Seyedejn-Azad, F., Abedi, J., Salehi, E., Harding, T., Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support. *Chem Eng J* **2012**; 180, 145-150.
- Seyedejn-Azad, F., Salehi, E., Abedi, J., Harding, T. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. *Fuel Process Technol* **2011**; 92, 563-569.
- Seyedejn-Azad, F., Abedi, J., Sampouri, S. Catalytic steam reforming of aqueous phase of bio-oil over Ni-based alumina-supported catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2014**; 53, 17937-17944.
- Shabaker, J.W., Dumesic, J.A. Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-modified Ni catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2004**; 43, 3105-3112.
- Shafaghat, H., Rezaei, P.S., Daud, W.M.A.W. Catalytic hydrodeoxygenation of simulated phenolic bio-oil to cycloalkanes and aromatic hydrocarbons over bifunctional metal/acid catalysts of Ni/HBeta, Fe/HBeta and NiFe/HBeta. *J Ind Eng Chem* **2016**; 35, 268-276.
-

- Shamskar, F.R., Rezaei, M., Meshkani, F. The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni-Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 4155-4164.
- Shang, Z., Li, S., Li, L., Liu, G., Liang, X. Highly active and stable alumina supported nickel nanoparticle catalysts for dry reforming of methane. *Appl Catal B-Environ* **2017**; 201, 302-309.
- Sharma, P.K., Saxena, N., Roy, P.K., Bhatt, A. Hydrogen generation by ethanol steam reforming over Rh/Al₂O₃ and Rh/CeZrO₂ catalysts: A comparative study. *Int J Hydrogen Energ* **2016**; 41, 6123-6133.
- Shih, K., Leckie, J.O. Nickel aluminate spinel formation during sintering of simulated Ni-laden sludge and kaolinite. *J Eur Ceram Soc* **2007**; 27, 91-99.
- Si, J., Liu, G., Liu, J., Zhao, L., Li, S., Guan, Y., Liu, Y. Ni nanoparticles highly dispersed on ZrO₂ and modified with La₂O₃ for CO methanation. *RSC Adv* **2016**; 6, 12699-12707.
- Silencieux, F., Bouchoucha, M., Mercier, O., Turgeon, S., Chevalier, P., Kleitz, F., Forin, M.A. Mesoporous silica nanoparticles under sintering conditions: A quantitative study. *Langmuir* **2015**; 31, 13011-13021.
- Silva, T.F., Dias, J.A.C., Maciel, C.G., Assaf, J.M. Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions. *Catal Sci Technol* **2013**; 3, 635-643.
- Simson, A., Farrauto, R., Castaldi, M. Steam reforming of ethanol/gasoline mixtures: Deactivation, regeneration and stable performance. *Appl Catal B-Environ* **2011**; 106, 295-303.
- Sing, K.S.W., Williams, R.T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorpt Sci Technol* **2004**; 22, 773-782.
- Singh, S., Zubenko, D., Rosen, B.A. Influence of LaNiO₃ shape on its solid-phase crystallization into coke-free reforming catalysts. *ACS Catal* **2016**; 6, 4199-4205.
- Snoeck, J.W., Froment, G.F. Steam/CO₂ reforming of methane. Carbon filament formation by the boudouard reaction and gasification by CO₂, by H₂, and by steam: Kinetic study. *Ind Eng Chem Res* **2002**; 41, 4252-4265.
- Song, M., Zhong, Z., Dai, J. Different solid acid catalysts influence on properties and chemical composition change of upgrading bio-oil. *J Anal Appl Pyrol* **2010**, 89, 166-170.
- Spivey, J.J. Deactivation of reforming catalysts. In *Fuel cells: Technologies for fuel processing* (D. Shekhawat, J.J. Spivey & D.A. Berry, Eds.) **2011**; Elsevier, pp. 285-315.

