



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Diseño de catalizadores basados en níquel y su aplicación en procesos de reformado para la valorización de derivados de la biomasa

Santiago German Veiga Bacci

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas

Junio 2023

**Diseño de catalizadores basados en níquel y su
aplicación en procesos de reformado para la
valorización de derivados de la biomasa**

Tribunal:

Dra. Mariana Corengia

Dr. Jorge Castiglioni

Dr. Ricardo González

Dr. Juan Bussi, Director

*A mis padres, mi hermano y aquellas
personas que me apoyaron y me apoyan en todo
momento.*

Agradecimientos

Una tesis doctoral es el resultado de muchos años de trabajo, estudio y esfuerzo que sería muy difícil de completar sin el apoyo de varias personas y organizaciones.

- A mi tutor Juan por todo el apoyo y disposición a lo largo de estos años.
- Dr. Alejandro Amaya por la realización de las isothermas de adsorción-desorción de N₂.
- Dres. Ricardo Faccio y Mariano Romero del Área Física (DETEMA) por la realización de los análisis de difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica.
- Dra. Ana Laura Pérez del Instituto de Física del Litoral – UNL por la realización de los análisis de resonancia paramagnética de electrones.
- Área Química Inorgánica (DEC) por la realización de los ensayos de análisis elemental.
- Departamento de Química Orgánica por la colaboración con reactivos y consultas.
- Dr. Carlos Apesteguía por la oportunidad de realizar la pasantía en el Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina. También agradecer a los Dres. Darío Segobia y Hernán Duarte, y al resto de los compañeros del GICIC.
- Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) por la financiación de la pasantía en el GICIC.
- Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA-Química) por el apoyo económico.
- Proyecto Biovalor por el apoyo económico en el llamado “tesis de grado y posgrado en economía circular”.
- Alcoholes del Uruguay (ALUR) por proporcionar la glicerina cruda.
- Compañeras/os del Área Fisicoquímica por el apoyo constante.

Diseño de catalizadores basados en níquel y su aplicación en procesos de reformado para la valorización de derivados de biomasa

Santiago Veiga, Dr.

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

2023

DIRECTOR: Dr. Juan Bussi

Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la
República

RESUMEN: El consumo excesivo de combustibles fósiles necesario para satisfacer la demanda creciente de energía ha provocado un aumento de las emisiones de CO₂, siendo esta una de las principales causas asociadas al calentamiento global. Los biocombustibles se consideran una de las fuentes de energía más importantes para garantizar la sostenibilidad económica y medioambiental. Son neutros en carbono, renovables y abundantes. El uso del biodiésel como sustituto del diésel fósil convencional es prometedor dada su naturaleza biodegradable y su baja toxicidad. Este biocombustible se produce mayoritariamente a través de la transesterificación de triglicéridos de distinto origen (soja, colza-canola, girasol, grasa animal, aceites usados y algas) con metanol. El principal subproducto obtenido mediante este proceso es la glicerina cruda en una relación aproximada de 100 kg de glicerina por tonelada de biodiésel. Si bien hay desarrollo de tecnologías para la purificación de la glicerina

cruda, esto aumentaría considerablemente su costo. Además, la creciente producción de biodiésel prevista para los próximos años implicaría una saturación del mercado actual de glicerol por el exceso de oferta, lo que ha convertido a la valorización de la glicerina cruda en un tema de investigación muy importante.

El principal biocombustible gaseoso es el biogás, que se genera a través de la degradación anaerobia de materia orgánica, de diferentes orígenes, y que está compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 con algunos componentes minoritarios. Debido al gran contenido de CH_4 , uno de los usos más comunes es su combustión para la generación de electricidad y/o calor, aunque, debido a la presencia de CO_2 (que no aporta al poder calorífico), presenta una densidad energética bastante inferior a la del gas natural. Diversas tecnologías pueden aplicarse al biogás para la obtención de biometano, que luego puede inyectarse en la red de gas natural, utilizarse en vehículos, etc. Sin embargo, dado que el biogás es una mezcla de gases, la valorización integral de este biocombustible requiere enfoques innovadores y eficientes para que su utilización sea rentable. El trabajo presentado en esta Tesis aborda el diseño de nuevos catalizadores para la valorización de glicerina cruda y biogás, a través de diferentes procesos de reformado, para la producción de gas de síntesis. El gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) debe su nombre a su uso como componente básico para la síntesis de otros productos químicos, como el amoníaco, combustibles para el transporte a través del proceso Fischer-Tropsch, metanol, olefinas para la producción de plásticos, entre otros. También puede obtenerse hidrógeno que puede utilizarse con la tecnología de las pilas de combustible para impulsar la descarbonización del sector del transporte.

La valorización de glicerina cruda, a través del reformado con vapor para la producción de gas de síntesis, está escasamente reportada en la bibliografía debido a los problemas que acarrea su utilización directa por su composición, en donde podemos encontrar materia grasa y restos del catalizador de transesterificación. Se han diseñado catalizadores basados en níquel (15 y 12% en peso) soportado en óxidos mixtos conteniendo La, Ti, Ce o Zr, con una muy buena estabilidad térmica y química. El reformado de glicerina cruda con vapor se estudió a 500 y 650 °C, encontrándose que a 500 °C la conversión de carbono a fase gaseosa es muy baja porque esa temperatura no es suficiente para gasificar la materia grasa contenida en la glicerina cruda. A 650 °C, si se obtiene una conversión elevada a fase gaseosa pero la cantidad de carbón que se forma es apreciable afectando la estabilidad del catalizador. Con la finalidad de reducir la cantidad de depósitos carbonosos, se estudió la incorporación de oxígeno en la alimentación. A partir de este reformado con vapor oxidativo se obtiene una mayor conversión de carbono a fase gaseosa y una cantidad bastante inferior de carbón. En un ensayo de larga duración, la eliminación del carbón y de los metales alcalinos (procedentes del catalizador de transesterificación), mediante procedimientos sencillos, permite una recuperación significativa de la actividad catalítica sin cambios en la estructura del catalizador. El catalizador denominado NiLaCeZr presenta mayor actividad y estabilidad comparado con un catalizador comercial de reformado (Ni/Al₂O₃).

La valorización de biogás sintético se evaluó en distintos procesos de reformado de biogás (reformado seco, reformado seco oxidativo y tri-reformado). Los catalizadores que poseen una mayor basicidad y una interacción más fuerte entre el Ni y el soporte (óxido mixto) son los que presentan mayor actividad y

resistencia a la formación de carbón. En estos catalizadores, la menor cantidad de carbón depositada se obtiene en el tri-reformado, siendo este proceso de valorización el más adecuado para producir gas de síntesis con una relación adecuada H_2/CO para obtener combustibles líquidos mediante el proceso Fischer-Tropsch.

La incorporación de distintas cantidades de magnesio como promotor se evaluó en el catalizador NiLaZr. Estos catalizadores fueron ensayados en varios de los procesos antes mencionados. Esta incorporación permite aumentar la conversión a fase gaseosa en las experiencias de reformado de glicerina con vapor. Cantidades óptimas de este elemento (1,3 % en peso) mejoran las conversiones de CH_4 y CO_2 , obteniendo también la menor cantidad de carbón depositado en el proceso de tri-reformado.

Por último, se estudió la deposición de un catalizador sobre un monolito FeCrAl. Se utilizó la solución obtenida durante el método del precursor polimérico para la incorporación del catalizador, en varias etapas a través del método de *washcoating*. Si bien la adherencia obtenida no es tan elevada, permite mantener la actividad del catalizador durante 20 horas en el tri-reformado de biogás.

Design of nickel-based catalysts and their application in reforming processes for the valorization of biomass derivatives

Santiago Veiga, Dr.
Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química
Universidad de la República
2023

DIRECTOR: Dr. Juan Bussi
Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República

ABSTRACT: The excessive consumption of fossil fuels to meet the growing energy demand has led to an increase in CO₂ emissions, which is one of the leading causes associated with global warming. Biofuels are considered one of the most important energy sources to ensure economic and environmental sustainability, and they are carbon neutral, renewable, and abundant. The use of biodiesel as a substitute for conventional fossil diesel is promising, given its biodegradable nature and low toxicity. Biodiesel is produced mainly through the transesterification with methanol of triglycerides of different origins (soybean, rapeseed-canola, sunflower, animal fat, used oils, and algae). The main by-product obtained through this process is crude glycerin at a ratio of approximately 100 kg of glycerin per ton of biodiesel. Although technologies are being developed for the purification of crude glycerin, this would considerably increase its cost, in addition to the fact that the growing production of biodiesel

expected in the coming years would imply that a large amount of crude glycerin will be generated in the future. The current glycerol market will not be able to absorb the expected amounts of this by-product, which has made the valorization of crude glycerin a critical research topic.

The primary gaseous biofuel is biogas, generated through the anaerobic degradation of organic matter from different origins, and is mainly composed of CH_4 and CO_2 with some minority components. Due to the high CH_4 content, one of the most common uses is its combustion for generating electricity and heat. However, due to the presence of CO_2 (which does not contribute to the calorific value), it has a much lower energy density than natural gas. Various technologies can be applied to biogas to obtain biomethane, which can then be injected into the natural gas grid, used in vehicles, etc. However, since biogas is a mixture of gases, the integral valorization of biogas requires innovative and efficient approaches to make its use profitable.

The work presented in this Thesis addresses the design of new catalysts for valorizing crude glycerin and biogas through different reforming processes to produce synthesis gas. Synthesis gas (a mixture of H_2 and CO) owes its name to its use as a fundamental component for the synthesis of other chemical products, such as ammonia, fuels for transportation through the Fischer-Tropsch process, olefins for the production of plastics and methanol, among others. Hydrogen can also be obtained and used with fuel cell technology to boost the decarbonization of the transportation sector. The valorization of crude glycerin through steam reforming for the production of synthesis gas is scarcely reported in the literature due to the problems associated with its direct use because of its composition, where we can find fatty matter and the remains of the transesterification catalyst.

Nickel-based catalysts have been designed (15 and 12% by weight) supported on mixed oxides containing La, Ti, Ce, or Zr, with excellent thermal and chemical stability. Steam reforming of crude glycerin was studied at 500 and 650 °C, finding that at 500 °C, the conversion of carbon to gas phase is shallow because that temperature is insufficient to gasify the fatty matter contained in the crude glycerin. At 650 °C, a high conversion to gas phase is obtained, but the amount of carbon formed is appreciable, affecting the stability of the catalyst. In order to reduce the amount of carbonaceous deposits, the incorporation of oxygen in the feed was studied. From this oxidative steam reforming, a higher conversion of carbon to the gas phase and a much lower amount of carbon is obtained. In a long-term test, removing carbon and alkali metals by simple procedures allows a significant recovery of catalytic activity without changes in the catalyst structure. The NiLaCeZr catalyst shows higher activity and stability than a commercial reforming catalyst (Ni/Al₂O₃).

The valorization of synthetic biogas was evaluated in different biogas reforming processes (dry reforming, oxidative dry reforming, and tri-reforming). Catalysts with higher basicity and stronger interaction between Ni and support (mixed oxide) show the highest activity and resistance to carbon formation. In these catalysts, the smallest amount of carbon deposited is obtained in the tri-reforming process, being this valorization process the most suitable to produce synthesis gas, which can then be used to obtain liquid fuels by the Fischer-Tropsch process. The incorporation of different amounts of magnesium as a promoter was evaluated on the NiLaZr catalyst. These catalysts were tested in several of the processes mentioned above. This incorporation increases the conversion to the gas phase in the glycerin steam reforming experiments.

Optimal amounts of this element (1.3 wt.%) improve CH₄ and CO₂ conversions, obtaining the lowest amount of carbon deposited in the tri-reforming process. Finally, the deposition of a catalyst on a FeCrAl monolith was studied. The solution obtained during the polymeric precursor method was used to incorporate the catalyst in several stages. Although the adhesion of the catalyst to the monolith obtained is low, in the biogas tri-reforming test, its activity is maintained for 20 hours. Therefore, the adhesion is sufficient with the space velocity used.

Publicaciones en el marco de esta Tesis:

1) Santiago Veiga, Ricardo Faccio, Darío Segobia, Carlos Apesteguía, Juan Bussi. Hydrogen production by crude glycerol steam reforming over Ni-La-Ti mixed oxide catalysts. International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 30525-30534.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.118>

2) Santiago Veiga, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Darío Segobia, Hernán Duarte, Carlos Apesteguía, Juan Bussi. Hydrogen-rich gas production by steam and oxidative steam reforming of crude glycerol over Ni-La-Me mixed oxide catalysts (Me= Ce and/or Zr). Catalysis Today 344 (2020) 190-198.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.008>

3) Santiago Veiga, Ricardo Faccio, Mariano Romero, Juan Bussi. NiLaM (M = Ce and/or Zr) mixed oxide catalysts for synthesis gas production by biogas reforming processes. Materials Letters 293 (2021) 129724.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129724>

4) Santiago Veiga, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Darío Segobia, Carlos Apesteguía, Ana Laura Pérez, Carlos Dante Brondino, Juan Bussi. Biogas dry reforming over Ni-La-Ti catalysts for synthesis gas production: Effects of preparation method and biogas composition. Fuel 346 (2023) 128300.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128300>

ÍNDICE

Lista de Tablas.....	xx
Lista de Figuras.....	xxi
Lista de Abreviaturas.....	xvii
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Panorama energético mundial.....	2
I.2. Valorización de derivados de la biomasa.	7
I.2.1. Glicerina cruda: subproducto del biodiésel.	7
I.2.2. Biogás.....	10
I.3. Gas de síntesis e hidrógeno.....	12
I.4. Procesos de reformado para la valorización de derivados de la biomasa.	18
I.4.1. Reformado con vapor.....	18
I.4.2. Reformado con vapor oxidativo.	20
I.4.3. Reformado seco.....	20
I.4.4. Reformado seco oxidativo.	22
I.4.5. Tri-reformado.....	23
I.5. Catalizadores.....	25
I.5.1. Diseño de catalizadores.	25
I.5.1.1. Catalizadores soportados.	25
I.5.1.2. Sistemas catalíticos estructurados.	29
I.5.2. Desactivación de catalizadores.	34
I.6. Revisión bibliográfica del reformado de glicerina cruda con vapor, con y sin agregado de oxígeno.	38
I.7. Revisión bibliográfica del reformado seco, reformado seco oxidativo y tri-reformado de biogás.....	44
I.8. Revisión bibliográfica de catalizadores estructurados.....	50
II. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS.	53
II.1. Antecedentes.....	54
II.2. Marco de la Tesis.....	55
II.3. Motivación y objetivos de la Tesis.	55

II.4. Estructura de la tesis.....	57
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	59
III.1. Reactivos, materiales, patrones y gases utilizados durante la Tesis.	60
III.1.1. Reactivos.....	60
III.1.2. Monolito y lámina de Fecralloy.	60
III.1.3. Patrones.	60
III.1.4. Gases.	60
III.1.5. Catalizador comercial.	60
III.2. Síntesis de catalizadores.	61
III.2.1. Catalizadores NiLaTi.	61
III.2.2. Catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr).	62
III.2.3. Catalizadores NiMgLaZr.	63
III.2.4. Incorporación de catalizador al monolito metálico.....	64
III.3. Técnicas empleadas durante la Tesis.	65
III.3.1. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores frescos, reducidos y monolitos.	65
III.3.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	65
III.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	66
III.3.1.3. Reducción térmica programada (RTP-H ₂).	67
III.3.1.4. Desorción térmica programada de CO ₂ (DTP-CO ₂).	68
III.3.1.5. Quimisorción de H ₂	68
III.3.1.6. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).	69
III.3.1.7. Resonancia paramagnética de electrones (RPE).	70
III.3.1.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	71
III.3.1.9. Microscopía electrónica de transmisión (MET).	71
III.3.1.10. Microscopía de fuerza atómica (MFA).	72
III.3.1.11. Test de adherencia.....	72
III.3.1.12. Medidas de viscosidad	73
III.3.2. Técnicas empleadas para el seguimiento de las reacciones.....	73
III.3.2.1. Cromatografía gaseosa (CG).	73

III.3.2.2. Cromatografía líquida de alta performance (HPLC).	74
II.3.3. Técnicas empleadas para la cuantificación y clasificación de los depósitos carbonosos en los catalizadores usados.....	74
III.3.3.1. Análisis termogravimétrico (ATG).	74
III.3.3.2. Análisis elemental (AE).	75
III.3.3.3. Oxidación térmica programada (OTP).....	75
III.3.3.4. Espectroscopía Raman (ER).	76
III.4 Datos termodinámicos.	76
III.5 Condiciones de reacción para los ensayos catalíticos.....	77
III.5.1 Ensayos con glicerina cruda.	77
III.5.2. Ensayos con biogás sintético.....	80
III.5.3 Descripción del montaje experimental utilizado.....	82
IV. RESULTADOS: CATALIZADORES NiLaTi.	85
IV.1. Catalizadores NiLaTi (15% p/p de níquel) sintetizados por coprecipitación.	86
IV.1.1. Caracterización fisicoquímica.	87
IV.1.2. Resultados del reformado de glicerina cruda con vapor (RGCV).	92
IV.2 Catalizadores NiLaTi (12% p/p de níquel) sintetizados por coprecipitación (C), impregnación (I) y precursor polimérico modificado (P).....	103
IV.2.1. Caracterización fisicoquímica.	103
IV.2.2 Resultados del reformado seco de biogás.	113
IV.3. Conclusiones parciales.....	122
V. RESULTADOS: CATALIZADORES NiLaMe (12% p/p de níquel).	123
V.1 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiLaMe.....	124
V.2. Resultados del reformado de glicerina cruda con catalizadores NiLaMe.	131
V.3 Resultados del reformado seco, reformado oxidativo y tri-reformado de biogás con catalizadores NiLaMe.....	144
V.4 Conclusiones parciales.	151
VI. RESULTADOS: CATALIZADORES NiMgLaZr (12% p/p de níquel). ...	153
VI.1 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiMgLaZr.	155
VI.2 Resultados del reformado de glicerina cruda	161

VI.3 Resultados del tri-reformado de biogás.	164
VI.3. Conclusiones parciales.....	170
VII. RESULTADOS: CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.....	171
VII.1. Caracterización fisicoquímica de los monolitos.....	172
VII.2. Resultados del tri-reformado de biogás utilizando monolitos.....	181
VII.3. Conclusiones parciales.	182
VIII. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO.....	183
VIII.1 Glicerina cruda.	184
VIII.2 Biogás.....	186
VIII.3 Catalizadores estructurados.....	188
VIII.4 Trabajo futuro.....	188
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1. Ejemplos de diferentes composiciones de biogás de distintas instalaciones.	10
Tabla III.1. Datos de equilibrio termodinámico del RGCV y ROGCV.	78
Tabla III.2. Datos de equilibrio termodinámico de los ensayos realizados con biogás a 800 °C.	81
Tabla IV.1. Propiedades texturales y composición de catalizadores NiLaTi....	89
Tabla IV.2. Deconvolución de picos en los perfiles de reducción térmica programada y consumo total de H ₂	91
Tabla IV.3. Resultados catalíticos de RGCV utilizando catalizadores NiLaTi (P =1 bar; GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ ; Tiempo = 10 h).....	93
Tabla IV.5. Diámetro de las partículas metálicas de Ni antes y después de RGCV a 650 °C.....	100
Tabla IV.6. Análisis EDS de los catalizadores NiLaTi usados a 650 °C.	101
Tabla IV.10. Deconvolución de perfiles de RTP-H ₂ de catalizadores NiLaTi.	110
Tabla IV.11. Distribución de los sitios básicos de los catalizadores NiLaTi. ..	112
Tabla V.2. Deconvolución de perfiles de RTP-H ₂ de catalizadores NiLaMe. ..	128
Tabla V.3. Basicidad total y distribución de sitios básicos de catalizadores NiLaMe.....	131
Tabla V.4. Resultados catalíticos de RGCV utilizando catalizadores NiLaMe (P =1 bar; T = 650 °C; GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ , tiempo = 6 h).....	132
Tabla V.6. Composición en peso y atómica del catalizador NiLaCeZr durante el ensayo de estabilidad obtenida a partir de SEM-EDS (promedio de 3 espectros).	140
Tabla V.6. Comparación de la actividad del catalizador NiLaCeZr en el tri-reformado de biogás con otros catalizadores encontrados en la bibliografía... ..	151
Tabla VI.1. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores NiMgLaZr.....	155
Tabla VI.2. Deconvolución de perfiles de RTP-H ₂ de catalizadores NiMgLaZr.	159
Tabla VI.3. Basicidad total y distribución de sitios básicos de catalizadores NiMgLaZr.....	160
Tabla VI.4. Composición del gas de salida promedio durante el ensayo de estabilidad para el catalizador Mg ₂ y el catalizador comercial.	168
Tabla VII.1. Composición obtenida a partir de EDS del monolito antes y después del tratamiento, y luego de la deposición del catalizador (promedio de 3 zonas).	174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Consumo mundial de energía primaria por año. Imagen confeccionada con datos de [3].	2
Figura I.2. Distribución del consumo mundial de energía por combustible. Imagen confeccionada con datos de [3].	3
Figura I.3. Concentración atmosférica de CO ₂ y variación de la temperatura terrestre respecto al período 1961-1990. Imagen confeccionada con datos de [9].	5
Figura I.4. a) Producción mundial de biodiésel por año. b) Distribución de la producción por regiones. Imagen confeccionada con datos de [23].	8
Figura I.5. Producción de biodiésel en Uruguay. Imagen confeccionada con datos de [24].	8
Figura I.6. a) Producción mundial de biogás. b) Distribución de la producción por regiones. Imagen confeccionada con datos de [36].	11
Figura I.7. Distribución de los usos principales del gas de síntesis. Imagen confeccionada con datos de [40].	12
Figura I.8. Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores. Imagen extraída de [52].	16
Figura I.9. Producción de hidrógeno a partir del ciclo termoquímico azufre-yodo. Imagen adaptada de [56].	17
Figura I.10. Proceso para la producción de hidrógeno a partir de gas natural.	18
Figura I.11. Componentes de un catalizador.	25
Figura I.12. Diseño de un catalizador. Imagen adaptada de [91].	28
Figura I.13. a) Imagen de un horno de un reformador industrial (extraída de [167]). b) Diferentes geometrías de catalizador en pellets (Imagen extraída de [168]).	30
Figura I.14. Imagen con ejemplos de distintos sistemas catalíticos estructurados utilizados para ensayos de laboratorio (extraído de [169]).	31
Figura I.20. Imagen de CATACEL SSR (Stackable Structural Reactor). Extraída de [177].	33
Figura I.15. Formas de desactivación permanente de la superficie catalítica por carbón depositado: a) carbón encapsulante, (B) bloqueo de la boca del poro, (C) formación de <i>whiskers</i> . Imagen adaptada de [96].	35
Figura I.16. Formación de carbón, deposición y vías de transformación en catalizadores basados en níquel. Imagen adaptada de [97].	35

Figura I.17. Vías de sinterización del catalizador a través del crecimiento de cristales por: a) migración de cristalitos y b) migración atómica. Imagen adaptada de [102].	36
Figura I.18. Número de artículos publicado en la base de datos Scopus referido a: a) diferentes usos del glicerol y b) uso del glicerol y la glicerina cruda en procesos de reformado.	38
Figura I.19. Número de artículos publicado en la base de datos Scopus referido al estudio del reformado seco.	45
Figura III.1. Preparación de catalizadores mediante diferentes métodos.	61
Figura III.2. Imágenes de los monolitos metálicos de FeCrAl.	64
Figura III.2. Descripción del montaje experimental utilizado.	82
Figura III.3. Dispositivo para la alimentación de líquidos al reactor.	83
Figura III.4. a) Imagen de la instalación experimental. b) Carga del reactor de cuarzo. c) Imagen del reactor de acero inoxidable utilizado en las experiencias con glicerina cruda.	84
Figura III.5 a) Imagen del dispositivo utilizado para la deposición del catalizador sobre el monolito metálico. b) Imagen de la pinza sosteniendo el monolito.	84
Figura IV.1. Análisis termogravimétrico de los precursores obtenidos durante la síntesis de los catalizadores NiLaTi a 100 °C y 550 °C.	87
Figura IV.2. Difractogramas de catalizadores NiLaTi700 y NiLaTi850: a) frescos, b) reducidos y c) usados a 650 °C.	88
Figura IV.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaTi.	90
Figura IV.4. Análisis termogravimétrico de la glicerina cruda.	92
Figura IV.5. Rendimiento a H ₂ de catalizadores NiLaTi a 500 °C y 650 °C. (GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ ; t = 10 h).	95
Figura IV.6. Análisis termogravimétrico del residuo de las experiencias a 500 °C e imagen del mismo.	97
Figura IV.7. Termogramas de catalizadores NiLaTi usados a 650 °C.	98
Figura IV.8. Espectros Raman de catalizadores usados a 650 °C.	99
Figura IV.9. Ensayo de estabilidad con el catalizador NiLaTi700 (P =1 bar; GHSV= 35 L h ⁻¹ g ⁻¹ , WHSV _{GC} = 6 h ⁻¹ , t = 45 h). Cada 15 h de funcionamiento se lleva a cabo una regeneración a 650 °C durante 1 h en atmósfera de O ₂ (20 mL min ⁻¹).	101
Figura IV.10. Imágenes EDS del catalizador NiLaTi700 luego del ensayo de 45 horas.	102

Figura IV.11. Difractogramas de catalizadores NiLaTi: a) frescos y b) reducidos.	105
Figura IV.13. Micrografías MET e histogramas de distribución de tamaños de partículas.....	107
Figura IV.14. Espectros de resonancia paramagnética electrónica de catalizadores NiLaTi. a) y b) espectros obtenidos a 300 K y 150 K, respectivamente. c) y d) espectros de NiLaTi-I y NiLaTi-C en función de la temperatura, respectivamente.	108
Figura IV.15. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaTi.	110
Figura IV.16. Perfiles de desorción térmica programada de CO ₂ de catalizadores NiLaTi.....	112
Figura IV.17. Análisis termodinámico del reformado seco. a) Conversión de CH ₄ y CO ₂ en función de la temperatura para las dos relaciones molares CH ₄ /CO ₂ estudiadas. b) Relación molar H ₂ /CO y formación de carbono.	113
Figura IV.18. Ensayos catalíticos de reformado seco con catalizadores NiLaTi para las dos relaciones CH ₄ /CO ₂ utilizadas.	114
Figura IV.19. Termogramas de catalizadores NiLaTi usados durante el reformado seco de biogás.....	118
Figura IV.20. Análisis elemental de catalizadores NiLaTi usados en el reformado seco de biogás.....	119
Figura IV.21. Caracterización por espectroscopia Raman de los catalizadores NiLaTi usados en el reformado seco de biogás. a) CH ₄ /CO ₂ =1,5. b) CH ₄ /CO ₂ = 3,0.	119
Figura IV.22. a) Estabilidad catalítica del NiLaTi a 800 °C durante 100 h. b) Imagen MEB del catalizador NiLaTi-P luego del ensayo de estabilidad.	120
Figura IV.23. a) Espectro EDS que indica la composición del catalizador usado. b) Difractogramas del catalizador NiLaTi-P reducido y usado indicando el tamaño de cristalita de níquel.....	121
Figura V.1. Análisis termogravimétrico del precursor obtenido luego del tratamiento térmico a 350 °C de la resina obtenida.	125
Figura V.2. Difractogramas de catalizadores NiLaMe. a) frescos y b) reducidos.	126
Figura V.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaMe.	128
Figura V.4. Perfiles de reducción térmica programada de soportes LaMe.	129

Figura V.5. Perfiles de desorción térmica programada de CO ₂ de catalizadores NiLaMe.....	130
Figura V.6. Rendimiento a H ₂ de catalizadores NiLaMe en el reformado con vapor de glicerina cruda a 650 °C. (GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ , t = 6 h)	134
Figura V.7. Rendimiento a H ₂ de catalizadores NiLaMe en el reformado con vapor oxidativo de glicerina cruda a 650 °C. (GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ , t = 6 h)	135
Figura V.8. Perfiles de oxidación térmica programada de los catalizadores NiLaMe usados en el RGCV a 650 °C.....	136
Figura V.9. Perfiles de oxidación térmica programada de los catalizadores NiLaMe usados en el ROGCV a 650 °C.....	137
Figura V.10. Ensayo de estabilidad con el catalizador NiLaCeZr (T = 650 °C, P = 1 bar, GHSV = 35 L h ⁻¹ g ⁻¹ , WHSV _{GC} = 10 h ⁻¹).....	139
Figura V.11. Imagen del contenido del reactor luego del ensayo de estabilidad.	140
Figura V.12. Difractograma del catalizador NiLaCeZr fresco y usado luego del ensayo de estabilidad.....	141
Figura V.13. Difractograma de las sales halladas dentro del reactor luego del ensayo de estabilidad.....	141
Figura V.14. Ensayo de estabilidad de ROGCV con el catalizador NiLaCeZr y el catalizador comercial (T = 650 °C, P= 1 bar, GHSV = 35 L h ⁻¹ g ⁻¹ , WHSV _{GC} = 10 h ⁻¹).	142
Figura V.15. Difractograma del catalizador comercial. a) sin usar. b) usado luego del ensayo de estabilidad.	143
Figura V.16. Resultados de reformado seco de biogás con catalizadores NiLaMe a 800 °C (CH ₄ /CO ₂ =1,5/1).	144
Figura V.17. Resultados de reformado oxidativo de biogás de catalizadores NiLaMe a 800 °C (CH ₄ /CO ₂ /O ₂ =1,5/1/0,25).....	145
Figura V.18. Resultados del tri-reformado de biogás con catalizadores NiLaMe a 800 °C (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ = 1,5/1/0,75/0,25).	146
Figura V.19. Análisis termogravimétrico de catalizadores usados a 800 °C durante 5 horas. a) reformado seco. b) reformado seco oxidativo. c) tri-reformado.	147
Figura V.20. Derivada de las curvas del análisis termogravimétrico del catalizador NiLaCe usado en los tres procesos estudiados.....	148

Figura V.21. Espectroscopía Raman del catalizador NiLaCe usado en los tres procesos estudiados.	149
Figura V.22. Difractogramas del catalizador NiLaCe. a) reducido. b) usado en el tri-reformado de biogás.	150
Figura VI.1. Difractogramas de catalizadores NiMgLaZr. a) frescos y b) reducidos.....	156
Figura VI.2. Comparación del pico en $2\theta = 43,2^\circ$ para los catalizadores NiMgLaZr frescos junto a los compuestos puros NiO y MgO.	157
Figura VI.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiMgLaZr.....	158
Figura VI.4. Perfiles de desorción térmica programada de CO ₂ de catalizadores NiMgLaZr.....	159
Figura VI.5. Rendimiento a H ₂ de catalizadores NiMgLaZr en: a) RGCV y b) ROGCV (GHSV= 20 L h ⁻¹ g ⁻¹ ; WHSV _{GC} = 3 h ⁻¹ ; t = 0,5 h).	161
Figura VI.6. Ensayo de estabilidad de RGCV con el catalizador Mg ₄ y el catalizador comercial (T = 650 °C, P= 1 bar, GHSV = 35 L h ⁻¹ g ⁻¹ , WHSV _{GC} = 10 h ⁻¹).	163
Figura VI.7. Resultados del tri-reformado de biogás (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ = 3/1/1/0,25) de catalizadores NiMgLaZr a 800 °C.....	164
Figura VI.8. Termogramas de catalizadores NiMgLaZr usados durante el tri-reformado de biogás (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ =3/1/1/0,25) a 800 °C.	165
Figura VI.9. Resultados del tri-reformado de biogás (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ = 3/1/1/0,25) de catalizadores NiMgLaZr a 800 °C. Comparación entre conversión de CH ₄ y cantidad de carbón.	166
Figura VI.10. Influencia de la cantidad de H ₂ O en la relación H ₂ /CO durante el tri-reformado de biogás (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ = 3/1/X/0,25) a 800 °C con el catalizador Mg ₂	167
Figura VI.9. Ensayo de estabilidad comparando el catalizador Mg ₂ con un catalizador comercial de reformado, durante el tri-reformado de biogás (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ = 3/1/2/0,25) a 800 °C.	168
Figura VI.10. Análisis de la sinterización de níquel en los catalizadores Mg ₂ y comercial durante el ensayo de estabilidad de 100 horas.....	169
Figura VII.1. Difractogramas de la lámina FeCrAl antes y después del tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas.....	172
Figura VII.2. Imágenes MEB de la lámina de FeCrAl a) antes y b) después del tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas.....	173

Figura VII.3. Imágenes MFA superficiales 2D y análisis superficial de la superficie del monolito con los cálculos de rugosidad. a) antes del tratamiento térmico. b) después del tratamiento térmico.	174
Figura VII.4. Análisis termogravimétrico de la solución utilizada para la deposición del catalizador.	175
Figura VII.5. Viscosidad de la solución precursora a 20 °C.	176
Figura VII.6. a) Incorporación del catalizador al monolito metálico. b) Imagen MEB del catalizador depositado.	177
Figura VII.7. Test de adherencia del catalizador depositado sobre los monolitos.	178
Figura VII.8. Imágenes MEB de la capa de catalizador depositada.	180
Figura VII.9. a) Imagen MEB de la superficie del monolito con la línea que se analizará por EDS . b) Resultado del escaneo lineal por EDS.	180
Figura VII.10. Resultados del tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/2/0,25$) a 800 °C del catalizador Mg_2 incorporado al monolito FeCrAl y del monolito sin catalizador.	181

LISTA DE ABREVIATURAS

AIE – Agencia Internacional de la Energía

EIA – Administración de Información Energética de EE. UU.

EJ – Exajoule (1×10^{18} J)

GC – Glicerina cruda

GHSV – Gas hourly space velocity (relación entre el flujo total de gases y la masa de catalizador)

GtL – Gas to Liquids

ktep – kilotonelada equivalente de petróleo

OSC – Oxygen storage capacity (capacidad de almacenamiento de oxígeno)

PtG – Power to Gas

RGCV – Reformado de glicerina cruda con vapor

ROGCV – Reformado oxidativo de glicerina cruda con vapor

RS – Reformado seco

RSO – Reformado seco oxidativo

RWGSR – Reverse Water-Gas Shift Reaction (reacción de desplazamiento de agua reversa)

SBA – Santa Barbara Amorphous (sílice mesoporosa)

TL – Teralitro (1×10^{12} L)

TR – Tri-reformado

WEC – World Energy Council

WGSR – Water Gas Shift Reaction (reacción de desplazamiento de agua)

WHSV_{GC} – Weight hourly space velocity GC (relación entre la masa de GC alimentada por hora y la masa de catalizador)



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Panorama energético mundial.

La energía es un pilar fundamental de las sociedades modernas tanto a nivel de producción, como para satisfacer gran parte de las necesidades humanas. Existen evidencias científicas de que el acceso a la energía moderna, como la electricidad, impulsa el desarrollo económico ya que tiene un efecto directo sobre la productividad; mejora el acceso a la salud, a la educación, a una vivienda digna, etc. [1]. La utilización de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), para la producción de energía, ha permitido el gran crecimiento económico y demográfico desde comienzos de la revolución industrial del siglo XIX hasta el presente. La Figura I.1, confeccionada con datos de la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA), muestra que el consumo de energía crece anualmente y está previsto que la población mundial aumente en unos 2.000 millones de personas en las próximas dos décadas, y con la mejora del nivel de vida, se calcula que el consumo de electricidad aumentará un 50% de 2021 a 2040 [2].

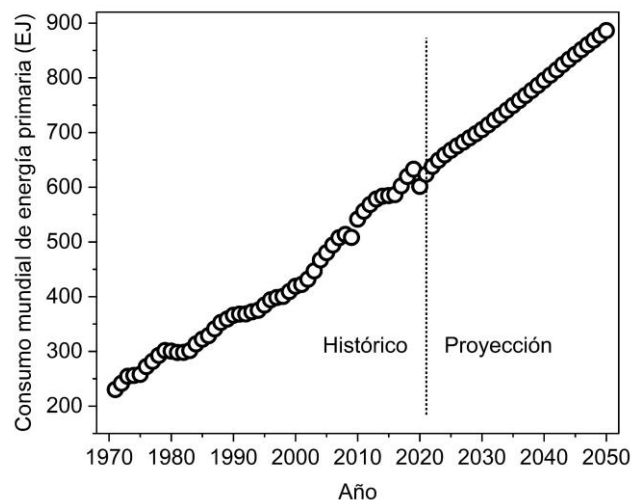


Figura I.1. Consumo mundial de energía primaria por año. Imagen confeccionada con datos de [3].

Actualmente, esta demanda de energía es cubierta en un 80% por los combustibles fósiles y como puede verse en la Figura I.2, el consumo de petróleo y gas natural seguirá aumentando, sobre todo para apoyar el creciente consumo de energía de las economías asiáticas en desarrollo. También, según la EIA, las energías renovables serán la principal fuente de generación de electricidad, pero el gas natural y el carbón se utilizarán para ayudar a satisfacer la carga y la fiabilidad de la red. Otras organizaciones y empresas plantean escenarios similares respecto a cómo va a evolucionar el consumo de energía y cómo será cubierta su demanda.

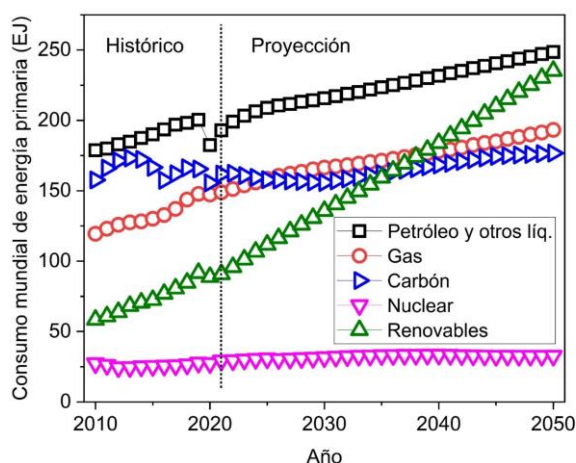


Figura I.2. Distribución del consumo mundial de energía por combustible. Imagen confeccionada con datos de [3].

La Agencia Internacional de la Energía (AIE) en un escenario denominado “políticas establecidas”, en donde refleja las políticas específicas que están en vigor y que han sido anunciadas por los gobiernos de todo el mundo, establece que la demanda de combustibles fósiles se enlentece hasta llegar a una meseta para el 2030 y luego disminuye ligeramente hacia el año 2050 [4]. El *World Energy Council* (WEC) plantea un escenario para el año 2050 donde la producción de energía se incrementará en un 61%, en el que los combustibles fósiles serán los dominantes en la matriz energética mundial con un 77% [5]. La consultora McKinsey & Company establece que el consumo de energía aumentará a razón

de 0,7% por año y los combustibles fósiles cubrirán la demanda de energía en un porcentaje como el actual hasta el año 2050 [6]. Esto último atribuido a las inversiones existentes que ya se han realizado y a la mayor fiabilidad que presentan estos combustibles. En cuanto a la distribución de esta demanda se plantea que el gas natural seguirá creciendo rápidamente, pero la demanda mundial de carbón y petróleo alcanzará su punto máximo entorno a 2025. Para el año 2050, el carbón, el petróleo y el gas natural seguirán representando el 74% de la demanda de energía primaria. La Petrolera BP indica en uno de sus escenarios denominado “*New Momentum*” que el consumo de energía crecerá un 35% para el año 2050. La utilización de recursos fósiles se reduce a un 60% para ese año y la participación de las energías renovables aumenta hasta un 35% [7]. En conclusión, a pesar de firmas de tratados para prevenir la proliferación del carbón, petróleo y gas natural, poniendo fin a todas las nuevas exploraciones y su producción, billones de dólares gastados en investigación y subvenciones, los combustibles fósiles seguirán representando en los próximos años un porcentaje muy elevado dentro de la matriz energética mundial.

La combustión de los recursos fósiles ha provocado un aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera desde la revolución industrial a la fecha como puede visualizarse en la Figura I.3, confeccionada con datos de *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA). Es bien conocida la relación existente entre este aumento y el fenómeno de calentamiento global y el cambio climático en su conjunto que incluye el aumento de temperatura de los océanos, el derretimiento extendido de hielos permanentes y nieves y el alza en el nivel promedio del mar [8]. Las emisiones de CO₂ a la atmósfera son una preocupación mundial y esto ha impulsado la firma de distintos acuerdos y tratados para comprometerse a reducir estas emisiones.

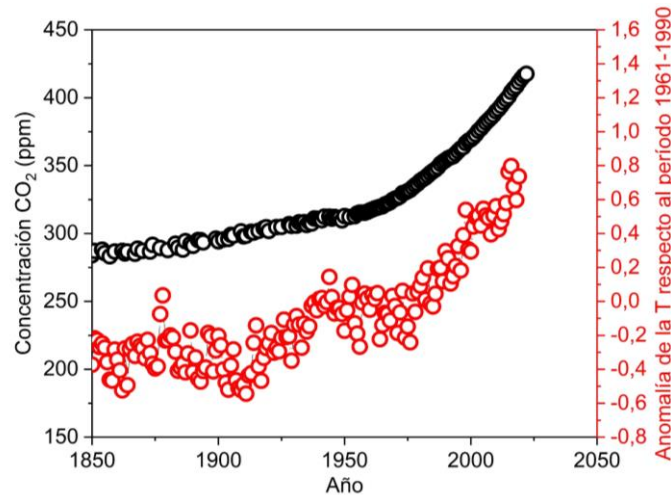


Figura I.3. Concentración atmosférica de CO₂ y variación de la temperatura terrestre respecto al período 1961-1990. Imagen confeccionada con datos de [9].

En el año 2015 se firmó el Acuerdo de París, que comenzó a aplicarse en el 2020 luego de que caducara el Protocolo de Kyoto, en donde se busca mantener el aumento de temperatura global por debajo de los 2 °C respecto al valor existente en épocas preindustriales. Poder alcanzar este objetivo implica que los países comiencen con una sustitución paulatina de las energías fósiles por energías renovables para lograr un planeta con clima neutro para mediados de siglo [10]. A largo plazo esto va a provocar cambios significativos en el sector energético que aseguren una total descarbonización de los procesos productivos. En el corto plazo se implementarán alternativas para ir reduciendo las emisiones de CO₂, tales como aumentar la eficiencia energética de los procesos, impulsar la captura y el almacenamiento de CO₂ o su reciclaje y la utilización de recursos derivados de materias primas renovables para sustituir a los combustibles fósiles. Algunos ejemplos de lo anterior son los siguientes: la sustitución de la combustión de hidrocarburos como forma de calentamiento en procesos que tengan una importante huella de carbono, como los de producción de H₂ a partir del reformado de gas natural con vapor de agua. La producción de H₂ representa el 3% del CO₂ emitido mundialmente, ya que en el proceso convencional de

reformado por cada litro de H_2 se liberan entre 6,6 y 9,3 litros de CO_2 [11]. Wismann *et al.* estudian la posibilidad de alcanzar las temperaturas necesarias para el proceso de reformado de CH_4 con vapor, no a través de la combustión de gas natural como se hace actualmente, sino utilizando energía eléctrica. A través del efecto Joule, la energía cinética que tienen los electrones se convierte en energía térmica, calentando el material por el que circulan [11,12]. Si esa energía eléctrica proviene de fuentes renovables se estarían reduciendo de forma importante las emisiones de CO_2 . Otras alternativas para este proceso, con el objetivo de evitar una fuente fósil externa de calor, incluyen la utilización de plasma térmico y no térmico [13]. La calefacción de los reactores utilizando energía solar también se encuentra en fase de estudio, como proponen De Falco *et al.* [14]. Otro grupo de alternativas se basa en la captura de CO_2 emitido de diferentes procesos industriales. Un ejemplo es el de las instalaciones de reformado de gas natural para producción de H_2 , donde el CO_2 liberado en la reacción, es separado del H_2 en la etapa de PSA (*Pressure Swing Adsorption*) y absorbido utilizando aminas para luego ser almacenado y transportado [15]. Los métodos de almacenamiento de CO_2 actualmente en estudio incluyen la carbonatación de minerales, el almacenamiento en pozos de petróleo o gas agotados y el almacenamiento oceánico [16]. Por último, la producción de *commodities* como el gas de síntesis o hidrógeno, o las tecnologías PtG (*Power to gas*) a partir de fuentes renovables en sustitución de los combustibles fósiles se ha fomentado mucho en los últimos años. Hay varios ejemplos de aprovechamiento de la biomasa o derivados de esta mediante distintos procesos termoquímicos (gasificación, pirólisis, licuefacción, etc.) o biológicos (digestión anaerobia, fermentación, etc.) [17–20].

I.2. Valorización de derivados de la biomasa.

I.2.1. Glicerina cruda: subproducto del biodiésel.

La producción de biodiésel se inscribe dentro de los lineamientos de reducción de gases de tipo efecto invernadero establecidos en el Protocolo de Kyoto así como en los de reducción de dioxinas y sus derivados, furanos y compuestos orgánicos volátiles, los cuales son originados por la combustión del diésel derivado del petróleo [21]. El biodiésel es un combustible oxigenado por eso tiene una combustión completa en comparación al diésel fósil y produce menos gases contaminantes. Tiene un punto de inflamación relativamente alto (150 °C) debido a su menor volatilidad, lo que lo hace más seguro de transportar. Además, el biodiésel es biodegradable y no es tóxico. La transesterificación con metanol de triglicéridos de distinto origen (soja, colza-canola, girasol, grasa animal, aceites usados y algas) es el proceso más utilizado para producir biodiésel. El principal subproducto obtenido mediante este proceso es la glicerina cruda (GC) en una relación aproximada de 100 kg de glicerina por tonelada de biodiésel. En la Figura I.4a puede observarse que la producción de biodiésel tiene una tendencia creciente desde comienzos del siglo XXI, en muchos casos impulsado por normativas y reglamentaciones de diferentes países para su mezcla con el diésel fósil. La Unión Europea y EE. UU. son los principales productores de este biocombustible, como se ve en la Figura I.4b, seguido por Asia y Sudamérica, principalmente Argentina y Brasil. En Uruguay, la producción de este biocombustible está impulsada por la ley N° 18195 promulgada en el año 2007, la cual regula su fomento, producción, comercialización y utilización dentro de la matriz energética nacional [22]. La evolución de la producción de biodiésel en Uruguay puede verse en la Figura I.5, siendo utilizado casi en su totalidad para

su mezcla con gasoil en un porcentaje cercano al 5% como forma de disminuir emisiones de gases de efecto invernadero en el sector transporte y también disminuir la importación de combustibles fósiles.

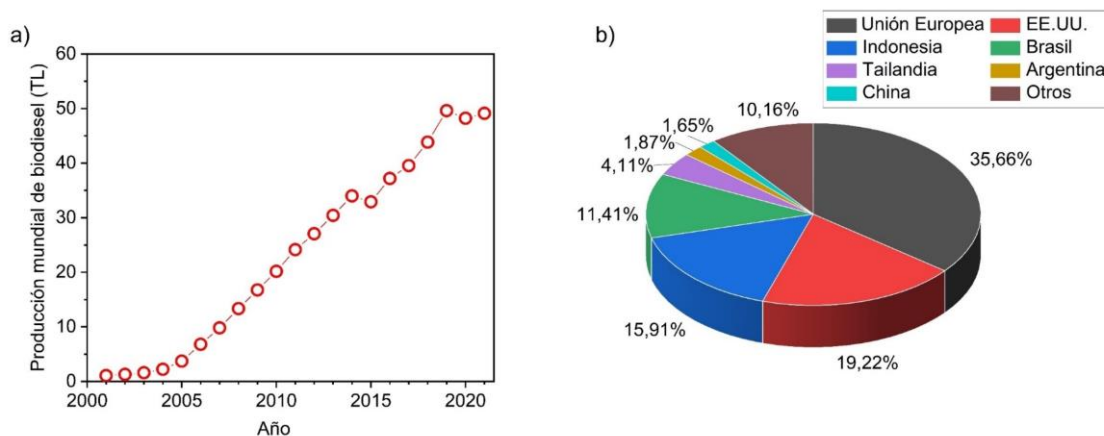


Figura I.4. a) Producción mundial de biodiésel por año. b) Distribución de la producción por regiones. Imagen confeccionada con datos de [23].

La glicerina cruda está impurificada con una serie de compuestos miscibles y de propiedades químicas muy diferentes (metanol, cenizas, agua, ácidos grasos libres). Debido a ello, es necesario proceder a su purificación para que cumpla con las especificaciones exigidas para su uso.

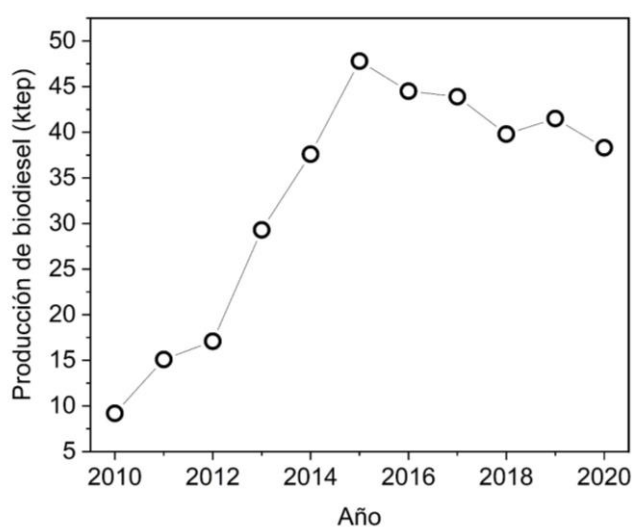


Figura I.5. Producción de biodiésel en Uruguay. Imagen confeccionada con datos de [24].

Actualmente, existen varias aplicaciones para el glicerol puro; éstas se ven limitadas por su pureza, que afecta a sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Las aplicaciones más conocidas están relacionadas con la cosmética, pinturas, fármacos, papel, textiles, explosivos, además de ser una molécula plataforma para producir biopolímeros y otros productos químicos de alto valor, obtenidos a partir de una serie de procesos catalíticos como por ejemplo, oxidación, transesterificación, esterificación e hidrólisis [25]. Sin embargo, el alto precio de los procesos de purificación necesarios para convertir la glicerina cruda en glicerol puro y el bajo precio del mercado de este último no justifican su realización. En la actualidad, la mayoría de las plantas de biodiésel a escala industrial siguen purificando la GC producida, pero este proceso es cada vez menos factible económicamente a medida que el precio del glicerol disminuye con los años. Por otro lado, las instalaciones de menor escala se ven obligadas a tratar la glicerina cruda como un producto de desecho. La combustión directa, ya sea para su eliminación como para generar energía, constituye una alternativa, pero la misma requiere condiciones de alta temperatura que aseguren la eliminación total de productos de elevada toxicidad como la acroleína [26]. Otros problemas de la combustión radican en el bajo poder calorífico y la presencia de sales que dificultan este proceso, además de causar problemas de corrosión en las boquillas de los quemadores. Las cenizas procedentes de la combustión (sales fundidas) se solidifican en los tubos de los equipos mecánicos de generación de vapor creando incrustaciones difíciles de limpiar [27,28]. Debido a todo lo anterior, esta GC termina afectando económicamente al proceso de producción de biodiésel, por lo que es muy importante encontrar alternativas para su aprovechamiento y así reducir los costos de producción del biodiésel.

I.2.2. Biogás.

El biogás es una mezcla gaseosa que se obtiene a través de la degradación anaerobia de materia orgánica y que está compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 , como puede verse en la Tabla I.1, con algunos componentes minoritarios como H_2 , O_2 , NH_3 , N_2 , H_2O , H_2S , siloxanos, etc. Debido al gran contenido de CH_4 , uno de los usos más comunes es su combustión para la generación de electricidad y/o calor [29]. Sin embargo, debido a la presencia de CO_2 (que no aporta al poder calorífico) presenta una densidad energética aproximada de $15\text{-}30 \text{ MJ kg}^{-1}$ bastante inferior a la del gas natural (50 MJ kg^{-1}) [30].

Tabla I.1. Ejemplos de diferentes composiciones de biogás de distintas instalaciones.

Instalación	Depuradora de lodos	Digestor de excremento de vaca	Vertedero de RSU	Digestor de residuos de matadero
CH_4 (% vol.)	61-65	54,9	32-58	78,5
CO_2 (%vol.)	36-38	39,0	31-54	18-20
O_2 (%vol.)	< 1	0,9	0,33-6	-
N_2 (%vol.)	< 2	5	1,2-1,9	1-5
H_2S (ppm)	< 0,1	400-1000	77-3400	-
Otros comp. (ppm)	-	NH_3 30-53	NH_3 220-550	-
Referencia	[30]	[31]	[32]	[33]

Actualmente, la producción de biogás forma parte de distintos procesos de tratamiento de efluentes, tratamiento de residuos y vertederos de residuos domiciliarios, por lo que existe un amplio rango de composiciones de biogás dependiendo del origen de la materia prima, de la tecnología utilizada y del rendimiento del proceso de fermentación. En la Figura I.6 puede observarse como la producción de biogás continua en aumento desde principios de este siglo con Europa como principal responsable, impulsando su producción a través de

distintas normativas como, por ejemplo, la Directiva (UE) 2018/2001, que fomenta el uso de energía procedente de fuentes renovables y reconoce el papel del biogás tanto en aplicaciones eléctricas como térmicas, y en el transporte [34]. También, el Pacto Verde Europeo (2019) incentiva la producción de biogás por su contribución a la descarbonización, al desarrollo de la economía circular y a la integración de sistemas energéticos [35].

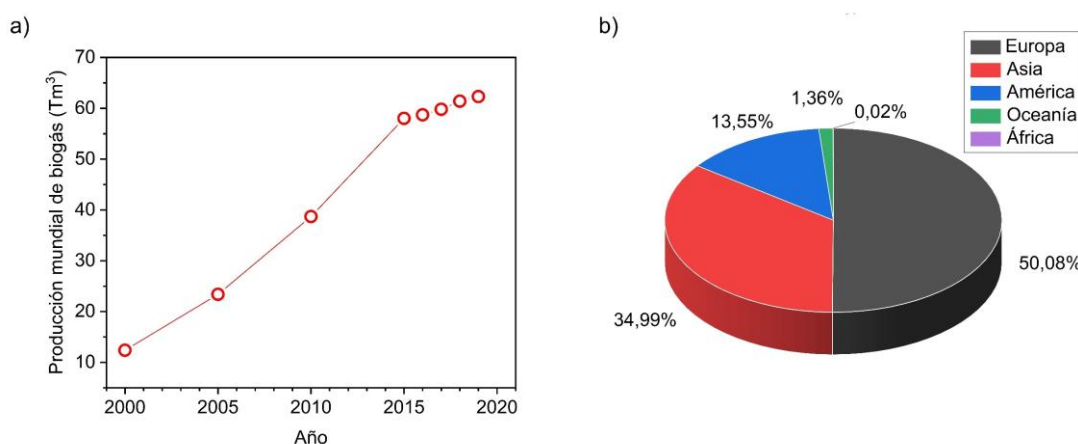


Figura I.6. a) Producción mundial de biogás. b) Distribución de la producción por regiones. Imagen confeccionada con datos de [36].

En Uruguay existen varias instalaciones en donde se obtiene biogás (Lanas Trinidad, Estancia del Lago, Conaprole y relleno sanitario Las Rosas) con un volumen aproximado total de 6 millones de m³ por año, siendo utilizado para generación de energía eléctrica y térmica [37]. También hay estudios donde se ha realizado un relevamiento de los residuos pasibles de ser valorizados por digestión anaerobia, por ejemplo, avícolas, cría de porcinos, maltería y cervecerías, curtiembres, frigoríficos, industria aceitera, etc, estimando un volumen de biogás de 160-230 millones m³ por año [37,38]. Es por todo lo anterior que el biogás se presenta como una materia prima interesante para ser valorizada, pudiendo impulsar la apertura de nuevos mercados, que pueden ser de interés para los operadores de plantas de biogás.

I.3. Gas de síntesis e hidrógeno.

El gas de síntesis (GS) es una mezcla de H_2 y CO , aunque también puede contener cantidades variables de CH_4 , CO_2 , H_2O y N_2 . En función del proceso de producción y la materia prima utilizada, su composición y poder calorífico pueden variar apreciablemente. El GS es un intermediario muy versátil dentro de la industria, principalmente para la producción de amoníaco, como puede visualizarse en la Figura I.7, cuyo destino principal es la producción de fertilizantes. Otras aplicaciones del GS incluyen la producción de metanol y de combustibles líquidos a través de la síntesis Fischer-Tropsch. El metanol se utiliza para la obtención de diversos productos químicos como el dimetiléter, que está siendo objeto de estudio para su uso en motores diésel, ácido acético, formaldehído, metil tert-butil éter (MTBE), que se utiliza como aditivo en las naftas para aumentar el octanaje, y para la producción de biodiesel [39].

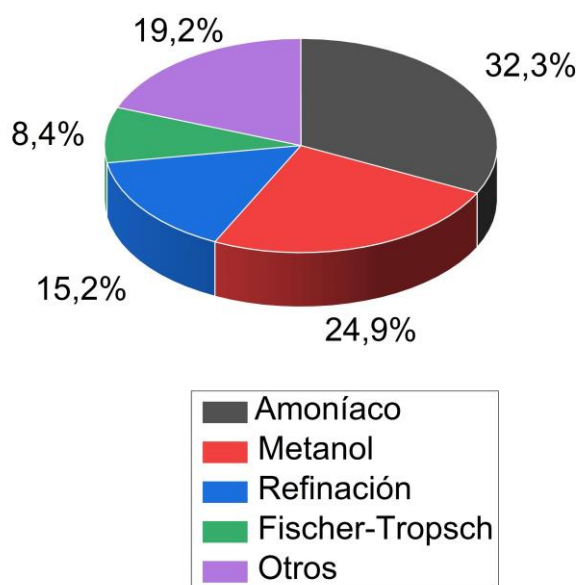


Figura I.7. Distribución de los usos principales del gas de síntesis. Imagen confeccionada con datos de [40].

La producción de combustibles líquidos a través de la síntesis Fischer-Tropsch se conoce desde la década del 20 del siglo pasado cuando Franz Fischer y Hans Tropsch descubrieron este proceso químico obteniendo un líquido de características similares al petróleo a partir de la gasificación de carbón [41]. El proceso consiste en la reacción entre H_2 y CO con una relación molar cercana a 2. Las condiciones de temperatura y presión se eligen para maximizar la producción de hidrocarburos líquidos de cadena larga ($>C_5$) aunque también se obtienen hidrocarburos más livianos, compuestos oxigenados y ceras ($>C_{20}$) [42]. El gas de síntesis también puede ser utilizado en motores de combustión o en sistemas de ciclo combinado para producción de electricidad. Se espera que la producción mundial de GS alcance los 210 millones de metros cúbicos normales por hora y se estima que esta producción aumentará un 11% anual durante el período 2022-2027 [43].

Además de las aplicaciones mencionadas para el GS, este puede ser purificado para la producción de hidrógeno puro. Desde hace varias décadas, este gas se ha propuesto como el combustible limpio del futuro, siendo una alternativa clave para la descarbonización del sector energético por su aplicación en las pilas de combustible y motores de combustión interna [44]. El hidrógeno también puede desempeñar un papel importante en el desarrollo de nuevos procesos para convertir las emisiones industriales de CO_2 en importantes productos químicos [45]. Sin embargo, el bajo precio de los combustibles fósiles ha impedido su completo desarrollo como combustible. El hidrógeno presenta una serie de ventajas para su uso como combustible como ser su nula generación de gases de efecto invernadero y emisiones de SO_x durante su combustión. Además, presenta un alto contenido de energía por unidad de masa (120 MJ kg^{-1}) en comparación con otros combustibles como el metano (50 MJ kg^{-1}), propano (46 MJ kg^{-1}), diesel

(43 MJ kg⁻¹) y metanol (18 MJ kg⁻¹) y puede ser obtenido a partir de diferente recursos renovables como el agua y la biomasa [46]. Entre las principales desventajas se pueden mencionar los actuales métodos de producción que son altamente contaminantes; su amplio rango de inflamabilidad (4-74% de concentración en el aire) y de detonación (18-59%), además de requerir muy poca energía (0,02 mJ) para iniciar la combustión. Además, presenta una velocidad de llama muy elevada (3 m s⁻¹) comparada por ejemplo con el metano (0,3 m s⁻¹) [47]. Su baja densidad también determina que su densidad energética volumétrica (10 MJ m⁻³) sea muy baja comparada con otros combustibles [48]. Ello es así aún en las condiciones de máxima densidad que en la actualidad se consideran para su almacenamiento; comprimido a 700 bar presenta un valor de 5,6 MJ L⁻¹ y en estado líquido 10,1 MJ L⁻¹ contra 34,2 MJ L⁻¹ que presenta la gasolina. Esto implica que se necesite un volumen superior de hidrógeno para almacenar el mismo contenido energético que la gasolina además del costo energético significativamente alto asociado a la compresión y/o enfriamiento durante su almacenamiento. Otra desventaja es lo que se conoce como fragilización por hidrógeno, en donde ciertos materiales principalmente aceros, son propensos a perder ductilidad por la difusión del hidrógeno en la estructura metálica, en particular al trabajar a temperaturas y presiones elevadas [49]. Por todo lo anterior el almacenamiento sigue siendo un desafío. Actualmente se están estudiando diversas alternativas además del hidrógeno comprimido y licuado, como, por ejemplo, los hidruros metálicos, los *carriers* como los líquidos orgánicos, el metanol y el amoníaco [50]. La ventaja de estos *carriers* es su mayor densidad energética por unidad de volumen y su almacenamiento en instalaciones ya existentes. También estos *carriers* podrían facilitar el transporte de hidrógeno sobre todo en largas distancias, por ejemplo, por vía marítima.

Además de las mejoras que puedan lograrse en el almacenamiento y el transporte, su uso masivo dependerá también de los métodos de producción utilizados, la energía consumida en estos y la huella de carbono asociada a su producción. El hidrógeno puede jugar un papel importante en la lucha contra el cambio climático si puede producirse de forma respetuosa con el ambiente, para garantizar su sustentabilidad.

Los métodos actuales de producción están basados en los combustibles fósiles. El gas natural es el más utilizado con un 60%, seguido por el carbón (19%). El resto (21%) es hidrógeno obtenido como subproducto en instalaciones diseñadas principalmente para otros productos, principalmente refinerías en las que el reformado de nafta produce hidrógeno [2]. El reformado con vapor de gas natural y la gasificación de carbón son actualmente los principales procesos de producción debido a su madurez tecnológica a escala industrial. Sin embargo, estos procesos son altamente contaminantes, generando 2,37 kg de CO₂ por kg de GS a partir de la gasificación de carbón y 1,14 kg de CO₂ por kg de GS a partir del gas natural [40], por lo que el estudio del reformado y la gasificación, pero utilizando biomasa (etanol, glicerol, madera, residuos, etc) como materia prima, ha recibido mucho interés en todo el mundo para establecer estrategias industriales de producción de hidrógeno con emisiones de CO₂ casi nulas. La gasificación implica la transformación de la biomasa mediante su oxidación parcial en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor, CO₂), siendo muy similar a la gasificación de carbón, pero en general la biomasa es más reactiva que el carbón mineral lo que permite que la gasificación tenga lugar a temperaturas más bajas [51]. La elección del agente gasificante y la temperatura de operación van a definir la composición y poder calorífico del gas obtenido y la economía del proceso.

Otro grupo de tecnologías utilizadas para la producción de hidrógeno se basan en el agua, por ejemplo, la electrólisis, donde mediante el pasaje de una corriente eléctrica se descompone el agua liberando hidrógeno y oxígeno en estado gaseoso. Actualmente hay distintos tipos de electrólisis en estudio como puede verse en la Figura I.8, pero básicamente un electrolizador es un dispositivo electroquímico que convierte la energía eléctrica en energía química, en algunos casos combinada también con energía térmica al trabajar a temperaturas superiores a la ambiente. En esta Figura también se resumen las reacciones que ocurren en cada electrodo, el portador de carga y la temperatura de operación. Estos tres tipos de electrólisis para la producción de hidrógeno presentan distinto nivel de madurez, costo, pureza de los gases obtenidos y durabilidad.

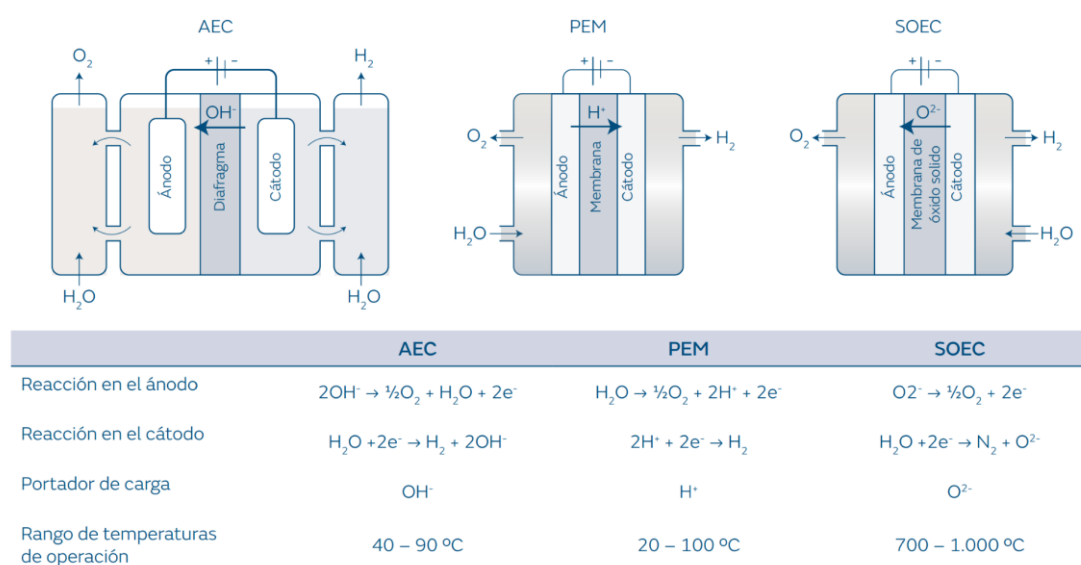


Figura I.8. Esquema de funcionamiento y reacciones de diferentes tipos de electrolizadores. Imagen extraída de [52].

La producción de hidrógeno a partir del agua mediante electrólisis es una alternativa completamente libre de CO_2 sólo si la electricidad necesaria procede exclusivamente de recursos renovables como la energía hidráulica, solar o eólica. En caso contrario la huella de carbono podría ser hasta superior al reformado

debido a los altos requerimientos de energía. Este requerimiento implica 285,8 kJ por mol de hidrógeno comparado con el reformado que necesita 63,4 kJ [53]. Este costo superior de la electrólisis dificulta su competencia con otras tecnologías de producción a gran escala. Otra alternativa para la obtención de hidrógeno a partir de agua es utilizar energía proveniente del sol para la descomposición térmica del agua. Para esto es necesario alcanzar temperaturas superiores a los 2000 °C por lo que generalmente se recurre a los ciclos termoquímicos para operar a una temperatura menor. Estos ciclos se basan en una serie de reacciones químicas en donde se obtiene hidrógeno y los reactivos son recuperados. El ciclo más estudiado es el azufre-yodo desarrollado inicialmente por la empresa General Atomic, el cual puede verse en la Figura I.9 [54]. Sin embargo, de los procesos de producción de hidrógeno, es el que presenta mayor costo por el alto nivel de inversión necesario para los sistemas de concentración de energía solar, aunque hay varios estudios para utilizar energía nuclear en lugar de solar.

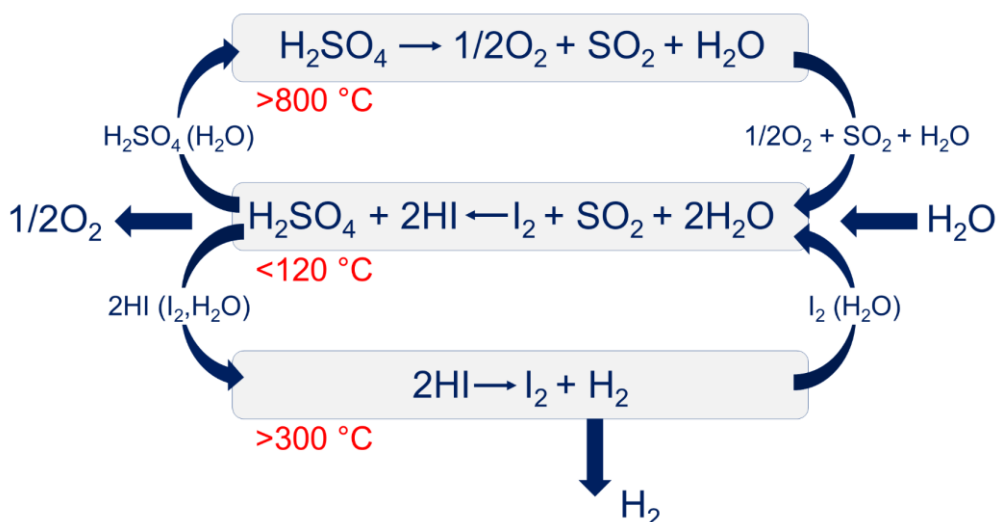


Figura I.9. Producción de hidrógeno a partir del ciclo termoquímico azufre-yodo. Imagen adaptada de [54].

El empleo de procesos fotocatalíticos también ha despertado interés para la producción de hidrógeno a partir del agua, debido principalmente a su potencial para utilizar luz solar como única fuente de energía y a las ventajosas condiciones de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica) [55]. Por último, se puede obtener hidrógeno a partir de procesos biológicos como la biofotólisis directa, biofotólisis indirecta, fermentación oscura y fotofermentación [56]. En estos procesos, diferentes tipos de microorganismos participan en la transformación de distintos residuos orgánicos, lo que conduce a la producción de hidrógeno en condiciones adecuadas de temperatura, luz y otros parámetros del proceso.

I.4. Procesos de reformado para la valorización de derivados de la biomasa.

En esta sección se describirán brevemente los procesos estudiados en esta Tesis para la producción de gas de síntesis de forma sustentable, a partir de la valorización de derivados de la biomasa.

I.4.1. Reformado con vapor.

El reformado con vapor de agua es el proceso más utilizado desde hace casi 100 años para la producción de gas de síntesis y, mediante posteriores procesos complementarios, también hidrógeno, como puede verse en la Figura I.10.

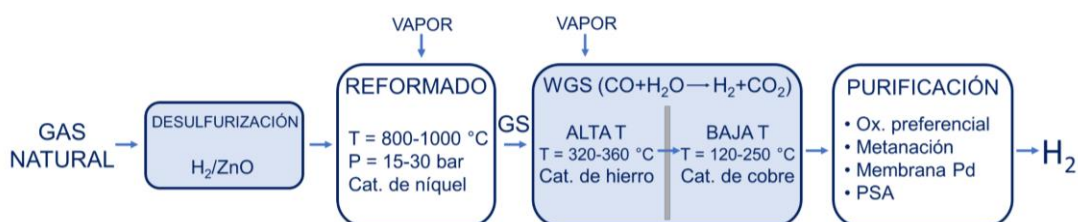


Figura I.10. Proceso para la producción de hidrógeno a partir de gas natural.

La primer patente del proceso de reformado con vapor pertenece a la empresa BASF y es del año 1926. En la década de 1930 ya comenzaron a funcionar las primeras plantas y desde esa época se utiliza este proceso para producir cerca del 80% del hidrógeno [57]. La reacción principal que tiene lugar es la siguiente:



El proceso global es altamente endotérmico por lo que se trabaja a temperaturas elevadas (800-1000 °C), presiones elevadas (20-40 bar) para reducir el tamaño del reactor y aumentar la productividad, y en presencia de un catalizador [58]. La relación H₂/CO obtenida a través de la reacción de reformado (ec. 1) es igual a tres. Para la producción de H₂ se debe eliminar el CO, para lo cual se acoplan una o más etapas en la que tiene lugar la reacción de desplazamiento de agua (ecuación 2), en inglés *water-gas shift reaction* (WGSR), que opera a temperaturas que oscilan entre 120 y 360 °C.



Luego de estas etapas la corriente es purificada mediante diferentes procesos dependiendo del requisito de pureza del hidrógeno. Los más utilizados son los procesos PSA (*Pressure Swing Adsorption*) y membranas selectivas al hidrógeno. Otras reacciones pueden ocurrir simultáneamente al reformado (ecuaciones 3-5) que conducen a la formación de carbón pudiendo provocar la desactivación del catalizador; debido a esto es necesario ajustar la relación H₂O/C entre 2,5 y 5 para evitar este fenómeno [59] .

I.4.2. Reformado con vapor oxidativo.

En el reformado con vapor oxidativo también se alimenta oxígeno junto con el hidrocarburo y el agua por lo que ocurre simultáneamente el reformado (endotérmico) con la oxidación parcial (ecuación 6) y combustión de CH_4 (ecuación 7) que son exotérmicas [60].



Este proceso tiene como ventaja que estas reacciones exotérmicas aportan parte de la energía requerida por el reformado y permiten mantener el perfil de temperaturas en el lecho del catalizador mejorando la eficiencia energética del proceso, además de reducir los depósitos carbonosos al facilitar la remoción de estos por gasificación con el O_2 (ecuaciones 8-9). Sin embargo, este aumento local de temperatura puede generar la formación de puntos calientes que pueden conducir a la sinterización del catalizador con la consiguiente pérdida de actividad [61]. Por lo tanto, para este proceso los esfuerzos están dirigidos a la síntesis de nuevos catalizadores más resistentes a estos procesos de desactivación [62].

I.4.3. Reformado seco.

El reformado de CH_4 con CO_2 , también denominado reformado seco ya que no se utiliza agua, ha despertado el interés científico e industrial ya que es un proceso donde se consumen los dos principales gases de efecto invernadero. El proceso puede resumirse a partir de la ecuación 10 que es altamente endotérmica,

acompañada de la reacción de desplazamiento de gas reversa (ecuación 11), en inglés *reverse water–gas shift reaction* (RWGSR), en donde se consume parte del H_2 , por lo que trabajar con una alimentación $CH_4/CO_2 = 1$ la relación H_2/CO que se obtiene es menor que 1.



Debido al carácter endotérmico y también a la estequiometría con aumento de número de moles gaseosos, la conversión de ambos reactivos se favorece con un aumento de temperatura y bajas presiones. Los primeros trabajos relacionados con el reformado seco son de Fischer y Tropsch en 1928 y en los últimos años se ha intensificado su estudio por las ventajas económicas, debido a que se evita la vaporización del agua, las ventajas ambientales que se comentaron anteriormente, además de que con este proceso se puede aprovechar el CO_2 emitido por muchos procesos industriales como las centrales térmicas [63]. También pueden valorizarse mezclas CH_4/CO_2 como por ejemplo el biogás o gas natural con alto contenido de CO_2 . El aumento de la demanda de gas natural observado en los últimos años ha incentivado el desarrollo de infraestructura para comercializar este gas natural con alto contenido de CO_2 [64]. Este se encuentra presente en diversos yacimientos en varios puntos del planeta y para su comercialización como combustible debe ser sometido a diversos procesos para reducir el contenido de CO_2 hasta cerca del 3% [65]. Esto sumado a los costos asociados al transporte, ha impulsado el desarrollo de procesos *GtL* (*Gas to Liquids*) en donde este gas natural puede ser convertido en gas de síntesis que luego puede ser utilizado para la producción de combustibles líquidos a través de la síntesis Fischer-Tropsch [66]. Sin embargo, el reformado seco no ha

alcanzado el nivel de industrialización debido principalmente a la desactivación de los catalizadores que ocurre por formación de carbón y sinterización. Existen escasos estudios de la aplicación del reformado seco a escala industrial. Un ejemplo es el trabajo de Mortensen *et al.* (Topsoe) donde informan que el uso de catalizadores de níquel a escala industrial requería una co-alimentación de grandes cantidades de vapor para minimizar la deposición de carbón [67]. Por eso, actualmente el reformado seco solo es utilizado en limitados procesos industriales como la obtención de CO a través del proceso Calcor [68] o a la alimentación simultánea de CH_4 , CO_2 y H_2O para reducir la relación H_2/CO que se obtiene en el reformado con vapor. Al igual que en los otros procesos descritos anteriormente la reacción de Boudouard (ecuación 3) y la descomposición de CH_4 (ecuación 5) son las responsables de la formación de carbón que es la principal vía de desactivación de los catalizadores como se profundizará más adelante. La cantidad de carbón depositada en el reformado seco es mayor que para el reformado con vapor debido a una relación atómica O/C más baja en la alimentación. El trabajar a presiones superiores a la atmosférica también conduce a una mayor formación de carbón [69].

I.4.4. Reformado seco oxidativo.

El reformado seco oxidativo también llamado reformado autotérmico combina el reformado seco con la oxidación parcial (ecuación 6) [70]. El agregado de pequeñas cantidades de oxígeno o aire cumple la función de reducir el consumo de energía asociado al reformado seco ya que la oxidación de CH_4 es exotérmica. El mecanismo más aceptado transcurre en dos pasos con la combustión y oxidación parcial de una parte del hidrocarburo, que ocurre hacia la entrada del lecho catalítico, y el reformado que ocurre en el resto del lecho [71]. Este proceso

permite aumentar la conversión de CH_4 operando a una temperatura menor, permite ajustar la relación H_2/CO obtenida y aumentar la resistencia a la desactivación ya que favorece la gasificación de los depósitos carbonosos [72,73]. Sin embargo, requiere un suministro de oxígeno puro, para lo cual se necesita una unidad de separación de aire; esto dificulta la adopción del reformado autotérmico en aplicaciones industriales debido a los elevados costos de capital y de funcionamiento [74]. En los últimos años, con el desarrollo de la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua, se prevé que existirá una cantidad de oxígeno disponible para distintas actividades industriales que perfectamente puede integrarse a este proceso de reformado oxidativo [75].

I.4.5. Tri-reformado.

Este proceso implica una combinación sinérgica del reformado con vapor (ecuación 2), el reformado seco (ecuación 10) y la oxidación parcial (ecuación 6) en un único reactor. En los últimos años, este proceso ha recibido atención por su capacidad de consumir gases de efecto invernadero (CH_4 y CO_2) para producir un gas de síntesis con una relación adecuada H_2/CO para la producción de combustibles líquidos [76]. El tri-reformado fue propuesto por Song *et al.* como forma de valorizar el CO_2 proveniente de diversas industrias, como por ejemplo los gases de combustión, que contienen simultáneamente agua, dióxido de carbono, oxígeno, además de una temperatura elevada, permitiendo aprovechar su potencial como fuente de carbono [77]. También se puede adaptar para la valorización de recursos renovables como el biogás [78]. Este proceso catalítico, además de producir un gas de síntesis con proporciones adecuadas para la síntesis de combustibles líquidos, obteniendo un gas de síntesis con una relación $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5-2$, también podría minimizar la formación de carbón, que es

generalmente un problema serio en el reformado seco, por la presencia de oxígeno y vapor en la alimentación. Además, la incorporación de oxígeno genera calor in situ que puede utilizarse para aumentar la eficiencia energética y lograr un equilibrio térmico de las reacciones involucradas. Las selectividades de H_2 y CO también se pueden ajustar mediante el control de la cantidad de vapor y O_2 añadido al proceso [79]. Este proceso también puede acoplarse al uso de las pilas de combustible [80]. Halmann *et al.* establecen que el tri-reformado es más útil para la producción de gas de síntesis destinado a la producción de metanol comparado con el reformado con vapor ya que se evita un 50% de las emisiones de CO_2 y un 32% de ahorro de combustible utilizado para calentar el reactor [81]. La empresa KOGAS (*Korea Gas Corporation*) ha desarrollado un proceso para la producción de dimetil éter, utilizando el tri-reformado de gas natural, para obtener un gas de síntesis con una composición adecuada, pero la aplicación a gran escala se ve obstaculizada por la falta de catalizadores activos y estables en las condiciones de reacción [82]. La alimentación conjunta de CH_4 , CO_2 , H_2O y O_2 es un reto para el catalizador para adsorber y activar todos los reactivos de manera eficiente. Además, a los procesos de desactivación típicos del reformado (deposición de carbón y sinterización) hay que sumarle la posible re-oxidación del metal por la presencia de varios oxidantes en la alimentación [83].

I.5. Catalizadores.

Para todos los procesos descritos anteriormente es necesario utilizar catalizadores que presenten alta actividad (elevadas conversiones de reactivos en tiempos suficientemente cortos), alta selectividad a los productos buscados, buena estabilidad (elevada resistencia a los procesos de desactivación) y económicos de obtener. Ello es fundamental para viabilizar cualquiera de los procesos productivos en que se utilicen. Diferentes características como la fase activa utilizada, el soporte seleccionado, el agregado de promotores y el método de preparación definirán las propiedades del catalizador obtenido. A continuación, se describirán en forma resumida los distintos componentes que presenta un catalizador y las principales vías de desactivación asociadas a este.

I.5.1. Diseño de catalizadores.

I.5.1.1. Catalizadores soportados.

La Figura I.11 ilustra un catalizador soportado como los que mayoritariamente se utilizan en los procesos de reformado. Está compuesto por una fase activa, un soporte y uno o varios promotores. La fase activa es el componente principal del catalizador y define la actividad catalítica del mismo.

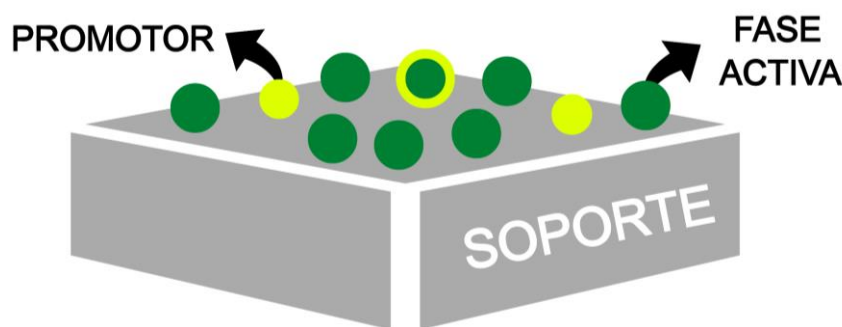


Figura I.11. Componentes de un catalizador.

Se pueden identificar dos grupos que reúnen a los elementos que se utilizan como fase activa; los metales nobles como el Rh, Pt, Pd, Ru e Ir y metales no nobles como el Ni y Co. Los primeros presentan una muy buena actividad y resistencia a la desactivación, pero no son prácticamente utilizados por su elevado costo y escasa disponibilidad. El níquel es el metal más utilizado para los diferentes procesos de reformado debido a su buena actividad y relativamente bajo precio aunque sufre una desactivación mayor por lo que se estudian diferentes alternativas para minimizar este proceso, como por ejemplo la formación de una aleación de níquel con otro metal [84].

La actividad de un catalizador también depende del soporte que proporciona ciertas propiedades texturales y químicas como el área específica, las propiedades redox, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la basicidad de la superficie, que influyen en la interacción metal-soporte y, con esto, en la dispersión de las partículas metálicas activas y en su resistencia a la sinterización, además de reducir o eliminar la formación de depósitos carbonosos. Los soportes más utilizados son Al_2O_3 y SiO_2 que presentan valores relativamente altos de área específica, aunque otros óxidos con diferentes características también pueden utilizarse solos o en combinación como los anteriores; óxidos con características básicas como MgO y La_2O_3 o con capacidad de almacenamiento de oxígeno (CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) [85]. Es conocido que la formación de carbón a partir de la descomposición de CH_4 se favorece sobre los sitios ácidos del soporte por lo que la basicidad del soporte es una propiedad clave para determinar la resistencia del catalizador a la formación de carbón. Además, el aumento de la basicidad del catalizador promueve la adsorción del CO_2 ligeramente ácido, en los procesos donde este gas es uno de los reactivos [85]. También es importante que el soporte

presente buena estabilidad térmica y química en el rango de temperaturas previsto para su utilización [86].

Los promotores son elementos que se agregan normalmente en pequeñas cantidades (0,01-10% p/p) y que pueden actuar mejorando la actividad de la fase activa, por ejemplo, formando una aleación con ella o modificando las propiedades del soporte, para mejorar la actividad o reducir la formación de carbón. Está reportado que la adición de promotores básicos a la alúmina disminuye la formación de carbón porque se favorece la adsorción de agua y la movilidad superficial de los iones hidroxilo [87]. También pueden mejorar la dispersión de la fase activa sobre el soporte teniendo una influencia muy importante sobre la interacción metal-soporte. Se han utilizado muchos grupos de elementos diferentes como promotores, como metales alcalinos (Li, Na y K), alcalinotérreos (Ca, Mg y Sr), metales de tierras raras (La, Ce) y metales de transición (Co, Cu). Los óxidos derivados de metales alcalinos y alcalinotérreos se utilizan para mejorar la estabilidad del catalizador y reducir la formación de carbón mediante el control de la acidez del catalizador, el cerio puede mejorar el transporte y el almacenamiento de oxígeno y el lantano se utiliza para aumentar la estabilidad estructural del catalizador [88]. El agregado de metales de transición puede mejorar la estabilidad del catalizador al aumentar la resistencia a la oxidación del metal activo [89]. También hay que tener en cuenta que en la mayoría de los casos el agregado de promotores mejora significativamente la estabilidad del catalizador, aunque a expensas de la actividad y que también puede modificar el costo final del catalizador. A diferencia de lo que ocurre con el metal activo, en donde se conocen cuáles son los que presentan mejor actividad catalítica, cuáles son las características deseables en un soporte, todavía no hay

un consenso en la elección del promotor, como se incorpora al catalizador y cuál es la cantidad óptima, por lo que deben realizarse más estudios en este sentido.

Por último, el método de síntesis y la activación del catalizador (ya que el catalizador debe ser reducido previo a su uso) influyen en todas las propiedades antes mencionadas, por lo que la elección de un método de preparación adecuado es fundamental para obtener un catalizador con buena actividad y estabilidad. Como se muestra en la Figura I.12 la elección de cada componente del catalizador no puede hacerse de forma aislada dado la interacción que existe entre todos ellos. En conclusión, como reportan diferentes autores, la influencia de un determinado metal activo, soporte o promotor es muy difícil de estudiar en forma independiente [90,91].



Figura I.12. Diseño de un catalizador. Imagen adaptada de [92].

I.5.1.2. Sistemas catalíticos estructurados.

Desde hace varias décadas, los pellets cerámicos impregnados con níquel han sido utilizados como catalizadores en los reformadores de las plantas de producción de hidrógeno, metanol y amoníaco. El tubo de los reformadores industriales, donde ocurre la reacción, es un ambiente muy exigente para el catalizador. Aparte de las propiedades necesarias para tener una buena actividad en la reacción, es necesario que se minimice la resistencia al flujo de gas. También el catalizador debe presentar una buena resistencia mecánica y debe permitir una buena transferencia de calor. Como en estos procesos de reformado se trabaja con un flujo de gas muy elevado, el tamaño de partícula de catalizador debe ser grande evitando así la caída de presión dentro del reactor. Además, para que el calor necesario para la reacción sea suministrado de forma eficiente, los tubos del reformador son de diámetro pequeño (70-160 mm) que corresponde a 4-8 veces el tamaño de partícula de catalizador [93]. Generalmente, los reformadores de vapor a escala industrial constan de 40-400 de estos tubos que tienen una longitud que varía de 6 a 12 metros dependiendo del tipo de horno. Las fuertes limitaciones difusionales determinan que la reacción ocurre en una capa muy fina cerca de la superficie de las partículas, encontrándose una actividad proporcional al área geométrica externa. En la Figura I.13a pueden verse una serie de tubos dentro del horno y en la Figura I.13b diferentes geometrías de catalizadores [94]. Para mejorar el rendimiento de los reactores de reformado, se ha evolucionado en el diseño de pellets, desde simples cilindros a formas más elaboradas con orificios y características externas como lóbulos y ranuras [95]. Una mayor superficie externa para el acceso del reactivo a los pellets conduce a una mayor

actividad del catalizador y a temperaturas más bajas de la pared del tubo y, por tanto, a una mayor vida útil del tubo.

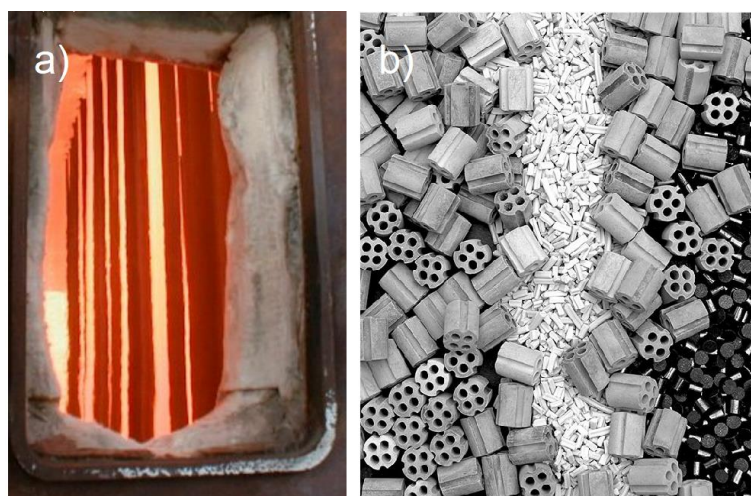


Figura I.13. a) Imagen de un horno de un reformador industrial (extraída de [96]). b) Diferentes geometrías de catalizador en pellets (Imagen extraída de [97]).

La transferencia de calor se basa en la convección dentro del tubo a través de los pellets de catalizador. El calor procedente de la combustión de gas natural en el horno se transfiere a la pared del tubo; los pellets situados cerca de la pared del tubo reciben el calor eficientemente, pero la transferencia de calor a los pellets situados en el centro del tubo depende únicamente de la transferencia entre los pellets. Una mala transferencia de calor puede provocar puntos calientes locales que causan la sinterización y la desactivación del catalizador. Con el tiempo, los pellets tienen tendencia a aplastarse y romperse. La acumulación de polvo y fragmentos conduce a la obstrucción y crea una restricción al flujo gaseoso [12]. Los sistemas catalíticos estructurados como monolitos, espumas, mallas, como pueden verse en la Figura I.14 se han desarrollado para hacer frente a las limitaciones antes mencionadas. Las estructuras monolíticas suponen una alternativa atractiva a los pellets ya pueden ofrecer una mejor transferencia de masa, una baja caída de presión, estabilidad térmica y buena resistencia mecánica [98]. Otras características interesantes que presentan los monolitos son la casi

imposibilidad de obstruir los canales, aunque en algunos casos puede producirse ensuciamiento por impactación de partículas de polvo o por formación de carbón contra las paredes de los canales; presentan facilidad de escalado; ausencia de atrición del catalizador y elevada relación superficie/volumen [99].



Figura I.14. Imagen con ejemplos de distintos sistemas catalíticos estructurados utilizados para ensayos de laboratorio (extraído de [100]).

Los monolitos están formados por una serie de canales paralelos de diferentes formas. Se caracterizan por su densidad de celdas expresada comúnmente en cpsi (*cells per square inch*) y por el espesor de sus paredes. Los monolitos generalmente son cerámicos o metálicos, aunque pueden encontrarse de otros materiales como zeolitas, carbono, SiC, etc. Los monolitos metálicos se producen por corrugación de una lámina metálica, mientras que los cerámicos y otros materiales se extrudan y someten a un proceso a alta temperatura ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los monolitos cerámicos son más baratos que los metálicos y, por lo general, permiten obtener cargas más elevadas de catalizador por su mayor porosidad. Además, tienen altas temperaturas de fusión, son resistentes a la oxidación y pueden tener una excelente resistencia al choque térmico. Sin embargo, los monolitos metálicos pueden fabricarse con paredes de menor espesor, lo que permite una mayor

cantidad de celdas y una menor caída de presión, y presentan mayor conductividad térmica, facilitando la transferencia de calor y logrando un perfil térmico más homogéneo a diferencia de los cerámicos donde, debido a la baja conductividad térmica, operan en condiciones prácticamente adiabáticas [101]. Por último, la manufactura de los monolitos metálicos permite producir formas diferentes y complicadas, adaptadas a una amplia variedad de problemas y usos. Una de las primeras referencias sobre el uso de catalizadores depositados sobre un sustrato metálico es del año 1950 y se utilizó para eliminar olores desagradables de hornos utilizados para el secado de esmaltes y barnices. El catalizador consistía en un metal noble (Pt o Pd) depositado sobre alambres de acero inoxidable o aleaciones conteniendo Ni o Cr. La aprobación de la Ley del Aire Limpio de 1970 en EE. UU. fue un impulso muy importante para la investigación sobre la purificación de gases de escape de automóviles. Los más utilizados en ese sector son los cerámicos, principalmente la cordierita, sin embargo, presentan ciertas limitaciones como se discutió anteriormente, por lo que los monolitos metálicos se impusieron a los cerámicos, para muchas aplicaciones. Actualmente, se están estudiando diferentes metales y aleaciones para la fabricación de monolitos metálicos que presenten buena estabilidad mecánica, química y térmica, disponibilidad de láminas delgadas y buena adherencia superficial del recubrimiento catalítico [102,103]. La temperatura de operación es el factor más importante a la hora de elegir el material constructivo. Lo más utilizado es el acero inoxidable y aleaciones ferríticas que generalmente contienen aluminio, que pueden producir recubrimientos protectores de alúmina. Si la temperatura de operación no es muy elevada se puede utilizar aluminio, que tiene excelentes propiedades mecánicas y térmicas, y puede anodizarse produciendo capas de alúmina adherentes [102]. Una de las

aleaciones más utilizadas actualmente es la denominada Fecralloy® que se compone principalmente de hierro, cromo y aluminio. También contiene pequeñas cantidades de zirconio y algunas tierras raras como el itrio. La resistencia a la oxidación que presenta la aleación FeCrAl se basa en la formación de una capa densa y continua de Al_2O_3 que protege la superficie [104]. Esta capa se forma generalmente mediante un tratamiento térmico en una o varias etapas. La incorporación de tierras raras mejora la adherencia de la alúmina en la superficie de la aleación. Estructuras específicas como los reactores CATACEL®, que pueden verse en la Figura I.15, han sido diseñados para el reformado con vapor de metano y se han probado a escala piloto y comercial. Este utiliza una geometría formada por conductos triangulares. El gas que incide en la pared calentada permite mejorar el rendimiento de la transferencia de calor y la caída de presión se reduce entre un 10% y un 20% en comparación con los pellets. Se demostró que, a largo plazo, aumenta la vida útil del tubo del reformador, para una temperatura de funcionamiento del reactor dada [105].