- Srisriwat, N., Therdthianwong, S., Therdthianwong, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. *Int J Hydrogen Energ* **2009**; 34, 2224-2234.
- Stedile, T., Ender, L., Meier, H.F., Simionatto, E.I., Wiggers, V.R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources. *Renew Sust Energ Rev* **2015**; 50, 92-108.
- Stella, K.C., Nesaraj, A.S., Low temperature soft chemical synthesis of bright blue CoAl₂O₄ spinel particles. *J Nepal Chem Soc* **2010**; 25, 62-69.
- Strekova, M., Rinta-Paavola, A., Karinen, R. Hydrogen production via aqueous-phase reforming of methanol over nickel modified Ce, Zr and La oxide supports. *Catal Today* **2018**; 304, 143-152.
- Sugisawa, M., Takanabe, K., Harada, M., Kubota, J., Domen, K., Effects of La addition to Ni/Al₂O₃ catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane. *Fuel Process Technol* **2011**; 92, 21-25.
- Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., Kikuchi, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *Int J Hydrogen Energ* **2012**; 37, 5527-5531.
- Takanabe, K., Aika, K., Inazu, K., Baba, T., Seshan, K., Lefferts, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ ZrO₂ Catalysts. *J Catal.* **2006**; 243, 263-269.
- Takodoro, S.K., Muccillo, E.N.S. Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders. *J Eur Ceram Soc* **2002**; 22, 1723-1728.
- Tanabe, T., Nagai, Y., Dohmae, K., Sobukawa, H., Shinjoh, H. Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO. *J Catal* **2008**; 257, 117-124.
- Tande, L.N., Dupont, V. Autothermal reforming of palm empty fruit bunch bio-oil: thermodynamic modelling. *AIMS Energy* **2016**; 4, 68-92.
- Tang, S., Ji, L., Lin, J., Zeng, H.C., Tan, K.L., Li, K. CO₂ Reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors. *J Catal* **2000**; 194, 424-430.
- Tankov, I., Arishtirova, K., Bueno, J.M.C., Damyanova, S. Surface and structural features of Pt/PrO₂-Al₂O₃ catalysts for dry methane reforming. *Appl Catal A-Gen* **2014**; 474, 135-148.
- Tanksale, A., Wong, Y., Beltramini, J.N., Lu, G.Q. Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2007**; 32, 717-724.
- Tanksale, A., Zhou, C.H., Beltramini, J.N., Lu, G.Q. Hydrogen production by aqueous phase reforming of sorbitol using bimetallic Ni-Pt catalysts: metal support interaction. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2009**; 65, 83-88.
-

- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Lu, G.M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renew Sustain Energy Rev* **2010**; 14, 166-182.
- Tao, K., Shi, L., Ma, Q., Wang, D., Zeng, C., Kong, C., Wu, M., Chen, L., Zhou, S., Hu, Y., Tsubaki, N. Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel-alumina composite catalyst. *Chem Eng J* **2013**; 221, 25-31.
- Tatarchuk, B.J., Dumesic, J.A. Physical characterization of FeTiO₂ model supported catalysts: III. Combined electron microscopic and spectroscopic studies of reduction and oxidation behavior. *J Catal* **1981**; 70, 335-346.
- Thaicharoensutcharittham, S., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Rirksomboon, T. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts. *Catal Today* **2011**; 164, 257-261.
- Tomishige, K., Miyazawa, T., Asadullah, M., Ito, S.I., Kunimori, K. Catalyst performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts. *Green Chem* **2003**; 5, 399-403.
- Tóth, M., Varga, E., Oszkó, A., Baán, K., Kiss, J., Erdöhelyi, A. Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support. *J Mol Catal A-Chem* **2016**; 411, 377-387.
- Trane, R., Dahl, S., Skjoth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. *Int J Hydrogen Energy* **2012**; 37, 6447-6472.
- Trane-Restrup, R., Resasco, D.E., Jensen, A. D. Steam reforming of light oxygenates. *Catal Sci Technol* **2013**, 3; 3292–3302.
- Trimm, D.L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal Today* **1997**; 37, 233-238.
- Trimm, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catal Today* **1999**; 49, 3-10.
- Tsuji, I., Kato, H., Kudo, A. Visible-Light-Induced H₂ Evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS–CuInS₂–AgInS₂ solid-solution photocatalyst. *Angew Chem* **2005**; 117, 3631–3634.
- Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ates, F., Özbay, N., Pütün, A.E. Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel* **2010**; 89, 176-184.
- Vagia, E.C., Lemonidou, A.A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *Int J Hydrogen Energy* **2008**; 33, 2489-2500.
- Vagia, E.C., Lemonidou, A.A. Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming. *J Catal* **2010**; 269, 388-396.