Figura I.15. Imagen de CATACEL SSR (Stackable Structural Reactor). Extraída de [106].

I.5.2. Desactivación de catalizadores.

La desactivación de los catalizadores, que puede verse como una disminución de actividad y/o selectividad a lo largo del tiempo, es un problema que sigue preocupando en la práctica de los procesos catalíticos industriales. Los costos de la industria por la sustitución de catalizadores y la parada del proceso necesaria para esto, ascienden a miles de millones de dólares al año [107]. Para los procesos de reformado presentados anteriormente, el catalizador se encuentra en un ambiente de temperatura elevada y en presencia de hidrocarburos y agentes oxidantes como H_2O , O_2 o CO_2 . Las principales vías de desactivación de los catalizadores son la deposición de carbón, la sinterización del soporte o de las partículas activas, la oxidación de la fase activa y la transformación de la fase activa por la reacción entre esta y el soporte o por la presencia de compuestos que pueden estar presentes en la alimentación como, por ejemplo, H_2S . La deposición de carbón es la principal vía de desactivación sobre todo en los catalizadores que contienen níquel como fase activa, en donde el carbón puede bloquear los sitios activos, producir un taponamiento de los poros o destrucción de la estructura del catalizador como puede verse en la Figura I.16. Esta acumulación de carbón termina provocando un aumento de presión dentro del reactor que termina por detener el proceso y en algunos casos se podrá, o bien regenerar este catalizador o directamente sustituirlo por catalizador nuevo. La temperatura de reacción y la naturaleza de la fase activa, soporte y promotores determinan el tipo de carbón formado y su efecto resultante en la desactivación [108]. En la bibliografía pueden encontrarse identificados tres tipos de carbón que pueden generarse durante estos procesos de reformado: carbón filamentosos en forma de fibras de carbono (*whiskers*), carbón polimérico y carbón pirolítico.

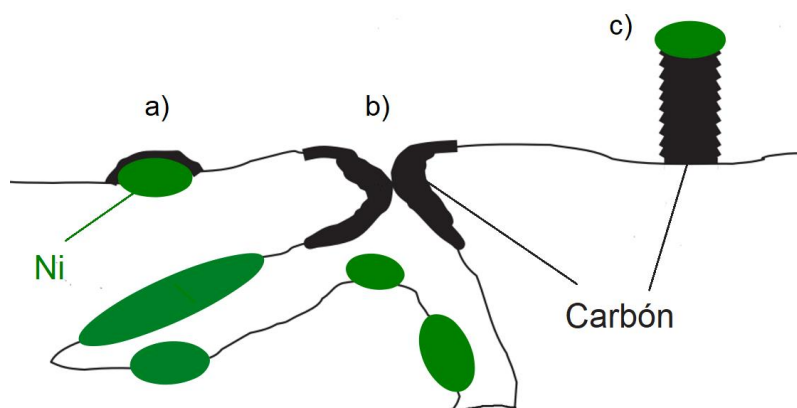


Figura I.16. Formas de desactivación permanente de la superficie catalítica por carbono depositado: a) carbono encapsulante, (B) bloqueo de la boca del poro, (C) formación de *whiskers*. Imagen adaptada de [109].

Como puede verse en la Figura I.17, a través de la desproporción de CO o el craqueo de hidrocarburos se genera carbono atómico adsorbido (C_α) cuya polimerización sobre la partícula de níquel, conduce al carbono polimérico (C_β) que puede reaccionar a elevadas temperaturas generando un carbono de mayor naturaleza gráfica. Este tipo de carbono se obtiene al trabajar a temperaturas menores a 550 °C y con una baja relación oxidante/hidrocarburo. El carbono pirolítico (C_c) se forma al degradarse térmicamente el hidrocarburo en fase gaseosa formando intermediarios que condensan sobre la superficie del catalizador.

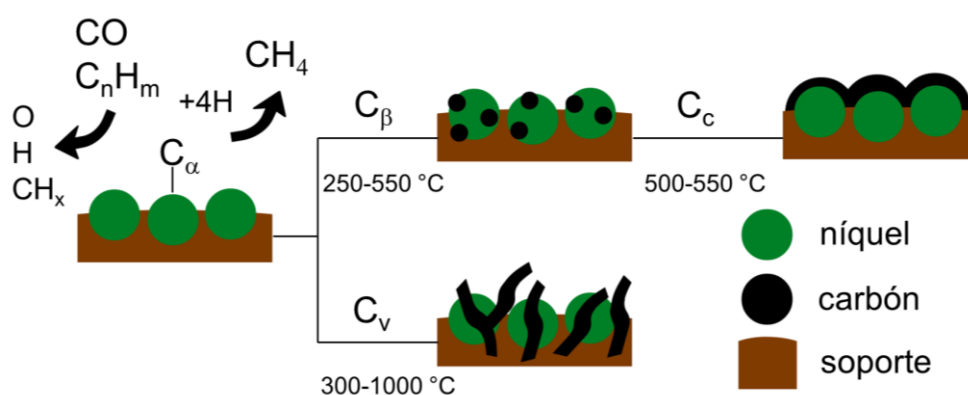


Figura I.17. Formación de carbono, deposición y vías de transformación en catalizadores basados en níquel. Imagen adaptada de [108].

Se produce cuando se trabaja a temperaturas superiores a 550 °C, bajas relaciones oxidante/hidrocarburo y en catalizadores con características ácidas [95,107]. El carbón filamentosos se genera a partir de la difusión del carbón a través de los sitios activos del catalizador que contribuye a la nucleación y al crecimiento de los filamentos. Este carbón se produce trabajando a temperaturas mayores a 300 °C y si bien en la mayoría de los casos conlleva la menor desactivación de los tres tipos de carbón, puede provocar la ruptura de las partículas de catalizador y provocar un aumento de presión en un reactor de lecho fijo [110]. La desactivación de los catalizadores inducida térmicamente puede ocurrir por la pérdida de superficie catalítica debido al crecimiento de los cristalitos de la fase activa o por la pérdida de área del soporte debido al colapso de su estructura. Estos procesos se denominan sinterización [111]. La sinterización generalmente ocurre a temperaturas superiores a 500 °C y acelerarse por la presencia de vapor de agua [112]. Otros factores que pueden favorecer este proceso de sinterización son el tamaño de las partículas y composición del catalizador y la interacción metal-soporte. Hay dos mecanismos principales de sinterización como puede verse en la Figura I.18: la migración de cristalitos y la migración atómica. El primero implica la movilidad de los cristalitos sobre la superficie del soporte que seguirá posteriormente por la colisión y coalescencia de estos (Figura I.18a).



Figura I.18. Vías de sinterización del catalizador a través del crecimiento de cristales por: a) migración de cristalitos y b) migración atómica. Imagen adaptada de [113].

La migración atómica (Figura I.18b) implica el desprendimiento de grupos moleculares o de átomos de metal de los cristalitos que migran sobre la superficie del soporte formando cristalitos más grandes [110]. La migración y por lo tanto la velocidad de sinterización de un metal es significativa por encima de la temperatura de Hüttig ($0,3T_f$) y muy alta cerca de la temperatura de Tammann ($0,5T_f$), siendo T_f la temperatura de fusión. Por esto, la estabilidad térmica del metal activo puede relacionarse con estas temperaturas [113]. La re-oxidación de la fase activa también puede ser una causa de desactivación sobre todo en reacciones que involucren oxígeno en la alimentación. Por ejemplo, el trabajo de Solov'ev *et al.*, donde trabajando con un catalizador de reformado Ni/Al₂O₃ logran una conversión de metano en el reformado con vapor superior al 99% pero su actividad disminuye drásticamente (19%) en condiciones de tri-reformado [114]. Los autores concluyen que el agregado de O₂ en la alimentación provoca la oxidación del níquel presente. Por último, la presencia de ciertos compuestos en la alimentación puede provocar la desactivación de los catalizadores por el envenenamiento de la fase activa. Este proceso tiene lugar por la fuerte adsorción de estos compuestos con una fuerza de adsorción muy superior a las otras especies disponibles que compiten por los mismos sitios activos. Estos compuestos pueden actuar bloqueando físicamente estos sitios activos o induciendo cambios en su estructura geométrica o electrónica [110]. Un ejemplo es la desactivación de catalizadores de níquel por la presencia de H₂S en procesos de reformado de biogás. Existen diversas estrategias para reducir esta desactivación principalmente enfocados a reducir estos compuestos previo a su ingreso al reactor. También aumentando la temperatura del proceso se puede reducir esta desactivación ya que la quimisorción de azufre sobre níquel es un proceso exotérmico y reversible [115].

I.6. Revisión bibliográfica del reformado de glicerina cruda con vapor, con y sin agregado de oxígeno.

Para esta tesis se ha elegido el reformado con vapor para la valorización de GC ya que es un proceso ampliamente conocido en la industria y ya se utiliza con alimentación de materias primas líquidas como la nafta por lo que el sistema de reacción sería prácticamente el mismo [116]. El reformado de glicerol con vapor es un proceso global endotérmico como puede verse en la ecuación 13 que implica la descomposición de glicerol (ecuación. 14), seguida de la reacción de desplazamiento de agua (ecuación 2).



Desde principios de este siglo comenzó el interés por valorizar el glicerol proveniente de la producción de biodiesel como puede verse en la Figura I.19a donde se grafica la cantidad de artículos en donde se incluyen las palabras *glycerol* y *biodiesel* en la base de datos Scopus.

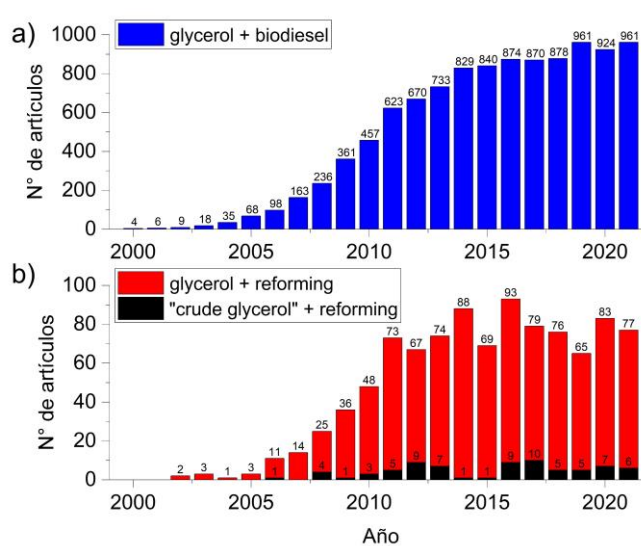


Figura I.19. Número de artículos publicado en la base de datos Scopus referido a: a) diferentes usos del glicerol y b) uso del glicerol y la glicerina cruda en procesos de reformado.

La cantidad de artículos en donde se estudia el reformado con vapor como proceso para la valorización de glicerol también sigue la misma tendencia (Figura I.19b), pero los artículos que tratan sobre el reformado de glicerina cruda son muy escasos probablemente porque el catalizador se desactiva rápidamente por las impurezas que contiene. En el caso de la GC, algunas de las impurezas como el metanol se descomponen fácilmente en las condiciones experimentales del reformado, por lo que la etapa de purificación, necesaria para convertir la GC en productos de valor añadido, se evita en esas condiciones. Otras impurezas, como los triglicéridos sin reaccionar y los residuos del catalizador de transesterificación, no son deseables para el proceso de reformado ya que contribuyen a aumentar la formación de depósitos y la desactivación del catalizador. La regeneración del lecho catalítico se convierte, por tanto, en un aspecto clave que debe tratarse en este caso para ampliar la vida útil del catalizador. Los estudios termodinámicos realizados por Wang *et al.* con glicerol puro muestran que las condiciones más adecuadas para la producción de H_2 se alcanzan a temperaturas entre 627 °C y 727 °C y con relaciones molares H_2O /glicerol entre 9 y 12 [117].

El níquel es el metal más investigado en el reformado con vapor de glicerol por su capacidad para facilitar la ruptura del enlace C-C y su bajo costo en comparación con los metales nobles (Pt, Ru, Rh), que también pueden ser utilizados en este proceso [118–120]. Este níquel se encuentra soportado sobre óxidos con diferentes propiedades fisicoquímicas. La alúmina (Al_2O_3) es el más utilizado debido a su elevada superficie específica y a su inercia química y estabilidad térmica en las condiciones de reacción [121]. Sin embargo, está reportado que la deposición de carbón y la sinterización de la fase activa, se promueven cuando se utiliza alúmina como soporte [122,123]. Estos procesos de

desactivación observados en catalizadores de níquel pueden estar asociados a la sinterización térmica de los sitios activos metálicos que resulta de una baja temperatura de Tammann para el níquel (590 °C), que es inferior a las temperaturas típicas utilizadas para las reacciones de reformado con vapor [124]. También pueden ocurrir reacciones en fase sólida, por ejemplo, en los catalizadores Ni/Al₂O₃, donde se forma aluminato de níquel supuestamente inactivo [125]. Además, los catalizadores basados en Ni son muy propensos a sufrir la deposición de carbón, que resulta del carburo de níquel (intermediarios en la ruta de formación de carbón) que se forma a partir de la afinidad de los electrones 2p del átomo de carbono con la deficiencia de electrones 3d del níquel [126]. En este sentido, se han desarrollado nuevas formulaciones de catalizadores para minimizar estos mecanismos de desactivación. Por ejemplo, el trabajo de Zamzuri *et al.* donde estudiaron el reformado de glicerol utilizando níquel soportado en Al₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, SiO₂ y MgO concluyendo que los soportes con mayor basicidad minimizaban la deposición de carbón y por ende eran más estables en las condiciones de reacción [127]. En este mismo sentido Charisiou *et al.* estudiaron la influencia de utilizar diferentes soportes (Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂) en el desempeño de catalizadores basados en Ni. Los resultados indican que las propiedades ácido-base del soporte determinan la actividad catalítica y que se obtienen diferentes tipos de carbón dependiendo del soporte utilizado. Además, se sugiere que la naturaleza del carbón es más importante que la cantidad de este depositado, para determinar la estabilidad de los catalizadores [128]. También los soportes con propiedades redox permiten suministrar oxígeno al sitio activo y minimizar la deposición de carbón. La adición de varios cationes de lantánidos y metales alcalinotérreos como Y³⁺, La³⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ en los óxidos anteriormente mencionados también mejora la actividad catalítica y la resistencia a la

deposición de carbón [129–131]. Un ejemplo muy estudiado de soporte con propiedades redox es la ceria (CeO_2) [132]. La ceria tiene una capacidad única para liberar y almacenar oxígeno en entornos reductores y oxidantes, lo que ayuda a reducir la formación de carbón en la superficie del catalizador. Sin embargo, la ceria presenta una baja estabilidad térmica y sufre sinterización a alta temperatura, lo que afecta a la capacidad de almacenar oxígeno. Esto puede mejorarse incorporando metales de transición como el Zr que mejora la resistencia de la ceria a la sinterización y aumenta la reducibilidad, lo que resulta en una mejora de la capacidad de almacenar oxígeno [133]. Diferentes formulaciones de catalizadores conteniendo óxidos mixtos tipo $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ pueden encontrarse en la bibliografía reportando buenas actividades y bajas cantidades de carbón depositadas [134–136]. Entre estos catalizadores, una serie conteniendo Ni y óxidos mixtos de lantano y zirconio (Ni-La-Zr) conteniendo 5% y 15% en peso de níquel, calcinados a 700 °C y 850 °C fueron ensayados en el reformado con vapor de glicerol trabajando a 500 °C y 650 °C utilizando 6/1 y 12/1 como relaciones $\text{H}_2\text{O/glicerol}$ [137]. Con el catalizador conteniendo 15% de níquel, 650 °C y la relación molar $\text{H}_2\text{O/glicerol}=12/1$ se alcanzó un rendimiento de H_2 cercano al valor de equilibrio termodinámico. La impregnación con un 0,5% de Rh también es muy eficaz a baja temperatura para conseguir conversiones de glicerol casi totales y rendimientos de H_2 cercanos al equilibrio. Los mejores resultados en términos de estabilidad y baja formación de carbón se obtuvieron con el catalizador calcinado a 850 °C que contiene las fases NiO y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. En cuanto a los escasos estudios con GC se puede mencionar el de Slinn *et al.* donde estudiaron el reformado de GC con vapor (RGCV) utilizando un catalizador Pt/ Al_2O_3 realizando una comparación en la GC y el glicerol [138]. Se encontró que las conversiones con GC eran menores que las obtenidas con

glicerol. También informaron que las impurezas de los ácidos grasos de cadena larga son más difíciles de reformar y que se deposita más cantidad de carbón en la superficie del catalizador. Dou *et al.* investigaron el reformado con vapor de glicerol y GC sobre un catalizador comercial a base de Ni con y sin captura *in situ* de CO₂, por carbonatación de dolomita calcinada [139]. Los resultados indicaron que el RGCV con eliminación *in situ* del CO₂ se muestra como un medio eficaz para conseguir una pureza del hidrógeno cercana al 90%. Fermoso *et al.* también estudiaron el RGCV con captura *in situ* del CO₂ pero con un catalizador de Ni-Co derivado de hidrotalcita y dolomita calcinada como material absorbente del CO₂ [140]. Llegaron a la conclusión de que los principales retos en este proceso son la formación de carbón debido a la presencia de compuestos pesados no volátiles y la acumulación de sales alcalinas provenientes del catalizador de transesterificación. Sin embargo, no se investigaron los efectos de las sales inorgánicas en experimentos de larga duración. Remón *et al.* investigaron el efecto del ácido acético, metanol y el hidróxido de potasio en el reformado con vapor de glicerol [141]. Los resultados indicaron que las impurezas mencionadas afectan de manera importante la conversión de carbono a fase gaseosa pero la composición del gas apenas se vio afectada por la presencia de estas impurezas. Remón *et al.* también presentaron un proceso de dos pasos para la valorización de GC para la producción de hidrógeno utilizando catalizadores basados en Ni en un reactor de lecho fluidizado [142]. La GC primero se neutralizó con ácido acético, seguido de una destilación a vacío para producir el glicerol refinado, y luego se sometió a un proceso de reformado catalítico con vapor. Encontraron condiciones óptimas utilizando un pH final de 6 en la etapa de neutralización, una temperatura de 680 °C y una concentración de glicerol de 37% en peso en la solución alimentada. Los trabajos presentados muestran que todavía hay un gran

reto para producir hidrógeno directamente de la GC debido a la complejidad de su composición. Una posibilidad para reducir el aporte de energía necesario en el proceso de reformado con vapor consiste en el agregado de oxígeno. A este proceso de reformado con vapor oxidativo de glicerol se le ha dedicado muy poca investigación, pero podría permitir una mayor eficiencia energética y una reducción en la cantidad de carbón depositado. En la bibliografía pueden encontrarse algunos trabajos referidos al análisis termodinámico del reformado oxidativo de GC con vapor (ROGCV). Se puede mencionar el trabajo de Authayanun *et al.* donde informan que la relación óptima O/GC oscila entre 0,4 y 0,7 aunque la GC es simulada como mezclas de glicerol y metanol de distinta composición sin tener en cuenta las impurezas típicas que se encuentran en la GC [143]. Otro estudio realizado por Jimmy *et al.* realiza un análisis termodinámico del reformado de GC sintética preparada a partir de diferentes mezclas de glicerol, metanol, jabón y ácido oleico utilizando el software Aspen HYSYS [144]. El máximo rendimiento a H_2 se alcanza a 654 °C con una relación $O_2/GC = 0,75$ y $H_2O/GC = 3,6$ aunque en la simulación no se utiliza C(s) como uno de los productos de la reacción, siendo que ya es conocido que el reformado de GC conduce a grandes cantidades de depósitos carbonosos, por lo que las conclusiones obtenidas pueden diferir de los resultados obtenidos en el ensayo. De trabajos con experiencias con ROGCV utilizando catalizadores de níquel se puede mencionar el trabajo de Kamonsuangkasem *et al.* que trabajan con una GC compuesta por 94% de glicerol y 6% de 3-Metoxi-1,2-propanodiol con 0,04% de cenizas utilizando un catalizador Ni/CeZrO₂/Al₂O₃, y trabajando en un rango de temperatura de 550–650 °C con una relación H_2O/GC entre 3 y 9 y una relación O_2/GC entre 0,25 y 0,75 [145]. Las condiciones óptimas fueron $H_2O/GC = 9$, $O_2/GC = 0,5$ trabajando a 650 °C.

I.7. Revisión bibliográfica del reformado seco, reformado seco oxidativo y tri-reformado de biogás.

El análisis termodinámico del reformado seco de biogás puede asimilarse al análisis que existe del reformado seco de CH_4 ya que los principales componentes del biogás son CH_4 y CO_2 . Sin embargo, hay que tener en cuenta que el biogás contiene componentes minoritarios que pueden modificar los resultados obtenidos. En cuanto a los estudios experimentales existen dos abordajes: estudiar los procesos en mezclas CH_4/CO_2 de alta pureza; es decir luego de eliminar los componentes no deseables o estudiar mezclas con estos componentes minoritarios para conocer su influencia sobre la actividad y estabilidad catalítica. Otro parámetro importante es la relación molar CH_4/CO_2 que se utiliza, teniendo en cuenta las diferencias que existen entre los distintos orígenes del biogás como se mostró en la sección I.2.2. El trabajar con relaciones $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$ es más exigente ya que se intensifican los fenómenos de desactivación, como la deposición de carbón por el exceso de CH_4 que puede descomponerse en las condiciones de reacción. El estudio de la valorización de mezclas CH_4/CO_2 a través del reformado seco se ha intensificado en los últimos años como puede verse en la Figura I.20, donde el número de trabajos científicos que reportan este proceso aumenta en forma sostenida desde los últimos 20 años. En este reformado seco se consumen los dos principales gases de efecto invernadero (ecuación 10) por lo que es un proceso muy interesante desde el punto de vista ambiental. Como se comentaba anteriormente, el reformado seco es altamente endotérmico por lo que aumentar la temperatura de reacción es beneficioso para obtener mayores conversiones. Este reformado es acompañado por reacciones secundarias como la reacción de desplazamiento de agua reversa

(ecuación 11) y las reacciones que conducen a la formación de carbón: la descomposición de CH_4 (ecuación 5) y la reacción de Boudouard (ecuación 3).

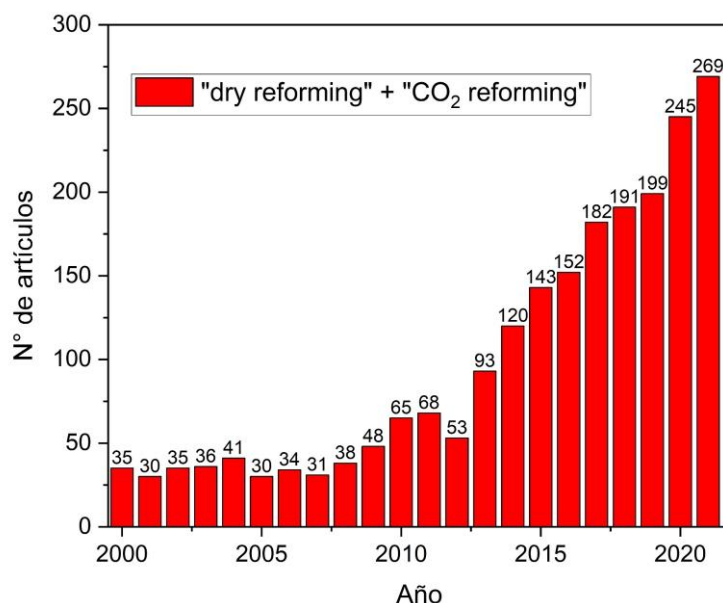


Figura I.20. Número de artículos publicado en la base de datos Scopus referido al estudio del reformado seco.

Existen diversos estudios termodinámicos de este proceso en donde se varía la temperatura, la presión y la relación CH_4/CO_2 [69,146,147]. A partir de los resultados se puede determinar que el reformado seco se produce a partir de 644 °C, la descomposición de CH_4 ocurre por encima de 557 °C y la reacción de Boudouard por debajo de 700 °C, encontrándose una temperatura óptima de operación trabajando con una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ por encima de 850 °C y bajas presiones para alcanzar conversiones elevadas [85]. También, como se comentaba anteriormente, el desarrollo de catalizadores con elevada actividad y estables con resistencia a la desactivación y de bajo costo es muy importante para el éxito de la industrialización del reformado seco. Para el reformado seco se utilizan metales nobles (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) y no nobles (Ni, Fe y Co) [148]. Los primeros son especialmente activos a bajas temperaturas y con buena resistencia a la formación de carbón, sin embargo, al igual que el resto de los procesos de

reformado, el Ni es el metal más utilizado por su bajo costo, aunque, como ya se mencionó, presenta serios problemas de desactivación por formación de carbón especialmente cuando se trabaja con relaciones $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$. En el caso del soporte, como se comentaba en la sección I.5.1, la alúmina (Al_2O_3) es el soporte más utilizado por su elevada área específica y buena estabilidad térmica. Sin embargo, se estudia la mejora de la basicidad del soporte para potenciar la adsorción de CO_2 incorporando promotores como óxidos alcalinotérreos o lantánidos (CaO , MgO , La_2O_3), como también mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (CeO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y TiO_2) y la reducibilidad (CeO_2 y ZrO_2) [85,148–151]. Además de la basicidad, un soporte con capacidad de almacenamiento de oxígeno también puede contribuir a la adsorción del CO_2 . Las vacancias de oxígeno son lugares potenciales para la activación del CO_2 y la ruptura del enlace C-O, lo que aumenta el número de oxígenos móviles en la superficie del catalizador. Este oxígeno móvil puede oxidar el C a CO favoreciendo la eliminación del carbón depositado [152]. La reducibilidad indica el número de sitios activos disponibles para la reacción luego del tratamiento de reducción. En algunos catalizadores, la fuerte interacción entre el soporte y la fase activa influye negativamente en la reducibilidad. Un ejemplo fue reportado por Gadalla y Bower en donde utilizaron diferentes catalizadores comerciales Ni/ Al_2O_3 [153]. En alguno de ellos, luego de la reducción, se identificaba la fase NiAl_2O_4 , muy estable, dificultando la reducción del níquel. Una interacción metal-soporte óptima es conocida por proporcionar una mejor dispersión del metal activo y resistencia a la sinterización. Esto también puede favorecer la resistencia a la formación de carbón. Estas interacciones se pueden clasificar en dos grupos: las que provienen de la formación de una solución sólida como NiO-MgO, NiAl_2O_4 o de óxidos mixtos como las perovskitas o pirocloros y las

interacciones entre dos metales en donde existe un efecto sinérgico. Jang *et al.* utilizaron MgO, CaO y La₂O₃ como promotores de catalizadores Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ [154]. El catalizador conteniendo MgO presenta un pico de reducción a temperaturas más altas lo que indica una mayor interacción entre el NiO y el soporte/promotor. Con este catalizador se obtiene la menor deposición de carbón y la mayor resistencia a la sinterización. En el trabajo de Zhang *et al.*, llegaron a la conclusión que el catalizador Ni-Co, donde se forma una aleación, presenta una actividad mayor y excelente estabilidad comparada con los catalizadores monometálicos, asociado a una elevada dispersión provocada por una fuerte interacción entre la aleación y el soporte [155].

Para reducir el consumo de energía y la importante desactivación de los catalizadores utilizados durante el reformado seco, se ha estudiado el agregado de O₂ (reformado seco oxidativo). Modificando la relación CH₄/CO₂/O₂ en la alimentación pueden obtenerse distintas relaciones H₂/CO en el gas de salida. Algunos resultados contradictorios pueden encontrarse en la bibliografía dependiendo de la alimentación utilizada. Kohn *et al.* estudiaron el reformado seco oxidativo con un catalizador Rh/Al₂O₃ con una relación CH₄/CO₂/O₂=1/1/0,46 en la alimentación, alcanzando con esta composición las condiciones autotérmicas, es decir que no es necesario un aporte externo de calor, obteniendo una relación H₂/CO=1,1 a 783 °C [71]. Izquierdo *et al.* trabajaron con relaciones CH₄/CO₂/O₂ = 1,5/1/0,25 y 1,5/1/0,5 a 800 °C obteniendo una relación H₂/CO=1,0-1,5 para distintos catalizadores [156]. La conversión de CO₂ es menor para el mayor contenido de O₂ en la alimentación, atribuido a las reacciones de oxidación de CH₄. El trabajo de Chen *et al.*, donde trabajaron a 700 °C con un biogás sintético (50% CH₄ + 50% CO₂) muestra que, a medida que aumenta la concentración de O₂ desde 0 a 15%, la conversión de CH₄ aumenta desde 57% hasta 72% mientras

que la de CO_2 disminuye de 71% a 43%. La relación H_2/CO se mantiene entre 0,88-1,04. El experimento con 10% de O_2 es el que presenta menor cantidad de carbón depositado sobre el catalizador [70]. Por último, el trabajo de Izquierdo-Colorado *et al.* muestra que trabajando con catalizadores de Ni basados en hidrotalcitas, en el rango 600-850 °C, con un biogás con exceso de CH_4 , se genera mayor cantidad de carbón en la experiencia con agregado de O_2 [157]. En efecto, para el ensayo en ausencia de O_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 2,5/1/0$) se generan 679 mg de carbón mientras que con agregado de oxígeno ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 2,5/1/0,5$) se generan 835 mg de carbón. En este trabajo no se analizan las causas que podrían explicar los resultados obtenidos (sinterización, posible oxidación de la fase activa).

Entre los principales objetivos de los estudios de valorización de biogás mediante procesos de reformado están los de conseguir un gas de síntesis con una relación H_2/CO adecuada para el proceso siguiente que va a aprovechar el gas de síntesis obtenido (metanol, Fischer-Tropsch, dimetiléter, etc), y evitar la desactivación severa de los catalizadores por formación de carbón. Para ello, la combinación del reformado seco, reformado con vapor y oxidación parcial puede proporcionar la ventaja de ajustar la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis. La incorporación de H_2O y O_2 como agentes oxidantes favorecen la eliminación de carbón. Además, la incorporación de O_2 genera calor *in situ*, a través de la oxidación de CH_4 , que puede utilizarse para aumentar la eficiencia energética y lograr un equilibrio térmico de las reacciones involucradas. Cantidades excesivas de H_2O , O_2 y CO_2 dan lugar a un menor rendimiento de gas de síntesis y menor conversión de CO_2 , mientras que las bajas concentraciones de H_2O , O_2 y CO_2 en la alimentación dan lugar a una mayor formación de carbón [158]. Al igual que en los otros procesos los catalizadores basados en níquel son los más utilizados. Sin embargo, el desarrollo de un catalizador de tri-reformado supone un reto

extra ya que debe ser capaz de catalizar de forma efectiva los tres procesos que están teniendo lugar (reformado seco, reformado con vapor y oxidación parcial). El proceso de tri-reformado puede funcionar con diferentes relaciones oxidante/metano (O/M). El catalizador utilizado debe ser capaz de mostrar una elevada resistencia a la formación de carbón cuando se trabaja en condiciones reductoras ($O/M \leq 1$), mientras que debe inhibirse la re-oxidación del níquel en condiciones oxidantes ($O/M > 1$) [159]. Diferentes grupos de investigación han realizado esfuerzos en el diseño de catalizadores adecuados para el tri-reformado de metano. El trabajo de Kumar et al. reporta el uso de catalizadores de níquel derivados de hidrotalcita Mg-Al, estudiando el efecto del agregado de Zn y Cu como promotores, trabajando a 800 °C con una alimentación $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 1/0,23/0,46/0,07$ [160]. El catalizador de Ni no promovido mostró una menor actividad debido al bajo grado de reducibilidad. El agregado de Cu dio lugar a una mayor actividad y estabilidad. Sin embargo, la caracterización de los catalizadores usados muestra la re-oxidación del Ni. La adición de Zn fue más eficaz para mantener el Ni en su estado reducido. Kim *et. al.* también observan la re-oxidación del níquel trabajando con catalizadores NiCe/SiO₂ a 750 °C con una relación $O/M = 1,1$ ($CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 2/1/1/0,2$) [159]. Se observan fases cristalinas de NiO, CeO₂ y SiO₂ en el catalizador usado debido a la re-oxidación de la fase activa. La capacidad que debe tener un catalizador para ser efectivo en los tres procesos que están teniendo lugar hace que la formulación de este sea más compleja. Por ejemplo se pueden mencionar catalizadores de níquel soportados en MgAl₂O₄ con adición de X-ZrO₂ (X= Ce, La, Y and Sm) [161], Ni/MgxTi_{1-x}O [162], níquel soportado en nanotubos de carbono Ni/MWCNT/Ce [163], Ni/Mg/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂/Al₂O₃ [164], Ni/LaCeO [165] y Ni/CeZrO₂/MgAl₂O₄ [166].

I.8. Revisión bibliográfica de catalizadores estructurados.

En el desarrollo de catalizadores estructurados lo más importante es como se deposita la capa de catalizador sobre el soporte metálico y que esa capa se encuentre homogéneamente dispersa y fuertemente adherida a las paredes. Sin embargo, la naturaleza no porosa de los sustratos metálicos, junto con la diferencia entre la expansión térmica entre el metal y la capa de catalizador, provoca una falta de adherencia. Por lo tanto, el recubrimiento de monolitos metálicos es más complejo que en los cerámicos [167]. Para mejorar la adherencia es necesario un tratamiento térmico adecuado de la superficie metálica, como se comentó anteriormente.

Existen diferentes métodos para depositar la capa de catalizador clasificándose, dependiendo la fase en la que se encuentra el catalizador, en líquida o vapor. Entre los métodos en fase líquida, se encuentra el *washcoating*, el crecimiento in situ, la deposición electroforética, el revestimiento electroquímico, el revestimiento por pulverización y el revestimiento químico electrolítico [167]. En algunos casos puede colocarse algún recubrimiento antes de la capa catalítica que favorezca la adherencia de la esta [168]. El método más conocido para recubrir soportes monolíticos es el *washcoating*, donde se realiza una inmersión y extracción del monolito de una solución que contiene el catalizador. En algunos procedimientos comienzan con el recubrimiento del soporte catalítico y terminan con la impregnación de la fase activa [169], pero lo más común es utilizar una única etapa con todos los componentes del catalizador. Es probablemente el método más versátil porque puede aplicarse con cualquier tipo de solución, suspensión coloidal o sol-gel que contenga el sólido o los precursores del catalizador [170]. Las características del recubrimiento final dependen de las

propiedades del monolito, de las propiedades reológicas de la suspensión y de las condiciones de preparación. Para obtener una deposición homogénea, reproducible y mecánicamente estable deben controlarse varios parámetros, como el pH de la suspensión, el tamaño de las partículas, la viscosidad, la concentración de sólidos en la suspensión, aditivos agregados, entre otros [171,172].

Otro procedimiento alternativo para la incorporación del catalizador en el monolito metálico consiste en el crecimiento directo del sólido deseado sobre la superficie del sustrato introduciéndolo en el medio líquido precursor que produce el sólido. La cantidad de sólido incorporada dependerá de la compatibilidad química entre la fase de crecimiento y el sustrato metálico. En este sentido, la modificación del líquido precursor por agregado de viscosantes o aglutinantes, o la realización de síntesis repetidas se ha reportado como una forma de incrementar la compatibilidad [167]. Existen algunos trabajos comparando el proceso de *washcoating* con la síntesis directa del sólido sobre el sustrato metálico. Eleta *et al.* reportan la incorporación de zeolita en monolitos de Fecralloy® [173]. Con ambos métodos se obtuvieron buenos recubrimientos sobre los monolitos con una buena adherencia. En cuanto a la deposición por el método *washcoating* se observó que la presencia de aditivos era necesaria para controlar la viscosidad de la suspensión y la homogeneidad y la adherencia de la capa final. Además, el uso de sílice como aglutinante afecta a las propiedades texturales del recubrimiento zeolítico. En cuanto a la deposición por síntesis *in situ*, se pudo concluir que no era necesario un recubrimiento previo de la superficie para dirigir el crecimiento de los cristales a la superficie metálica calcinada. Sólo mediante reacciones consecutivas fue posible conseguir una capa de zeolita adecuada que cubriera toda la superficie, ya que la zeolita depositada

en cada síntesis actúa como punto de crecimiento en la siguiente. El uso de una solución de precursor más concentrada no condujo a una mayor carga de zeolita. En el trabajo de Guiotto *et al.* se comparan ambos métodos en la incorporación de la perovskita LaCoO_3 sobre un monolito cerámico de cordierita [174]. La síntesis directa se llevó a cabo mediante la ruta del citrato disolviendo los precursores de La y Co en una solución de ácido cítrico. Con este procedimiento, partiendo de la solución precursora no se requiere la síntesis separada de la perovskita en polvo y la optimización de la suspensión a utilizar para el *washcoating*. La cantidad de la perovskita depositada puede modificar la concentración de la solución precursora. Ambos monolitos fueron evaluados en la oxidación de CO , C_3H_6 y C_3H_8 obteniendo valores de actividad similares, siendo la síntesis directa mucho más sencilla, rápida y reproducible. Rodrigues *et al.* reportan la comparación del método de *washcoating* y la síntesis directa del método del citrato para la deposición de catalizadores NiCeSiO_x en la oxidación parcial de etanol [175]. Para la preparación de la suspensión de *washcoating* a partir de la suspensión del catalizador en polvo se compararon dos aglomerantes; PVA (alcohol polivinílico) y Ludox[®] (sílica coloidal). Los monolitos obtenidos con Ludox[®] y mediante el método del citrato dieron lugar a una capa de catalizador homogénea con una elevada adherencia. En el caso del monolito recubierto por *washcoating* utilizando PVA se observaron grandes aglomerados de catalizador sobre el monolito. El monolito preparado por síntesis directa mostró una mayor formación de H_2 y una menor producción de CH_4 en los ensayos de oxidación parcial de etanol.



CAPÍTULO II

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS

II. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE LA TESIS.

II.1. Antecedentes.

Desde hace varios años el Grupo que dirige el Dr. Juan Bussi en la Facultad de Química de la Universidad de la República, viene trabajando en el desarrollo de catalizadores basados en níquel soportado en óxidos mixtos para el reformado de diferentes derivados de la biomasa. En el año 2011, el Dr. Nicolás Bespalko presentó su tesis sobre catalizadores de Ni y Co soportados en $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para el reformado de etanol con vapor de agua [176]. También estudió la incorporación de Rh en estos catalizadores [177]. En el año 2020, el Dr. Mauricio Musso presentó su tesis sobre catalizadores basados en níquel soportados en óxidos $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ y $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ también para el reformado de etanol con vapor de agua [178,179]. Teniendo en cuenta estos antecedentes y la experiencia previa adquirida con estas formulaciones de catalizadores y diferentes trabajos que presentan catalizadores basados en TiO_2 exhibiendo una gran resistencia a la deposición de carbón y a la sinterización a temperaturas elevadas, atribuido a una fuerte interacción entre la fase activa y el soporte [180,181], se propone inicialmente el estudio de catalizadores basados en níquel soportados en óxidos mixtos La-Me (Me = Ce, Ti, Zr) que hasta ese momento no habían sido reportados y utilizarlos para diferentes reacciones de reformado que hasta el momento no habían sido estudiadas en el país. Durante el desarrollo de la tesis, en el año 2020, la empresa Topsoe presentó un catalizador de reformado con vapor denominado TITAN® basado en níquel soportado en hibonita ($\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$) usando titanio como promotor en su formulación [182]. La empresa Johnson Matthey también incluye en algunos de sus catalizadores La_2O_3 , ZrO_2 o TiO_2 [183].

II.2. Marco de la Tesis.

Esta Tesis ha sido realizada en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies - Área Fisicoquímica de la Facultad de Química, la cual forma parte de la Universidad de la República. El tema desarrollado se enmarca en las líneas de investigación del Grupo de Energías Alternativas a partir de Biomasa (N° 202), identificado en la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC).

II.3. Motivación y objetivos de la Tesis.

El panorama energético actual, analizado en el Capítulo I, basado en los combustibles fósiles, es el principal responsable de la crisis medioambiental que vivimos en la actualidad. De las numerosas alternativas que se están estudiando para transformar el modelo energético a uno más eficiente y amigable con el medioambiente, el uso de biocombustibles, combustibles sintéticos obtenidos a partir biomasa o el uso del hidrógeno asociado a las pilas de combustible para sustituir a los combustibles fósiles, parecer ser una de las más desarrolladas y sencillas de implementar en el corto plazo. El gas de síntesis, necesario para la obtención de combustibles sintéticos como el metanol o a través del proceso Fischer-Tropsch, o para la producción de hidrógeno, se obtiene casi exclusivamente a partir de combustibles fósiles, por lo que la motivación que justifica la realización de esta tesis surge del estudio de alternativas para la producción de un gas de síntesis sustentable mediante al aprovechamiento de derivados de la biomasa disponibles en Uruguay como ser la glicerina cruda que se obtiene como subproducto en la industria del biodiesel y el biogás que se genera a partir de la degradación de diferentes materias primas.

El objetivo general de la tesis es el diseño de nuevos catalizadores basados en níquel soportado en diferentes óxidos mixtos para la valorización de glicerina cruda y biogás, a través de distintos procesos de reformado, para la producción sustentable de gas de síntesis. Para el desarrollo de catalizadores activos, estables y resistentes a los diferentes procesos de desactivación se planteó el siguiente plan de trabajo:

- Montaje y puesta a punto de los sistemas de reacción y equipos de análisis utilizados para la evaluación de la actividad de los catalizadores.
- Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores NiLaTi, preparados mediante diferentes técnicas de síntesis, en distintos procesos de reformado.
- Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores NiLaMe (Me=Ce, Ti, Zr), preparados mediante el método de precursor polimérico modificado, en distintos procesos de reformado.
- Estudiar la incorporación de magnesio en la estructura del catalizador NiLaZr y evaluar su desempeño en el reformado de glicerina cruda y en el tri-reformado de biogás.
- Optimizar la alimentación del proceso de tri-reformado para obtener un gas de síntesis con una relación $H_2/CO \approx 2$ adecuado para la producción de combustibles líquidos. Comparación contra un catalizador comercial
- Estudiar la incorporación de los catalizadores preparados en monolitos metálicos y evaluarlos en el tri-reformado de biogás.

II.4. Estructura de la tesis.

La estructura de la tesis puede describirse de la siguiente manera: en el capítulo III se describen los materiales, métodos de síntesis de los diferentes catalizadores, una breve descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores, para el seguimiento de las reacciones y las utilizadas para cuantificar los depósitos carbonosos y su naturaleza, en los catalizadores usados. También se muestra una descripción del montaje experimental y se informan todas las condiciones utilizadas para cada ensayo (cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reducción, velocidad espacial, temperatura y tiempo de reacción, etc). Además, se presentan todas las ecuaciones utilizadas para determinar los valores de conversión en cada ensayo.

En el capítulo IV se presenta la caracterización y resultados de la actividad de catalizadores NiLaTi preparados por distintos métodos de síntesis. En la primera parte del Capítulo se reportan los catalizadores preparados por coprecipitación conteniendo 15% en peso de níquel, calcinados a 700 y 850 °C y evaluados en el reformado con vapor de glicerina cruda. En la segunda parte se reportan catalizadores NiLaTi preparados por coprecipitación, precursor polimérico modificado e impregnación, conteniendo 12% en peso y evaluados en el reformado seco de biogás.

En el capítulo V se presenta la caracterización y resultados de los catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr) preparados por el método de precursor polimérico modificado. Estos catalizadores fueron evaluados en el reformado con vapor con y sin agregado de oxígeno de glicerina cruda y en el reformado seco, reformado oxidativo y tri-reformado de biogás.

En el capítulo VI se estudia la influencia de la incorporación de magnesio en el catalizador NiLaZr en el reformado de glicerina cruda y en el tri-reformado de biogás. También se presenta una comparación contra un catalizador comercial de reformado.

En el capítulo VII se estudia la incorporación de los catalizadores preparados en un monolito metálico fabricado utilizando la aleación FeCrAl. Se estudió la posibilidad de utilizar la solución precursora del catalizador para la incorporación del catalizador. La evaluación de estos monolitos se realizó en el tri-reformado de biogás.

En el capítulo VIII se resumen las conclusiones más importantes de la Tesis y en el último capítulo se listan todas las referencias que fueron citadas a lo largo de la Tesis.



CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL.

III.1. Reactivos, materiales, patrones y gases utilizados durante la Tesis.

III.1.1. Reactivos.

- Nitrato de níquel hexahidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,999% Sigma-Aldrich.
- Nitrato de lantano hexahidrato ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,995% Acros Organics.
- Nitrato de cerio hexahidrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,5% Acros Organics.
- Nitrato de magnesio hexahidrato ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99% Sigma-Aldrich.
- Isopropóxido de zirconio $\text{Zr}(\text{OiPro})_4$, 70% en isopropanol Sigma-Aldrich.
- Isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, +98% Acros Organics.
- Ácido oxálico anhidro, 98% Sigma-Aldrich.
- Ácido cítrico anhidro, 99,5% Carlo Erba.
- Etilenglicol para análisis, ACS Dorwil.
- Etanol absoluto para análisis, ACS Dorwil.

III.1.2. Monolito y lámina de Fecralloy.

- Lámina Fecralloy®, espesor 0,05 mm, tamaño 250 × 250 mm Goodfellow.
- Monolito FeCrAl, cilindro 16 mm X 300 mm, carcasa de acero inoxidable, Beihai Dream-Top Environmental Protection Technology, China.

III.1.3. Patrones.

- Mezcla Acroleína/Acrilonitrilo, 10000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en agua Sigma-Aldrich.
- Acrilonitrilo, 99% Sigma-Aldrich.

III.1.4. Gases.