- Valle, B. Obtención de aromáticos y olefinas por transformación catalítica del líquido de pirólisis de biomasa vegetal. *Universidad del País Vasco* **2008**. Tesis Doctoral.
- Valle, B., Gayubo, A.G., Alonso, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl Catal B-Environ* **2010**; 100, 318-327.
- Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *Int J Hydrogen Energy* **2013**; 38, 1307-1318.
- Valle, B., Aramburu, B., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. *Appl Catal B-Environ* **2014a**; 147, 402-410.
- Valle, B., Aramburu, B., Santiviago, C., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Upgrading of bio-oil in a continuous process with dolomite catalyst. *Energy Fuel* **2014b**; 28, 6419-6428.
- Valle, B., Aramburu, B., Arandia, A., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Optimal conditions of thermal treatment unit for the steam reforming of raw bio-oil in a continuous two-step reaction system. *Chem Eng Trans* **2017**; 57, 205-210.
- Valle, B., Aramburu, B., Benito, P.L., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Biomass to hydrogen-rich gas via steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst: Effect of space-time and steam-to-carbon ratio. *Fuel* **2018a**; 216, 445-455.
- Valle, B., Aramburu, B., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α Al₂O₃: Influence of temperature on product yields and catalyst deactivation. *Fuel* **2018b**; 216, 463-474.
- Vamvuka, D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes- An overview. *Int J Energy Res* **2011**; 35-835-862.
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy* **2010**; 35, 232-242.
- Varez, A., Garcia-Gonzalez, E., Sanz, J. Cation miscibility in CeO₂-ZrO₂ oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis. *J Mater Chem* **2006**; 16, 4249-4256.
- Venderbosch, R.H., Ardiyanti, A.R., Wildschut, J., Oasmaa, A., Heeres, H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *J Chem Technol Biotechnol* **2010**; 85, 674-686.
-

- Venderbosch, R.H., Prins, W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioprod, Bioref* **2010**; 4, 178-208.
- Vicente, J. Catalizadores y condiciones de operación para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de dimetil éter y etanol. *Universidad del País Vasco* **2012**. Tesis Doctoral.
- Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energ* **2014a**; 39, 12586–12596.
- Vicente, J., Ereña, J., Montero, C., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. *Int J Hydrogen Energ* **2014b**; 39, 18820-18834.
- Vita, A., Italiano, C., Pino, L., Laganà, M., Recupero, V. Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane. Part II: Stability, regenerability and sulfur poisoning of low loading Rh-based catalyst. *Appl Catal B- Environ* **2017**; 218, 317-326.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G., Politi, L. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel* **1999**; 78, 1147-1159.
- Vos, B., Poels, E., Blik, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. *J Catal* **2001**; 198, 77-88.
- Wang, D., Czernik, S., Chornet, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energ Fuel* **1998**; 12, 19-24.
- Wang, S., Lu, G.Q. A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Ind Eng Chem Res* **1999**; 38, 2615-2625.
- Wang, Z., Pan, Y., Dong, T., Zhu, X., Kan, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Sadakata, M., Li, Q., Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts. *Appl Catal A-Gen* **2007**; 320, 24-34.
- Wang, W., Ran, R., Shao, Z., Lithium and lanthanum promoted Ni-Al₂O₃ as an active and highly coking resistant catalyst layer for solid-oxide fuel cells operating on methane. *J Power Sources* **2011**; 196, 90-97.
- Wang, S., Cai, Q., Guo, Z., Wang, Y., Wang, X. Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil. *Bioresources* **2012**; 7, 5019-5031.
- Wang, Y.; Hu, X.; Mourant, D.; Song, Y.; Zhang, L.; Lievens, C.; Xiang, J.; Li, C.Z. Evolution of aromatic structures during the reforming of bio-oil: Importance of the interactions among bio-oil components. *Fuel* **2013**; 111, 805-812.
- Wang, S., Cai, Q., Zhang, F., Li, X., Zhang, L., Luo, Z. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 18675-18687.

- Wang, S., Zhang, F., Cai, Q., Zhu, L., Luo, Z. Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2015**; 40, 11406-11413.
- Wang, Z., Hu, X., Dong, D., Parkinson, G., Li, C.Z. Effects of calcination temperature of electrospun fibrous Ni/Al₂O₃ catalysts on the dry reforming of methane. *Fuel Process Technol* **2017**; 155, 246-251.
- Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z., Tian, Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energ* **2008**; 33, 6657-6666.
- Weng, S.F., Hsieh, H.C., Lee, C.S. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2017**; 42, 2849-2860.
- White, J.E., Catalo, W.J., Legendre, B.L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J Anal Appl Pyrol* **2011**, 91, 1-33.
- Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Ind Eng Chem Res* **2009**; 48, 10324-10334.
- Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y., Wang, F. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. *Fuel Process Technol* **2008**; 89, 1306-1316.
- Wu, C., Liu, R. Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ* **2010**; 35, 7386-7398.
- Wu, C., Liu, R. Sustainable hydrogen production from steam reforming of bio-oil model compound based on carbon deposition/elimination. *Int J Hydrogen Energ* **2011**; 36, 2860-2868.
- Xie, H., Yu, Q., Yao, X., Duan, W., Zuo, Z., Qin, Q. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts. *J Energy Chem* **2015**; 24, 299-308.
- Xiu, S., Shahbazi, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2012**; 16, 4406-4414.
- Xu, Z., Li, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhou, R., Duan, Z. Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl Catal A-Gen* **2001**; 210, 45-53.
- Xu, J., Zhou, W., Wang, J., Li, Z., Ma, J. Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts. *Chin J Catal* **2009**; 30, 1076-1084.
- Xu, Q., Lan, P., Zhang, B., Ren, Z., Yan, Y., Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a fluidized-bed reactor. *Energ Fuel* **2010**; 24 6456-6462.
-