- Argón (Ar), 99,999 % Linde.
- Metano (CH_4), 99,99% Linde.
- Dióxido de carbono (CO_2), 99,9% Linde.
- Hidrógeno (H_2) a partir de un electrolizador.
- Oxígeno (O_2), 99,5% Linde.

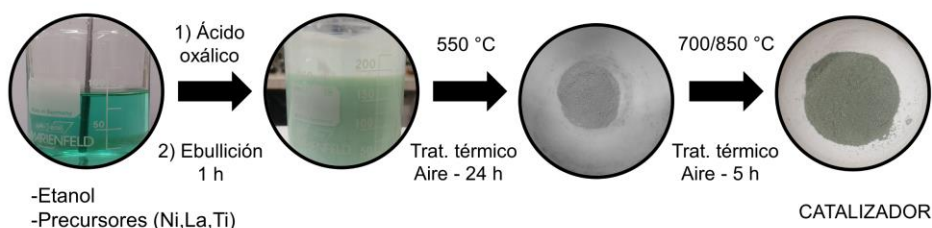
III.1.5. Catalizador comercial.

- Catalizador de reformado con vapor ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Contenido de níquel (% p/p) = 10,8. Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) = 3,1

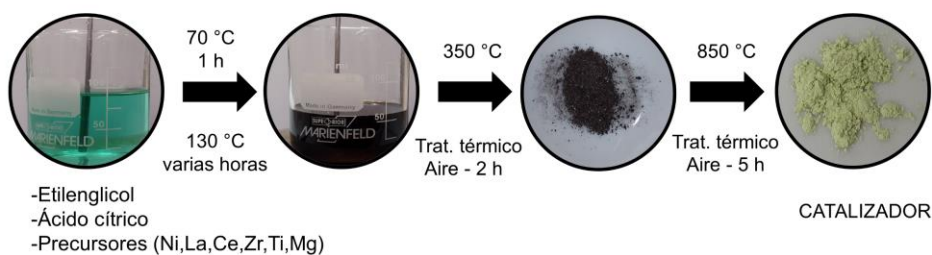
III.2. Síntesis de catalizadores.

En esta sección se describen los distintos métodos de preparación de los diferentes catalizadores sintetizados en esta Tesis que se resumen en la Figura III.1.

MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN



MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO MODIFICADO



MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

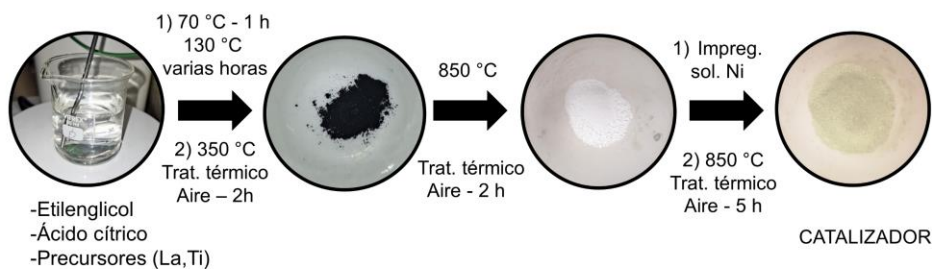


Figura III.1. Preparación de catalizadores mediante diferentes métodos.

III.2.1. Catalizadores NiLaTi.

Los catalizadores NiLaTi conteniendo 15% en peso de níquel fueron preparados mediante la técnica de coprecipitación. Esta técnica se basa en el agregado de un agente precipitante a una solución que contiene los precursores de la fase activa y el soporte, para provocar la formación de cristales o un gel que luego es filtrado

y secado. En el caso de la Tesis, los precursores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ se disolvieron en etanol absoluto y posteriormente precipitados por agregado de una solución de ácido oxálico. El precipitado obtenido se seca en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se realiza un tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Luego se calcina a $700\text{ }^\circ\text{C}$ u $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Las temperaturas fueron seleccionadas a partir de trabajos anteriores en donde a la temperatura más baja corresponde una mezcla amorfa de los óxidos metálicos y a $850\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentran estructuras cristalinas [176]. Estos catalizadores fueron denominados NiLaTi700 y NiLaTi850. Los catalizadores NiLaTi conteniendo 12% en peso de níquel y calcinados a $850\text{ }^\circ\text{C}$ fueron sintetizados mediante 3 diferentes métodos: i) coprecipitación, como se describió anteriormente denominado NiLaTi-C; ii) impregnación (NiLaTi-I), en donde el óxido $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fue preparado a partir del método de precursor polimérico modificado y se impregna con una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Luego se seca en estufa y se calcina; iii) método del precursor polimérico que es explicado en la sección siguiente denominado NiLaTi-P.

III.2.2. Catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr).

La síntesis de los catalizadores NiLaMe, conteniendo 12% en peso de níquel, se realizó mediante el método del precursor polimérico modificado o método de Pechini modificado [16]. En el método de Pechini, las sales se disuelven en agua con ácido cítrico y etilenglicol para formar una solución precursora homogénea que contiene complejos metal-citrato. Esta solución se calienta para iniciar la poliésterificación entre el citrato y el etilenglicol. Tras la formación de la red polimérica, el material se calcina para quemar la matriz orgánica y obtener el catalizador. Una de las ventajas del método de Pechini es la capacidad de formar un precursor polimérico en el que dos o más metales pueden estar dispersos

homogéneamente por toda la red [184]. En el caso de la Tesis se utiliza una modificación del método de Pechini ya que, al utilizar alcóxidos como precursores de titano y zirconio, los precursores se disuelven únicamente en etilenglicol (EG) para evitar la precipitación de los óxidos. Luego de la disolución de los precursores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OiPro})_4$ y $\text{Ti}(\text{OiPro})_4$ se añade ácido cítrico (AC) anhidro con una proporción molar metal:AC de 1:3 y una relación EG:AC de 4:1. La solución se agita y se calienta a 70 °C durante 1 h hasta que se vuelve traslúcida. Después se aumenta la temperatura a 130 °C para promover la reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol. Al cabo de varias horas se obtuvo una resina que se transfirió a una mufla a 350 °C durante 2 h. La masa sólida negra resultante se molió cuidadosamente hasta convertirla en polvo y posteriormente se calcinó a 850 °C durante 4 h. La relación molar de los metales para los cinco catalizadores preparados fue: La:Ce=1:1, La:Ti=1:1, La:Zr=1:1, La:Ce:Zr=1:0,5:0,5 y La:Ti:Zr=1:0,5:0,5. En todos los casos el contenido de níquel fue 12% en peso y se denominan NiLaCe, NiLaTi, NiLaZr, NiLaCeZr y NiLaTiZr, respectivamente.

III.2.3. Catalizadores NiMgLaZr.

La influencia de la incorporación de magnesio en la actividad catalítica se estudió a partir del catalizador NiLaZr, donde el La fue sustituido parcialmente por Mg utilizando la misma técnica del precursor polimérico modificado utilizando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor de magnesio. Se prepararon cuatro catalizadores conteniendo 12% en peso de Ni con la sustitución de Mg por La en la estructura del óxido según la estequiometría: $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-5}$ con $x = 0,25, 0,5, 0,75$ y 1 que se denominan Mg1, Mg2, Mg3 y Mg4, respectivamente.

III.2.4. Incorporación de catalizador al monolito metálico.

Los monolitos FeCrAl con carcasa de acero inoxidable (Beihai Dream-Top Environmental Protection Technology, China) tienen 16 mm de diámetro externo y 300 mm de largo con 400 cpsi y pueden verse en la Figura III.2. Primero se lavaron con agua y jabón. Luego se realizó un tratamiento térmico de los monolitos a 900 °C durante 24 h con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. La incorporación del catalizador se realizó sumergiendo el monolito tratado térmicamente en la solución precursora del catalizador. Luego de 15 minutos de estabilización se retira de la solución a una velocidad de 3 cm min⁻¹. Luego se retira el excedente de solución mediante la aplicación de aire comprimido y se deja escurriendo toda la noche. Se realiza un tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora con distintas rampas de calentamiento de (1,2,5 y 10 °C min⁻¹). El catalizador adherido a la parte externa de la carcasa es retirado mecánicamente. Luego se repite el procedimiento hasta alcanzar los 200 mg de catalizador y se realiza el tratamiento térmico del catalizador final a 850 °C durante 5 horas. Para el ensayo con los monolitos se utilizó un reactor de acero inoxidable del mismo diámetro interno que el diámetro externo del monolito (16 mm). Se colocó el monolito entre dos colchones de lana de alúmina.

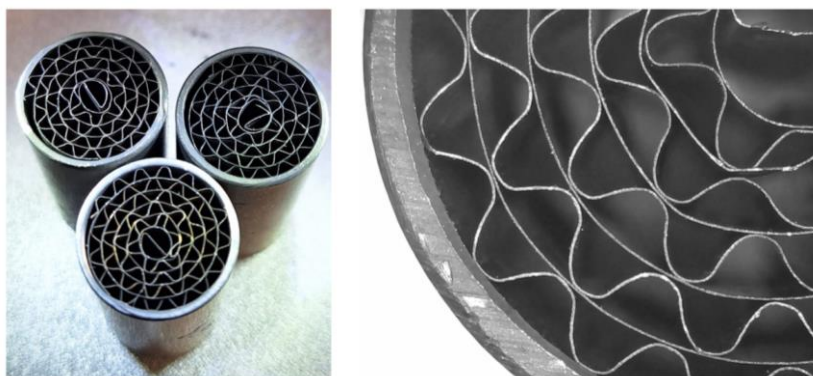


Figura III.2. Imágenes de los monolitos metálicos de FeCrAl.

III.3. Técnicas empleadas durante la Tesis.

El desempeño de un catalizador (actividad, estabilidad, vías de desactivación) es función de sus propiedades tanto químicas como superficiales y estructurales, por lo que en esta Tesis se han utilizado diferentes técnicas de caracterización, aplicadas a los catalizadores frescos, reducidos y usados, para avanzar en la comprensión de la relación existente entre sus propiedades y su actividad catalítica, con el fin de diseñar un mejor catalizador. A continuación, se describen en forma resumida las bases teóricas y condiciones experimentales de cada técnica utilizada.

III.3.1. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores frescos, reducidos y monolitos.

III.3.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Los parámetros texturales de los catalizadores preparados se obtuvieron a partir de la adsorción física de N₂ a su temperatura de ebullición (-196 °C). El método utilizado para determinar el área superficial es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller [185]). El área superficial total se determina mediante la cantidad de gas requerida para la formación de la monocapa. Para el cálculo se utiliza la isoterma BET en su forma linealizada (ecuación 15):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[\frac{C - 1}{(V_m C)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (15)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial de N₂ (P) en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K), P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa y C una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez

determinado el V_m , utilizando el rango 0,05-0,2 de presión relativa (P/P_0), el área superficial S de la muestra (área BET) se obtiene utilizando la ecuación 16:

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad (16)$$

donde A es la constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M el volumen molar del gas ($22,4 \text{ L mol}^{-1}$) y N el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$). Por su parte, el volumen y tamaño de poro se han calculado a partir del método de un solo punto a la presión relativa de 0,98 con la ecuación BJH (Barrett, Joyner y Halenda [186]. Los análisis han sido realizados en el Área Fisicoquímica de la Facultad de Química con un equipo Coulter SA model 3100. Los catalizadores fueron desgaseados a 100°C por 10 horas previo al análisis.

III.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es la técnica que se utilizó para estudiar la estructura cristalina de los catalizadores frescos, reducidos y usados en donde se compara el difractograma obtenido con una base de datos para conocer todas las fases cristalinas presentes. A partir de los difractogramas obtenidos puede estimarse el tamaño de cristalita de NiO y Ni a través de la ecuación de Scherrer (ecuación 17) [187]:

$$D \text{ (nm)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (17)$$

donde k es una constante adimensional que depende de la forma del cristalito ($k = 0,9$ asumiendo cristales esféricos); β es el ancho a media altura del pico; λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$); θ es el ángulo de difracción de Bragg y D es el tamaño del cristalito expresado en nanómetros. Por comparación de los tamaños de cristalita del catalizador reducido y usado puede

estudiarse la sinterización de la fase activa. Los análisis se realizaron en el Área Física de la Facultad de Química con un equipo Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ en el rango de $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ con pasos de $0,02^\circ$ y 8 segundos por paso, utilizando monocromador de grafito y detector de centelleo. En forma adicional se realizó el método de Rietveld mediante el paquete Fullprof Suite, que permite refinar parámetros estructurales de una muestra ajustando el perfil de línea de un patrón de difracción de rayos X con un modelo teórico. Este método incluye algunos criterios como son los parámetros de red (grupo espacial, sitios atómicos, distancias interplanares), el cual se realiza comparando el perfil que se obtiene mediante el modelo estructural de partida con el perfil de difracción experimental [188].

III.3.1.3. Reducción térmica programada (RTP- H_2).

Esta técnica permite estudiar la reducibilidad del catalizador, es decir, permite conocer las diferentes especies presentes determinando a que temperatura estas se reducen. La técnica consiste en calentar una muestra de catalizador en una corriente de hidrógeno diluida e ir registrando el consumo de este gas. Los análisis se realizaron utilizando una mezcla $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ con un flujo de 60 mL min^{-1} con una rampa de calentamiento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 900°C . Para el monitoreo del consumo de hidrógeno se utilizó un espectrómetro de masas marca Baltzers Omnistar. Se realizó una calibración del equipo utilizando CuO como patrón. Los análisis se realizaron en el INCAPE – CONICET – UNL, Santa Fe, Argentina.

III.3.1.4. Desorción térmica programada de CO₂ (DTP-CO₂).

Se utilizó para determinar la cantidad y naturaleza de los centros básicos en los catalizadores preparados. Dependiendo del sitio donde la molécula de CO₂ se adsorba se podrán formar distintos tipos de coordinación con diferentes intensidad denominados sitios débiles, moderados o fuertes. Como existe una quimisorción la cantidad de moléculas adsorbidas de CO₂ corresponderán a la cantidad de sitios básicos totales en el catalizador. El análisis comienza con una limpieza de la superficie del catalizador para eliminar especies adsorbidas. Para eso se calientan 100 mg de catalizador a 500 °C durante una hora en atmósfera de N₂ y luego se enfría también en corriente de N₂. A continuación, se procede a la adsorción de CO₂ utilizando un flujo de 50 mL min⁻¹ de una mezcla CO₂ (3%)/N₂ durante 5 minutos hasta saturar la superficie. Luego se arrastra con N₂ todo el CO₂ que se encuentra fisisorbido y se calienta hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10° min⁻¹. El CO₂ desorbido se combina con H₂ en un metanizador que contiene catalizador Ni/Kieselguhr y el CH₄ resultante es detectado a través de un detector de ionización de llama de un cromatógrafo de gases SRI 310. Los análisis se realizaron en el INCAPE – CONICET – UNL, Santa Fe, Argentina.

III.3.1.5. Quimisorción de H₂.

La quimisorción de H₂ es una técnica que permite conocer la dispersión del metal activo (Ni en el caso de esta Tesis) o sea la relación entre átomos superficiales expuestos y átomos metálicos totales. La técnica utilizada fue la quimisorción volumétrica estática que se basa en determinar la cantidad de hidrógeno en fase gaseosa, luego de un tiempo de contacto con la muestra, determinando el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible, cuyos valores de cantidad adsorbida se

extrapolan a presión cero y se restan. De esta diferencia se obtiene el volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente (V_{H_2}). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal (v_{H_2}) se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{H_2} = \frac{V_{H_2} \cdot PA}{m_c \cdot W} \quad (18)$$

Donde: V_{H_2} : volumen de hidrógeno quimisorbido (L); PA es el peso atómico del metal (g mol^{-1}); m_c es la masa de catalizador (g) y W es la carga metálica del catalizador ($\text{g}_{\text{metal}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

A partir de v_{H_2} , los valores de dispersión metálica, expresadas en porcentaje se calculan como:

$$D(\%) = \frac{v_{H_2} \cdot v}{R \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 1 \text{ atm}} \times 100 \quad (19)$$

Donde: v es la estequiometría de la quimisorción del hidrógeno sobre el metal ($\text{moles metal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$) asumiendo una estequiometría de una molécula de H_2 para cada dos átomos de Ni y R es la constante universal de los gases ($\text{L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Previo al análisis los catalizadores se reducen a 650°C durante 1 hora. Los análisis se realizaron en un equipo de fabricación casera ubicado en el INCAPE – CONICET – UNL, Santa Fe, Argentina.

III.3.1.6. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Se utilizó para determinar la cantidad de níquel en los catalizadores. En esta técnica se utiliza una fuente de plasma de argón generado por calentamiento inductivo para producir electrones excitados y iones que emiten radiación electromagnética en longitudes de onda característica de un elemento particular. Previo al análisis se realiza la digestión de la muestra para favorecer la disolución de todos los elementos del catalizador a analizar y luego una alícuota es sometida

a atomización al pasar por un orificio estrecho. Los análisis se realizaron en INCAPE – CONICET – UNL, Santa Fe, Argentina y se utilizó un equipo Perkin-Elmer ICP-Optima 2100 DV.

III.3.1.7. Resonancia paramagnética de electrones (RPE).

Esta técnica es utilizada para el estudio de materiales con uno o más electrones desapareados, tales como radicales libres, en compuestos orgánicos e inorgánicos y compuestos inorgánicos que poseen un ion de metal de transición. La técnica consiste en inducir transiciones entre los subniveles Zeeman electrónicos de un sistema paramagnético aplicando un campo electromagnético de frecuencia, polarización e intensidad adecuadas. Con esto se puede conocer la distribución de los electrones desapareados en la molécula, su grado de deslocalización en los ligandos o localizados sobre el metal. También puede dar información acerca de los átomos a los que se encuentra unido el ion metálico y de la geometría en la que se encuentra. Por lo anterior, ha sido de suma utilidad para estudiar el comportamiento del níquel en diferentes sistemas. Un espectro de RPE puede ser representado graficando la intensidad con respecto al campo magnético, pero generalmente se representa la derivada primera de la absorción respecto al campo magnético aplicado. Los espectros de banda X de los catalizadores frescos se realizaron en un espectrómetro Bruker EMX-Plus equipado con un criostato de flujo continuo de nitrógeno (100-340 K) y una cavidad rectangular con modulación de campo de 100 kHz. Los análisis fueron realizados en Laboratorio de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica en el Instituto de Física del Litoral, Santa Fe, Argentina.

III.3.1.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Esta técnica se basa en la obtención de imágenes debido al bombardeo de la muestra con un haz de electrones. Como consecuencia, se obtienen electrones secundarios y electrones retrodispersados. Como los electrones secundarios son de baja energía se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras lo que se utiliza para la caracterización física de partículas o agregados de partículas, tamaño, forma, etc. Las imágenes de los catalizadores se obtuvieron previa metalización con una capa de oro, para hacerla conductora. En forma adicional se utilizó el sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para obtener la composición del *bulk* del catalizador. Se utilizó un equipo Jeol JSM-5900 LV ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República.

III.3.1.9. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

En esta técnica se bombardea una muestra con un haz de electrones, una parte de los cuales son transmitidos y/o dispersados. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión o dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño medio de partícula de níquel en los catalizadores reducidos, preparados por distintas rutas de síntesis. Para ello se obtuvieron varias imágenes de cada catalizador y se determinó el diámetro de 100 partículas de cada catalizador utilizando el software Gatan GMS3. Se utilizó un equipo Jeol HR-STEM JEM 2100 200 kV con una cámara CCD Gatan Orius 1000 disponible en el Centro Universitario Regional del Este (CURE).

III.3.1.10. Microscopía de fuerza atómica (MFA).

La topografía superficial de los monolitos metálicos fue estudiada utilizando microscopía de fuerza atómica en modo AC (no contacto) con un cantilever de silicio de frecuencia característica de 280 kHz, utilizando un equipo WITec Alpha 300-RA. Los análisis se realizaron en el Área Física de la Facultad de Química. La evaluación de la rugosidad superficial se estudió determinando los parámetros Ra y Rq. La rugosidad media aritmética (Ra), es el parámetro más utilizado para la rugosidad y se define como la desviación absoluta media de las irregularidades de la superficie con respecto a la línea media, en una longitud de muestreo. La Rugosidad media cuadrática (Rq) se define como el promedio cuadrático de las desviaciones del perfil de rugosidad desde la línea media a lo largo de la longitud de muestreo. Este parámetro es más sensible que Ra para grandes desviaciones de la línea media.

III.3.1.11. Test de adherencia.

El test de adherencia se utilizó para evaluar la resistencia del catalizador a mantenerse adherido al monolito metálico. Se basa en determinar la pérdida de masa cuando se somete al monolito a un baño de ultrasonido. Se utilizó un equipo de ultrasonido (40 kHz y 70 W). Los monolitos se sumergieron en acetona y se sometieron a ultrasonido a temperatura ambiente durante 15 minutos. La adherencia se expresa como el porcentaje del peso inicial del recubrimiento que queda adherido después de la prueba de adherencia según la ecuación 22:

$$Adherencia (\%) = 100 - 100 * \left(\frac{masa\ inicial - masa\ final}{masa\ inicial} \right) \quad (22)$$

Donde "masa inicial" y "masa final" representan la masa de catalizador antes y después del test de ultrasonido.

III.3.1.12. Medidas de viscosidad

La viscosidad de la solución utilizada para recubrir los monolitos metálicos se determinó utilizando un viscosímetro Brookfield DV1, determinando la viscosidad a temperatura ambiente para diferentes velocidades de rotación del husillo, y con eso evaluar si presenta un comportamiento newtoniano o no.

III.3.2. Técnicas empleadas para el seguimiento de las reacciones.

III.3.2.1. Cromatografía gaseosa (CG).

El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa (CG) utilizando equipos Shimadzu 14B y Shimadzu GC-2014 equipados con columnas Supelco Carboxen TM-1000 y Porapak Q y detector de conductividad térmica (DCT) y de ionización de llama (DIL) en serie. Para el análisis se inyecta 1 mL de fase gaseosa. Los gases H_2 , CO y CO_2 se cuantificaron mediante curvas de calibración realizadas con los compuestos puros utilizando el detector DCT. Para el CH_4 se utilizó el detector DIL. El flujo de salida se determinó utilizando un medidor de burbuja. Con este dato y la composición de la fase gaseosa pueden determinarse los flujos molares de salida de los diferentes gases. En los ensayos de reformado de glicerina cruda también fueron cuantificados los hidrocarburos livianos C_2 (etano y etileno) y C_3 (propano y propileno). Todas las cuantificaciones fueron realizadas a partir de curvas de calibración realizadas con los compuestos puros.

III.3.2.2. Cromatografía líquida de alta performance (HPLC).

En los ensayos con glicerina cruda la cantidad de glicerol y de los productos de reacción retenidos en la trampa fría fueron analizados por cromatografía líquida de alta presión (Shimadzu CTO-20A/20AC) con detector de índice de refracción, utilizando una columna Rezex THM-monosaccharide H⁺ utilizando agua como fase móvil. En forma adicional se utilizó esta técnica para identificar acroleína en los productos líquidos utilizando un patrón para comparar los tiempos de retención.

II.3.3. Técnicas empleadas para la cuantificación y clasificación de los depósitos carbonosos en los catalizadores usados.

III.3.3.1. Análisis termogravimétrico (ATG).

Esta técnica proporciona una medición cuantitativa de cualquier variación de masa asociada a una transición inducida por la temperatura de la muestra. El ATG en atmósfera oxidante (aire) de un catalizador usado aporta información relacionada con la reactividad del carbón depositado que dependerá de la grafitización de su estructura. Para un carbón de características amorfas se obtendrá una temperatura de gasificación inferior a uno donde su estructura sea más gráfica. Para el análisis se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50, donde se coloca en una cápsula de platino aproximadamente 10 mg de muestra y se lleva hasta 900 °C con una rampa de temperatura de 10°C min⁻¹ con un flujo de aire de 50 mL min⁻¹. La masa de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Los análisis fueron realizados en el Área Fisicoquímica de la Facultad de Química.

III.3.3.2. Análisis elemental (AE).

El análisis elemental fue utilizado para determinar el contenido de carbono en los catalizadores usados. El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de C, H, N y S presente en muestras orgánicas e inorgánicas tanto sólidas como líquidas. Se basa en la volatilización de la muestra por combustión total en atmósfera de oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C, liberándose los elementos a medir en forma de CO₂, H₂O, NO_x y SO_x, respectivamente. Un proceso posterior de reducción transforma los NO_x y SO_x en N₂ y SO₂, respectivamente. Luego son separados selectivamente para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos presentes en la muestra. Los análisis fueron realizados por el Área Inorgánica de la Facultad de Química utilizando un equipo Thermo Scientific Flash 2000.

III.3.3.3. Oxidación térmica programada (OTP).

Esta técnica se basa en la oxidación de los depósitos carbonosos a CO₂ en una corriente de O₂ diluido e ir registrando la cantidad de CO₂ formado a medida que se aumenta la temperatura. Para el análisis se colocan 50 mg del catalizador usado y se pone en contacto con una corriente de O₂(2%)/N₂. El catalizador se lleva hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹. La detección es la misma que en el análisis de DTP-CO₂, es decir se convierte el CO₂ a CH₄ en un metanizador y se cuantifica en un detector de ionización de llama de un cromatógrafo de gases SRI 310 con una curva de calibración realizada previamente. Los análisis fueron realizados en el INCAPE – CONICET – UNL, Santa Fe, Argentina.

III.3.3.4. Espectroscopía Raman (ER).

Esta técnica se utilizó para estudiar la naturaleza del carbón depositado sobre los catalizadores usados. El espectro normalmente está compuesto por dos bandas principales; la banda G alrededor de 1580 cm^{-1} el cual está asociada a los modos vibracionales del carbono sp^2 en materiales grafiticos con elevado orden cristalino y la banda D alrededor de 1350 cm^{-1} que se asocia a los modos vibracionales del carbono sp^3 , es decir a los defectos de las redes grafiticas. La relación de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) permite estimar el grado de desorden presente en la muestra carbonosa y con eso conocer su reactividad ya que un carbón con mayor cantidad de defectos se oxidará a menor temperatura [189]. Los análisis se realizaron con un equipo WITec Alpha 300-RA con un láser de 532 nm en el Área Física de la Facultad de Química de la Universidad de la República.

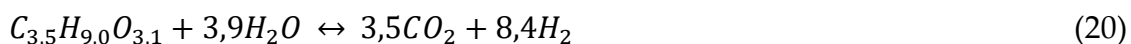
III.4 Datos termodinámicos.

Para el cálculo de las conversiones de equilibrio y la distribución de productos de los ensayos de reformado con glicerina cruda y los diferentes procesos de reformado para la valorización de biogás, se utilizó el software FactSage Education 8.2 [190]. El módulo EQUILIB aplica el método de minimización de la energía de Gibbs para calcular, a partir del ingreso de los componentes en la alimentación, la temperatura y presión, las concentraciones de las diferentes especies químicas en equilibrio termodinámico en una fase gaseosa ideal junto con sólidos y líquidos puros.

III.5 Condiciones de reacción para los ensayos catalíticos.

III.5.1 Ensayos con glicerina cruda.

La glicerina cruda utilizada en los ensayos experimentales está compuesta por 64% de glicerol, 26% de materia grasa (ácidos grasos libres o ésteres metílicos), 5,7 % de cenizas (catalizador de transesterificación utilizado es metilato de potasio) y el resto es metanol y agua, y fue proporcionada por la empresa ALUR. La composición de la parte orgánica de la GC se determinó mediante análisis elemental. La fórmula molecular empírica calculada a partir de estos resultados es $C_{3,5}H_{9,0}O_{3,1}$ y posteriormente fue utilizada para obtener los datos termodinámicos. La reacción de reformado queda expresada de la siguiente manera:



En la Tesis se trabajó con una solución acuosa 30% en peso de GC. Esta concentración fue definida a partir de trabajos anteriores para obtener una viscosidad adecuada para que pueda fluir sin inconvenientes en el dispositivo experimental [191,192]. Teniendo en cuenta que la GC tiene un 5,7% de cenizas la relación molar H_2O/GC es 13,8 y la relación molar O_2/GC utilizada en los ensayos de reformado con vapor oxidativo fue 0,5. A partir de estos datos y las 2 temperaturas utilizadas en los ensayos que fueron 500 y 650 °C, los datos de equilibrio, en base seca, calculado por el software FactSage Education, se presentan en la Tabla III.1. En los ensayos catalíticos se utilizó un reactor de acero inoxidable de lecho fijo a presión atmosférica calefaccionado en un horno eléctrico y una trampa a -10 °C a la salida de este para recoger los productos líquidos y el agua no reaccionante.

Tabla III.1. Datos de equilibrio termodinámico del RGCV y ROGCV.

Producto (mol)	RGCV			ROGCV	
	500 °C	650 °C	750 °C	650 °C	750 °C
H ₂	5,28	7,43	7,24	6,55	6,39
CO	0,22	0,86	1,16	0,75	1,01
CH ₄	0,72	0,03	< 0,01	0,01	< 0,01
CO ₂	2,55	2,61	2,34	2,74	2,49
C(s)	-	-	-	-	-

La alimentación de la solución acuosa se llevó a cabo mediante una bomba peristáltica con un flujo de 1,9 g h⁻¹ y se utilizó Ar como gas de arrastre. Salvo en los ensayos de estabilidad se trabajó con 0,200 g de catalizador (0,088–0,125 mm) con un lecho superior de 2 g de SiC (0,400–0,595 mm), trabajando a 500 o 650 °C. El carburo de silicio se coloca para precalentar y mezclar los reactivos. En todos los casos el catalizador fue reducido previamente *in situ* en corriente de H₂ (20 mL h⁻¹) durante 1 hora a 650 °C. Se llevaron a cabo ensayos preliminares para determinar el tamaño adecuado de las partículas de catalizador y el flujo de reactivo para evitar las limitaciones de difusión interna y externa.

La actividad catalítica se evaluó en términos de conversión de glicerol (X_{Gli}), conversión de carbono a productos no condensables ($X_{C,GAS}$), conversión de carbono a productos líquidos ($X_{C,LIQ}$), rendimiento de hidrógeno (R_{H_2}) y distribución de productos (en base seca) según:

$$X_{Gli} = 100 * \left(\frac{Gli_{IN} - Gli_{OUT}}{Gli_{IN}} \right) \quad (21)$$

$$X_{C,GAS} = 100 * \left(\frac{\sum F_{C,i} * n_i}{F_{C,IN}} \right) \quad (22)$$

$$X_{C,LIQ} = 100 * \left(\frac{C_{LIQ} (g)}{C_{ALIM} (g)} \right) \quad (23)$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{GC}} \quad (24)$$

donde G_{LiN} es el glicerol alimentado en la GC, G_{LiOUT} es el glicerol retenido en la trampa fría; $F_{C,i}$ es el flujo molar del producto i ($i=CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$); n_i el número de átomos de carbono en el producto i ; $F_{C,IN}$ es el flujo molar de carbono en la solución de GC alimentada; C_{LIQ} es la masa total de carbono en los productos retenidos en la trampa fría (excluyendo el glicerol); C_{ALIM} es la masa total de carbono alimentada; F_{H_2} es el flujo molar de H_2 ($mol\ min^{-1}$) y F_{GC} es el flujo molar de GC ($mol\ min^{-1}$). La velocidad espacial $WHSV_{GC}$ (*weight hourly space velocity*) utilizada, que se define como la relación entre la masa de GC alimentada por hora y la masa de catalizador, fue $3\ h^{-1}$ y la velocidad espacial $GHSV$ (*gas hourly space velocity*), definida como la relación entre el flujo total de gases ($H_2O + GC + O_2 + Ar$) alimentado y la masa de catalizador, fue $20\ L\ h^{-1}\ g_{cat}^{-1}$. Algunos de los ensayos fueron duplicados para determinar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. En todos los casos no se observaron diferencias significativas en la distribución de productos y las variaciones en la conversión de carbón a fase gaseosa fueron menores al 5%. En los ensayos de larga duración, con la finalidad de reducir el tiempo para observar los fenómenos típicos de desactivación se trabajó con un valor de $GHSV = 35\ L\ h^{-1}\ g_{cat}^{-1}$ y valores de $WHSV_{GC}$ de $6\ h^{-1}$ para el ensayo con el catalizador NiLaTi700 presentado en el capítulo IV y $10\ h^{-1}$ para el ensayo con el catalizador NiLaCeZr que se presenta en el capítulo V. Estas velocidades espaciales se alcanzaron modificando la masa de catalizador utilizada y el flujo de alimentación de los reactivos. En los ensayos presentados en el capítulo VI se trabajó a 650, 700 y 750 °C durante 30 min en cada temperatura.

III.5.2. Ensayos con biogás sintético.

Se trabajó con el mismo dispositivo experimental y con la misma masa de catalizador que en el caso de la GC, pero utilizando un reactor de cuarzo. Se trabajó con dos biogás sintéticos con distinta relación molar: 1) $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$ que corresponde a una composición de 60% CH_4 y 40% CO_2 y 2) $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ que corresponde a una composición de 75% CH_4 y 25% CO_2 . En los ensayos de reformado seco con los catalizadores NiLaTi se utilizó una velocidad espacial GHSV de $12 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. En los ensayos de reformado seco oxidativo (RSO) se trabajó con una relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1,5/1/0,25$ y en los ensayos de tri-reformado (TRI) con una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,5/1/0,75/0,25$, para los catalizadores NiLaMe, con un flujo total de 70 mL min^{-1} que corresponde a una GHSV de $21 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. En el Capítulo VI, con los catalizadores que contienen magnesio, se trabajó con el biogás de composición 2 estudiando el tri-reformado con una relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/0,75/0,25$. También se realizó un estudio para obtener un gas de síntesis con una relación $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ variando la cantidad de agua en la alimentación según: $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/\text{X}/0,25$ con $\text{X} = 0-3$. El ensayo de estabilidad se realizó con la composición optimizada $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=3/1/2/0,25$ durante 100 h. Todas las experiencias se realizaron a 800°C . En todos los casos el catalizador fue reducido *in situ* en corriente de H_2 puro (20 mL h^{-1}) durante 1 hora a 800°C .

La conversión de CH_4 , CO_2 y la relación H_2/CO se definen como:

$$X_{\text{CH}_4} = 100 * \left(\frac{F \cdot \text{CH}_{4\text{IN}} - F \cdot \text{CH}_{4\text{OUT}}}{F \cdot \text{CH}_{4\text{IN}}} \right) \quad (25)$$

$$X_{\text{CO}_2} = 100 * \left(\frac{F \cdot \text{CO}_{2\text{IN}} - F \cdot \text{CO}_{2\text{OUT}}}{F \cdot \text{CO}_{2\text{IN}}} \right) \quad (26)$$

$$\text{Relación } H_2/CO = \left(\frac{H_{2OUT}}{CO_{OUT}} \right) \quad (27)$$

donde F_{iIN} y F_{iOUT} son el flujo del gas i en la alimentación o en el efluente, respectivamente. El balance de carbono fue de $\pm 5\%$ en todos los experimentos. Los valores de conversión, la relación H_2/CO y la cantidad de $C(s)$ obtenidos a partir del análisis termodinámico, para todos los ensayos realizados con biogás, se presentan en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Datos de equilibrio termodinámico de los ensayos realizados con biogás a 800 °C.

Biogás	Proceso	X_{CH_4}	X_{CO_2}	H_2/CO	C (mol)
$CH_4/CO_2 = 1,5$	CH_4/CO_2 1,5/1	95,1	91,2	1,61	0,64
	$CH_4/CO_2/O_2$ 1,5/1/0,25	95,6	87,6	1,30	0,20
	$CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ 1,5/1/0,75/0,25	98,3	67,4	1,51	-
	$CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ 3/1/1/0,25	93,4	87,0	2,21	0,92
$CH_4/CO_2 = 3,0$	$CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ 3/1/2/0,25	95,0	77,1	2,01	-

III.5.3 Descripción del montaje experimental utilizado.

El dispositivo experimental utilizado en los ensayos catalíticos se esquematiza en la Figura III.2. Todas las experiencias fueron realizadas a presión atmosférica. La alimentación de todos los gases al reactor se realiza a través de controladores máscicos marca Aalborg (modelo GFC17), previamente calibrados. Los gases O_2 , CH_4 , CO_2 , Ar provienen de cilindros de alta presión y el H_2 desde un electrolizador (Packard 8200). La temperatura de la reacción se controla utilizando una termocupla ubicada de forma que su extremo esté al mismo nivel que el lecho catalítico. La alimentación de agua se realiza a través de una bomba de jeringa (Cole Parmer 74900) y la solución de GC utilizando una bomba peristáltica (Isco Wiz) previamente calibradas.

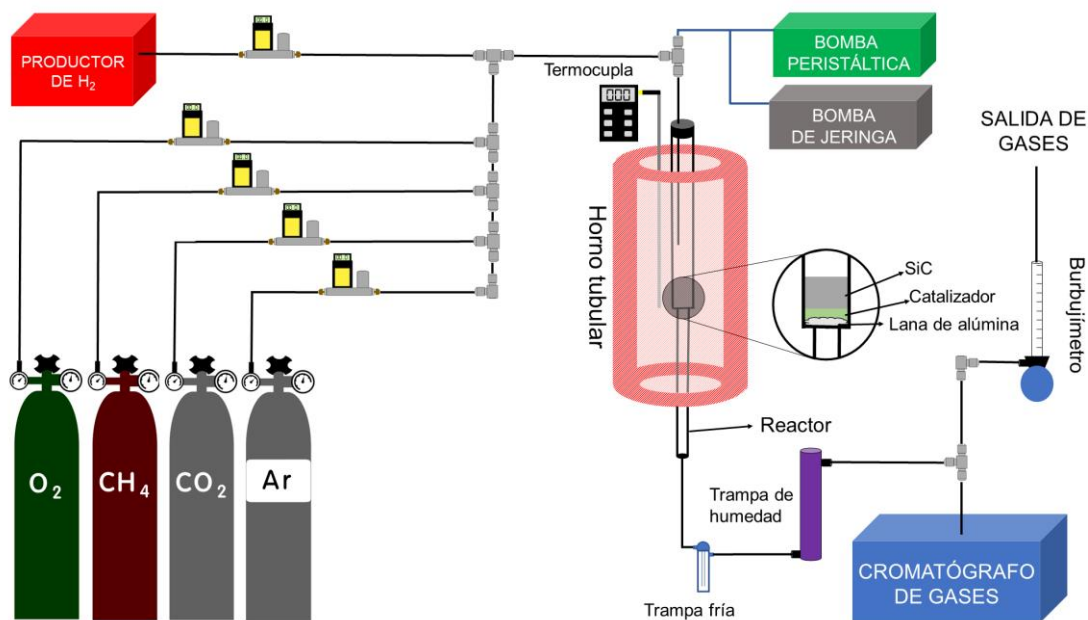


Figura III.2. Descripción del montaje experimental utilizado.

El ingreso de los líquidos se realiza a través de un aspersor que se esquematiza en la Figura III.3 y que consta de 2 tubos concéntricos de acero inoxidable. Por el tubo interior (diámetro externo 1,6 mm) se alimenta el líquido y por el tubo exterior (diámetro externo 3,2 mm) el resto de los gases. Al llegar el líquido a la punta se genera una especie de aerosol que permite que esas pequeñas gotas se vaporicen antes de alcanzar el lecho catalítico.

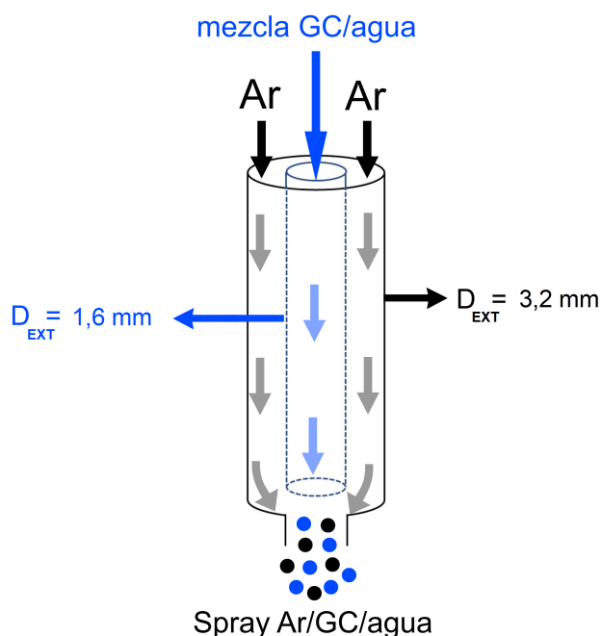


Figura III.3. Dispositivo para la alimentación de líquidos al reactor.

En la Figura III.4a se presenta una imagen de la instalación experimental, en la Figura III.4b, una carga de catalizador en el reactor de cuarzo de 12 mm de diámetro externo y en la Figura III.4c una imagen del reactor de acero inoxidable utilizado en las experiencias con glicerina cruda de 13,7 mm de diámetro externo. Para el ensayo con los monolitos se utilizó un reactor de acero inoxidable, pero de 26,7 mm de diámetro externo.

En la Figura III.5a se muestra el dispositivo utilizado para la incorporación del catalizador al monolito metálico.

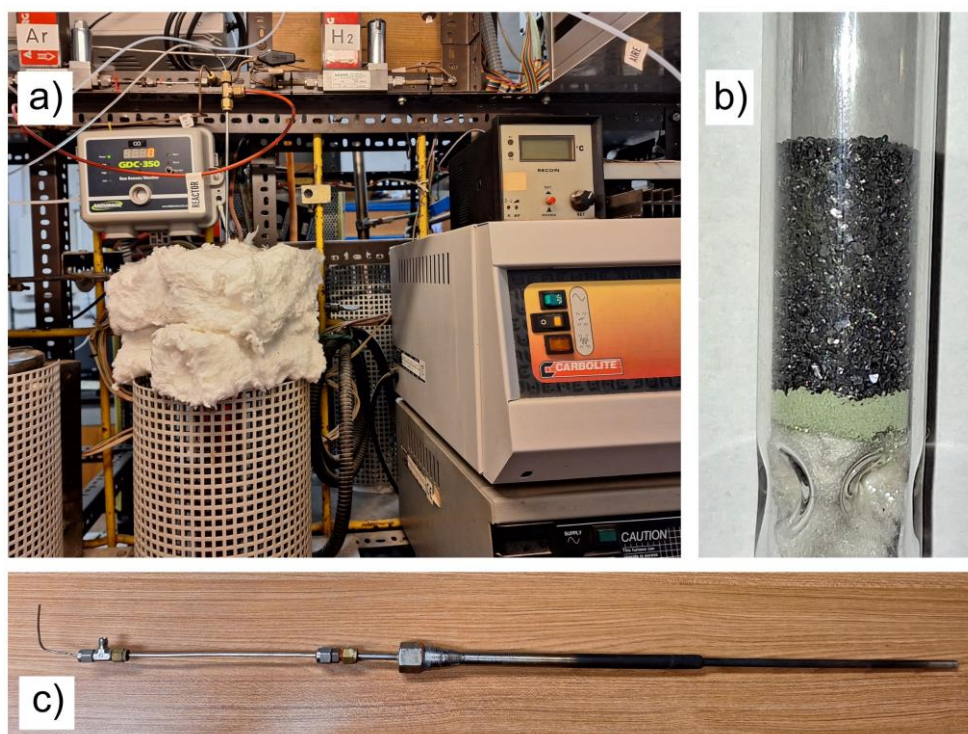


Figura III.4. a) Imagen de la instalación experimental. b) Carga del reactor de cuarzo. c) Imagen del reactor de acero inoxidable utilizado en las experiencias con glicerina cruda.

Consta de una bomba de jeringa y una pinza unidas por una tanza. En la Figura III.5b puede verse la pinza sosteniendo el monolito dentro de la solución. Luego es retirado a una velocidad controlada de 3 cm min^{-1} accionando la bomba, previamente calibrada para obtener dicha velocidad.

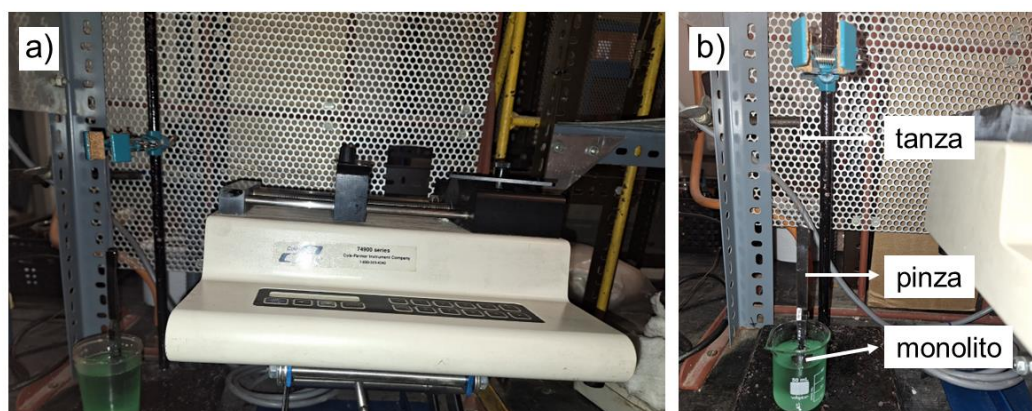


Figura III.5 a) Imagen del dispositivo utilizado para la deposición del catalizador sobre el monolito metálico. b) Imagen de la pinza sosteniendo el monolito.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS:

CATALIZADORES NiLaTi

IV. RESULTADOS: CATALIZADORES NiLaTi.

En la primer parte de este capítulo se reporta la caracterización fisicoquímica y los resultados de actividad catalítica de catalizadores NiLaTi sintetizados por el método de coprecipitación conteniendo 15% p/p de níquel. Se seleccionaron dos temperaturas de calcinación (700 y 850 °C) para que, en la primera el catalizador tenga una estructura amorfa (NiLaTi700), y a 850 °C se encuentre una estructura cristalina definida (NiLaTi850). Estos catalizadores fueron ensayados en el reformado de glicerina cruda a 500 y 650 °C. Estas temperaturas fueron seleccionadas a partir de resultados obtenidos en trabajos anteriores y son similares a las utilizadas en el reformado de nafta con vapor (450-600 °C) [116,193]. En la segunda parte se preparó el mismo catalizador calcinado a 850 °C, pero conteniendo 12% p/p de níquel, que es un valor más cercano al encontrado en catalizadores comerciales de reformado, por ejemplo, el catalizador Katalco® 23-4 MQ (Ni/Al₂O₃) de la empresa Johnson Matthey que contiene 12,8% p/p de níquel, el catalizador Reformax® 330 (Ni/CaAl₁₂O₁₉) de la empresa Clariant con 12,6% p/p de níquel, entre otros que pueden encontrarse en la bibliografía [194–196]. El catalizador preparado se ensayó en el reformado seco de biogás a 800 °C utilizando dos composiciones distintas de biogás (CH₄/CO₂ = 1,5 y 3) que representan calidades diferentes, como las que se obtienen en diferentes instalaciones industriales. Teniendo en cuenta el desempeño de este catalizador se añadieron dos nuevos métodos de síntesis (impregnación y precursor polimérico modificado).

IV.1. Catalizadores NiLaTi (15% p/p de níquel) sintetizados por coprecipitación.

IV.1.1. Caracterización fisicoquímica.

La Figura IV.1 muestra la pérdida de peso del precursor de los catalizadores NiLaTi obtenidos luego del secado a 100 °C (NiLaTi100) y luego del tratamiento térmico a 550 °C durante 24 horas en atmósfera de aire (NiLaTi550). En el caso del termograma NiLaTi100, la pérdida de masa por debajo de 200 °C se atribuye a la eliminación del etanol adsorbido que estaba presente inicialmente y el agua que eventualmente pudo haber adsorbido la muestra de la atmósfera antes del análisis.

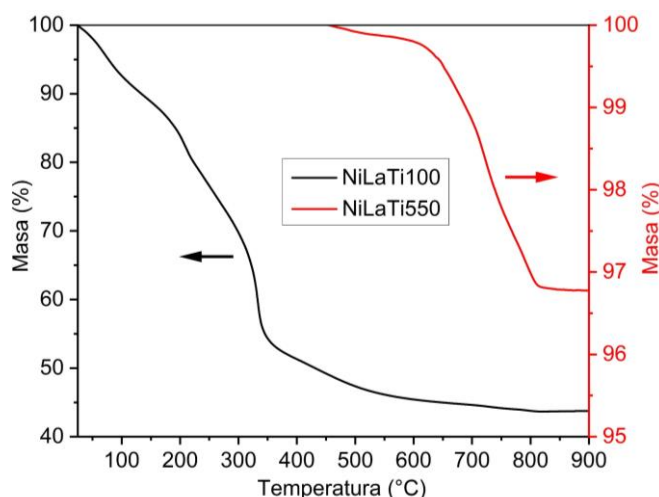


Figura IV.1. Análisis termogravimétrico de los precursores obtenidos durante la síntesis de los catalizadores NiLaTi a 100 °C y 550 °C.

A partir de 200 °C, se inició un rápido proceso de pérdida de peso, atribuido a la descomposición de los oxalatos metálicos. Este proceso continua hasta temperaturas elevadas del orden de 800 °C. Para NiLaTi550, la pérdida de masa comienza cerca de los 550 °C atribuido a la combustión de los residuos de carbón formados durante la descomposición de los oxalatos. Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores calcinados (Figura IV.2a) muestran la presencia

de dos picos a $2\theta = 37,4^\circ$ y $43,4^\circ$ atribuidos a la fase de óxido de níquel [197]. Estos pueden asignarse a los planos (111) y (200) del NiO en un sistema cúbico. No se observaron picos relacionados con el La y el Ti en el catalizador NiLaTi700, lo que sugiere que estos metales están presentes como óxidos amorfos distribuidos homogéneamente en la estructura del catalizador. El catalizador NiLaTi850 muestra seis picos adicionales localizados en $2\theta = 22,8, 32,4^\circ, 39,9^\circ, 46,7^\circ, 52,6^\circ$ y $58,0^\circ$ atribuidos a la perovskita LaTiO_3 y picos en $2\theta = 28,1^\circ$ y $29,8^\circ$ asociados con la perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [198].

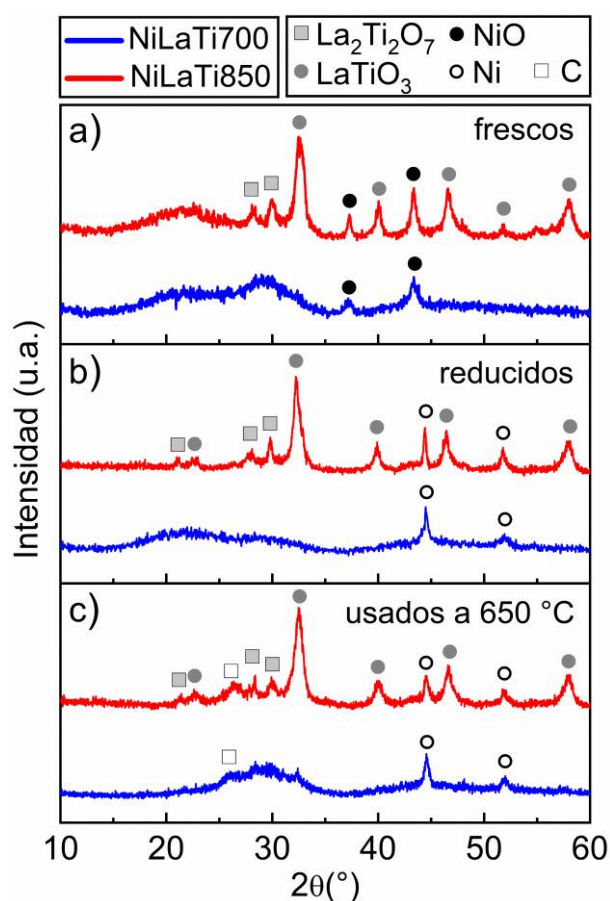


Figura IV.2. Difractogramas de catalizadores NiLaTi700 y NiLaTi850: a) frescos, b) reducidos y c) usados a 650°C .

Las reflexiones correspondientes al níquel metálico en $2\theta = 44,5^\circ$ y $51,9^\circ$ [199] aparecen en ambos catalizadores (Figura IV.2b) tras la reducción en hidrógeno puro a 650°C durante 1 hora, lo que revela que el NiO se reduce totalmente. Las

reflexiones de LaTiO_3 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ permanecen inalteradas, mostrando así su estabilidad bajo este tratamiento reductor y también luego de la reacción (Figura IV.2c). Estos resultados muestran que en todos estos materiales está presente una fase bajo forma de óxido (NiO) o metálica (Ni°) diferenciada de otra compuesta por un óxido mixto La-Ti. Debido a ello, en el resto del capítulo será común la utilización de una terminología empleada para el estudio de catalizadores soportados, con la presencia del metal activo y un soporte (Ni y óxido mixto La-Ti, respectivamente) e interacciones resultantes del contacto entre ambas fases. Una descripción similar se utilizará en los siguientes capítulos.

En la Tabla IV.1 se muestran los parámetros texturales de los catalizadores frescos. Las bajas áreas BET obtenidas son similares a las ya reportadas en trabajos anteriores para otros catalizadores coprecipitados preparados por la misma técnica [137,176]. La disminución del área BET para el catalizador calcinado a alta temperatura puede atribuirse al colapso de los poros y a la sinterización que tiene lugar bajo condiciones de tratamiento térmico más severas.

Tabla IV.1. Propiedades texturales y composición de catalizadores NiLaTi.

Parámetro	Catalizadores	
	NiLaTi700	NiLaTi850
Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	44	29
Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,27	0,19
Diámetro de poro (nm)	25	26
Ni (% p/p)	14,4	14,2
Relación Ni/(La+Ti)	0,34	0,34
d_{NiO} (nm)	14,5	19,6

Los valores de área son similares a los observados en catalizadores de reformado comerciales [194]. El análisis elemental EDS mostró que la composición de níquel y la relación molar Ni/(La/Ti) en ambos catalizadores concuerdan

razonablemente con el valor nominal (15% p/p y 0,35 respectivamente). El tamaño de cristalita de NiO estimado a partir de la ecuación de Scherrer en los catalizadores frescos es 14,5 y 19,6 nm para NiLaTi700 y NiLaTi850, respectivamente. Generalmente una mayor temperatura de calcinación favorece la sinterización de las partículas sobre todo las que presentan baja interacción con el soporte [200].

Se realizaron estudios de reducción térmica programada (RTP-H₂) para estudiar la reducibilidad de los catalizadores frescos. La Figura IV.3 muestra los perfiles de consumo de H₂ y en la Tabla IV.2 se presenta la deconvolución de los perfiles de consumo en picos gaussianos. El perfil del catalizador NiLaTi700 muestra el pico de reducción a la temperatura más baja formado por el aporte de dos picos (con temperaturas de reducción a 550 y 630 °C) y que puede estar asociado al NiO fuera y dentro de la estructura del óxido amorfo. El pico a 780 °C puede estar relacionado con la reacción del H₂ con el O₂ liberado junto con la formación de la fase perovskita (LaTiO₃) con una red cristalina deficiente en oxígeno [201].

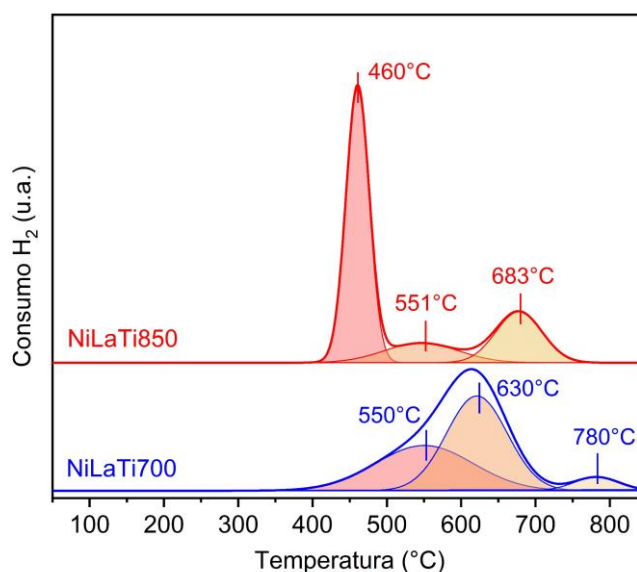


Figura IV.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaTi.

En el caso del catalizador NiLaTi850, el pico mayor centrado en 460 °C sugiere una mayor exposición de las especies de Ni en el sistema bifásico y/o una menor interacción del óxido de níquel con el soporte LaTiO₃. La formación de esta perovskita está acompañada de interacciones más fuertes entre los metales La y Ti dentro de su estructura y un debilitamiento de sus interacciones con la fase NiO. Resultados recientes con un óxido mixto NiLaSn revelan claramente este efecto para el sistema bifásico NiO-La₂Sn₂O₇ que se forma [178]. Otros dos picos a 551 °C y 683 °C pueden atribuirse a pequeñas partículas de NiO incorporadas en el soporte de la perovskita que tienen fuertes interacciones partícula-soporte. La Tabla IV.2 resume los resultados obtenidos en las medidas de RTP-H₂. Se observa que el consumo total de hidrógeno tiene valores cercanos para ambos catalizadores y teniendo en cuenta el contenido de níquel en ambos catalizadores, la reducibilidad del Ni (determinada por la relación entre cantidad de H₂ consumida por el ensayo y la cantidad teórica de consumo de H₂ para la reducción total, asumiendo que el NiO se reduce estequiométricamente a Ni⁰) es cercana a la unidad en ambos catalizadores. También se observa que el catalizador NiLaTi850 contiene un elevado porcentaje de Ni (66,9%) que se reduce a baja temperatura.

Tabla IV.2. Deconvolución de picos en los perfiles de reducción térmica programada y consumo total de H₂.

Catalizador	Temperatura (°C)			Porcentaje de H ₂ consumido (%)			H ₂ total consumido (μmol g ⁻¹)
	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	
	pico	pico	pico	pico	pico	pico	
NiLaTi700	550	630	780	37,5	57,5	5,5	2388
NiLaTi850	460	551	683	66,9	10	23,1	2278

IV.1.2. Resultados del reformado de glicerina cruda con vapor (RGCV).

En la Figura IV.4. se presenta el termograma en atmósfera de aire, junto con su derivada, de la glicerina cruda. Se pueden observar tres pérdidas de peso; la primera que ocurre a menos de 100 °C puede corresponder a la evaporación del metanol y el agua; la pérdida principal que ocurre entre 120 °C y 270 °C corresponde a la descomposición del glicerol.

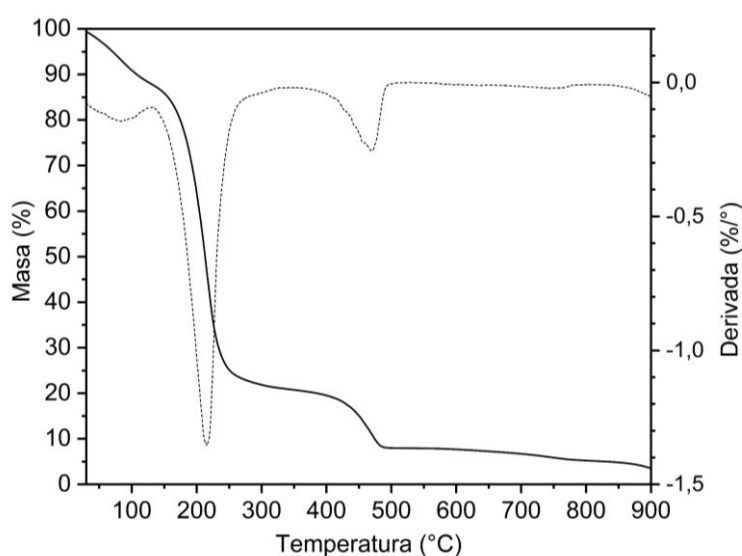


Figura IV.4. Análisis termogravimétrico de la glicerina cruda.

La tercera pérdida de peso tiene lugar entre 420 °C y 490 °C corresponde a la degradación de la materia grasa y la de los residuos de la degradación del glicerol [202]. El porcentaje de masa remanente luego del ensayo corresponde a las sales (restos del catalizador de transesterificación) presentes en la glicerina cruda. La Tabla IV.3 muestra los resultados de los ensayos de RGCV con ambos catalizadores con las dos temperaturas utilizadas. La conversión de glicerol, calculada a partir del análisis por HPLC de la fracción de productos condensable es casi completa a ambas temperaturas durante las 10 horas de funcionamiento.

Tabla IV.3. Resultados catalíticos de RGCV utilizando catalizadores NiLaTi (P = 1 bar; GHSV = 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC} = 3 h⁻¹; Tiempo = 10 h).

Catalizador	T (°C)	X _{gli} (%)	X _{gas} (%)	X _{liq} (%)	C _{dep} (mg _C /g _{C,in})	Balance C (%)
NiLaTi700	500	99,5	36,5	0,7	15,7	38,8
	650	99,7	92,0	0,6	39,4	96,5
NiLaTi850	500	99,3	34,3	0,7	18,9	36,9
	650	99,5	74,5	0,8	199	95,2

La conversión de carbono a fase gaseosa de ambos catalizadores a 500 °C fueron 36,5% y 34,3%, lo que revela una baja descomposición de los diferentes intermediarios de reacción a través de reacciones con ruptura de enlaces C-C. Esta conversión aumentó significativamente a 650 °C y el valor más alto se observó en NiLaTi700 (92,0%). Esto sugiere que, además de los componentes más reactivos (metanol y glicerol), los ácidos grasos también pueden reaccionar en estas condiciones de reacción dando lugar a productos gaseosos típicos de las reacciones de reformado [203]. El NiLaTi700 también mostró la menor cantidad de depósitos de carbón, evidenciando así que este catalizador es también el más activo para promover las reacciones típicas de gasificación en las que intervienen el H₂O, CO₂ y el oxígeno de la red. Se detectaron cantidades insignificantes de productos líquidos intermedios en ambos catalizadores a las dos temperaturas probadas. Estos productos líquidos son principalmente etanol, metanol, acetaldehído, acetona, ácido acético, etilenglicol, propilenglicol, de acuerdo con los reportados en la literatura para el reformado de glicerol en fase acuosa y vapor [204]. A partir de este análisis de la fase condensada también se pudo determinar la presencia de acroleína (2-propenal) en los ensayos a 500 °C, no así en los realizados a 650 °C. La acroleína se forma por la deshidratación del glicerol. A temperaturas mayores esta molécula se descompone por craqueo para generar carbón [205]. El mejor rendimiento del catalizador NiLaTi700 puede explicarse

principalmente por la mayor superficie de este catalizador y el menor tamaño de las partículas de Ni (10,6 nm para NiLaTi700 y 16,7 nm para el catalizador NiLaTi850). Los cambios en la naturaleza de los sitios activos también podrían afectar a la actividad catalítica. Por un lado, se espera que en el catalizador NiLaTi700 se produzcan interacciones más fuertes entre el Ni y los otros dos óxidos metálicos, lo que también puede contribuir a la mejora del rendimiento catalítico. En este sentido, está reportado el efecto beneficioso de La_2O_3 para facilitar la dispersión del Ni y aumentar la cantidad de sitios básicos del soporte [206,207]. También se han descrito interacciones más fuertes entre la fase activa y el soporte en un catalizador de Ni soportado por TiO_2 con una activación térmica adecuada, evitando la sinterización del catalizador y mejorando su estabilidad en las reacciones de reformado [208]. Por otro lado, el catalizador NiLaTi850 contiene las perovskitas LaTiO_3 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con vacancias de oxígeno que pueden aumentar la movilidad del oxígeno de la red y sus interacciones con el carbón formado principalmente sobre los sitios de Ni [209]. Las propiedades básicas de los catalizadores, debidas principalmente a la presencia de lantano, también pueden favorecer una mayor velocidad de las reacciones de pirólisis y gasificación por vapor, permiten un aumento de la velocidad de reacción de todos los compuestos intermedios que dan lugar a productos gaseosos [210,211]. El balance de carbono para todas las experiencias también se presenta en la Tabla IV.3. Una gran fracción del carbono total no se recuperó a 500 °C. Debido a la baja cantidad de carbono en la fase líquida, el carbono no contabilizado se debe probablemente a que el carbono queda retenido como depósitos sólidos en las paredes del reactor y en el lecho de SiC antes de llegar al catalizador siendo muy difícil de recuperar. A 650 °C, la recuperación de carbono es casi total y las diferencias pueden deberse a la manipulación de vaciar el reactor y recuperar la

totalidad del catalizador usado. En los ensayos realizados solo con SiC, que es lo que se utiliza como pre-lecho, la conversión de carbono a productos en fase gaseosa (X_{gas}) fue del 32,3% a 650 °C, lo que demuestra que tiene una actividad catalítica limitada. En la experiencia a 500 °C, el reactor se obstruyó tras 2 horas de funcionamiento por la formación de compuestos sólidos en el lecho catalítico. A esta temperatura, la capacidad del SiC para romper los enlaces del C-C es aún menor, lo que permite que el glicerol reaccione mediante reacciones de deshidrogenación, deshidratación y condensación [212]. Estas reacciones del glicerol y de la fracción grasa contenida en la GC pueden dar lugar a compuestos poliméricos poco volátiles que permanecen en el reactor. La Figura IV.5 muestra la evolución del H_2 en función del tiempo para los dos catalizadores a las dos temperaturas estudiadas durante 10 horas. El rendimiento de H_2 a 500 °C estuvo en el rango 1,5-2 mol H_2 /mol GC para ambos catalizadores.

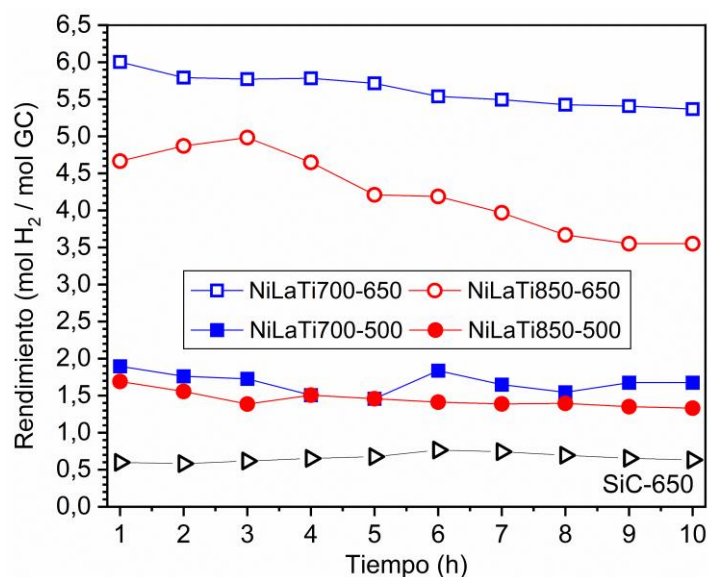


Figura IV.5. Rendimiento a H_2 de catalizadores NiLaTi a 500 °C y 650 °C. (GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC} = 3 h⁻¹; t = 10 h).

A 650 °C, para el catalizador NiLaTi700 se obtiene un rendimiento inicial de 6,0 mol H₂/mol GC que disminuye continuamente hasta un valor final de 5,4. El catalizador NiLaTi850 presenta un rendimiento inicial de H₂ inferior (4,7 mol H₂/mol GC) y un descenso progresivo hasta 3,6 al final del ensayo. Estos resultados muestran que ambos catalizadores sufren desactivación, pero NiLaTi700 lo hace en menor medida.

La Tabla IV.4 muestra la selectividad de los diferentes productos para las mezclas gaseosas obtenidas en los ensayos de reformado. El mejor rendimiento del catalizador NiLaTi700 se evidencia principalmente por la menor selectividad a CH₄ y por la ausencia de otros hidrocarburos livianos (C₂ y C₃).

Tabla IV.4. Distribución de productos gaseosos utilizando catalizadores NiLaTi (P =1 bar; GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹, WHSV_{GC} = 3h⁻¹, t = 10 h).

Distribución de productos gaseosos (mol%)							
Catalizador	T (°C)	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₃
NiLaTi700	500	57,1	29,8	7,6	3,4	1,3	1,2
	650	66,3	27,7	4,1	1,9	-	-
NiLaTi850	500	55,8	29,6	8,0	3,9	1,5	1,2
	650	66,4	23,6	5,0	2,5	1,8	1,0

La desactivación de catalizadores en los procesos de RGCV se ha descrito en muy pocos trabajos. Douette *et al.* descubrieron una rápida desactivación con un catalizador comercial basado en el Ni. La presión aumentó rápidamente y el reactor se llenó de depósitos carbonosos y sales atribuidas al catalizador de transesterificación presente en la GC [213]. Slinn *et al.* mostraron que el rendimiento de H₂ decae con el tiempo de funcionamiento en un catalizador de Pt/Al₂O₃ que trabaja a varias temperaturas entre 580°C y 780°C [138]. Esta disminución en la actividad de los catalizadores evidenciado por la disminución en el rendimiento a H₂ pueden estar relacionada con las diferencias en las

cantidades de depósitos carbonosos formados por reacciones secundarias que implican la polimerización y/o la ruptura de los enlaces C-H de las especies intermedias. El menor decaimiento del rendimiento de H₂ observado en NiLaTi700 es por tanto coherente con la menor cantidad de carbono residual en este catalizador (Tabla IV.3). La deposición de los compuestos de potasio (provenientes del catalizador de transesterificación) en la superficie del catalizador también puede dar lugar a la obstrucción de los sitios y/o poros con la consiguiente pérdida de actividad catalítica.

El termograma del residuo encontrado en el reactor luego de los ensayos a 500 °C se presenta en Figura IV.6 y muestra una pérdida de peso similar a la materia grasa en la GC (Figura IV.4), lo que revela que corresponde a la combustión de la fracción grasa que no se reforma en estas condiciones experimentales.

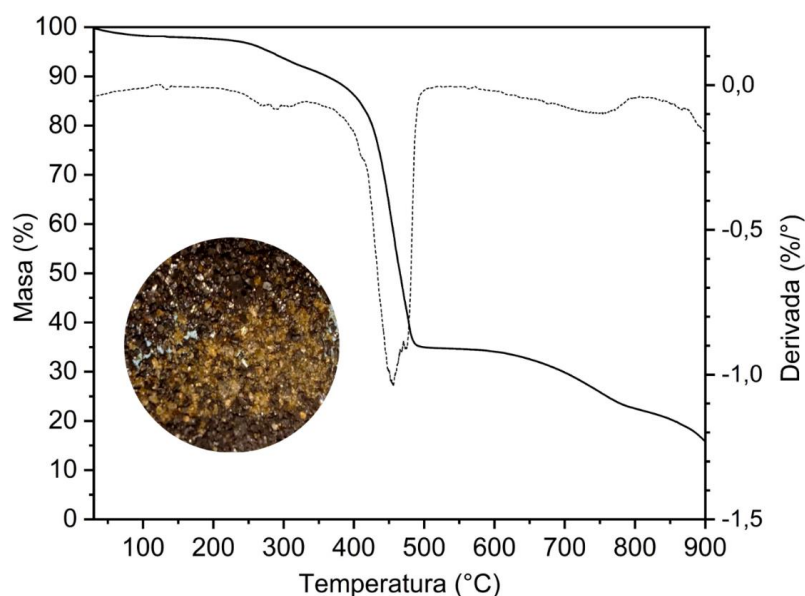


Figura IV.6. Análisis termogravimétrico del residuo de las experiencias a 500 °C e imagen del mismo.

En la misma Figura IV.6 puede verse también una imagen del residuo mezclado con el SiC. Las pérdidas de peso por encima de 490 °C que se observan pueden corresponder a la gasificación de depósitos carbonosos y a la descomposición térmica del carbonato de potasio que se forma durante la reacción [214].

Los termogramas de los catalizadores usados a 650 °C y sus correspondientes derivadas se muestran en la Figura IV.7. Las principales pérdidas de peso se dan entre 400 y 550 °C y están asociadas a la combustión de los depósitos carbonosos y la posible descomposición de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ presentes en la superficie de NiLaTi700. La mayor pérdida de peso en NiLaTi850 es consistente con los resultados obtenidos por las otras técnicas de caracterización utilizadas y confirma la mayor tendencia de este catalizador a acumular carbón sobre su superficie. La derivada de los termogramas muestra para el catalizador NiLaTi850 una pérdida de peso entre 500-650°C atribuido a un carbón más difícil de gasificar, de composición mas gráfica.

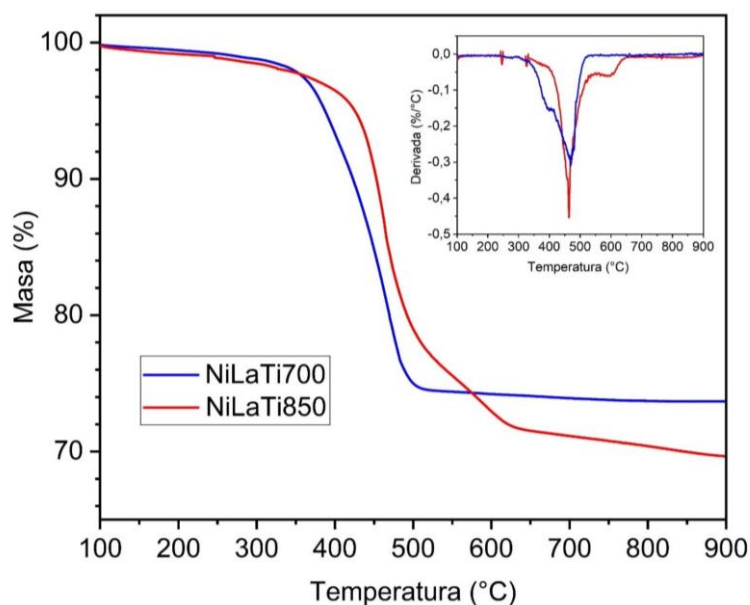


Figura IV.7. Termogramas de catalizadores NiLaTi usados a 650 °C.

Los espectros Raman de los catalizadores usados (Figura IV.8) muestran las bandas D y G que se utilizan habitualmente para identificar la calidad o la naturaleza gráfica de los carbones [215]. El NiLaTi850 mostró un valor I_D/I_G promedio de 0,70, inferior al 1,42 del catalizador NiLaTi700. La menor relación de intensidades I_D/I_G para el NiLaTi850 apunta a una mayor cristalinidad del carbono formado en este catalizador, lo que está de acuerdo con lo observado en el análisis termogravimétrico de la Figura IV.7. El análisis de los difractogramas de los catalizadores usados (Figura IV.2c) muestra que el catalizador NiLaTi850 ha conservado su estructura cristalina con respecto a la forma reducida antes del ensayo. Este resultado confirma la estabilidad química de ambas fases en las condiciones de reacción y en presencia de compuestos de potasio que permanecen en el reactor. En el caso del catalizador obtenido por calcinación a 700 °C se conservaron los picos correspondientes al Ni metálico, mientras que el amplio pico situado en el rango entre $2\theta = 20-35^\circ$ puede indicar la presencia de carbono grafito [216] y/o carbonatos como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [217]. En el catalizador NiLaTi850 también se observa la reflexión asociada al carbono grafito en $2\theta = 26,4^\circ$.

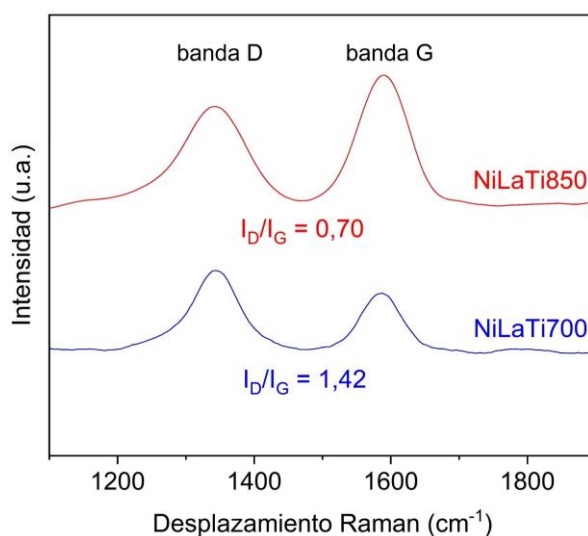


Figura IV.8. Espectros Raman de catalizadores usados a 650 °C.

Respecto al $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, se ha reportado que desempeña un papel importante en el mantenimiento de la actividad y estabilidad de los catalizadores, reaccionando con los depósitos de carbono en la interfase Ni- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ según la ecuación 29, facilitando su gasificación y restaurando la actividad del catalizador [218].



En la Tabla IV.5 se presenta el tamaño de las partículas metálicas de Ni antes y después de la reacción determinadas mediante la ecuación de Scherrer. Además se calculó el grado de sinterización. Los resultados parecen indicar que el catalizador NiLaTi850 sufrió un mayor grado de sinterización. El catalizador NiLaTi700 fue resistente a la sinterización en las condiciones de reacción y se atribuye a una adecuada interacción metal-soporte que evite la migración de las partículas y su posterior coalescencia.

Tabla IV.5. Diámetro de las partículas metálicas de Ni antes y después de RGCV a 650 °C.

Catalizador	Diámetro partícula Ni (nm)		Sinterización ^a (%)
	Sin usar	Usado	
NiLaTi700	10,6	11,3	6,6
NiLaTi850	16,7	20,9	25,1

$$^a \text{Sinterización (\%)} = 100 \times (d_{\text{Ni, usado}} - d_{\text{Ni, sin usar}}) / d_{\text{Ni, sin usar}}$$

Los resultados de EDS presentados en la Tabla IV.6 muestran la cantidad de carbono y potasio en la superficie de los catalizadores post-reacción. El NiLaTi850 muestra la mayor cantidad de carbono, lo que concuerda con la mayor desactivación de este catalizador ya analizada con otros métodos. La cantidad de potasio procedente del catalizador de transesterificación es bastante similar en ambos catalizadores, ya que la cantidad alimentada fue la misma.

Tabla IV.6. Análisis EDS de los catalizadores NiLaTi usados a 650 °C.

Elemento (% p/p)	Catalizadores			
	NiLaTi700		NiLaTi7850	
	sin usar	usado	sin usar	usado
Ni	14,4	14,2	14,2	11,6
La	43,4	40,1	44,5	30,3
Ti	19,4	16,7	18,7	14,5
O	22,8	16,4	22,6	21,7
C	-	10,8	-	19,6
K	-	1,8	-	2,3

El rendimiento de H_2 en la reacción RGCV se siguió durante 45 h con el catalizador NiLaTi700 a 650 °C. Como se muestra en la Figura IV.9, tras los pasos de regeneración con O_2 , la producción de H_2 retoma valores cercanos a los del inicio, confirmando así que la desactivación se debe principalmente al bloqueo de los sitios activos por los depósitos de carbón. Las sales presentes en la GC también podrían eventualmente acumularse en el interior del reactor y provocar la obstrucción del lecho catalítico con el consiguiente aumento de la caída de presión.

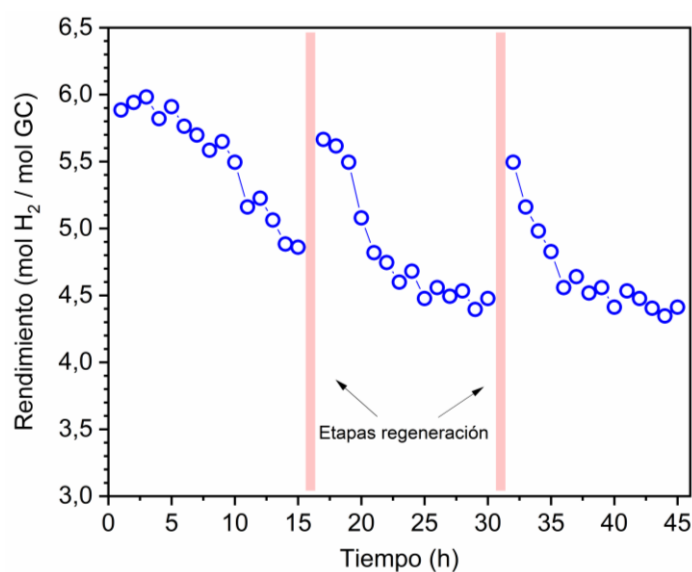


Figura IV.9. Ensayo de estabilidad con el catalizador NiLaTi700 ($P = 1$ bar; $GHSV = 35 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $WHSV_{GC} = 6 \text{ h}^{-1}$, $t = 45 \text{ h}$). Cada 15 h de funcionamiento se lleva a cabo una regeneración a 650 °C durante 1 h en atmósfera de O_2 (20 mL min^{-1}).

En la Figura IV.10 se muestra la imagen EDS del catalizador NiLaTi700 usado luego del ensayo de 45 horas y los *mapping* del níquel, carbono y potasio. El níquel se encuentra homogeneamente distribuido por todo el catalizador. Para el carbono sucede algo similar; se encuentra sobre la superficie del catalizador de forma uniforme. En cambio el potasio se acumula en ciertos lugares de la superficie.

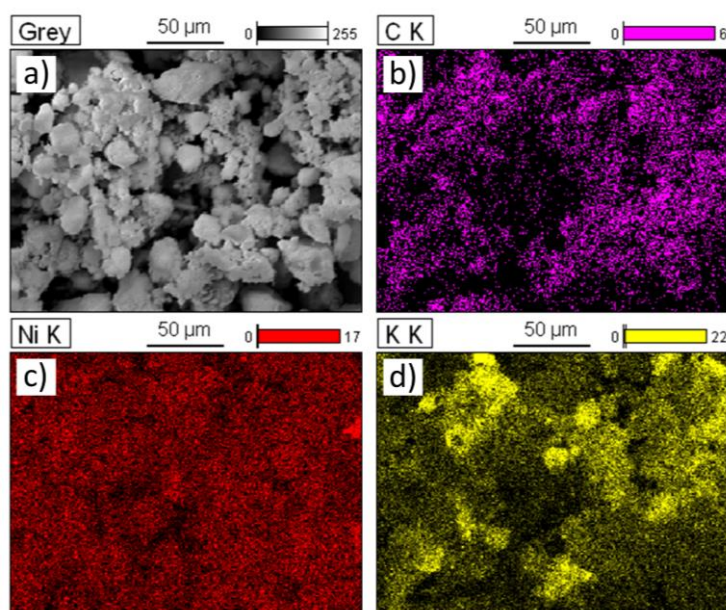


Figura IV.10. Imágenes EDS del catalizador NiLaTi700 luego del ensayo de 45 horas. a) imagen del catalizador utilizada para el *mapping* de los diferentes elementos. b) *mapping* carbono. c) *mapping* níquel. d) *mapping* potasio.

IV.2 Catalizadores NiLaTi (12% p/p de níquel) sintetizados por coprecipitación (C), impregnación (I) y precursor polimérico modificado (P)

IV.2.1. Caracterización fisicoquímica.

En la Tabla IV.7 se muestran los parámetros fisicoquímicos para los diferentes catalizadores preparados por las tres técnicas distintas (coprecipitación, impregnación y precursor polimérico modificado), calcinados a 850 °C. Las bajas áreas BET son similares a las ya reportadas en la sección anterior. El catalizador NiLaTi-C presentó los valores más altos de área BET, volumen de poros y diámetro de poros. Se ha reportado que los catalizadores preparados con este método tienen áreas mayores que los preparados con otros métodos [219]. El área obtenida para el catalizador NiLaTi-P fue ligeramente inferior, atribuido al colapso de la estructura de gel [220]. El catalizador NiLaTi-I presentó los valores de área y el volumen de poros más bajos, lo que sugiere que el óxido de níquel obstruyó parcialmente estos poros durante la impregnación.

Tabla IV.7. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores NiLaTi.

Catalizador	NiLaTi-C	NiLaTi-I	NiLaTi-P
Área BET (m ² g ⁻¹)	21	9	15
Volumen poro (cm ³ g ⁻¹)	0,12	0,028	0,068
Diámetro poro (nm)	21	12	18
Ni (% p/p) ^a	11,7	11,9	11,8
d _{Ni} (nm) DRX ^b	36	43	25
Ni (% p/p) ^c	12,2	12,3	12,3
La (% p/p) ^c	41,5	42,6	42,5
Ti (% p/p) ^c	16,3	16,6	16,9

^a Determinado por ICP-AES.

^b Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^c Determinado a partir de MEB - EDS.

La Tabla IV.7 también muestra que el contenido de Ni obtenido por ICP-AES está muy cerca del valor nominal (12%). En el tamaño de partícula de Ni de los catalizadores reducidos, calculado por la ecuación de Scherrer, se observan diferencias significativas, mostrando que el catalizador preparado por el método de precursor polimérico es el que tiene el valor más bajo (25 nm), seguido del preparado por coprecipitación (36 nm) y último el catalizador NiLaTi-I (43 nm). A partir de MEB-EDS se puede estimar la composición másica. Se promediaron cinco espectros y los resultados también se muestran en la tabla con un error estimado de 0,5-1% para todos los elementos. No hay diferencias significativas entre la composición de los distintos catalizadores estando muy cerca del valor nominal.

En la Figura IV.11 se presentan los difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos. En el catalizador NiLaTi-I fresco se identifica la fase perovskita $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, según el patrón de difracción [221,222]. Además, se identifican picos a $2\theta=37,3^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,9^\circ$ asignados a los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de NiO. Para los otros dos catalizadores, en los que el Ni, La y Ti están presentes simultáneamente en la mezcla de síntesis, se observó una transición de fase de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a LaTiO_3 , siendo visibles sólo algunos picos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La obtención de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{LaTiO}_{3,5}$) es más favorable que LaTiO_3 ya que la muestra se calcina en aire y el Ti^{4+} es más estable que el Ti^{3+} por lo que la electroneutralidad se mantendrá preferentemente por compensación iónica, es decir, por la introducción de O^{2-} [198]. Herrera *et al.* obtuvieron el compuesto LaTiO_3 calentándolo a 850°C durante 5 días y enfriándolo después en hielo [223]. La transición de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a LaTiO_3 puede ser inducida por la incorporación de Ni^{2+} en la estructura de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como ocurre con otros iones [198,224,225]. La

incorporación de Ni^{2+} en este tipo de óxidos mixtos ya ha sido reportada por varios autores, por ejemplo, en catalizadores $\text{Ni}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ donde el Ni^{2+} sustituye parcialmente al Zr^{4+} [226–228]. En nuestro caso, una parte del Ni puede incorporarse en una estructura de tipo doble perovskita $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ y luego segregarse durante el proceso de reducción. En los difractogramas de los catalizadores reducidos desaparecen completamente los picos correspondientes al NiO y aparecen picos asignados al níquel metálico a $2\theta=44,6^\circ$ y $51,8^\circ$ correspondientes a los planos (111) y (200), indicando que el óxido de níquel se reduce a níquel metálico con el tratamiento de reducción utilizado.

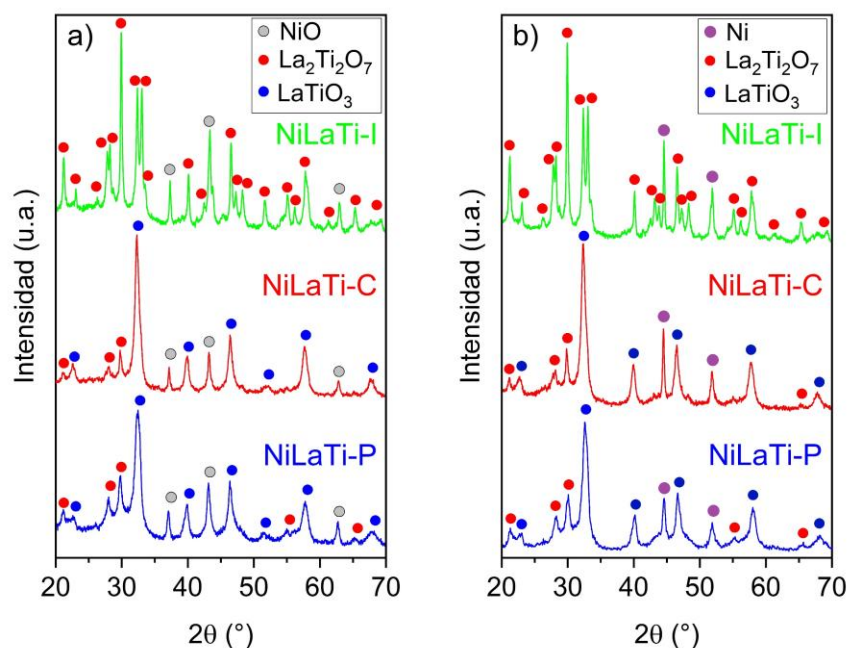


Figura IV.11. Difractogramas de catalizadores NiLaTi: a) frescos y b) reducidos.

No se detectaron otros picos de difracción correspondientes a La_2O_3 y TiO_2 ni en los catalizadores frescos ni en los reducidos. A partir del refinamiento de Rietveld se puede determinar el porcentaje de cada una de las fases cristalinas en cada catalizador fresco y el tamaño de cristalita de cada fase que se reportan en la Tabla IV.8. Para los catalizadores NiLaTi-P y NiLaTi-C el contenido de NiO es menor al esperado. Esto podría indicar que parte del níquel está formando parte

de otra fase o que algo de NiO permanece amorfo en la estructura. Para estos dos catalizadores hay diferencias significativas en la cantidad de cada uno de los óxidos La-Ti. Para los tamaños de cristalita de las diferentes fases puede verse que el catalizador impregnado presenta los valores mas elevados tanto de NiO como de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Los parámetros R_{wp} y GOF muestran que en el análisis de Rietveld se alcanzó un ajuste óptimo.

Tabla IV.8. Parámetros estructurales por refinamiento de Rietveld de los catalizadores NiLaTi frescos.

Catalizador	Fases cristalinas						Parámetros de ajuste	
	NiO		$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		LaTiO_3		R_{wp}^a	GOF ^b
	%	d (nm)	%	d (nm)	%	d (nm)		
NiLaTi-I	14,4	37	85,6	36	-	-	6,43	6,7
NiLaTi-P	10,3	24	24,1	13	65,6	12	5,84	5,7
NiLaTi-C	11,9	26	54,6	7	33,5	15	19,8	3,5

^a Perfil residual ponderado. ^b bondad de ajuste.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para el examen morfológico de los catalizadores frescos que se muestra en la Figura IV.12.

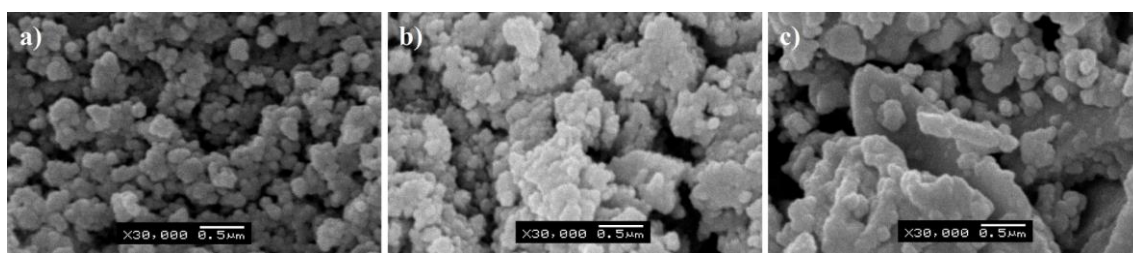


Figura IV.12. Imágenes MEB de catalizadores frescos: a) precursor polimérico, b) coprecipitación, c) impregnación.

El catalizador NiLaTi-P muestra una distribución relativamente homogénea de micropartículas, mientras que para el catalizador NiLaTi-C, se aprecia la presencia de grandes aglomerados de partículas. Por último, para la muestra del catalizador NiLaTi-I, se observan placas poligonales de mayor tamaño con

micropartículas sobre ellas que podrían corresponder a las dos fases presentes ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y NiO).

La distribución del tamaño de las partículas de níquel se evaluó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) para los catalizadores reducidos. Las micrografías MET representativas y el histograma de la distribución del tamaño de las partículas de níquel obtenidas a partir de la medición de 100 partículas, se muestran en la Figura IV.13. Hay diferencias considerables en el tamaño de las partículas de níquel determinada entre los catalizadores. El catalizador NiLaTi-P tiene el valor más pequeño (26 nm), seguido de NiLaTi-C (35 nm) y NiLaTi-I (45 nm). Los resultados muestran que el método de preparación tiene un efecto significativo en este parámetro que afectará el desempeño catalítico, como se discutirá más adelante.

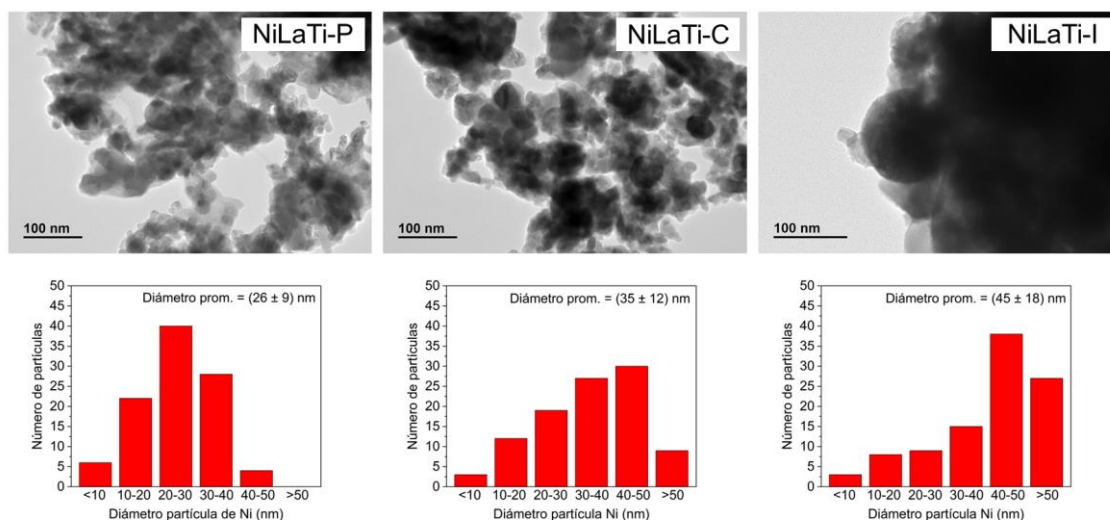


Figura IV.13. Micrografías MET e histogramas de distribución de tamaños de partículas.

Las Figuras IV.14a-d muestran los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) obtenidos a distintas temperaturas para los catalizadores frescos. A 300 K (Figura IV.14a) se aprecia que las señales se caracterizan por una amplia resonancia única y casi simétrica a ~ 3000 G con un ancho pico a pico de

la señal de ~ 80 mT. La anchura y los valores de g de la señal se asemejan a los asignados a las especies de Ni^{2+} en las muestras de ZnO dopadas con Ni que se han reportado en diferentes trabajos [228–230].

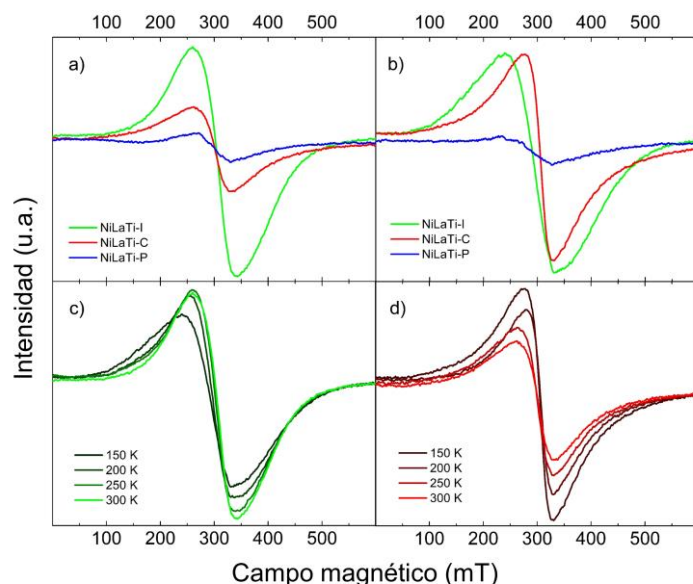


Figura IV.14. Espectros de resonancia paramagnética electrónica de catalizadores NiLaTi. a) y b) espectros obtenidos a 300 K y 150 K, respectivamente. c) y d) espectros de NiLaTi-I y NiLaTi-C en función de la temperatura, respectivamente.

Como se observa en la Tabla IV.9, los valores de g a 300 K se encontraron en el rango $\sim 2,20 - 2,25$, lo que está en excelente acuerdo con los valores esperados para el Ni^{2+} en simetría octaédrica [231]. La anchura de las líneas de las señales de RPE es mayor que la esperada para un Ni^{2+} en un entorno octaédrico estricto, lo que sugiere que el desdoblamiento a campo cero (ZFS) debida a los ligandos de Ni^{2+} no es despreciable [232,233]. Además, no se puede excluir la presencia de débiles interacciones dipolares intercentros y de intercambio que amplían las líneas de resonancia. Para los catalizadores NiLaTi-I y NiLaTi-C, la forma de la señal (posición, anchura de la línea e intensidad) experimenta cambios significativos con la temperatura (Figura IV.14b-d). En el caso de NiLaTi-I, se observa un desplazamiento de las posiciones hacia campos magnéticos más bajos al bajar la

temperatura, lo que va acompañado de un mayor ancho de línea (Figura IV.14c). En cambio, en el caso de NiLaTi-C, se observa un desplazamiento de las posiciones hacia campos magnéticos más altos junto con un estrechamiento (Figura IV.14d). La intensidad de las señales aumenta al bajar la temperatura; esto indica la presencia de desórdenes locales dependientes de la temperatura alrededor de los iones de Ni^{2+} . En el caso del NiLaTi-P, sólo se observa una señal muy débil atribuible al Ni^{2+} (Figura IV.14a-b). Las señales correspondientes a Ni^+ y Ni^{3+} , que tienen líneas EPR bien definidas, no se observaron en ninguna de las muestras. Por lo tanto, si bien en los tres casos el níquel se encuentra como Ni^{2+} , la interacción con los iones de su entorno es distinta pudiendo definir la interacción de este metal con el soporte.

Tabla IV.9. Valores g y ancho de línea de las señales para catalizadores frescos en función de la temperatura.

T (K)	NiLaTi-I		NiLaTi-C		NiLaTi-P	
	g	ΔB (mT)	g	ΔB (mT)	g	ΔB (mT)
300	2,207	83.4	2,228	80.0	2,237	72,4
250	2,207	83.8	2,224	78.1	-	-
200	2,240	90.4	2,174	67.4	-	-
150	2,294	104.6	2,190	70.0	2,334	101,9

La reducibilidad de los catalizadores frescos y la interacción entre los sitios activos de Ni y el soporte se investigó mediante estudios de reducción programadas (RTP- H_2) y los perfiles con la deconvolución de tipo gaussiano, para una mejor comprensión de la contribución de las diferentes especies de níquel, se representan en la Figura IV.15. Todos los catalizadores mostraron picos de consumo de hidrógeno en el rango 325-750 °C que pueden atribuirse a la reducción de especies NiO_x de diferente tamaño y/o diferente interacción con el óxido mixto La-Ti. La reducción de las especies de NiO_x con fuerte interacción con el soporte se produce a temperaturas más altas, mientras que la reducción de

NiO_x asociada a interacciones débiles y/o a partículas metálicas más grandes se producirá a temperaturas más bajas [234].

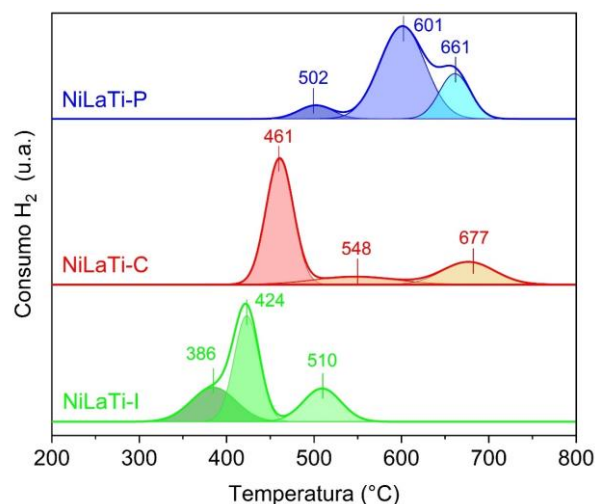


Figura IV.15. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaTi.

La Tabla IV.10 resume las posiciones de los picos, sus contribuciones de área integradas, la cantidad total de hidrógeno consumido durante el experimento y la relación atómica H/Ni.

Tabla IV.10. Deconvolución de perfiles de RTP-H₂ de catalizadores NiLaTi.

Catalizador	Temperatura (°C)			Porcentaje de H ₂ consumido (%)			H ₂ total consumido (μmol g ⁻¹)	Rel. at. H/Ni
	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}	1 ^{er}	2 ^{do}	3 ^{er}		
	pico	pico	pico	pico	pico	pico		
NiLaTi-P	502	601	661	7,6	69,4	23,0	2039	2,03
NiLaTi-C	461	548	677	65,0	12,4	22,6	2029	2,04
NiLaTi-I	453	493	580	26,6	50,7	22,7	2018	1,99

El catalizador NiLaTi-I presentó las menores temperaturas de reducción, lo cual es consistente con los mayores tamaños de partículas de NiO ya comentados anteriormente. Para los catalizadores NiLaTi-I y NiLaTi-C, se observa un gran consumo de hidrógeno en el rango de 350-450 °C atribuido a las especies de níquel con débil interacción con el soporte [235]. La reducción para el NiLaTi-P

ocurre a temperaturas mayores (500-650 °C), lo que denota una interacción más fuerte con el soporte. Está bien documentado que la fuerte interacción con el soporte puede inhibir el crecimiento de las partículas de Ni durante la etapa de reducción, lo que tiene un efecto positivo en la actividad y la estabilidad de los catalizadores [197,236]. Finalmente, los picos observados a 660 °C y superiores, al igual que lo observado en el catalizador NiLaTi850 en la sección IV.1.1, podrían corresponder a la reducción de Ni^{2+} incorporado en la matriz de óxido mixto La-Ti con una interacción muy fuerte con ella [237,238]. A partir de los estudios de RTP- H_2 se puede concluir que la interacción entre la especie NiO_x y el óxido mixto aumenta en el orden $\text{NiLaTi-P} > \text{NiLaTi-C} > \text{NiLaTi-I}$. También se determinó la relación H/Ni para los tres catalizadores y se encontraron valores cercanos a 2 para todos ellos, lo que puede indicar que la especie de níquel presente en los catalizadores es mayoritariamente Ni^{2+} . La Figura IV.16 muestra los perfiles de desorción térmica programada de CO_2 (DTP- CO_2) de los diferentes catalizadores preparados. Este estudio permite conocer la basicidad del catalizador considerando que esta propiedad favorece la adsorción del CO_2 ligeramente ácido. Es bien sabido que la desorción de CO_2 que se produce a bajas temperaturas está asociada a los sitios básicos más débiles, mientras que la desorción de CO_2 a altas temperaturas está asociada a sitios de naturaleza fuerte. Se pueden identificar diferentes regiones en los perfiles de DTP- CO_2 ; sitios básicos débiles de Brønsted como los grupos OH de la superficie en el rango (50-250 °C), sitios básicos de Lewis de fuerza media (250-550 °C) y aniones de oxígeno fuertes de baja coordinación del catalizador por encima de 550 °C [239]. A partir del área de los perfiles de DTP- CO_2 y de su deconvolución de tipo gaussiano se puede calcular la cantidad de CO_2 asociado con los distintos tipos de sitios básicos, lo que se muestra en la Tabla IV.11.

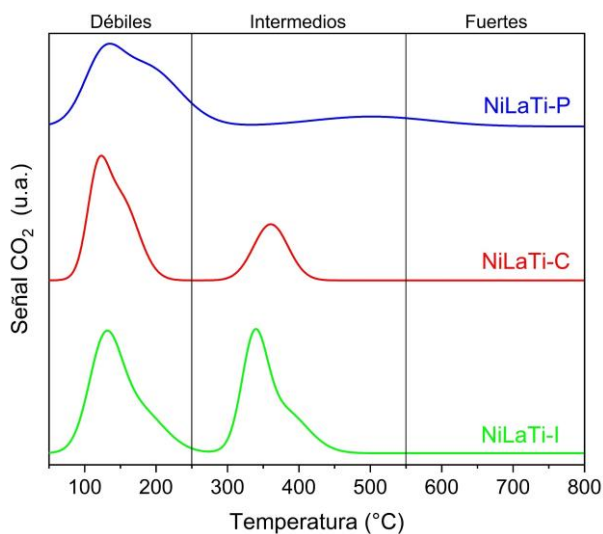


Figura IV.16. Perfiles de desorción térmica programada de CO₂ de catalizadores NiLaTi.

Se determinó que NiLaTi-P (46,9 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$) y NiLaTi-C (49,3 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$) tienen una basicidad total similar. El catalizador NiLaTi-I proporciona más sitios totales de basicidad que los otros, ya que la cantidad desorbida fue 69,2 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$.

Tabla IV.11. Distribución de los sitios básicos de los catalizadores NiLaTi.

Catalizador	Sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)			Sitios básicos (%)			Basicidad total ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)
	Débiles	Inter.	Fuertes	Débiles	Inter.	Fuertes	
NiLaTi-P	33,0	11,8	2,1	70,3	25,2	4,5	46,9
NiLaTi-C	34,9	14,4	-	70,8	29,2	-	49,3
NiLaTi-I	36,9	32,3	-	53,3	46,7	-	69,2

No se detectó la presencia de sitios básicos fuertes para los catalizadores NiLaTi-I y NiLaTi-C y se observó una débil contribución de estos sitios para NiLaTi-P. Una posible explicación de la mayor basicidad del catalizador NiLaTi-I puede ser la mayor disponibilidad de partículas de níquel de mayor tamaño a nivel superficial, donde el CO₂ puede ser absorbido para formar carbonatos bidentados (sitios básicos de fuerza intermedia) [240,241].

IV.2.2 Resultados del reformado seco de biogás.

La Figura IV.17. muestra los datos de equilibrio termodinámico del reformado seco de biogás en función de la temperatura a 1 bar y para las dos relaciones CH_4/CO_2 (1,5 y 3) estudiadas, mediante el software FactSage Education 8.2 [64]. Para el cálculo de los valores de equilibrio, los reactivos CH_4 y CO_2 se introducen junto con Ar, que se utiliza como gas de arrastre, en el reactor con relaciones molares idénticas a las previstas para los ensayos y los productos se limitaron a una fase gaseosa y una fase sólida (C(s)). Como era de esperar para un proceso endotérmico, se observa el aumento de la conversión de CH_4 y CO_2 con la temperatura.

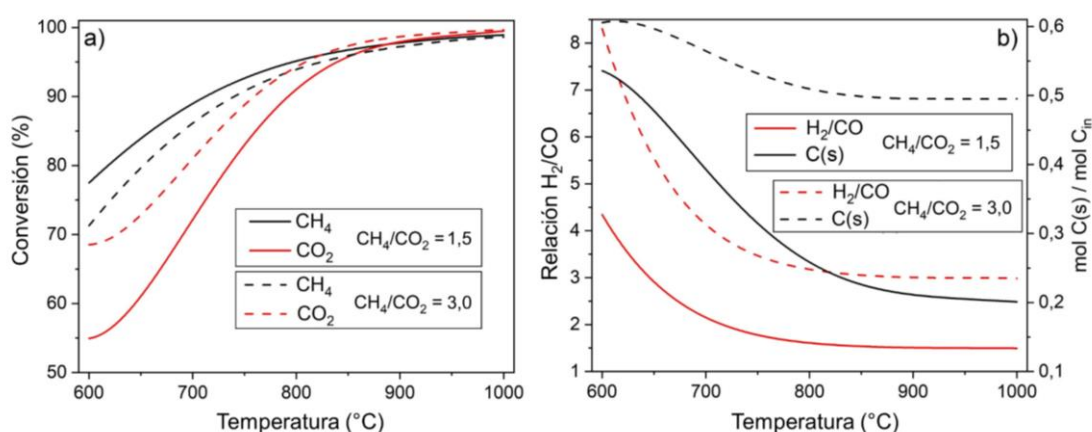


Figura IV.17. Análisis termodinámico del reformado seco. a) Conversión de CH_4 y CO_2 en función de la temperatura para las dos relaciones molares CH_4/CO_2 estudiadas. b) Relación molar H_2/CO y formación de carbono.

Para las dos relaciones CH_4/CO_2 estudiadas, el CO_2 es el reactivo limitante lo que impediría que el CH_4 se convierta completamente. La conversión casi completa de CH_4 a las temperaturas más altas (>900 °C) puede atribuirse a la reacción de descomposición del metano (ecuación 5). El comportamiento del CO_2 es similar al del CH_4 , donde se observa un aumento de la conversión con la temperatura. La Figura IV.17b muestra la producción de carbono sólido para ambas

proporciones de reactivos de alimentación. El carbono es un producto sólido que se acumula en el reactor y es una de las principales vías de desactivación. Para las relaciones CH_4/CO_2 aquí estudiadas, superiores a la estequiométrica, la formación de carbono es inevitable. De todas formas, se puede observar que la formación de carbono disminuye cuando se opera a temperaturas más altas y a una relación CH_4/CO_2 más baja. En la misma Figura se observa que la relación H_2/CO presenta valores superiores a 1 en todo el rango de temperaturas, lo que es esperable debido al exceso de CH_4 y al consiguiente H_2 resultante de su descomposición según la ecuación 5. Esta relación disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura y la disminución de la relación CH_4/CO_2 lo que es atribuido al aumento de la actividad de RWGS (ecuación 11) con el aumento de la temperatura.

Los catalizadores se ensayaron en el reformado seco de biogás a 800 °C durante 10 horas. Las conversiones de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO se presentan en la Figura IV.18.

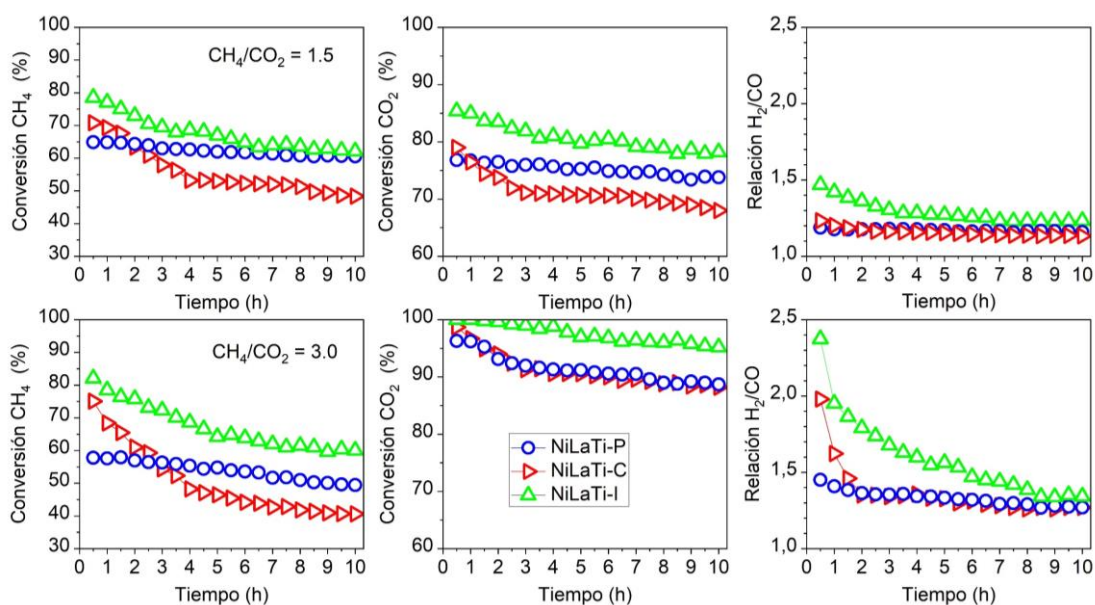


Figura IV.18. Ensayos catalíticos de reformado seco con catalizadores NiLaTi para las dos relaciones CH_4/CO_2 utilizadas.

Para las dos condiciones ensayadas, los resultados muestran disminución de la conversión de CH_4 con el tiempo de reacción. Esto pone de evidencia la existencia de procesos de desactivación, que se atribuye a la formación de carbón, como se analizará más adelante. Los catalizadores NiLaTi-I y NiLaTi-C presentan los mayores valores iniciales de conversión de CH_4 (79% y 71%, respectivamente). Algo bastante similar se observa para la conversión de CO_2 . Estos dos catalizadores son los que presentan una desactivación más pronunciada. Un comportamiento similar en el que los catalizadores con mayor tamaño de partícula de níquel tienen mayores conversiones iniciales de CH_4 y CO_2 es también reportado por Kaviani *et al.* para el reformado seco de biogás, estableciendo que otros factores como la interacción metal-soporte también pueden afectar el desempeño catalítico [242]. Estos resultados llevan a sugerir que la descomposición de CH_4 se favorece por la presencia de cristalitos de níquel de mayor tamaño como los que fueron encontrados en mayor proporción en el catalizador NiLaTi-I. La descomposición de CH_4 sobre estos cristalitos conduciría a la formación de carbón y, en consecuencia, a la rápida desactivación del catalizador. También se observa que la conversión de CO_2 aumenta significativamente al aumentar la relación CH_4/CO_2 , lo que es esperable por factores principalmente termodinámicos determinantes del equilibrio entre reactivos y productos [243]. Al aumentar la relación CH_4/CO_2 también aumenta la relación H_2/CO debido a la mayor cantidad de H_2 proveniente de la descomposición del exceso de CH_4 . El catalizador NiLaTi-P mostró la mayor estabilidad a lo largo del tiempo para la condición $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1,5$, aunque partiendo de una menor conversión de CH_4 (65%) respecto a los otros dos catalizadores. En todos los casos la relación H_2/CO de los tres catalizadores es mayor que uno, lo que está en concordancia con los cálculos termodinámicos

mostrados en la Figura IV.17b. El catalizador NiLaTi-I presentó la mayor relación H_2/CO con ambas composiciones de biogás, lo que confirma que la descomposición de CH_4 se favorece con este catalizador. Distintos autores han estudiado el reformado seco de biogás y los fenómenos de desactivación de los catalizadores empleados. Todos los resultados muestran la marcada influencia de distintos parámetros estructurales y condiciones experimentales sobre la cinética del proceso. Izquierdo-Colorado *et al.* encontraron que la reacción parece estar limitada cinéticamente, dependiendo principalmente del catalizador utilizado [244]. Le Saché *et al.* estudiaron la actividad de catalizadores $Ni/La_2Zr_2O_7$ en el reformado seco de biogás con alto contenido de metano [243]. Los resultados que obtuvieron indican que, al trabajar con un biogás con relaciones CH_4/CO_2 superiores a 1,25, se produce una importante deposición de carbón que provoca la desactivación del catalizador. Otros estudios también muestran resultados similares; por ejemplo, el estudio de Calgaro *et al.* donde trabajan con un biogás con una relación $CH_4/CO_2 = 2,3$ utilizando catalizadores que contienen un 55% en peso de níquel en el rango de temperaturas entre 600-700 °C [245]. A 700 °C la conversión de CH_4 muestra una caída muy significativa del 80% hasta aproximadamente 40% en los 300 minutos de reacción, para algunos de los catalizadores probados. La conversión de CO_2 permanece prácticamente estable. La relación H_2/CO es cercana a 2 debido a la contribución de la descomposición de CH_4 atribuida a la presencia de sitios ácidos. La deposición de carbón y la sinterización fueron responsables de la desactivación de los catalizadores. Pawar *et al.* también presentaron estudios sobre el reformado seco de biogás con relaciones CH_4/CO_2 que varían entre 1 y 2 en el rango de 600-800 °C utilizando catalizadores de Ni/Al_2O_3 [246]. Trabajando a 800 °C y con la relación $CH_4/CO_2=2$ la conversión de CH_4 cae rápidamente del 95% al

50% en los primeros 300 minutos de reacción y luego se mantiene constante hasta el final del experimento. De esto concluyen que la formación de carbón se aproxima a la saturación después de cierto tiempo, probablemente debido a la ocurrencia de la reacción RWGS (ecuación 11) donde se genera H_2O que luego favorece la eliminación de los depósitos carbonosos. Chava *et al.* estudiaron catalizadores Ni/ Al_2O_3 calcinados durante diferentes tiempos y evaluados en el reformado en seco de biogás a 800 °C con relaciones CH_4/CO_2 entre 1 y 2, encontrando un comportamiento similar al ya comentado para las otras investigaciones [247]. Goula *et al.* trabajaron a 750 °C utilizando Ni (8% p/p) soportado sobre ZrO_2 modificado con CeO_2 y La_2O_3 [248]. Utilizando una relación $CH_4/CO_2=1,5$ obtuvieron conversiones iniciales de CH_4 cercanas al 50% con una ligera caída hasta alrededor del 40% después de 30 horas de reacción. En resumen, cuando se trabaja con composiciones reales de biogás en las que la relación CH_4/CO_2 es superior a 1 se observa un marcado descenso en la conversión de CH_4 atribuido a la deposición de carbón causada por el exceso de CH_4 en la alimentación que se descompone en las condiciones de reacción.

La cantidad de carbón depositado sobre los catalizadores en el reformado seco de biogás se investigó mediante análisis termogravimétrico y análisis elemental. En la Figura IV.19 se presentan los termogramas de los tres catalizadores con las dos relaciones CH_4/CO_2 utilizadas. El catalizador NiLaTi-I es el que presenta la mayor pérdida de peso, lo que se atribuye a la combustión del carbón depositado en su superficie. La mayor cantidad de carbón encontrada en este catalizador está de acuerdo con la mayor desactivación que experimentó durante el reformado y que, como ya fue mencionado, se atribuye a que el mayor tamaño de partícula de níquel favorecería la descomposición de CH_4 y, por tanto, la formación de carbón.

En acuerdo con lo anterior, el catalizador NiLaTi-P, que tiene menor tamaño de partícula de níquel, es el que presenta una menor deposición de carbón.

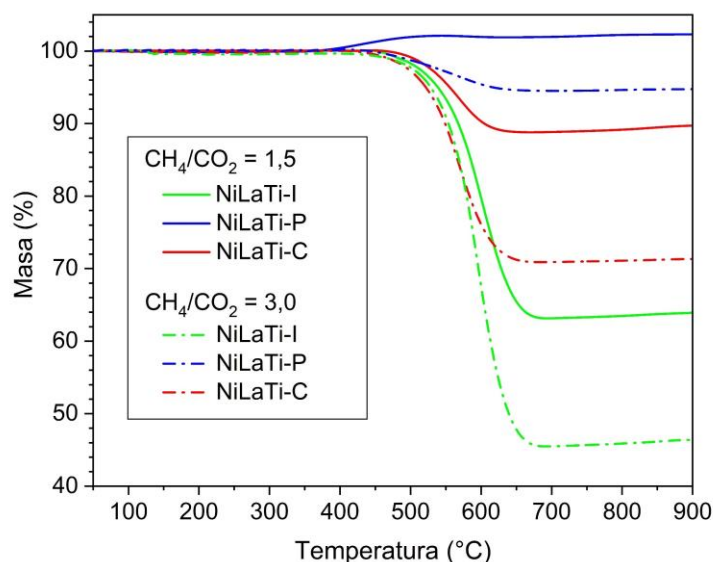


Figura IV.19. Termogramas de catalizadores NiLaTi usados durante el reformado seco de biogás.

Cuando se comparan los resultados obtenidos para las dos relaciones CH_4/CO_2 se observa que para los tres catalizadores utilizados con $\text{CH}_4/\text{CO}_2=3$ se produce una deposición más severa, lo que es consistente con el mayor exceso de CH_4 que se descompone dando H_2 y C como productos. Los termogramas de la Figura IV.19 también muestran que no hay diferencias significativas en el rango de temperaturas en el que ocurre la oxidación del carbón para los tres catalizadores y las dos relaciones CH_4/CO_2 utilizadas. Según la bibliografía, la temperatura a la que se oxida el carbón depende de su naturaleza y de su ubicación en el catalizador [107]. En el rango entre 450-650 °C que corresponde a los catalizadores aquí estudiados, la oxidación corresponde a carbón filamentoso, aunque también podría haber carbón que se gasifique a temperaturas más bajas y se superponga su combustión con la oxidación de níquel que se produce en el rango 400-500 °C. La cantidad de carbón depositado en el catalizador también se

determinó mediante análisis elemental (Figura IV.20). Se observó la misma tendencia que el análisis termogravimétrico en donde la cantidad de carbón determinada corresponde al siguiente orden: NiLaTi-I > NiLaTi- C > NiLaTi-P.

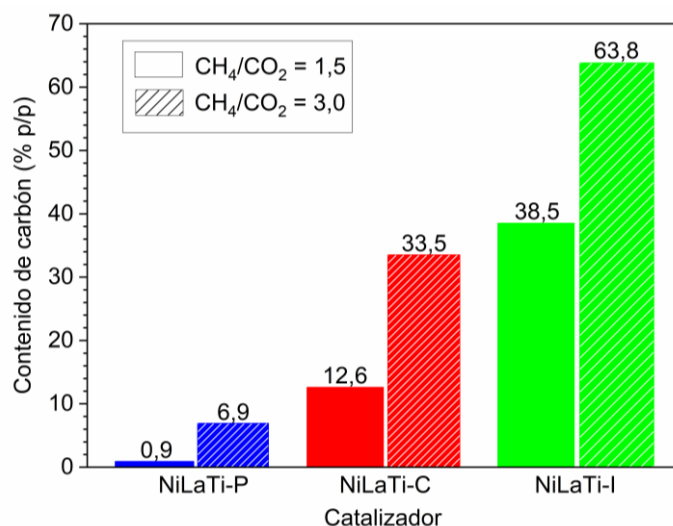


Figura IV.20. Análisis elemental de catalizadores NiLaTi usados en el reformado seco de biogás.

Los catalizadores usados también se caracterizaron mediante espectroscopia Raman para estudiar la grafitización del carbón depositado durante la reacción. La Figura IV.21a muestra los espectros Raman de los catalizadores usados con la relación CH₄/CO₂=1,5 y la Figura IV.21b muestra los usados con la relación CH₄/CO₂=3.

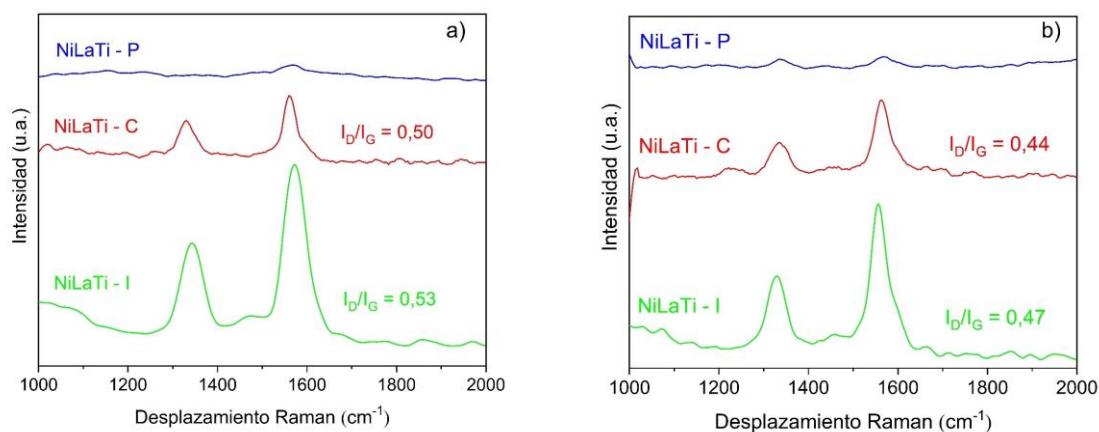


Figura IV.21. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores NiLaTi usados en el reformado seco de biogás. a) CH₄/CO₂=1,5. b) CH₄/CO₂ = 3,0.

Las bandas apenas se detectan en el espectro del catalizador NiLaTi-P en ambas figuras, lo que se atribuye a la baja cantidad de depósitos de carbón en este catalizador. No se observan diferencias significativas para los otros dos catalizadores utilizados con la misma relación CH_4/CO_2 , pero se obtiene un valor más bajo del valor I_D/I_G para la relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ que indica un mayor grado de grafitización del carbón depositado.

La reacción de reformado seco de biogás sobre NiLaTi-P se llevó a cabo a 800 °C durante 100 horas para observar otros posibles cambios debidos a fenómenos de desactivación. En la Figura IV.22a se observa un ligero descenso en la conversión de CO_2 del 95,2% al 82,7% tras las 100 h de reacción.

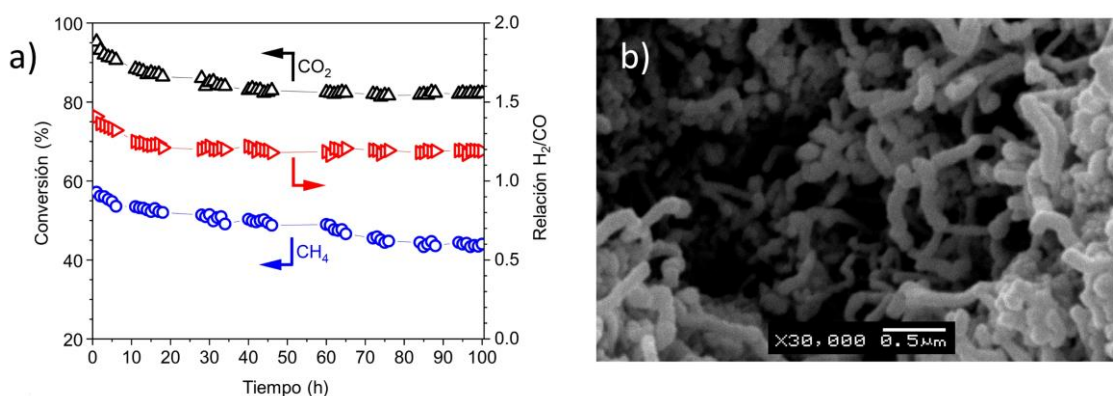


Figura IV.22. a) Estabilidad catalítica del NiLaTi a 800 °C durante 100 h. b) Imagen MEB del catalizador NiLaTi-P luego del ensayo de estabilidad.

La mayor parte de ese descenso tiene lugar en las primeras 50 horas, luego de lo cual se aprecia una tendencia hacia una conversión constante. En el mismo sentido, la conversión de CH_4 disminuye del 57,0% al 44,0%, donde parece estabilizarse en este valor. La tasa de desactivación promedio fue de $0,13 \% \text{ h}^{-1}$ para ambos reactivos. La relación H_2/CO se mantiene prácticamente constante en un valor de 1,2. Este resultado sugiere una posible desactivación del catalizador que, como se ha comentado anteriormente, se debe principalmente a la deposición de carbón. La Figura IV.22b corresponde a la imagen MEB del

catalizador post-reacción donde se observa una gran cantidad de filamentos de carbono. A pesar de la gran cantidad de estos filamentos, el catalizador conserva un elevado nivel de actividad, lo que está de acuerdo con lo informado en la literatura respecto a que el carbón filamentososo no encapsula los sitios activos tal como lo hacen otras formas de carbón que causan la desactivación del catalizador [249]. En la Figura. IV.23a. se puede observar un espectro EDS del catalizador al final del ensayo que confirma la presencia de carbono, alcanzando un valor de 30,6 % en peso al final del ensayo. La estructura del catalizador también se caracterizó por difracción de rayos X. La Figura IV.23b muestra el difractograma junto con el del catalizador reducido sin usar a efectos de comparación.

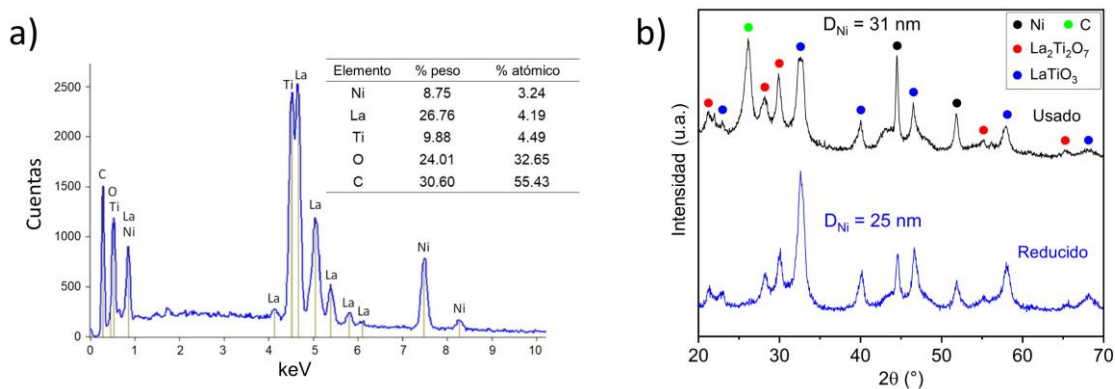


Figura IV.23. a) Espectro EDS que indica la composición del catalizador usado. b) Difractogramas del catalizador NiLaTi-P reducido y usado indicando el tamaño de cristalita de níquel.

Se aprecia que las fases inicialmente presentes lo siguen estando luego de la reacción. El tamaño de cristalita de níquel medido mediante la ecuación de Scherrer varió de 25 nm a 31 nm, lo que deja en evidencia una ligera sinterización del níquel. En el catalizador usado se observa la reflexión (002) del carbono grafito a $2\theta = 26,4^\circ$ [250].

IV.3. Conclusiones parciales.

En la primer parte del capítulo se presentó la evaluación de catalizadores NiLaTi (15 % p/p de Ni), preparados por coprecipitación y calcinados a 700 y 850 °C, en el reformado con vapor de glicerina cruda a 500 y 650 °C. A 500 °C, el rendimiento de H₂ fue ~30% para ambos catalizadores. A 650 °C, el catalizador NiLaTi700 presenta un rendimiento mas estable, que el calcinado a 850 °C, con menor deposición de carbón y menor grado de sinterización, atribuido a una mayor interacción Ni-soporte que conduce a un menor tamaño de partícula de níquel. En la segunda parte del capítulo se presentó la performance catalítica de catalizadores NiLaTi (12% p/p de Ni), preparados por diferentes métodos de síntesis (impregnación, coprecipitación y precursor polimérico modificado), en el reformado seco de biogás a 800 °C utilizando dos relaciones molares diferentes CH₄/CO₂ (1,5 y 3). Los resultados indican que el catalizador preparado por el método del precursor polimérico modificado mostró la mejor estabilidad y la menor deposición de carbón en las condiciones de reacción. También se observó la tendencia donde los catalizadores con mayor tamaño de partícula de níquel presentan la mayor conversión inicial de ambos reactivos, pero también la mayor cantidad depositada de carbón. Es necesario utilizar un método de preparación que conduzca a una óptima interacción metal-soporte para obtener un catalizador con un tamaño de partícula de níquel pequeño. Además, trabajar con un biogás con mayor contenido de CH₄ conduce a una mayor deposición de carbón.



CAPÍTULO V

RESULTADOS:

CATALIZADORES NiLaMe

V. RESULTADOS: CATALIZADORES NiLaMe (12% p/p de níquel).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el Capítulo anterior se propone, mediante la síntesis del precursor polimérico modificado, preparar catalizadores sustituyendo el Ti por Zr (NiLaZr) y Ce (NiLaCe) y realizar un estudio comparativo de sus propiedades. La técnica de preparación y la temperatura de calcinación fueron similares a las del Capítulo IV, parte 2. En forma adicional se prepararon dos catalizadores sustituyendo parcialmente estos elementos (NiLaCeZr y NiLaTiZr) para estudiar posibles interacciones entre los componentes. La caracterización del catalizador NiLaTi, que se presentó en el Capítulo anterior, se incluirá en este Capítulo para que sea más sencilla la comparación de los 5 catalizadores preparados. Se presentará el desempeño de estos catalizadores en el reformado con vapor de glicerina cruda, con y sin agregado de oxígeno y en el reformado seco, reformado seco oxidativo y tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$).

V.1 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiLaMe.

En la Figura V.1 puede observarse el análisis termogravimétrico del precursor de los catalizadores NiLaMe luego del tratamiento térmico de la resina a 350 °C durante 2 horas (NiLaMe350). A partir de los 350 °C se observa una importante pérdida de peso relacionado con la combustión de la porción orgánica de los precursores poliméricos [251]. Por encima de 500 °C no hay variaciones significativas de masa, caracterizando la formación de compuestos inorgánicos estables. En la Tabla V.1 se presentan los parámetros fisicoquímicos para los diferentes catalizadores preparados. Las áreas BET bajas son similares a las ya

informadas en el Capítulo anterior y son características de este tipo de catalizadores basados en óxidos mixtos y calcinados a temperatura elevada.

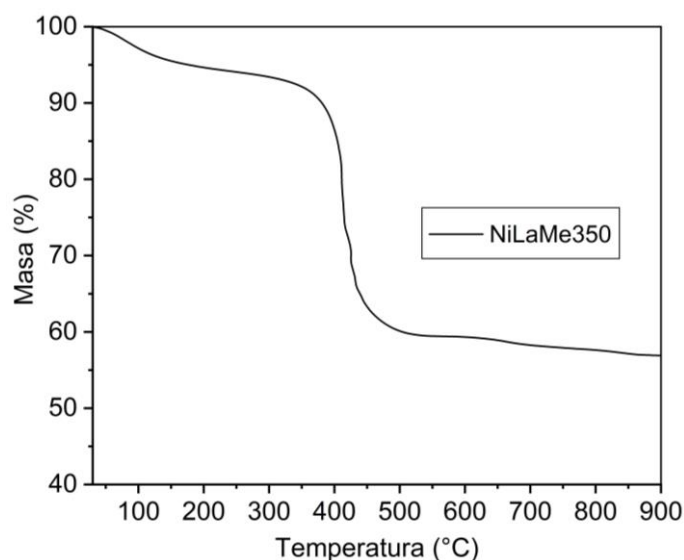


Figura V.1. Análisis termogravimétrico del precursor obtenido luego del tratamiento térmico a 350 °C de la resina obtenida.

También se observa que no hay diferencias significativas en el diámetro de cristalita de NiO y Ni obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer para los diferentes catalizadores. Para los catalizadores reducidos se nota un pequeño aumento de diámetro de cristalita de Ni al incrementar la temperatura de reducción de 650 a 800 °C.

Tabla V.1. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores NiLaMe.

Catalizador	NiLaCe	NiLaCeZr	NiLaZr	NiLaTiZr	NiLaTi
Área BET (m ² g ⁻¹)	6,1	12,7	7,3	5,0	13,9
D _{NiO} (nm) ^a	20	19	18	20	24
D _{Ni} (nm) ^a -650 °C	20	20	18	21	24
D _{Ni} (nm) ^a -800 °C	27	24	20	21	25
Ni (% p/p) ^b	11,7	11,7	11,7	11,9	11,8
Dispersión (%) ^c -650°C	0,73	1,83	1,98	0,97	0,29
D _{Ni} (nm) ^c	112	45	41	85	287

^a Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^b Determinado por ICP-AES.

^c Determinado a partir de los ensayos de quimisorción de H₂.

Se muestra también que el contenido de Ni está razonablemente cerca del valor nominal (12%). La baja dispersión metálica obtenida con los catalizadores reducidos a 650 °C es esperable por las bajas áreas obtenidas y la alta carga metálica de los catalizadores. Los valores obtenidos para el diámetro de cristalita de níquel por quimisorción difieren del obtenido por Scherrer. Los valores obtenidos por Scherrer corresponden a un promedio de todas las partículas del catalizador mientras que las obtenidas por quimisorción corresponden a partículas disponibles para la catálisis siendo esta última técnica la más recomendada para evaluar este parámetro [252].

Los difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos a 800 °C se presentan en la Figura V.2.

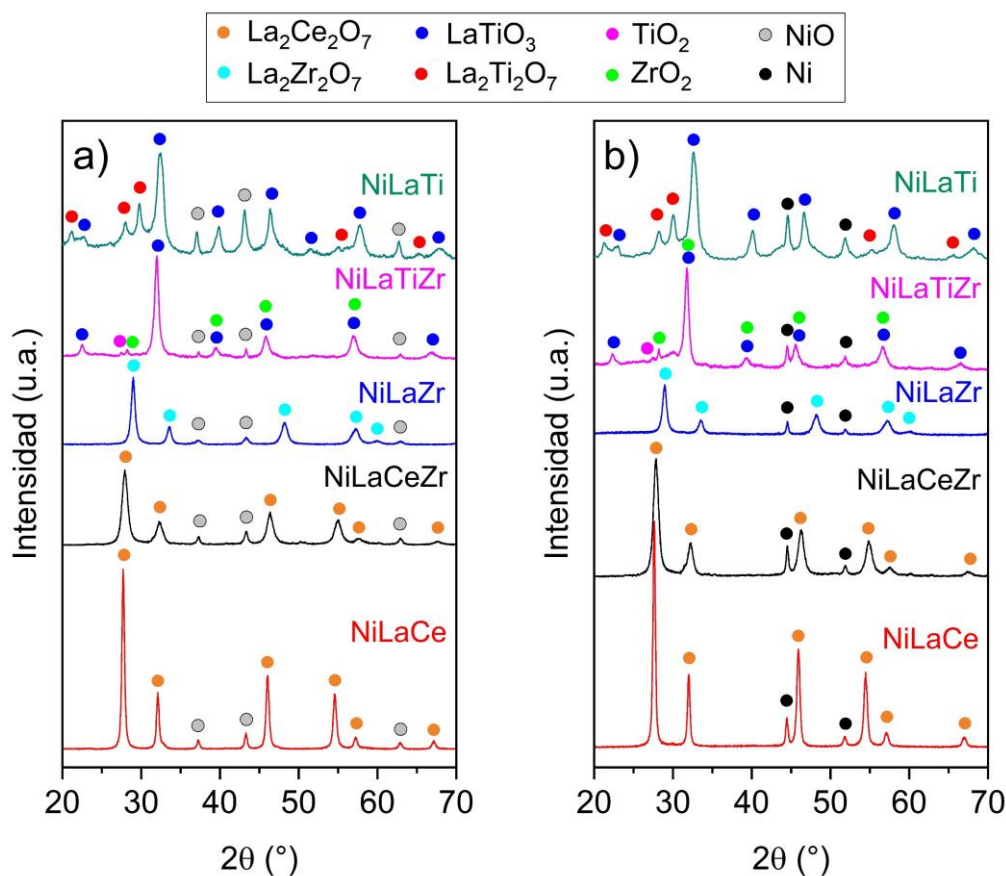


Figura V.2. Difractogramas de catalizadores NiLaMe. a) frescos y b) reducidos.

En la Figura V.2a todos los catalizadores frescos muestran picos a $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$ y $62,9^\circ$ asignados a los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de NiO. Para el catalizador NiLaCe, el resto de los picos se corresponden con la fase correspondiente a un compuesto de fórmula $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ y estructura tipo fluorita [253]. En el catalizador NiLaZr los picos son atribuidos a la fase pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [254]. Al igual que lo visto en el capítulo anterior para los catalizadores NiLaTi, estos resultados muestran que todos los catalizadores tienen una estructura que contiene una fase correspondiente al metal activo catalíticamente (Ni) y otra fase conteniendo el óxido mixto La-Me con una estequiometría y estructura cristalina bien definida, cumpliendo esta última un rol similar al de un soporte. El difractograma del catalizador NiLaCeZr muestra picos de difracción con corrimiento a ángulos 2θ superiores a los observados para $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ e inferiores para $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en concordancia con el radio iónico más bajo de Zr^{4+} (0,084 nm) con respecto al radio iónico de Ce^{4+} (0,097 nm) lo que indica que Ce^{4+} y Zr^{4+} se remplazan entre sí [255]. El catalizador NiLaTi, analizado en el capítulo anterior, presenta las fases $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y LaTiO_3 . Para el caso del catalizador NiLaTiZr, la sustitución de Ti por Zr no provoca la formación de un óxido mixto observándose la formación de LaTiO_3 , ZrO_2 y TiO_2 . En los difractogramas de los catalizadores reducidos presentados en la Figura V.2b desaparecen los picos correspondientes al NiO y aparecen picos asignados al níquel metálico en $2\theta=44,6^\circ$ y $51,8^\circ$, como también se observó en el capítulo anterior con los catalizadores NiLaTi. Los catalizadores reducidos a 650°C presentan las mismas fases identificadas en los catalizadores reducidos a 800°C salvo las diferencias encontradas en el tamaño de cristalita de Ni analizada en la Tabla V.1.