- Xu, Q.; Xie, D.; Wang, F.; Yan, Y. Mechanism of hydrogen production by the catalytic steam reforming of bio-oil. *Energ Sources, Part A* **2013a**; 35, 1028–1038.
- Xu, W., Liu, Z., Johnston-Peck, A.C., Senanayake, S.D., Zhou, G., Stacchiola, D., Stach, E.A., Rodriguez, J.A. Steam reforming of ethanol on Ni/CeO₂: Reaction pathway and interaction between Ni and the CeO₂ support. *ACS Catal* **2013b**; 3, 975-984.
- Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catal Today* **2009**; 144, 362-366.
- Yamada, Y., Segawa, M., Sato, F., Kojima, T., Sato, S. Catalytic performance of rare earth oxides in ketonization of acetic acid. *J Mol Catal A-Chem* **2011**; 346, 79-86.
- Yan C.F., Hu, E.Y., Cai, C.L. Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction with in situ carbon dioxide capture. *Int J Hydrogen Energ* **2010**; 35, 2612-2616.
- Yan, S.Z., Zhai, Q., Li, Q.X. Maximum hydrogen production by autothermal steam reforming of bio-oil with NiCuZnAl catalyst. *Chin J Chem Phys* **2012**; 25, 365-372.
- Yang, X. An experimental investigation on the deactivation and regeneration of a steam reforming catalyst. *Renew Energy* **2017**; 112, 17-24.
- Yang, Z., Kumar, A., Huhnke, R.L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renew Sust Energ Rev* **2015**; 50, 859-870.
- Yao, D., Wu, C., Yang, H., Hu, Q., Nahil, M.A., Chen, H., Williams, P.T. Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts. *Int J Hydrogen Energ* **2014**; 39, 14642-14652.
- Yin, R., Liu, R., Mei, Y., Fei, W., Sun, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* **2013**; 112, 96-104.
- Yung, M.M., Jablonski, W.S., Magrini-Bair, K.A. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energ Fuel* **2009**; 23, 1874-1887.
- Zacher, A.H., Olarte, M.V., Santosa, D.M., Elliot, D.C., Jones, S.B. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chem* **2014**; 16, 491-515.
- Zanguie, M., Moghaddam, A.Z., Arasteh, M. The influence of nickel loading on reducibility of NiO/Al₂O₃ catalysts synthesized by sol-gel method. *Chem Eng Res Bull* **2010**; 14, 97-102.

- Zeng, S.H., Su, H.Q., Ding, N., Yu, S.Y., Liu, K.W. Co/SBA-16: Highly selective Fischer-Tropsch synthesis catalyst towards diesel fraction. *J Fuel Chem Technol* **2014a**; 42, 449-454.
- Zeng, Y., Ma, H., Zhang, H., Ying, W., Fang, D. Highly efficient NiAl₂O₄-free Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation. *Fuel* **2014b**; 137, 155-163.
- Zhang, Y.C., Kershaw, R., Dwight, K., Wold, A. Stabilization of Cubic ZrO₂ with Rh(III) and/or La(III). *J Solid State Chem* **1988**; 72, 131-136.
- Zhang, Q., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energ Convers Manage* **2007**; 48, 87-92.
- Zhang, L., Liu, R., Yin, R., Mei, Y. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renew Sust Energ Rev* **2013**; 24, 66-72.
- Zhang, R.J., Xia, G.F., Li, M.F., Wu, Y., Nie, H., Li, D.D. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *J Fuel Chem Technol* **2015**; 43, 1359-1365.
- Zhou, L., Li, L., Wei, N., Li, J., Basset, J.M. Effect of NiAl₂O₄ formation on Ni/Al₂O₃ stability during dry reforming of methane. *ChemCatChem* **2015**; 7, 2508-2516.
- Zhu, Q., Zhang, Q., Wen, L. Anti-sintering silica-coating CuZnAlZr catalyst for methanol synthesis from CO hydrogenation. *Fuel Process Technol* **2017**; 156, 280-289.
-



CHAPTER 10

Appendix

10. APPENDIX

A. REPRODUCIBILITY OF KINETIC RESULTS AT DIFFERENT TIME ON STREAM

The results previously mentioned concerning to the kinetic results of Rh/ZDC (Chapter 4), Ni/LaAl850 and NiAl₂O₄ (Chapter 5) catalysts at different times on stream are shown in the Appendix A.

As commented, for the correct interpretation of the deactivation dynamics of the catalysts selected and, in order to determine the evolution of the catalytic properties (i.e. physicochemical and metallic) along the reaction, it has been necessary carrying out several experimental runs with fresh catalysts and different TOS. In total, four different reaction times have been selected for each catalyst, whose values have been defined from the kinetic results obtained until complete deactivation of the catalyst (longest reaction time). Obviously, the operating conditions have been kept constant for each catalyst.

Figures A1-A3 show the good reproducibility of the kinetic results at different time on stream for Rh/ZDC (Figure A.1), Ni/LaAl850 (Figure A.2) and NiAl₂O₄ (Figure A.3) catalysts.

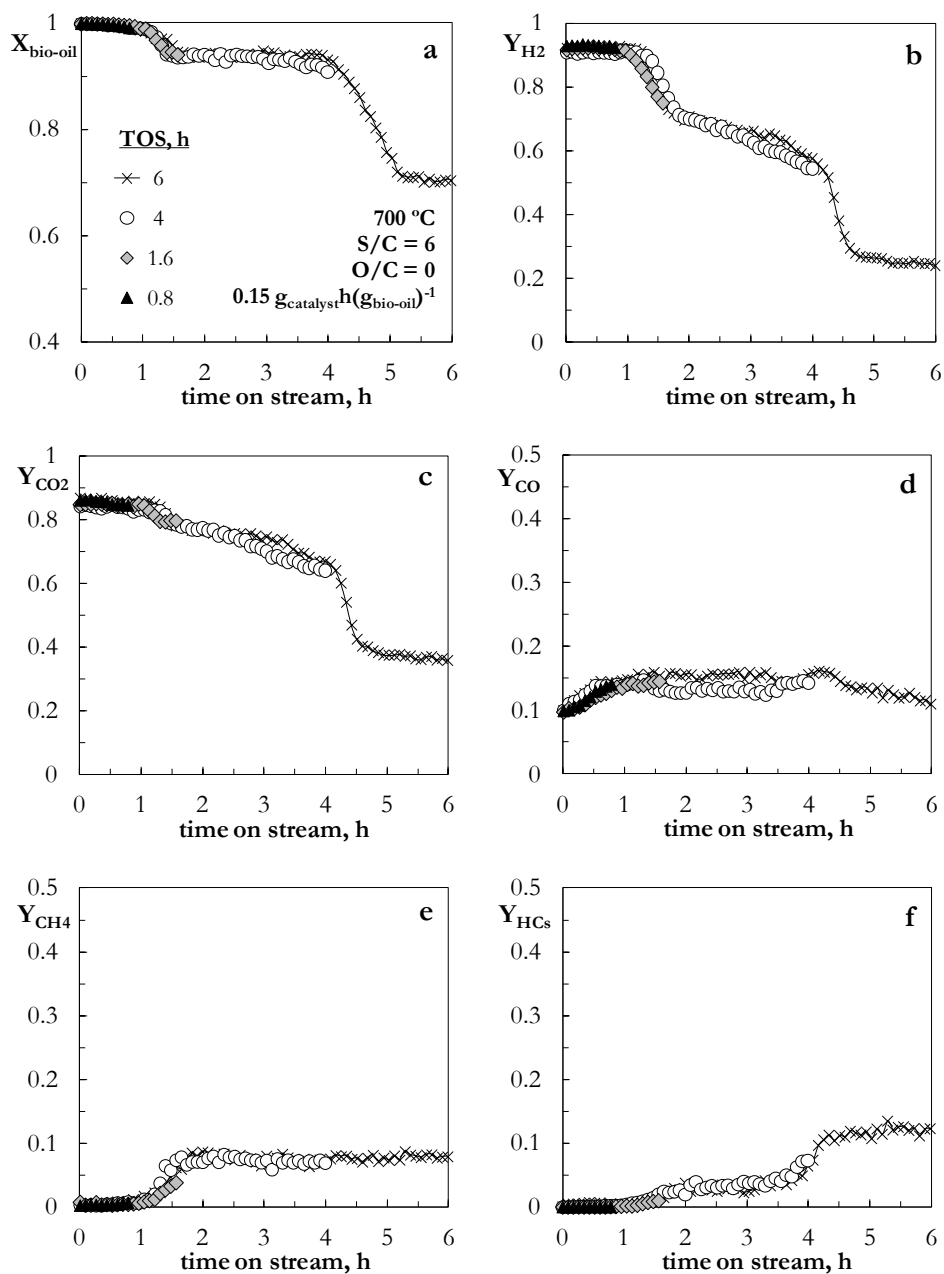


Figure A.1. Evolution at different TOS of bio-oil conversion (a), H₂ yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the SR of bio-oil with Rh/ZDC catalyst. Reaction conditions: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0; space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