En la Figura V.3. se muestran los perfiles de reducción térmica programada (RTP- H_2) de los catalizadores con la deconvolución de tipo gaussiano para cada uno de ellos.

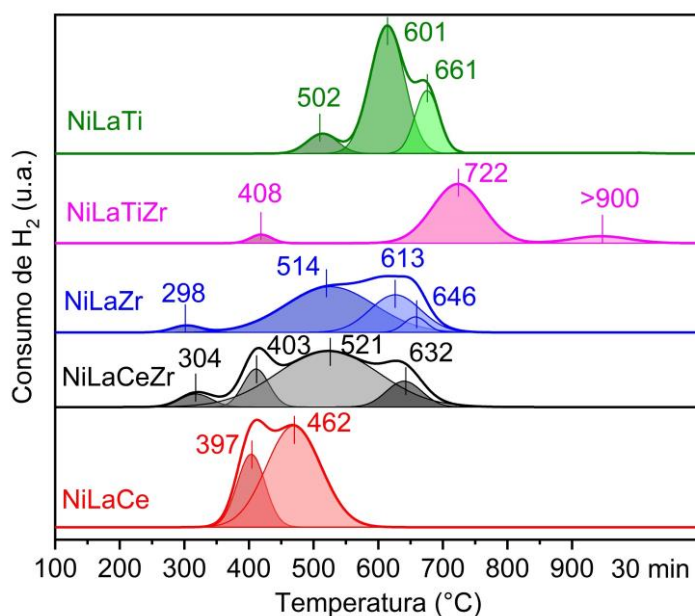


Figura V.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiLaMe.

Al igual que en el capítulo anterior se observan diferentes regiones que se pueden atribuir a la reducción de partículas con diferente tamaño y distinta interacción con el soporte. En este caso los catalizadores fueron preparados por el mismo método y calcinados a la misma temperatura, pero varían en su composición.

Tabla V.2. Deconvolución de perfiles de RTP- H_2 de catalizadores NiLaMe.

Cat.	Temperatura (°C)				Porcentaje de H_2 consumido (%)				H_2 total consumido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	
NiLaCe	397	462	-	-	29,1	70,9	-	-	2630
NiLaCeZr	304	403	521	632	2,5	7,9	84,3	5,3	2610
NiLaZr	298	514	613	646	2,7	62,5	28,3	6,5	2310
NiLaTiZr	408	722	900	-	5,0	83,9	11,1	-	2114
NiLaTi	502	601	661	-	7,6	69,4	23,0	-	2039

El catalizador NiLaCe es el más fácil de reducir y los catalizadores que contienen titanio son los más difíciles por la mayor interacción que soportes que contienen este metal presentan con la fase activa [180]. En la Tabla V.2 se resumen las posiciones de los picos resultantes de la deconvolución, sus contribuciones de área integradas y la cantidad total de hidrógeno consumido durante el experimento. Como puede verse hay diferencias significativas en el H_2 total consumido en los diferentes catalizadores lo cual se atribuye a la reducción parcial del soporte. Para analizar este fenómeno se prepararon los 5 soportes La-Me y se realizó el mismo análisis de RTP- H_2 que para los catalizadores, la cual puede verse en la Figura V.4 junto con el total de hidrógeno consumido. Se observa que los soportes conteniendo cerio presentan un mayor consumo de hidrógeno atribuido a la capacidad del cerio de modificar su estado de oxidación de Ce^{4+} a Ce^{3+} , liberando oxígeno y manteniendo la integridad estructural en una atmósfera reductora, mientras que durante la reacción de reformado puede absorber oxígeno y reoxidarse a Ce^{4+} [256].

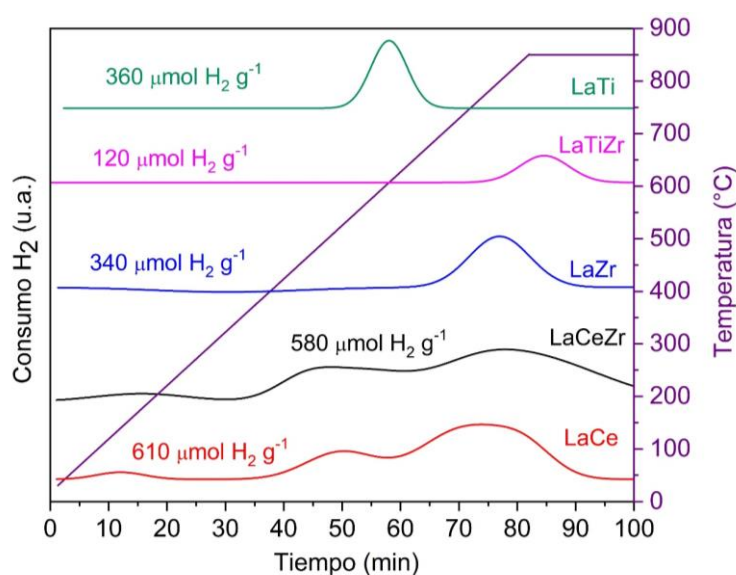


Figura V.4. Perfiles de reducción térmica programada de soportes LaMe.

Esta capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés *oxygen storage capacity*) y su alta movilidad de oxígeno puede proporcionar un mecanismo adicional para la oxidación de depósitos carbonosos al crear especies activas de oxígeno superficiales. La capacidad de OSC de los soportes sigue la tendencia $\text{LaCe} > \text{LaCeZr} > \text{LaTi} > \text{LaZr} > \text{LaTiZr}$. Si bien tanto los perfiles de reducción como los valores determinados de OSC pueden variar en presencia de Ni por la interacción que existe entre la fase activa y el óxido mixto, modificando en algún caso la estructura de este último, es muy probable que la tendencia mencionada anteriormente se mantenga.

Se utilizó la desorción térmica de CO_2 (DTP- CO_2) para evaluar la basicidad de los catalizadores frescos y los perfiles se muestran en la Figura V.5, observándose diferencias significativas entre los 5 catalizadores preparados.

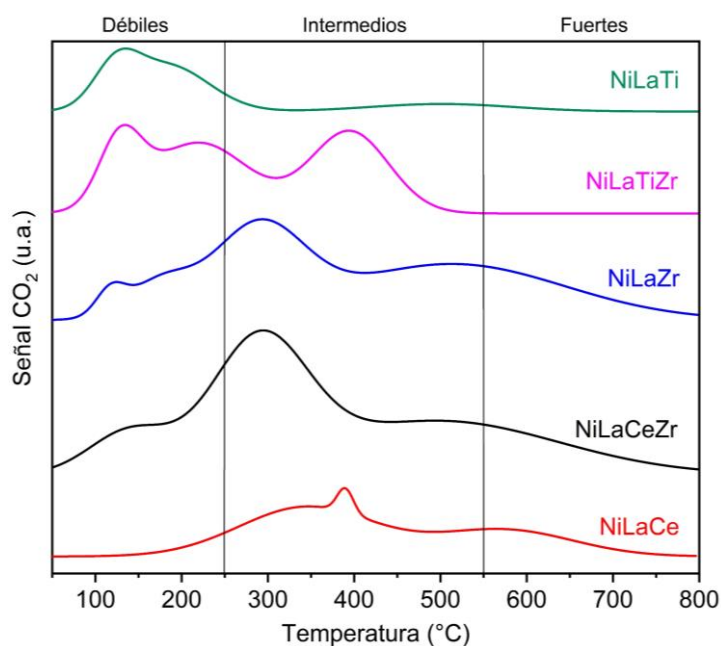


Figura V.5. Perfiles de desorción térmica programada de CO_2 de catalizadores NiLaMe.

A partir de la integración de los perfiles se puede calcular la cantidad de CO_2 asociado con los distintos tipos de sitios básicos (débiles, intermedios y fuertes),

lo que se muestra en la Tabla V.3. Se determinó que la basicidad decrece en el orden NiLaCeZr > NiLaZr > NiLaTiZr > NiLaCe > NiLaTi con un porcentaje elevado de sitios básicos de naturaleza intermedia, salvo para el catalizador NiLaTi. Las características superficiales ácido/base del catalizador son las responsables de minimizar la desactivación por formación de carbón, ya que estos depósitos se forman preferentemente sobre sitios ácidos. Por lo tanto, un catalizador con una mayor basicidad puede permitir minimizar o incluso suprimir la formación de depósitos carbonosos.

Tabla V.3. Basicidad total y distribución de sitios básicos de catalizadores NiLaMe.

Cat.	Sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)			Sitios básicos (%)			Basicidad total ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)
	Débiles	Inter.	Fuertes	Débiles	Inter.	Fuertes	
NiLaCe	4,0	43,9	12,5	6,5	72,7	20,8	60,4
NiLaCeZr	27,5	72,0	18,6	23,3	61,0	15,7	118,1
NiLaZr	22,9	59,7	23,1	21,7	56,4	21,9	105,7
NiLaTiZr	37,3	47,0	9,6	39,8	50,0	10,2	93,9
NiLaTi	36,2	8,2	2,5	77,2	17,4	5,3	46,9

V.2. Resultados del reformado de glicerina cruda con catalizadores NiLaMe.

La Tabla V.4. resume los resultados obtenidos en los ensayos de reformado de glicerina cruda con vapor (RGCV) y reformado oxidativo de glicerina cruda con vapor (ROGCV) a 650 °C durante 6 horas. La conversión de glicerol (X_{gli}), calculada a partir del análisis por HPLC del efluente líquido, es casi completa en ambos tipos de ensayos. Los análisis cualitativos del efluente líquido en ambos ensayos revelan la presencia de diferentes intermediarios de reacción como los que se reportaron en la sección IV.1.2 que incluyen propilenglicol, etilenglicol,

etanol, metanol, acetaldehído, acetona y ácido acético, además de otros que no pudieron ser identificados.

Tabla V.4. Resultados catalíticos de RGCV utilizando catalizadores NiLaMe ($P = 1$ bar; $T = 650$ °C; $GHSV = 20$ L $h^{-1}g^{-1}$; $WHSV_{GC} = 3$ h^{-1} , tiempo = 6 h).

Catalizador	Experimento	X_{gli} (%)	X_{gas} (%)	X_{liq} (%)
NiLaCe	RGCV	99,7	74,5	< 0,1
NiLaCeZr		99,9	74,1	< 0,1
NiLaZr		99,7	73,6	< 0,1
NiLaTiZr		99,7	72,8	0,1
NiLaTi		99,8	72,2	0,1
NiLaCe	ROGCV	99,8	90,4	< 0,1
NiLaCeZr		99,9	91,9	0,1
NiLaZr		99,9	90,9	0,1
NiLaTiZr		99,7	89,4	0,1
NiLaTi		99,8	89,8	0,1

La conversión de carbono en productos gaseosos (X_{gas}) es aproximadamente 74% en los ensayos de RGCV. Cuando se añadió O_2 a la alimentación en los experimentos de ROGCV, la conversión de carbono en productos gaseosos aumentó hasta aproximadamente el 91%. Este valor más alto sugiere que el oxígeno permite gasificar una parte de la GC (materia grasa) que no reacciona en las experiencias de RGCV. En la Tabla V.5 se muestra la distribución de productos gaseosos en base seca para los dos tipos de ensayo. Como se esperaba, la presencia de O_2 en la alimentación promueve reacciones de oxidación parcial que conducen a una disminución de la concentración de H_2 y un aumento de la concentración de CO_2 [257,258]. Esta mayor concentración de CO_2 también podría promover la reacción de desplazamiento de gas reversa (RWGSR) consumiendo una fracción de hidrógeno. También se puede observar que en los experimentos de ROGCV se obtiene una mezcla gaseosa con un contenido mucho menor de hidrocarburos livianos. Esto puede explicarse por una ruptura más fácil de los

enlaces de C-C en presencia de O₂ y/o por la aparición de una superficie de catalizador más limpia como consecuencia de la menor cantidad de depósitos de carbono [259].

Tabla V.5. Distribución de productos gaseosos utilizando catalizadores NiLaMe (P =1 bar; T = 650 °C; GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC} = 3 h⁻¹, tiempo = 6 h)

Catalizador	Exp.	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₃
NiLaCe	RGCV	60,6	29,6	4,2	3,0	1,8	0,8
NiLaCeZr		63,7	30,1	3,7	1,3	0,9	0,3
NiLaZr		62,8	30,0	3,9	1,7	1,1	0,5
NiLaTiZr		62,6	30,2	4,0	1,9	0,9	0,4
NiLaTi		60,4	29,0	4,7	3,1	1,9	0,9
NiLaCe	ROGCV	59,7	36,4	3,1	0,7	0,1	-
NiLaCeZr		60,3	36,6	2,9	0,2	-	-
NiLaZr		59,9	36,9	2,8	0,4	-	-
NiLaTiZr		59,8	36,8	2,9	0,5	-	-
NiLaTi		59,5	36,4	3,0	0,9	0,2	-

También se ha informado de que la acidez está implicada en la deshidratación de productos intermedios oxigenados que dan lugar a olefinas, que se sabe que son precursoras del carbón.

La actividad de los catalizadores también se estudió en términos de rendimiento de H₂ en función del tiempo. Como se muestra en la Figura V.6, el rendimiento disminuye en forma continua para todos los catalizadores, revelando así la existencia de mecanismos típicos de desactivación como la deposición de carbón y la sinterización [58,113]. La deposición de los compuestos inorgánicos provenientes de la GC, en la superficie del catalizador también puede dar lugar a la obstrucción de los sitios y/o poros y, en etapas más avanzadas, a la desintegración de las partículas de catalizador. No obstante, está reportado que estas sales pueden desempeñar un papel beneficioso ya que favorecen las reacciones de gasificación de los depósitos carbonosos [260].

La Figura V.6 también muestra que los catalizadores no se ven afectados en la misma medida por la desactivación.

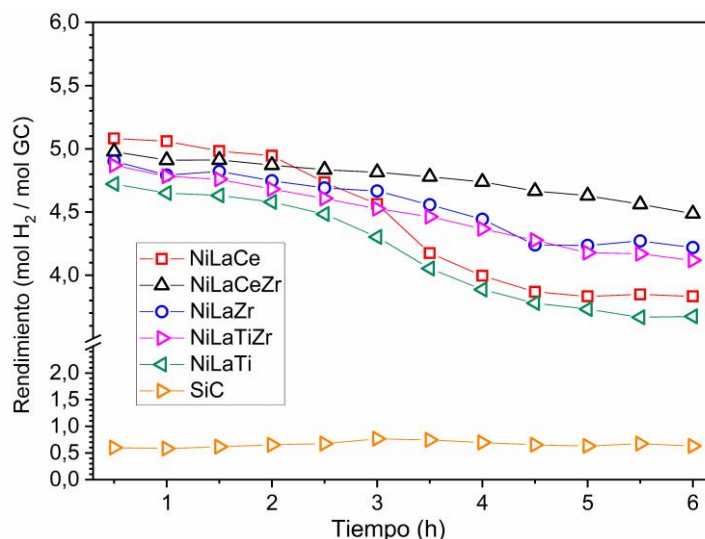


Figura V.6. Rendimiento a H₂ de catalizadores NiLaMe en el reformado con vapor de glicerina cruda a 650 °C. (GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC} = 3 h⁻¹, t = 6 h)

El catalizador NiLaCe muestra la mayor pérdida de actividad con un descenso de 5,1 a 4 mol H₂/ mol GC; el catalizador NiLaTi también presenta una importante disminución del rendimiento a lo largo de la experiencia. La mayor desactivación observada en los catalizadores NiLaCe y NiLaTi podría explicarse por su baja basicidad como se analizó anteriormente y el mayor tamaño de partícula de níquel, que dificultaría las reacciones de gasificación del carbono con agua o el CO₂ quimisorbido en el óxido mixto. Los otros tres catalizadores presentan una menor disminución en el rendimiento, siendo el catalizador NiLaCeZr el que presenta una mejor estabilidad, atribuido a una eliminación más eficiente del carbono de los límites de los sitios activos debido a su mayor basicidad y al menor tamaño de partícula de Ni. Otras propiedades químicas y texturales también podrían afectar a la estabilidad del catalizador, por ejemplo, la cantidad de oxígeno que puede liberarse del soporte y que también puede facilitar la remoción de los depósitos carbonosos [256].

En los ensayos con agregado de oxígeno (Figura V.7) se sigue observando una desactivación importante en los catalizadores NiLaCe y NiLaTi pero en los otros tres catalizadores se aprecia una mejora de la estabilidad. Los valores de rendimiento a H_2 son mayores en las experiencias de ROGCV, debido probablemente a la mayor conversión de carbono a fase gaseosa obtenida para este proceso.

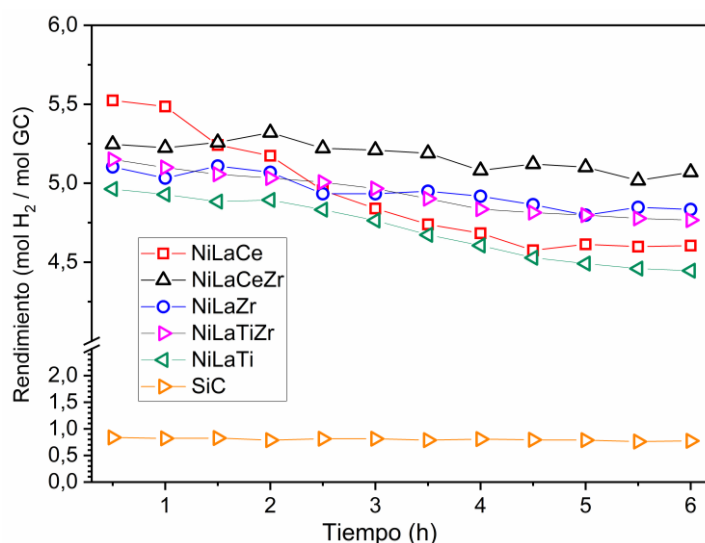


Figura V.7. Rendimiento a H_2 de catalizadores NiLaMe en el reformado con vapor oxidativo de glicerina cruda a 650 °C. (GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC} = 3 h⁻¹, t = 6 h)

La cantidad y naturaleza de los depósitos carbonosos formados en ambos experimentos se investigó mediante oxidación térmica programada (OTP) de los catalizadores usados. En la Figura V.8 se presentan los perfiles de OTP del RGCV y el porcentaje de carbón depositado, estimado por la integración de los respectivos perfiles. En los cinco catalizadores se puede visualizar tres zonas de oxidación: una en el rango de baja temperatura (300-400 °C), la segunda en el rango (400-550 °C) y la última en el rango de alta temperatura (550-720 °C). Varios autores han informado de la aparición de diferentes tipos de depósitos de

carbono con diferencias en su composición y/o localización en el catalizador [130,261–263].

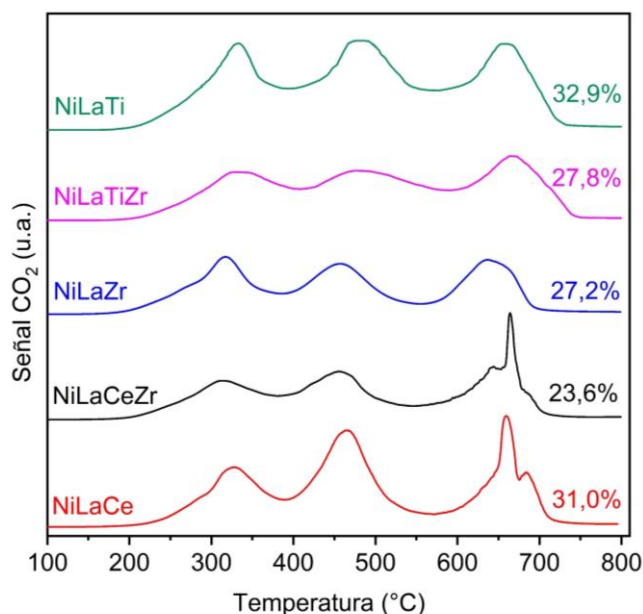


Figura V.8. Perfiles de oxidación térmica programada de los catalizadores NiLaMe usados en el RGCV a 650 °C.

Los picos a las temperaturas de combustión más bajas (< 500 °C) se atribuyen al carbono encapsulado de naturaleza amorfa cerca de las partículas metálicas activas y se señalan como los principales responsables de la desactivación del catalizador al bloquear los sitios metálicos. Los picos a temperaturas más altas (> 500 °C) suelen estar asociados a carbono más estructurado (carbono filamentososo y gráfico) cuya contribución a la desactivación es menor. La deposición de carbón en las reacciones de reformado es un fenómeno bastante complejo ya que diferentes mecanismos pueden ser responsables de la formación de carbono. Ochoa *et al.* proporcionan una discusión detallada sobre el origen de los diferentes tipos de carbón en el reformado con vapor de distintos componentes oxigenados presentes en el bio-oil, tales como alcoholes, aldehídos, ácidos y fenoles [263]. Atribuyen la formación de carbón encapsulado (que se quema a bajas temperaturas) a las reacciones de los intermediarios oxigenados en el medio

de reacción, que se adsorben en los sitios de Ni y sufren una posterior polimerización y/o condensación. La formación de carbón filamentosos y gráfico se produciría a partir del CO por la reacción de Boudouard (ecuación 3) y/o la descomposición de hidrocarburos ligeros (CH_4 , etileno, etc). Debido a su estructura más ordenada y a una composición menos oxigenada con respecto al carbono de baja temperatura, este tipo de carbono es más difícil de quemar. Otros parámetros, como la temperatura de reacción, la relación vapor/carbón y el tamaño de las partículas de Ni también tienen un impacto muy importante en el tipo y la cantidad de depósitos de carbón. Los perfiles de OTP de los catalizadores utilizados en el ROGCV (Figura V.9) muestran sólo una zona de oxidación en el rango (350-450 °C), lo que demuestra que todos los depósitos de carbonosos tienen la misma interacción con el catalizador, indicando que sólo se produjo un tipo de carbón.

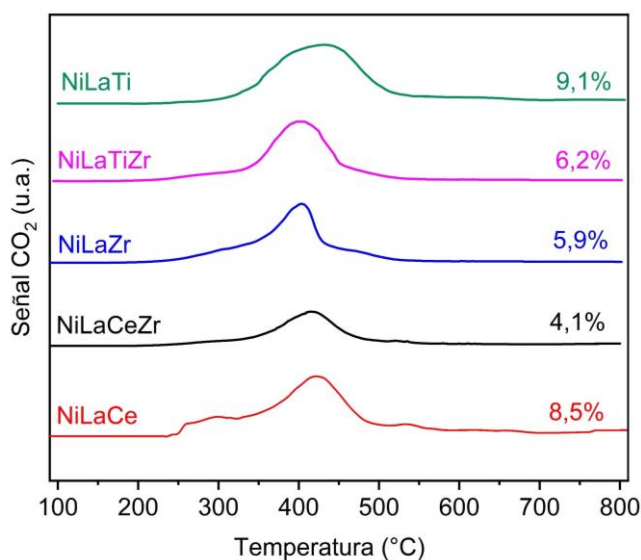


Figura V.9. Perfiles de oxidación térmica programada de los catalizadores NiLaMe usados en el ROGCV a 650 °C.

El oxígeno es mucho más reactivo en comparación con el agua y podría reaccionar fácilmente con el glicerol y los precursores de carbón, principalmente

con los situados cerca de los sitios metálicos. Como se muestra, la cantidad total de carbón disminuye en el siguiente orden: NiLaTi > NiLaCe > NiLaTiZr > NiLaZr > NiLaCeZr. Este orden está inversamente relacionado con el de la basicidad del catalizador. Es bien sabido que cuanto más fuerte es la basicidad del catalizador, mayor es la cantidad de CO₂ adsorbida y, por tanto, mayor es la cantidad de carbón eliminada por la reacción inversa de Boudouard ($C(s) + CO_2(g) \rightarrow CO(g)$) [131]. En el mismo sentido, los catalizadores con partículas de níquel de menor tamaño observadas en los experimentos de quimisorción (NiLaZr y NiLaCeZr), mostraron un menor contenido de carbón, ya que las partículas de níquel más pequeñas son más resistentes a la deposición de carbón [264]. También se demuestra que la deposición de carbón disminuye significativamente al añadir oxígeno en la alimentación de los experimentos de ROGCV.

La reutilización del catalizador de NiLaCeZr en el proceso de ROGCV se estudió con tiempos de contacto más bajos para detectar más rápidamente la influencia de los cambios en la estructura del catalizador en su actividad. La Figura V.10 muestra la disminución del rendimiento de H₂ de 5,2 mol H₂/mol GC hasta cerca de 4,2 (19,2% de disminución) en una primera utilización del catalizador durante 20 h. Después de una primera regeneración del catalizador con la mezcla O₂/Ar (segundo ciclo), el rendimiento inicial de H₂ se recupera parcialmente (4,6 mol H₂/mol GC), lo que demuestra que la eliminación del carbón no fue suficiente para regenerar completamente los sitios activos. Luego de la segunda regeneración con el paso de la mezcla O₂/Ar seguido del lavado del catalizador, el rendimiento inicial de H₂ fue de aproximadamente 4,9 mol H₂/mol GC, lo que

demuestra que la eliminación de los depósitos de sales contribuye a una mayor regeneración de los sitios activos.

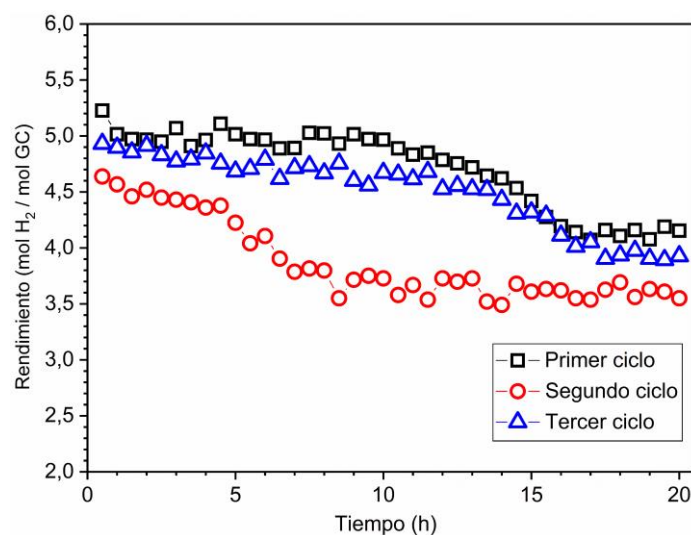


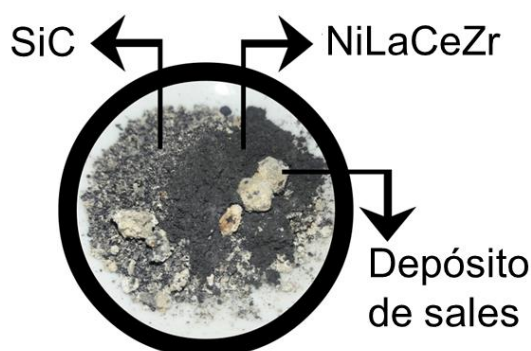
Figura V.10. Ensayo de estabilidad con el catalizador NiLaCeZr ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 35\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{WHSV}_{\text{GC}} = 10\text{ h}^{-1}$).

La composición elemental del catalizador NiLaCeZr en diferentes etapas del estudio de desactivación/regeneración, obtenida a partir de los datos de EDS, se indica en la Tabla V.6. En el caso del catalizador sin usar, la composición superficial se aproxima al valor nominal de cada elemento. Tras la primera regeneración con O_2 , la eliminación de carbono fue casi completa. Las sales de potasio contenidas en la glicerina cruda comenzaron a acumularse en la superficie del catalizador. Luego de 40 horas de reacción se realizó la segunda regeneración con O_2 , encontrándose que la concentración de potasio en la muestra alcanzó el 26,7 % en peso. Feroso *et al.* también observaron la presencia de un elemento alcalino (Na) en los depósitos de carbón, procedentes del catalizador de transesterificación de biodiésel, obtenidos tras los experimentos de reformado con vapor de glicerina cruda [265]. Luego de la regeneración con O_2 y posterior lavado con, la composición superficial del catalizador vuelve prácticamente a los valores iniciales.

Tabla V.6. Composición en peso y atómica del catalizador NiLaCeZr durante el ensayo de estabilidad obtenida a partir de SEM-EDS (promedio de 3 espectros).

Elemento	Cat. fresco		1 ^{er} tratamiento con O ₂		2 ^{do} tratamiento con O ₂		2 ^{do} tratamiento con O ₂ + lavado	
	% (p/p)	% (at.)	% (p/p)	% (at.)	% (p/p)	% (at.)	% (p/p)	% (at.)
Ni	12,7	10,4	11,3	7,6	4,5	1,8	12,2	9,5
La	35,4	12,3	29,4	8,4	8,3	1,4	33,7	11,1
Ce	18,5	6,4	16,0	4,5	4,4	0,7	18,6	6,1
Zr	11,9	7,3	9,1	3,9	4,1	1,1	11,7	5,8
O	21,5	64,7	24,6	60,8	48,7	72,4	23,3	66,5
C	-	-	2,2	8,0	3,3	6,5	0,2	0,8
K	-	-	7,4	7,5	26,7	16,2	-	-

En la Figura V.11 se puede observar una imagen del contenido del reactor donde se puede identificar el catalizador, el carburo de silicio usado como pre-lecho catalítico y los depósitos de sales.

**Figura V.11.** Imagen del contenido del reactor luego del ensayo de estabilidad.

El difractograma del catalizador usado no muestra cambios significativos después de los tres ciclos de 20 horas de la prueba de estabilidad (Figura V.12). Antes del análisis, el catalizador usado se regeneró con O₂/Ar y se lavó con agua destilada. Se removió mecánicamente el contenido del reactor y se identificó por difracción de rayos X que la sal depositada es K₂CO₃ (Figura V.13).

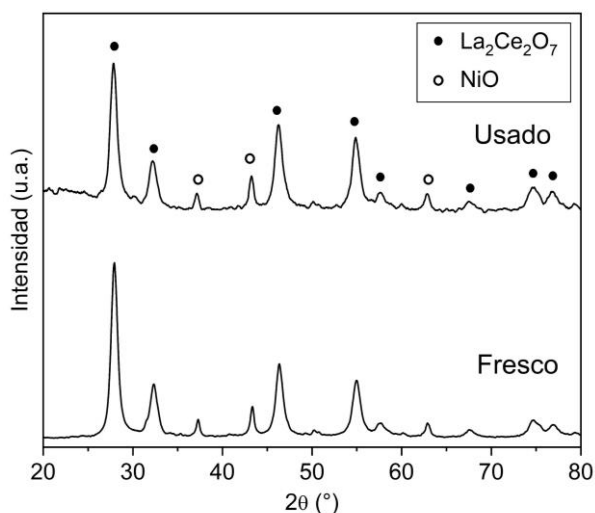


Figura V.12. Difractograma del catalizador NiLaCeZr fresco y usado luego del ensayo de estabilidad.

La presencia de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ podría explicarse por la adsorción de humedad durante el análisis. Todos estos resultados revelan la elevada estabilidad térmica y química de estos óxidos mixtos, lo que los hace muy adecuados para su uso en las condiciones experimentales del proceso de reformado con vapor con presencia de compuestos alcalinos altamente corrosivos.

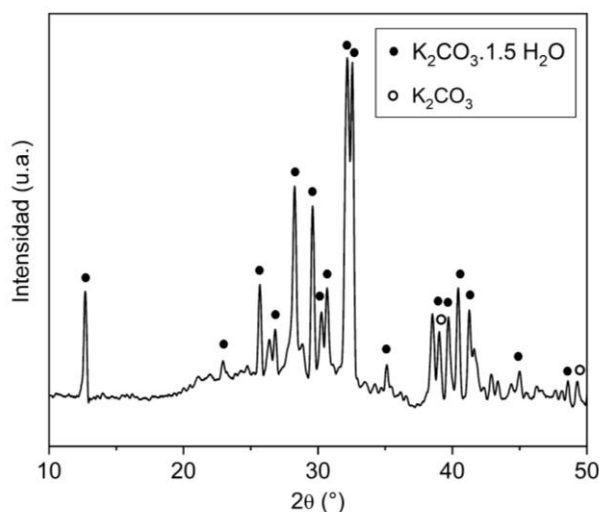


Figura V.13. Difractograma de las sales halladas dentro del reactor luego del ensayo de estabilidad.

Por último, se ha repetido el ensayo de estabilidad durante los tres ciclos de 20 horas a 650°C , con un catalizador comercial de reformado. En la Figura V.14 se

comparan los resultados del catalizador NiLaCeZr presentados anteriormente con los obtenidos con el catalizador comercial Ni/Al₂O₃. Durante el primer ciclo el catalizador comercial presenta un rendimiento a H₂ inicial similar al catalizador NiLaCeZr pero al finalizar el ciclo su rendimiento es inferior (3,8 vs. 4,2 mol H₂/mol GC) al que presentó el catalizador NiLaCeZr). Después de la regeneración del catalizador con la mezcla O₂/Ar (segundo ciclo), el rendimiento inicial de H₂ se recupera parcialmente en ambos casos, pero el catalizador comercial sufre una desactivación más severa pasando de 4,4 hasta 3,0 mol H₂/mol GC durante el segundo ciclo de 20 horas. A partir de estos resultados queda reflejado que la actividad que presenta este catalizador es inferior al catalizador NiLaCeZr en las condiciones de reacción.

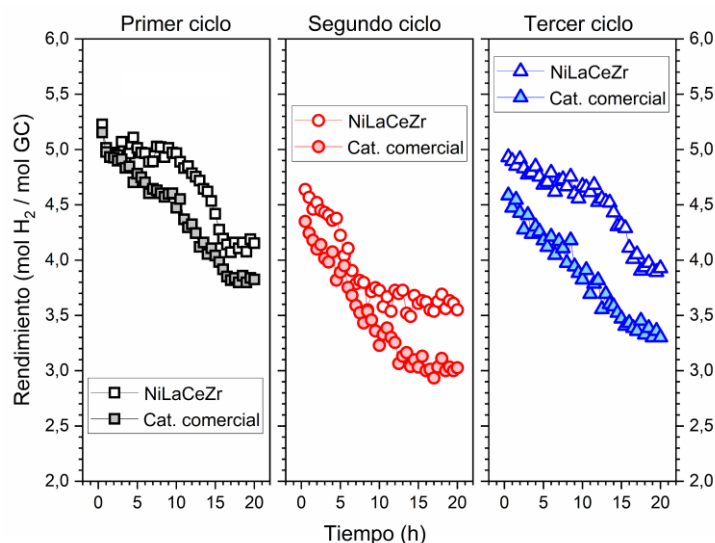


Figura V.14. Ensayo de estabilidad de ROGCV con el catalizador NiLaCeZr y el catalizador comercial ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 35\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{WHSV}_{\text{GC}} = 10\text{ h}^{-1}$).

Esto puede atribuirse a un mayor tamaño de cristalita de níquel (34 nm) comparado con los 20 nm determinados para el catalizador NiLaCeZr y a una mayor formación de depósitos carbonosos debidos a la acidez que presenta la alúmina y que puede favorecer la polimerización de fragmentos de hidrocarburos. Después de la segunda regeneración con el paso de la mezcla

O₂/Ar seguido del lavado, el rendimiento de H₂ se recupera considerablemente, pero mostrando una vez más la peor performance del catalizador comercial en este último ciclo. Luego del ensayo de estabilidad se estudió la estructura cristalina, por difracción de rayos X, del catalizador comercial. Como puede verse en la Figura V.15a el catalizador comercial está compuesto por las fases Ni y Al₂O₃. Para el catalizador usado, luego del tratamiento con oxígeno para remover los depósitos carbonosos, se produce la oxidación de Ni a NiO. Además, se identifica la fase K₂CO₃·1,5H₂O que corresponde a las cenizas y fases derivadas de la transformación de la alúmina. La formación de gibbsita (Al(OH)₃) puede ocurrir por la reacción de la alúmina con la humedad ambiente. También se identifica la fase K₂Al₂O₄·xH₂O [266]. Esto confirma que la alúmina reacciona químicamente con el metal alcalino (K) presente en las cenizas provenientes de la GC, lo cual puede conducir a cambios significativos en sus propiedades como soporte. A partir del ensayo de estabilidad no hay evidencia de que la formación de esta fase sea la causante de la menor estabilidad del catalizador, pero es un aspecto a tener en cuenta cuando se utilice durante un tiempo de reacción más elevado.

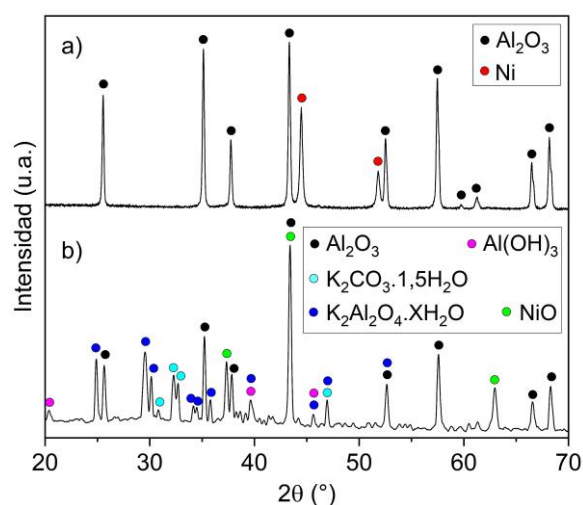


Figura V.15. Difractograma del catalizador comercial. a) sin usar. b) usado luego del ensayo de estabilidad.

V.3 Resultados del reformado seco, reformado oxidativo y tri-reformado de biogás con catalizadores NiLaMe.

La actividad de los catalizadores preparados también se evaluó en el reformado seco (RS), seco oxidativo (RSO) y tri-reformado (TR) de biogás a 800 °C. Previo a los ensayos los catalizadores se redujeron a 800°C durante 1 hora en hidrógeno puro (20 mL min⁻¹). En la Figura V.16 se observa la conversión de CH₄, CO₂ y la relación H₂/CO para los 5 catalizadores durante 5 horas de reacción en el reformado seco, utilizando una relación CH₄/CO₂=1,5/1. En la Figura V.17 se muestran los resultados de reformado oxidativo con la alimentación CH₄/CO₂/O₂=1,5/1/0,25. En ambos ensayos se evidencia la mayor conversión en los catalizadores que presentan una mayor basicidad (NiLaZr, NiLaTiZr y NiLaCeZr).

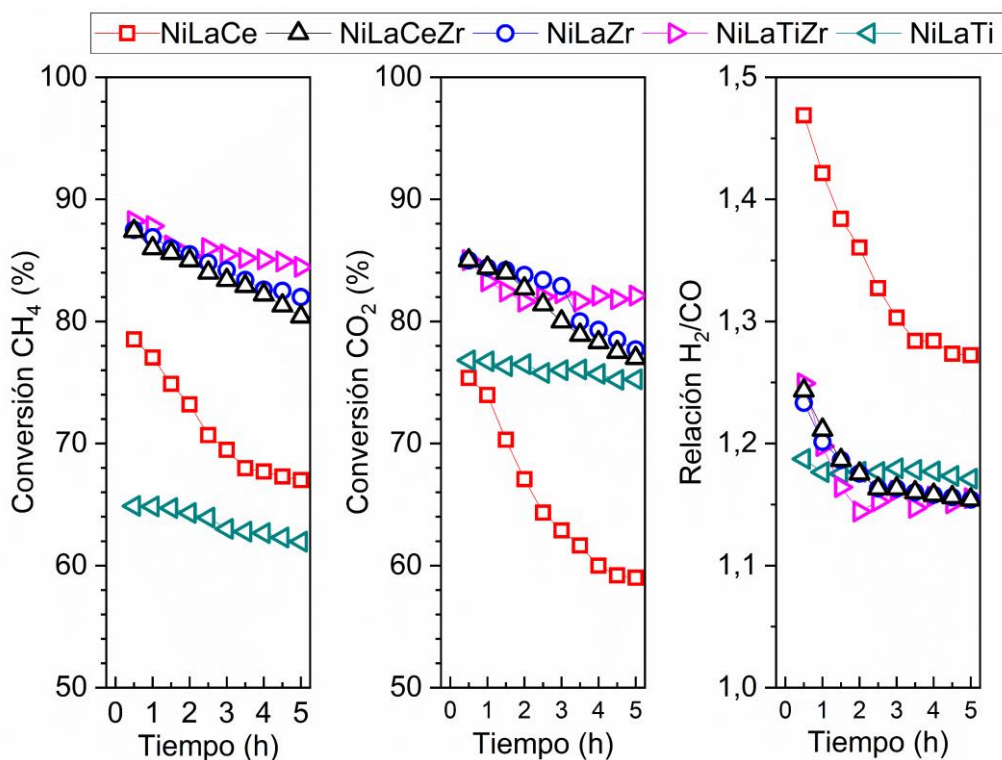


Figura V.16. Resultados de reformado seco de biogás con catalizadores NiLaMe a 800 °C (CH₄/CO₂=1,5/1).

En el reformado seco, el catalizador NiLaCe presenta una desactivación continua con una conversión inicial de CH_4 de 79% llegando a 70% luego de 5 horas de reacción. También es el catalizador que presenta la mayor relación H_2/CO atribuido al favorecimiento de la descomposición de CH_4 por un tamaño de partícula de níquel mayor y una más débil interacción con el soporte que favorece la sinterización de la fase activa. El catalizador NiLaTi, como se había analizado en el capítulo anterior, presenta una buena estabilidad, pero con valores de conversión bastante inferiores en comparación con los demás catalizadores. Al trabajar con el reformado seco oxidativo, las conversiones de CH_4 aumentan y las de CO_2 disminuyen atribuido a la combustión parcial de CH_4 . La estabilidad del catalizador NiLaCe mejora considerablemente con el agregado de oxígeno.

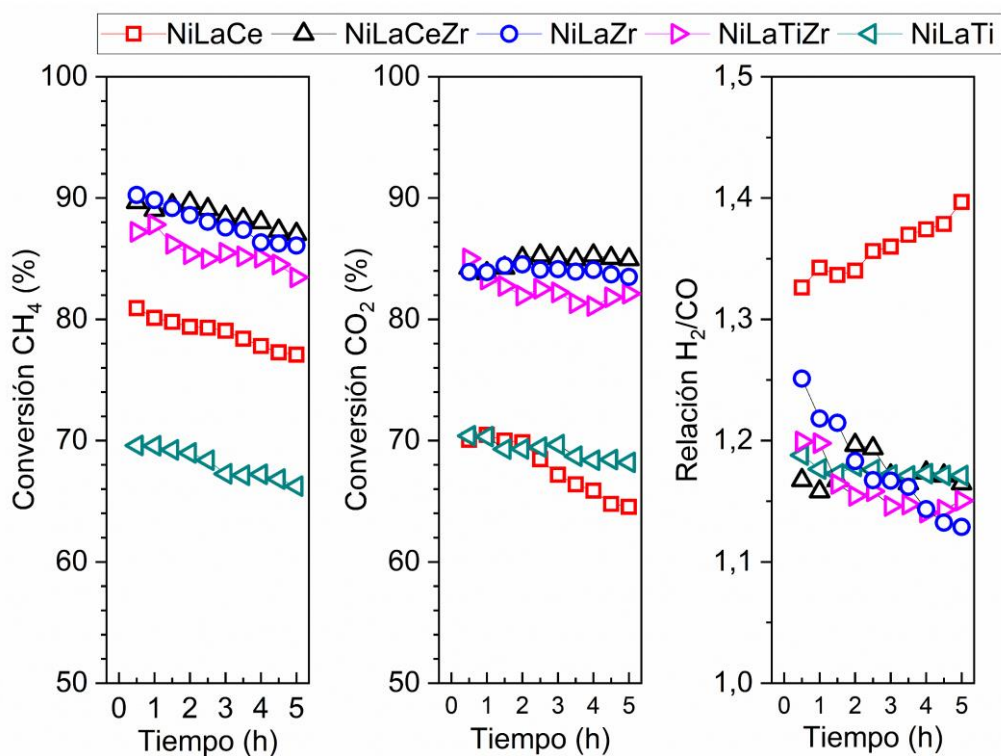


Figura V.17. Resultados de reformado oxidativo de biogás de catalizadores NiLaMe a 800 °C ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1,5/1/0,25$).

El estudio del proceso de tri-reformado utilizando una mezcla $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,5/1/0,75/0,25$ se muestra en la Figura V.18. La conversión de CO_2 es menor que en el caso del reformado seco oxidativo por la ocurrencia simultánea del reformado con vapor y el reformado seco que establece una competencia entre el H_2O y el CO_2 por los sitios activos [267]. El catalizador NiLaTi con una baja basicidad presenta la menor conversión de CO_2 y por lo tanto una mayor relación H_2/CO propia del reformado con vapor. En el catalizador NiLaCe se observa una marcada desactivación. La elevada reducibilidad del catalizador sumado a la elevada temperatura de reacción utilizada favorece la sinterización de las partículas de níquel o la eventual oxidación del níquel disminuyendo la actividad del catalizador.

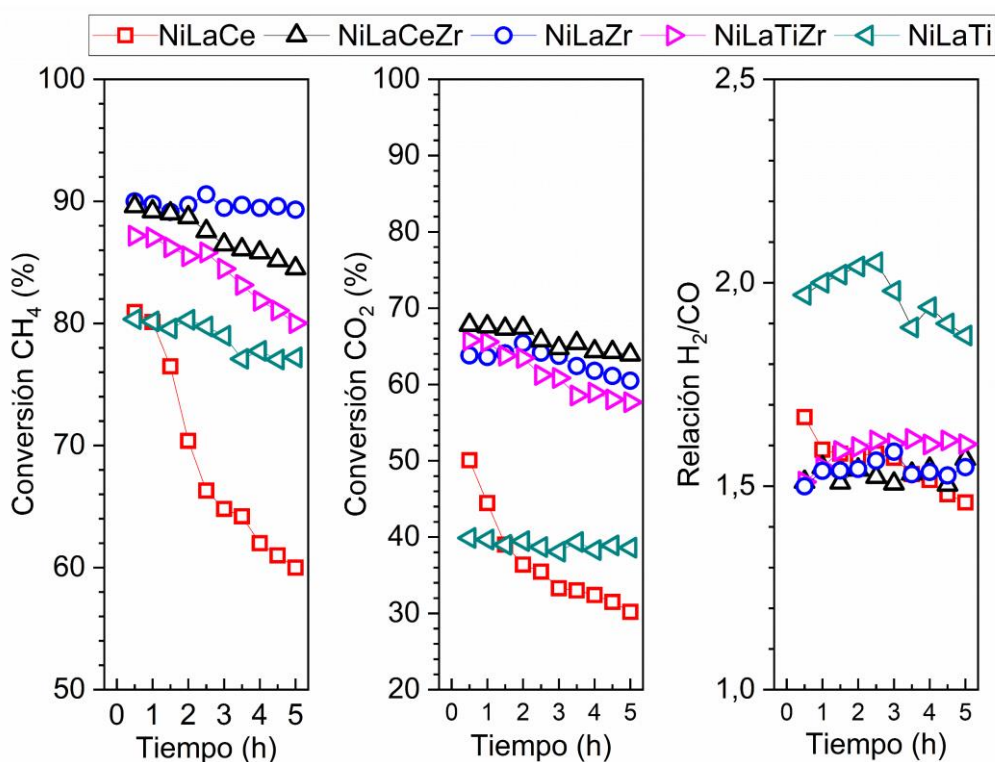


Figura V.18. Resultados del tri-reformado de biogás con catalizadores NiLaMe a 800 °C ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,5/1/0,75/0,25$).