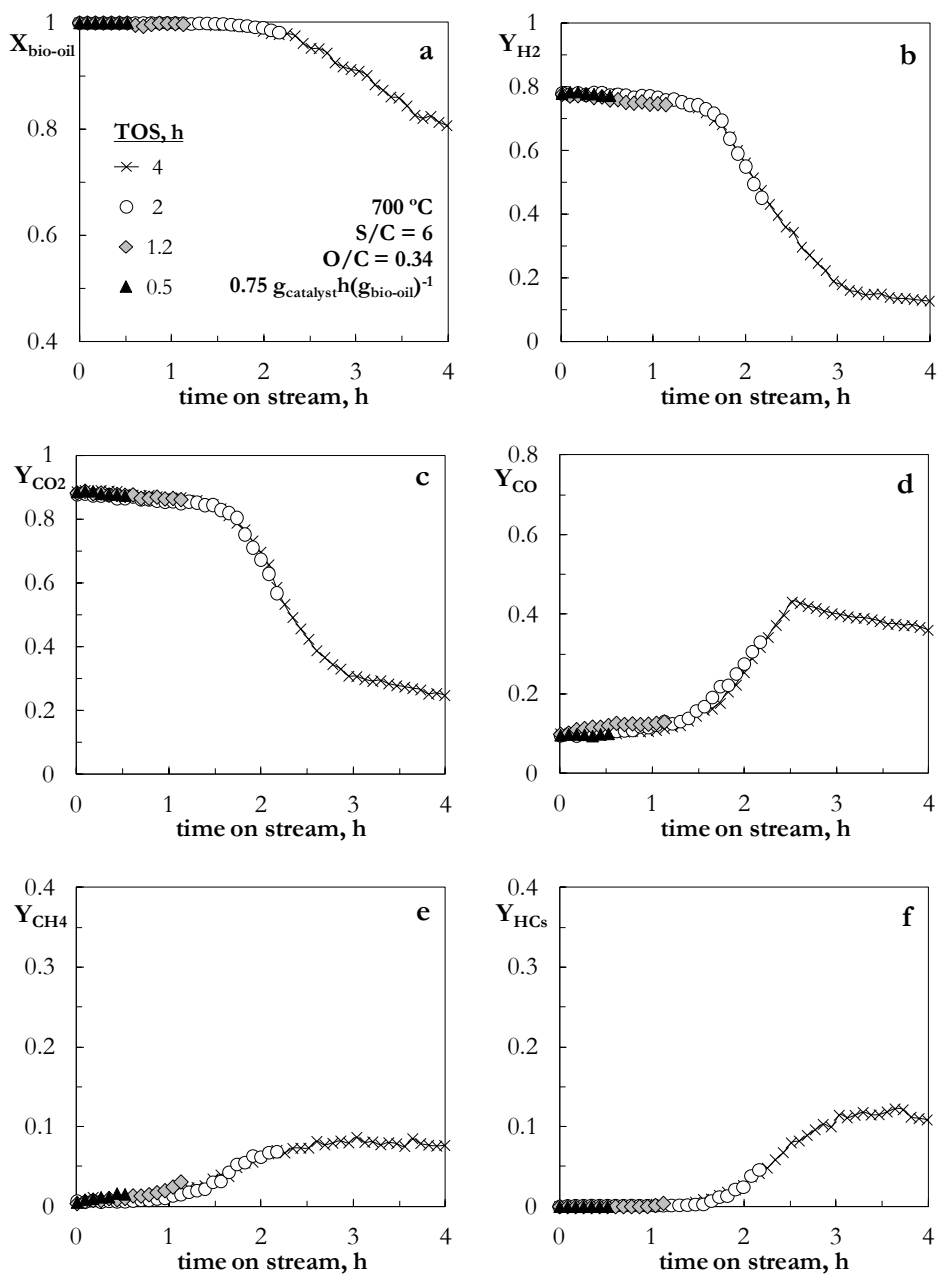


Figure A.2. Evolution at different TOS of bio-oil conversion (a), H₂ yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil with supported Ni/LaAl850 catalyst. Reaction conditions: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; space time, 0.75 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

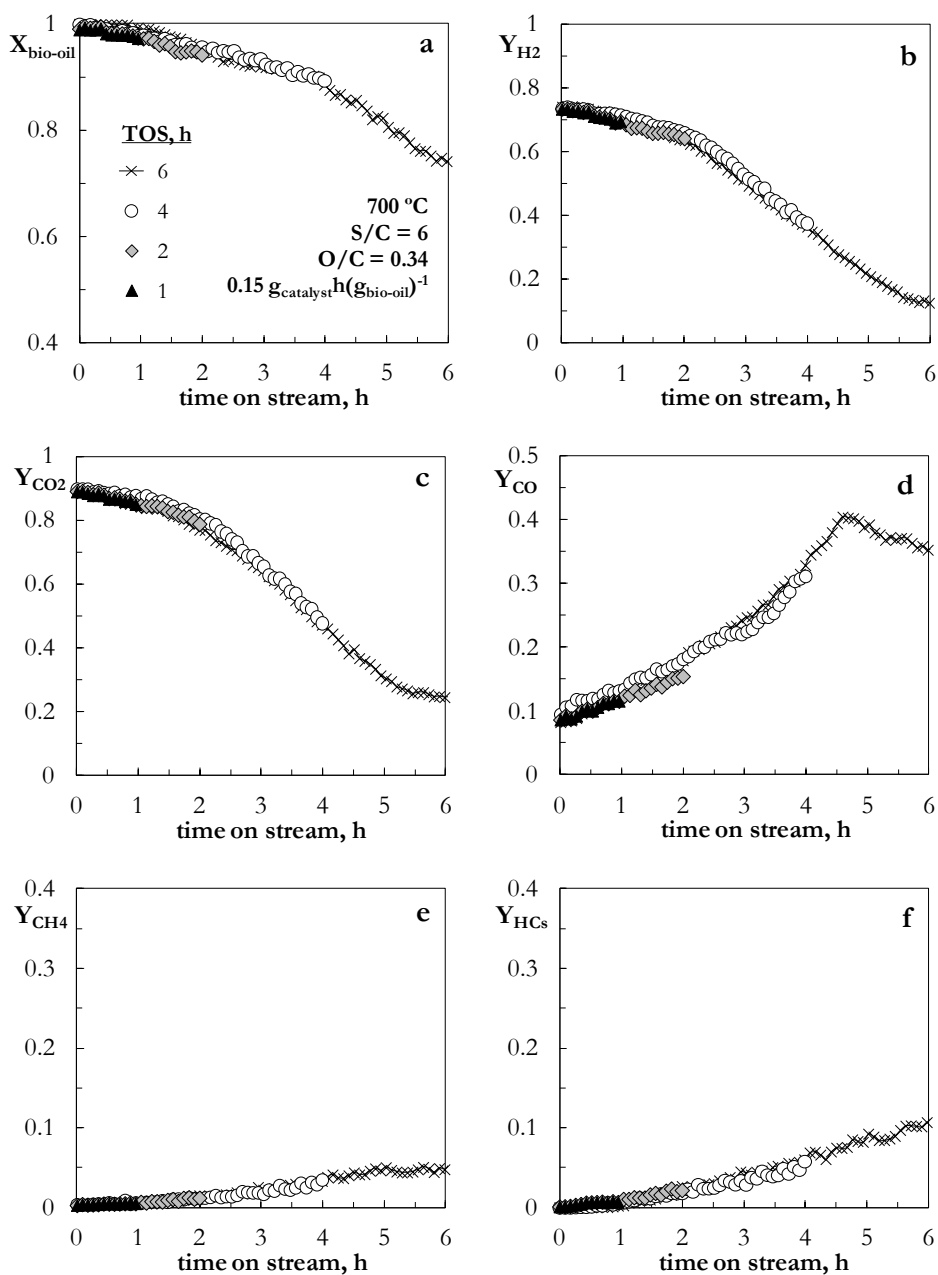


Figure A.3. Evolution at different TOS of bio-oil conversion (a), H_2 yield (b) and the yields of carbons containing products (c-f) in the OSR of bio-oil with bulk CP33 catalyst. Reaction conditions: 700 °C; S/C, 6; O/C, 0.34; space time, 0.15 g_{catalyst}h(g_{bio-oil})⁻¹.

B. DISSEMINATION OF RESULTS

B.1. PUBLICATIONS DERIVED FROM THE DOCTORAL THESIS



Authors: A. Remiro, A. Ochoa, A. Arandia, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Origins and evolution of Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil.

Source: Appl. Catal. B-Environ. **2018**; under review.

Impact factor (2016): 6.844



Authors: A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Regeneration of NiAl₂O₄ spinel type catalysts used in the reforming of raw bio-oil.

Source: Appl. Catal. B-Environ. **2018**; under review.

Impact factor (2016): 9.446

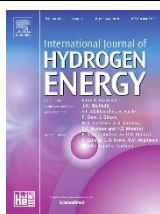


Authors: A. Remiro, A. Arandia, L. Oar-Arteta, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Stability of a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in the oxidative steam reforming of raw bio-oil.

Source: Energ. Fuels **2018**; 32, 3588-3598.

Impact factor (JCR 2016): 3.091



Authors: A. Arandia, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Reaction conditions effect and pathways in the oxidative steam reforming of raw bio-oil on a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a fluidized bed reactor.

Source: Int. J. Hydrogen Energ. **2017**; 42, 29175-29185.