El análisis termogravimétrico de los catalizadores usados en los tres procesos de reformado se presenta en la Figura V.19. Para los catalizadores con mayor conversión en el reformado seco se observa una importante deposición de carbón. El catalizador NiLaTi presenta la menor cantidad de carbón asociado a una conversión bastante inferior. En el reformado oxidativo se observa menor pérdida de peso en todos los catalizadores asociado a una menor cantidad de carbón depositada; el oxígeno que se agrega junto con el biogás participa en mecanismos de remoción del carbón. En el proceso de tri-reformado se obtienen menores cantidades de carbón, que en el reformado oxidativo, para los catalizadores NiLaCeZr, NiLaZr y NiLaTiZr.

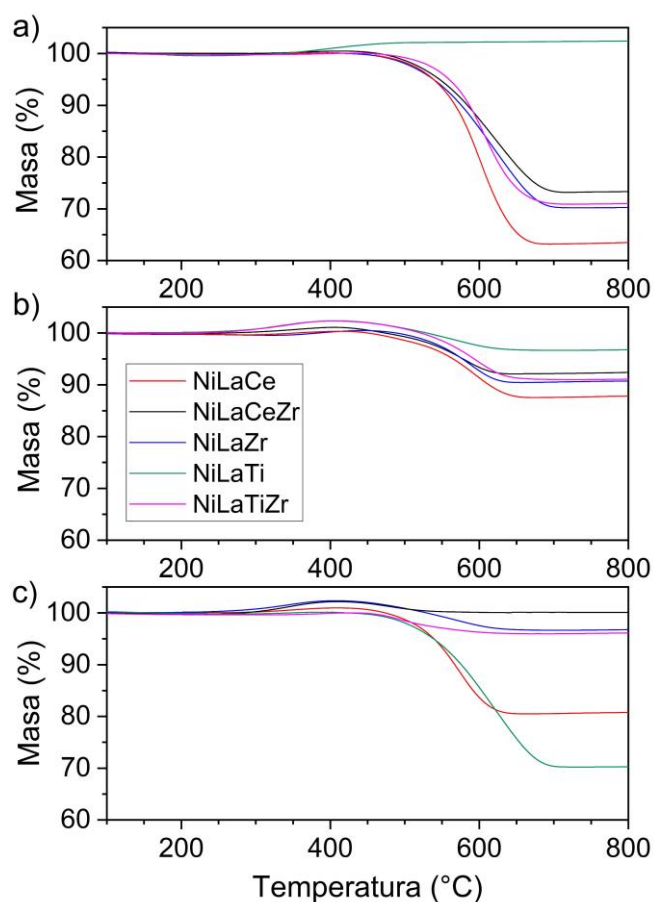


Figura V.19. Análisis termogravimétrico de catalizadores usados a 800 °C durante 5 horas. a) reformado seco. b) reformado seco oxidativo. c) tri-reformado.

Con el agregado de agua en el tri-reformado, en el catalizador NiLaTi se observa un aumento en su actividad reflejado en la mayor conversión de CH_4 que trae como consecuencia mayor deposición de carbón que para los otros dos procesos. El catalizador NiLaCe presenta una cantidad de carbón mayor que en el reformado oxidativo asociado a los mecanismos de desactivación anteriormente mencionados, principalmente la oxidación del níquel como se analizará a continuación.

La naturaleza de los depósitos carbonosos también es distinta dependiendo el proceso de reformado estudiado; esto puede comprobarse mediante la derivada de las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico obtenidas para el catalizador NiLaCe en los tres procesos estudiados (Figura V.20).

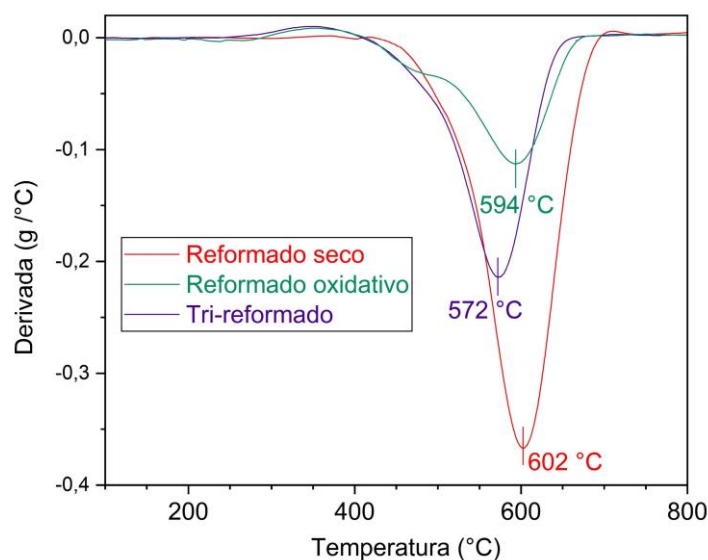


Figura V.20. Derivada de las curvas del análisis termogravimétrico del catalizador NiLaCe usado en los tres procesos estudiados.

Para el reformado seco, el pico centrado en 602 °C sugiere que los depósitos de carbono son mayoritariamente de naturaleza gráfica. Para el reformado oxidativo y el tri-reformado, el desplazamiento del pico ocurre hacia temperaturas más bajas (594 °C y 572°C, respectivamente) lo que refleja una

mayor reactividad de estos depósitos, atribuido a una estructura con un mayor componente amorfo. También esta diferencia en la naturaleza de los depósitos carbonosos se estudió mediante espectroscopía Raman.

La Figura V.21 muestra los espectros Raman del catalizador NiLaCe usado en los tres experimentos. A menor relación de intensidades de las bandas D y G del carbono mayor es el índice de grafitización.

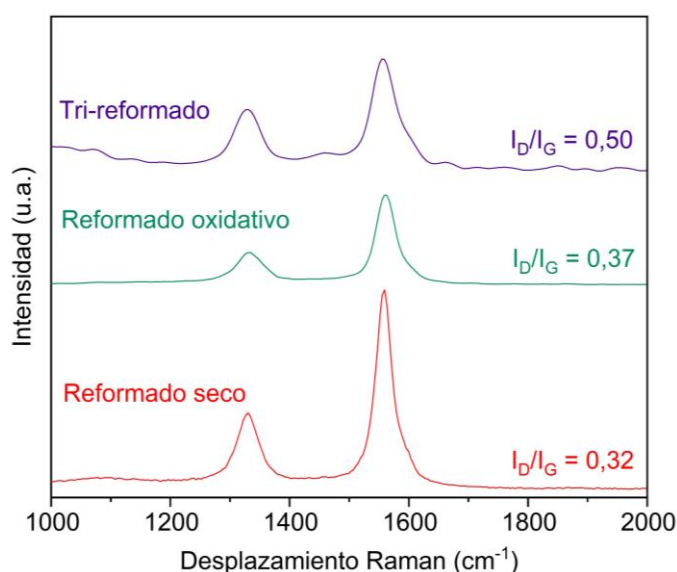


Figura V.21. Espectroscopía Raman del catalizador NiLaCe usado en los tres procesos estudiados.

Se observa una disminución en el grado de grafitización en el orden: RS (0,32) > RSO (0,37) > TR (0,50), lo que concuerda con los resultados del análisis termogravimétrico. La Figura V.22 muestra los difractogramas del catalizador NiLaCe reducido y usado en el proceso de tri-reformado. Durante la reacción se produjo una parcial oxidación del níquel, como puede comprobarse por la presencia de NiO en el difractograma del catalizador usado. Se observó un comportamiento similar en otros catalizadores durante el mismo proceso de tri-reformado [159]. Este fenómeno podría ser la razón principal de la mayor desactivación de este catalizador.

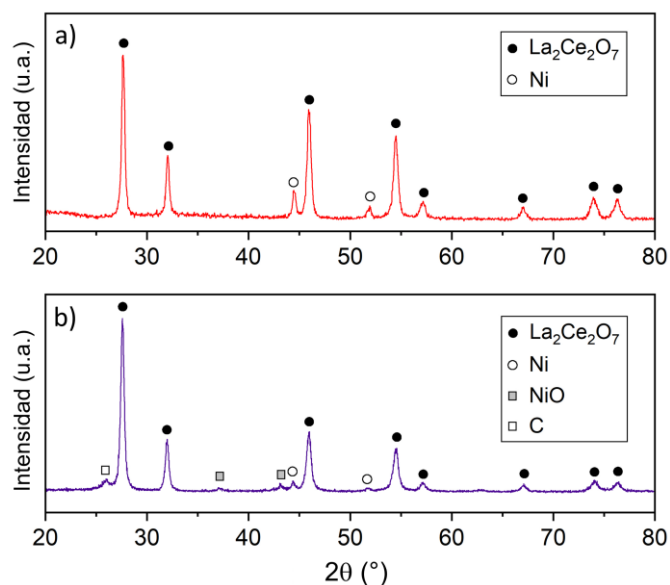


Figura V.22. Difractogramas del catalizador NiLaCe. a) reducido. b) usado en el tri-reformado de biogás.

El catalizador NiLaCeZr fue utilizado para realizar un estudio de estabilidad (Figura V.23) en la reacción de tri-reformado durante 50 horas utilizando las mismas condiciones experimentales que en los ensayos presentados en la Figura V.18, es decir con la alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,5/1/0,75/0,25$ y trabajando a 800 °C.

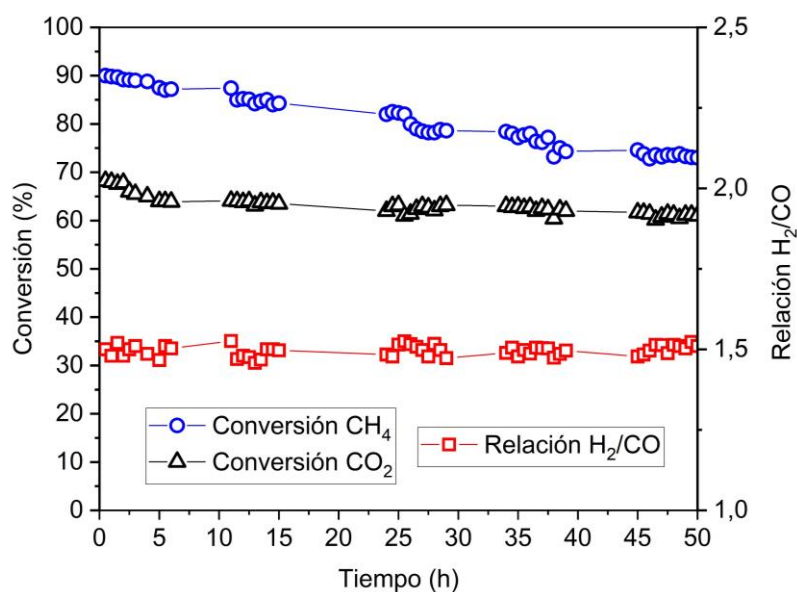


Figura V.23. Ensayo de estabilidad del catalizador NiLaCeZr en el tri-reformado de biogás con la alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,5/1/0,75/0,25$ a 800 °C.

El catalizador mostró una buena estabilidad en el tiempo, pero mostró signos de ligera desactivación. La conversión de CH_4 parece ser más sensible a la desactivación que la de CO_2 . En la Tabla V.6 se comparan los resultados del catalizador NiLaCeZr en el ensayo de estabilidad con otros catalizadores encontrados en la bibliografía mostrando el buen desempeño de este catalizador en la reacción estudiada.

Tabla V.6. Comparación de la actividad del catalizador NiLaCeZr en el tri-reformado de biogás con otros catalizadores encontrados en la bibliografía.

Catalizador	$\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	T (°C)	t (h)	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	H_2/CO	Ref.
NiLaCeZr	1:0.67:0.5:0.17	800	50	80.2	64.0	1.5	Tesis
Ni@MWCNT/Ce	1:0.34:0.23:0.5	750	44	96.8	38.7	1.9	[268]
Fe@MWCNT/Cu	1:0.5:0.25:0.5	800	27	62.0	38.8	0.3	[269]
NiCeO ₂	1:0.67:0.3:0.1	800	6	99.6	90.5	1.4	[78]
Ni/MgAl ₂ O ₄	1:0.33:0.47:0.17	750	6	76.0	37.0	2.0	[270]
Ni _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-d}	1:0.67:0.3:0.1	800	6	95.3	84.8	1.4	[271]
Ni@SiO ₂	1:0.5:0.5:0.1	750	4	73.0	55.6	2.6	[272]

V.4 Conclusiones parciales.

En la primer parte de este capítulo los catalizadores NiLaMe, preparados por el método de precursor polimérico modificado, fueron evaluados en el RGCV y en el ROGCV a 650 °C durante 6 horas. La conversión de carbono a productos gaseosos es aproximadamente 74% en los ensayos de RGCV y aumenta hasta cerca de 91% cuando se agrega oxígeno en la alimentación. Los catalizadores con mayor basicidad son los que presentan mayor actividad, siendo el catalizador NiLaCeZr el que mostró el mejor rendimiento catalítico en términos de rendimientos de H_2 y menor desactivación en ambos ensayos, lo que se atribuye a la elevada basicidad y a una eliminación más eficiente del carbón por su elevada

capacidad de almacenamiento de oxígeno. En un ensayo de larga duración, la eliminación del carbón y de los metales alcalinos mediante procedimientos sencillos permite una recuperación significativa de la actividad catalítica sin cambios en la estructura del catalizador. El catalizador NiLaCeZr presenta mayor actividad y estabilidad comparado con un catalizador comercial de reformado ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

En la segunda parte del Capítulo, estos mismos catalizadores fueron evaluados en distintos procesos de reformado de biogás (reformado seco, reformado seco oxidativo y tri-reformado) a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Los catalizadores NiLaCeZr, NiLaZr y NiLaTiZr que poseen una mayor basicidad y una interacción más fuerte entre el Ni y el soporte son los que presentan mayor actividad y resistencia a la formación de carbón. En estos catalizadores la cantidad de carbón depositada sigue el orden: $\text{RS} > \text{RSO} > \text{TR}$. La naturaleza del carbón también es diferente, siendo de naturaleza más amorfa en el proceso de tri-reformado. Para el catalizador NiLaCe se observa que, durante la experiencia de tri-reformado, parte del níquel es oxidado y eso afecta su desempeño catalítico. En el ensayo de larga duración, realizado con el catalizador NiLaCeZr durante 50 horas, se observa una ligera desactivación en el tiempo. El tri-reformado de biogás parece ser el proceso más adecuado para producir gas de síntesis, que puede luego utilizarse para obtener combustibles líquidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch.



CAPÍTULO VI

RESULTADOS:

CATALIZADORES NiMgLaZr

VI. RESULTADOS: CATALIZADORES NiMgLaZr (12% p/p de níquel).

En este Capítulo se reporta la incorporación de magnesio al catalizador NiLaZr con el fin de mejorar la actividad y estabilidad catalítica, y disminuir los fenómenos de desactivación. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior se propone utilizar los catalizadores, cuya preparación fue descrita en la sección III.2.3., en los procesos con mejores resultados para ser implementados en la valorización de glicerina cruda y el biogás; el reformado con y sin agregado de oxígeno para el primer caso, en donde se ensayarán tres temperaturas distintas (650, 700 y 750 °C) y el tri-reformado para el caso del biogás, trabajando a 800 °C. A diferencia del capítulo anterior se utilizará una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$, que es una composición muy similar al biogás que se produce en Uruguay, con el objetivo de obtener un gas de síntesis adecuado para la producción de combustibles líquidos ($\text{H}_2/\text{CO}=2$).

VI.1 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiMgLaZr.

Las propiedades texturales de los catalizadores NiMgLaZr son similares a las ya informadas para los catalizadores NiLaMe ya que el método de preparación es el mismo al igual que la temperatura de calcinación (850 °C). No hay una modificación significativa en el área BET por la sustitución de lantano por magnesio obteniéndose valores bajos como los analizados anteriormente. En el diámetro de cristalita de níquel de los catalizadores reducidos a 800 °C si se puede observar una tendencia: a mayor contenido de magnesio menor diámetro. Esto puede estar asociado a una mayor interacción entre el níquel y el soporte como se discutirá más adelante. El contenido de níquel y de los demás elementos constituyentes se encuentran razonablemente cerca de los valores nominales.

Tabla VI.1. Propiedades fisicoquímicas de catalizadores NiMgLaZr.

Catalizador	Mg0	Mg1	Mg2	Mg3	Mg4
Área BET (m ² g ⁻¹)	7,3	11,5	10,8	14,2	12,8
D _{Ni} (nm) ^a	20	20	18	17	16
Ni (% p/p) ^b	11,7	11,6	11,8	11,5	11,7
Ni (% p/p) ^c	12,3	12,4	12,5	11,9	12,5
Mg (% p/p) ^c	-	0,8	1,3	2,9	4,2

^a Calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

^b Determinado por ICP-AES.

^c Determinado a partir de MEB- EDS.

Para estudiar el efecto de la adición de magnesio en la estructura cristalina del catalizador NiLaZr se realizaron los difractogramas de los catalizadores frescos y reducidos que se presentan en la Figura VI.1. Para los catalizadores frescos (Figura VI.1a) se observan los picos en $2\theta = 28,9^\circ$, $33,6^\circ$, $48,2^\circ$, $57,2^\circ$, $59,9^\circ$ y $70,6^\circ$ asociados al óxido mixto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [254]. Para los catalizadores que contienen magnesio los picos observados en $2\theta = 37,1^\circ$, $43,2^\circ$ y $62,7^\circ$ pueden corresponder

a NiO, MgO o a una solución sólida NiO-MgO debido a la similitud entre sus estructuras cristalinas [273]. Ambos óxidos presentan una estructura cristalina tipo NaCl y la diferencia de radios iónicos de Mg^{2+} (0,065 nm) y Ni^{2+} (0,070 nm) es pequeña. Por lo tanto, las soluciones sólidas de óxido tipo $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ podrían formarse [274]. La formación de una solución sólida se puede corroborar comparando el pico en $2\theta = 43,2^\circ$ con los difractogramas del NiO y MgO puros que se observa en la Figura VI.2.

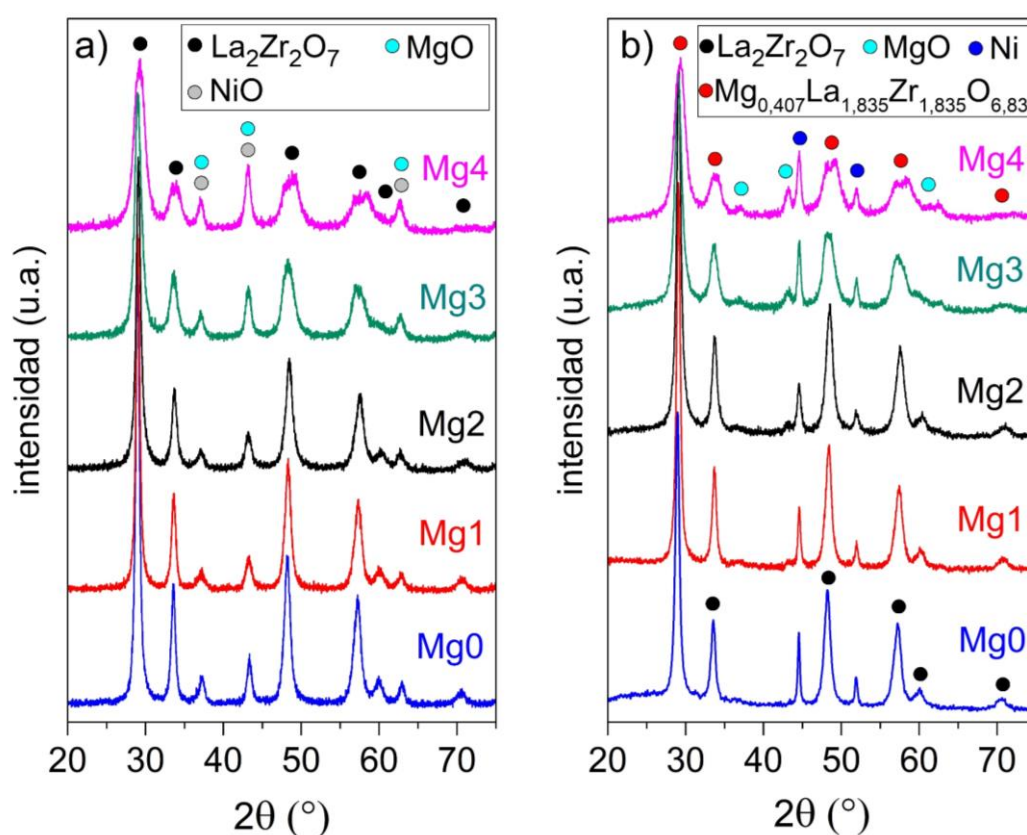


Figura VI.1. Difractogramas de catalizadores NiMgLaZr. a) frescos y b) reducidos.

Al aumentar el contenido de magnesio este pico se desplaza, desde el NiO para el catalizador Mg0, hacia valores más cercanos al óxido MgO. En los catalizadores reducidos (Figura VI.1b) se identifica la estructura $\text{Mg}_{0,407}\text{La}_{1,835}\text{Zr}_{1,835}\text{O}_{6,83}$, en donde el magnesio aparece incorporado dentro del óxido mixto La-Zr. Para los

catalizadores que contienen mayor contenido de magnesio también se segrega la fase MgO. En todos los catalizadores reducidos se identifica níquel metálico asociado a los picos en $2\theta = 44,6^\circ$ y $51,8^\circ$.

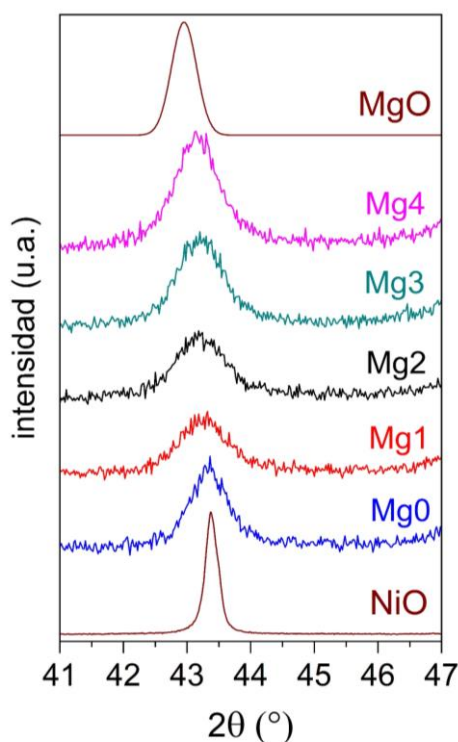


Figura VI.2. Comparación del pico en $2\theta = 43,2^\circ$ para los catalizadores NiMgLaZr frescos junto a los compuestos puros NiO y MgO.

En la Figura VI.3. se muestran los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores NiMgLaZr con la deconvolución de tipo gaussiano. Al igual que en los capítulos anteriores se observan diferentes regiones que se pueden atribuir a la reducción de partículas de NiO con diferente tamaño y distinta interacción con el soporte. Se observa claramente que cuanto mayor es la cantidad de magnesio en el catalizador, mayor es la temperatura de máximo consumo de H_2 observado en el perfil de RTP- H_2 lo que indica que la adición de magnesio modifica las propiedades de reducción del catalizador. También puede verse que en los catalizadores promovidos con magnesio no aparece consumo de H_2 por

debajo de 500 °C, que si se observa en el catalizador no promovido (Mg0), asociado a NiO con una interacción más débil con el soporte. La interacción más fuerte entre MgO y NiO probablemente dificulte la reducción del NiO, debido a la formación de una solución sólida de NiO-MgO. Está reportado que las soluciones sólidas de NiO-MgO tienen dos rangos de reducción dependiendo de la ubicación de los iones Ni^{2+} : el intervalo de temperaturas 398-820 °C, en el que se reducen principalmente los iones Ni^{2+} situados en la superficie, mientras que el Ni^{2+} localizado profundamente en la red de MgO se reduce por encima de los 820 °C [274,275]. Teniendo en cuenta esto, en los catalizadores reducidos el níquel metálico proviene de iones Ni^{2+} situados en la superficie de la solución sólida.

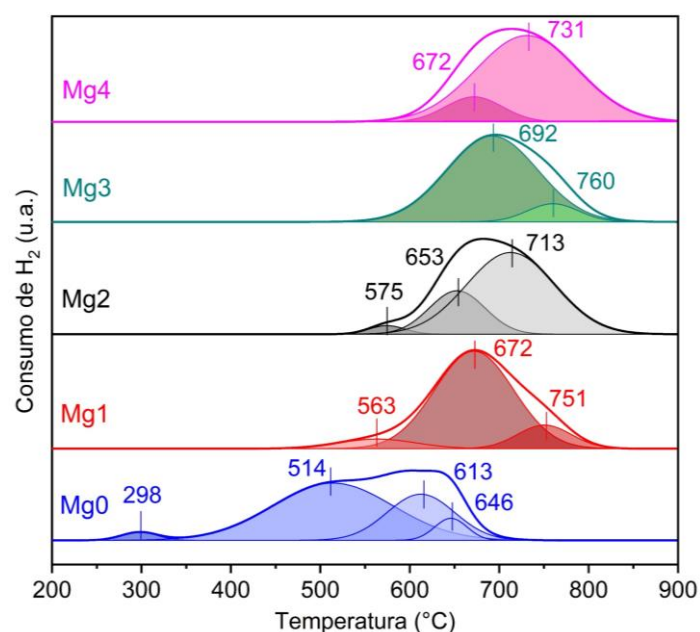


Figura VI.3. Perfiles de reducción térmica programada de catalizadores NiMgLaZr.

La reducibilidad de los catalizadores también se ve afectada por la presencia de magnesio. En la Tabla VI.2 puede verse que la cantidad de H_2 consumido disminuye al aumentar la composición de magnesio. Esto podría deberse a una

reducción progresiva del porcentaje de iones Ni^{2+} situados en la superficie y su integración en la red de MgO , a medida que aumenta la cantidad de este último.

Tabla VI.2. Deconvolución de perfiles de RTP- H_2 de catalizadores NiMgLaZr.

Cat.	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				Porcentaje de H_2 consumido (%)				H_2 total consumido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	1 ^{er} pico	2 ^{do} pico	3 ^{er} pico	4 ^{to} pico	
Mg0	298	514	613	646	2,7	62,5	28,3	6,5	2310
Mg1	563	672	751	-	7,7	79,2	13,1	-	1976
Mg2	575	653	713	-	3,1	24,3	72,6	-	1993
Mg3	692	760	-	-	89,4	10,6	-	-	1908
Mg4	672	731	-	-	13,9	86,1	-	-	1891

La influencia de la adición de magnesio sobre la basicidad de los catalizadores se estudió mediante desorción térmica programada de CO_2 y los perfiles de desorción se muestran en la Figura VI.4. Además, en la Tabla VI.3. se presenta la cuantificación de los distintos tipos de sitios básicos. El catalizador sin promover (Mg0) presenta una basicidad total de $105,7 \mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$.

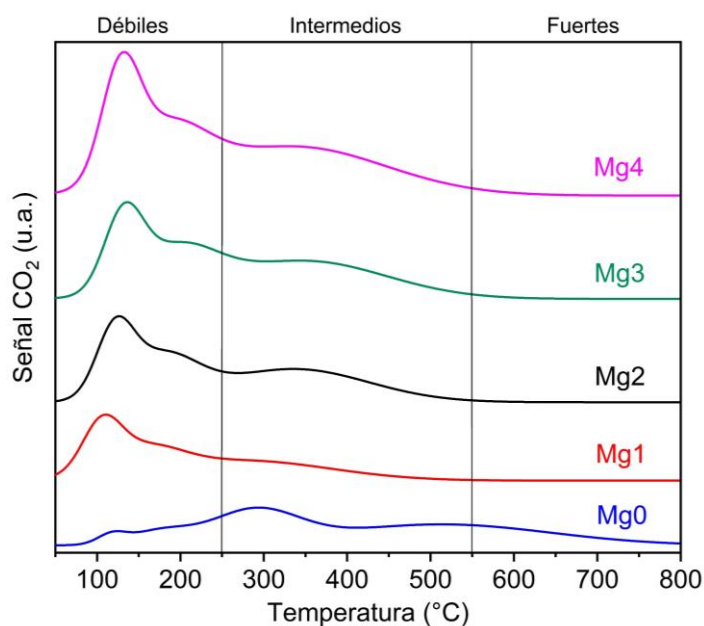


Figura VI.4. Perfiles de desorción térmica programada de CO_2 de catalizadores NiMgLaZr.

Al ir agregando magnesio se observa un importante aumento en la basicidad total llegando a casi triplicar el valor de Mg0 para el catalizador con mayor contenido de magnesio (Mg4). La distribución porcentual de los sitios básicos prácticamente se mantiene constante, con un aumento de los sitios de naturaleza débil e intermedia. Los resultados confirman que la basicidad se potencia considerablemente por la adición de magnesio, lo que conduce a una mejora de la afinidad de adsorción para el CO₂.

Tabla VI.3. Basicidad total y distribución de sitios básicos de catalizadores NiMgLaZr.

Cat.	Sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)			Sitios básicos (%)			Basicidad total ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)
	Débiles	Inter.	Fuertes	Débiles	Inter.	Fuertes	
Mg0	22,9	59,7	23,1	21,7	56,4	21,9	105,7
Mg1	79,7	50,8	1,7	60,3	38,4	1,3	132,2
Mg2	115,9	82,5	4,9	57,0	40,6	2,4	203,3
Mg3	145,2	112,1	9,6	54,4	42,0	3,6	266,9
Mg4	179,1	129,3	3,4	57,4	41,5	1,1	311,8

VI.2 Resultados del reformado de glicerina cruda

En la Figura VI.5 se presentan los datos del reformado de glicerina cruda con y sin agregado de oxígeno a 650, 700 y 750 °C.

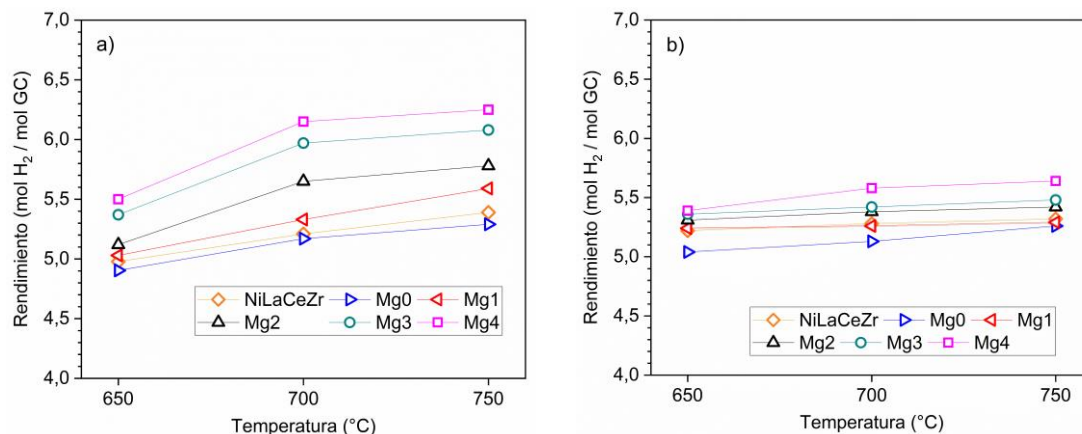


Figura VI.5. Rendimiento a H₂ de catalizadores NiMgLaZr en: a) RGCv y b) ROGCV (GHSV= 20 L h⁻¹g⁻¹; WHSV_{GC}= 3 h⁻¹; t = 0,5 h).

Temperaturas mayores no fueron ensayadas por dificultades experimentales en la alimentación de GC. En cada temperatura el catalizador (previamente reducido a 800 °C) permanece 30 minutos, y se presentan además de los catalizadores conteniendo magnesio, el catalizador sin promover NiLaZr (Mg0) junto con el catalizador NiLaCeZr, el mismo del capítulo anterior, con el que se obtuvo la mayor actividad y estabilidad. Para el reformado con vapor de glicerina cruda (Figura VI.5a) se observa que ya a 650 °C la adición de magnesio conduce a una mayor cantidad de H₂ producida. Esto demuestra que la basicidad del catalizador tiene un papel fundamental en la actividad catalítica probablemente favoreciendo la conversión de la glicerina cruda a productos gaseosos. Al aumentar la temperatura, esta conversión de GC a productos gaseosos se ve favorecida, además del proceso global del reformado de GC, que incluye el reformado de hidrocarburos livianos (CH₄, C₂ y C₃), que se encontraron en el gas de salida del RGCv en los ensayos con los catalizadores NiLaMe. Un

comportamiento similar fue observado por Calles et al. durante el reformado de glicerol sobre catalizadores Ni/SBA-15 promovidos con Mg y Ca, en donde esta incorporación favoreció la mayor conversión de glicerol y producción de hidrógeno, además de una mayor resistencia a la formación de carbón con depósitos de características más amorfas que son más fáciles de gasificar [276]. También hay estudios que explican que existe una alta afinidad por el agua para adsorberse sobre el MgO lo que facilita la reacción entre el carbón depositado y el vapor adsorbido para la formación de CO o CO₂ [277]. Otro parámetro a tener en cuenta es que al aumentar el contenido de magnesio el tamaño de cristalita de níquel disminuye y esto afecta negativamente al mecanismo de formación de los filamentos de carbono, típicamente encontrado en este tipo de catalizadores [276]. En el trabajo de Lian *et al.* se reporta el efecto del MgO en catalizadores Co-Mo/MgO-Al₂O₃ durante la reacción de WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) encontrando que a bajas temperaturas la conversión de CO aumenta con el contenido de MgO, pero a altas temperaturas el efecto se minimiza ya que esta reacción es exotérmica y el equilibrio se desplaza hacia la producción de CO [278]. En el reformado de glicerina cruda con agregado de oxígeno (Figura VI.5b) la influencia de la temperatura es menos evidente probablemente porque ya la conversión a fase gaseosa determinada para los catalizadores sin promover ya era superior al 90% a 650 °C (Tabla V.4). En cuanto a la influencia del contenido de magnesio, se aprecia un aumento en el rendimiento a hidrógeno, por ejemplo, a 650 °C pasando de 5,0 para el catalizador sin promover (Mg0) a 5,4 mol H₂/mol GC con el catalizador con mayor contenido de magnesio (Mg4).

En la Figura VI.6 se presenta el estudio de estabilidad realizado con el catalizador Mg4 en el RGCV a 750 °C comparándose con el catalizador comercial. Se puede observar una caída del rendimiento de 6,1 a 4,7 mol H₂/mol GC con un promedio de 5,1 mol H₂/mol GC, lo que representa una disminución de la actividad de 23,0%. Si se compara con la caída de rendimiento del catalizador NiLaCeZr a 650 °C en el ROGCV (19,2%) mostrada en el capítulo anterior (Figura V.10), se concluye que un aumento de 100 °C en la temperatura de reacción tendría casi el mismo efecto que incorporar oxígeno en la alimentación. El catalizador comercial muestra una disminución más pronunciada en el rendimiento llegando al 39% menos luego de esas 20 horas de reacción.

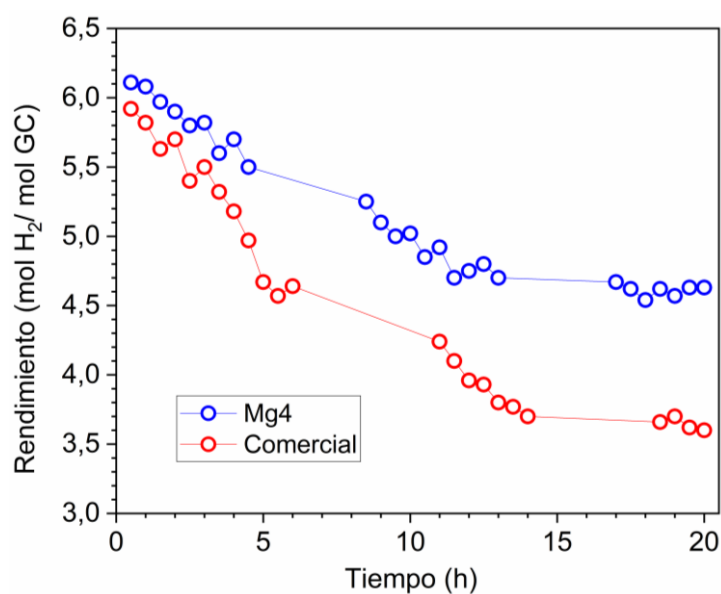


Figura VI.6. Ensayo de estabilidad de RGCV con el catalizador Mg4 y el catalizador comercial ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 35\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{WHSV}_{\text{GC}} = 10\text{ h}^{-1}$).

VI.3 Resultados del tri-reformado de biogás.

El estudio del proceso de tri-reformado, durante 10 horas, utilizando una mezcla $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/1/0,25$, que es una alimentación cercana a las condiciones estequiométricas, se muestra en la Figura VI.7. Las conversiones de CH_4 y CO_2 aumentan considerablemente con la incorporación de magnesio.

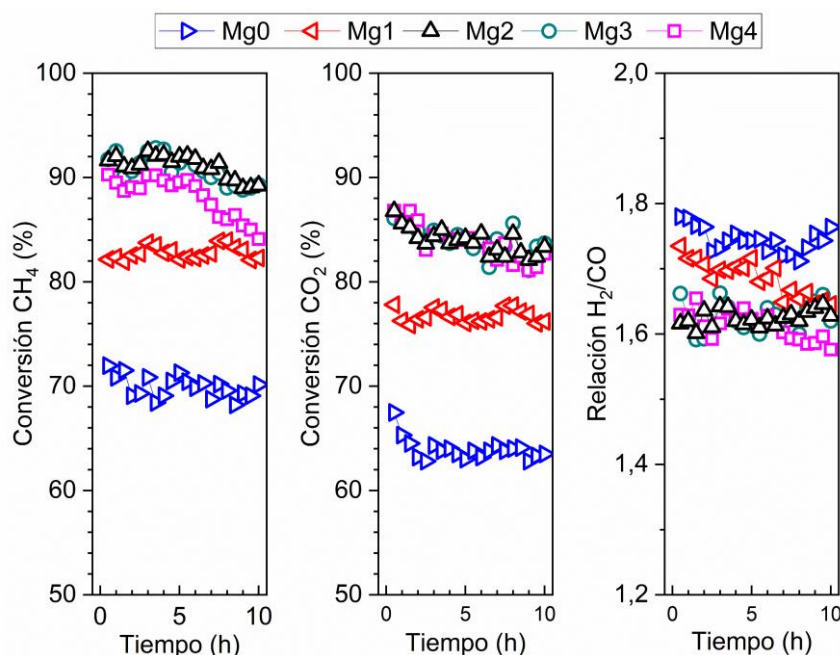


Figura VI.7. Resultados del tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/1/0,25$) de catalizadores NiMgLaZr a 800 °C.

El catalizador que no contiene magnesio (Mg0) presenta una conversión de CH_4 promedio de 70% mientras que ya con el catalizador Mg2 se alcanza una conversión de 90%. Sin embargo, una cantidad incorporada mayor de magnesio al catalizador Mg2 no favorece una conversión mayor. La conversión de CO_2 presenta una tendencia similar, aumentando desde 63% en el catalizador no promovido hasta 85% en el catalizador Mg2. El aumento de basicidad promovido por el magnesio da como resultado una mayor capacidad de adsorción de CO_2 y, en consecuencia, una mayor conversión. Los valores obtenidos de conversión para ambos reactivos, con los catalizadores Mg2 en adelante, son muy cercanos

a los que predice el equilibrio termodinámico (93,4% y 87,0% para CH_4 y CO_2 , respectivamente). El valor obtenido para la relación H_2/CO depende principalmente de las conversiones de CO_2 y H_2O . Como estos dos reactivos compiten por los mismos sitios activos, los catalizadores que presentan una menor conversión de CO_2 (Mg0 y Mg1) implicaría una mayor conversión de H_2O y por lo tanto se obtiene una mayor relación H_2/CO , ya que se está favoreciendo el reformado con vapor. Para los catalizadores con mayor basicidad, se obtienen menores valores para la relación H_2/CO ya que, al presentar el CO_2 un carácter más ácido que el agua, en esta competencia de sitios activos se favorece el reformado seco [279].

La cantidad de depósitos carbonosos se determinó a partir del análisis termogravimétrico de los catalizadores usados que se presentan en la Figura VI.8.

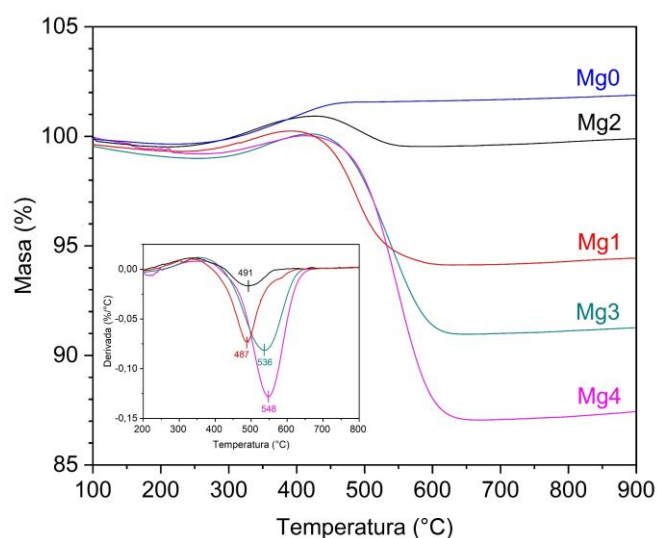


Figura VI.8. Termogramas de catalizadores NiMgLaZr usados durante el tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=3/1/1/0,25$) a 800 °C.

La cantidad de carbón depositado sigue el siguiente orden creciente: $\text{Mg0} < \text{Mg2} < \text{Mg1} < \text{Mg3} < \text{Mg4}$. También se observa en la imagen de la derivada de los termogramas que el pico correspondiente a la máxima variación de peso respecto a la temperatura se desplaza a temperaturas mayores, lo que indica que la

naturaleza del carbón depositado es distinta, siendo de una naturaleza más gráfica para mayor contenido de magnesio. Sin embargo, la conversión de CH_4 es distinta para todos los catalizadores por lo que es más adecuado realizar la comparación de actividad y cantidad de depósitos carbonosos en forma simultánea. Para ello, en la Figura VI.9 se presenta la conversión de CH_4 y CO_2 promedio en las 10 horas de reacción y el contenido de carbón obtenido por análisis elemental. Como se puede ver, a partir de Mg2 ambas conversiones permanecen prácticamente constantes, pero hay diferencias significativas en la cantidad de carbón depositada.

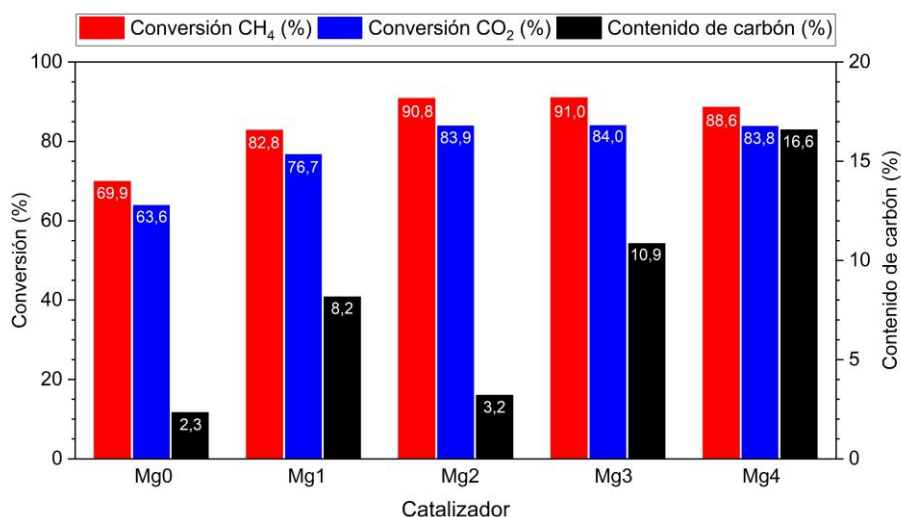


Figura VI.9. Resultados del tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/1/0,25$) de catalizadores NiMgLaZr a 800 °C. Comparación entre conversión de CH_4 y CO_2 y la cantidad de carbón.

En el trabajo de Koo *et al.*, donde se reporta la incorporación de MgO a un catalizador Ni/ Al_2O_3 para el reformado combinado de metano, el catalizador con mayor contenido de magnesio es el que presenta mayor contenido de carbón [280]. Esto puede explicarse por una basicidad excesiva que promueve en mayor grado la disociación de CO_2 en CO y O, lo que favorece la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) por el exceso de CO superficial, generando una mayor cantidad de carbón depositado en la superficie del catalizador. Además, el oxígeno

proveniente de la disociación de CO_2 puede oxidar al níquel desactivando el catalizador [281]. Un buen balance entre las diferentes propiedades del catalizador Mg2 (composición, tamaño de cristalita de níquel, interacción metal-soporte, basicidad) son óptimas para tener una muy buena actividad y escasa formación de carbón, por lo que puede seleccionarse como el catalizador más prometedor para la reacción de tri-reformado.

Se realizó un estudio variando la cantidad de agua en la alimentación con una relación ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/X/0,25$), trabajando a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con el catalizador Mg2 durante 1 hora de reacción, con la finalidad de obtener un GS con una relación $\text{H}_2/\text{CO} \cong 2$ (también conocido más recientemente como *metgas*, cuando se va a aplicar directamente para la síntesis de metanol u otras tecnologías GTL) [282]. Como puede verse en la Figura VI.10, con $X=2$ se obtiene un GS con una relación $\text{H}_2/\text{CO}=2$ que se utilizará para el ensayo de estabilidad.