Impact factor (JCR 2016): 3.582



Authors: A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Comparison of Ni Based and Rh based catalyst performance in the oxidative steam reforming of raw bio-oil.

Source: Energ. Fuels **2017**; 31, 7147-7156.

Impact factor (JCR 2016): 3.091



Authors: A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Operating strategies for the oxidative steam reforming (OSR) of raw bio-oil in a continuous two-step system.

Source: Chem. Eng. Trans. **2017**; 57, 217-222.

Impact factor (SJR 2016): 0.346



Authors: B. Valle, B. Aramburu, A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Title: Optimal conditions of thermal treatment unit for the steam reforming of raw bio-oil in a continuous two-step reaction system.

Source: Chem. Eng. Trans. **2017**; 57, 205-210.

Impact factor (SJR 2016): 0.346

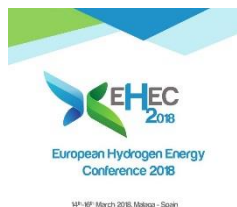
B.2. CONTRIBUTIONS TO DIFFERENT CONGRESSES



25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, ISCRE25. Florence (Italy); 20-23 May 2018.

Effect of operating conditions in oxidative steam reforming of raw bio-oil with Ni spinel catalyst.

Authors: A. Remiro, A. Arandia, B. Valle, N. García-Gómez, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



European Hydrogen Energy Conference, EHEC2018. Málaga (Spain); 14-16 March 2018.

Effect of the steam to carbon molar ratio (S/C) on Ni-Al spinel activity in the oxidative steam reforming of bio-oil.

Authors: A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, N. García-Gómez, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Effect of bio-oil conditioning by phenols extraction on the activity of Ni-based catalyst for the steam reforming process.

Authors: B. Valle, N. García-Gómez, A. Arandia, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



10th World Congress of Chemical Engineering, WCCE10. Barcelona (Spain); 1-5 October 2017.

Oxidative Steam Reforming of bio-oil over Ni-Al spinel catalyst: Influence of the preparation methods.

Authors: A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



13th European Congress on catalysis, EUROPACAT2017. Florence (Italy); 27-31 August 2017.

Performance of NiAl₂O₄ catalyst for OSR of bio-oil in reaction-regeneration cycles: Effect of regeneration conditions.

Authors: A. Arandia, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



SECAT2017. Catálisis para un mundo más sostenible. Oviado (Spain); 26-28 June 2017

Seguimiento de la desactivación del catalizador NiAl_2O_4 en el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil.

Authors: A. Arandía, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Modelado cinético para la desactivación del catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ en reformado con vapor de bio-oil.

Authors: B. Valle, A. Arandía, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



International Conference on Chemical Reactors, CHEMREACTOR2016. London (UK); 19-23 September 2016.

Regenerability of Ni and Rh based catalysts in oxidative steam reforming of bio-oil.

Authors: A. Arandía, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



XXV Iberoamericano Congress of Catalysis, CICAT2016. Montevideo (Uruguay); 18-23 September 2016.

Effect of O_2 co-feeding in the steam reforming of bio-oil with $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and Rh/ZDC catalyst.

Authors: A. Remiro, A. Arandía, V. García, C. Montero, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



6th EuChemS Chemistry Congress, EUCHEMS2016. Sevilla (Spain); 11-15 September 2016.

Influence of operating conditions in the oxidative steam reforming of bio-oil with Rh/ZDC catalyst.

Authors: A. Arandía, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, CCESC2016. Madrid (Spain); 7-9 September 2016.

Alternative strategies for oxidative steam reforming of bio-oil.

Authors: A. Arandía, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



22nd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA2016. Prague (Czech Republic). 28-31 August 2016.

Correlating compositions of the reaction medium and coke during the steam reforming of bio-oil on a $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

Authors: A. Ochoa, B. Aramburu, A. Arandía, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



**European Symposium on Chemical Reaction Engineering
ESCRE 2015. Munich (Germany); 27-30 October 2015.**

Comparative study on steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ catalyst.

Authors: A. Arandia, C. Montero, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



XXXV Reunión Bienal, RSEQ 2015. A Coruña (Spain); 19-23 July 2015.

Efecto de la relación O/C en el reformado de bio-oil con catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃.

Authors: A. Arandia, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo.



SECAT 2015. Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores. Barcelona (Spain); 13-15 July 2015.

Producción de hidrógeno por reformado oxidativo de bio-oil en un Sistema en dos etapas. Discriminación de catalizadores.

Authors: A. Arandia, A. Remiro, C. Montero, J. Bilbao, A.G. Gayubo.

Modelado cinético del reformado con vapor de etanol sobre catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃: Integración del efecto catalítico y térmico.

Authors: C. Montero, A. Arandia, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo.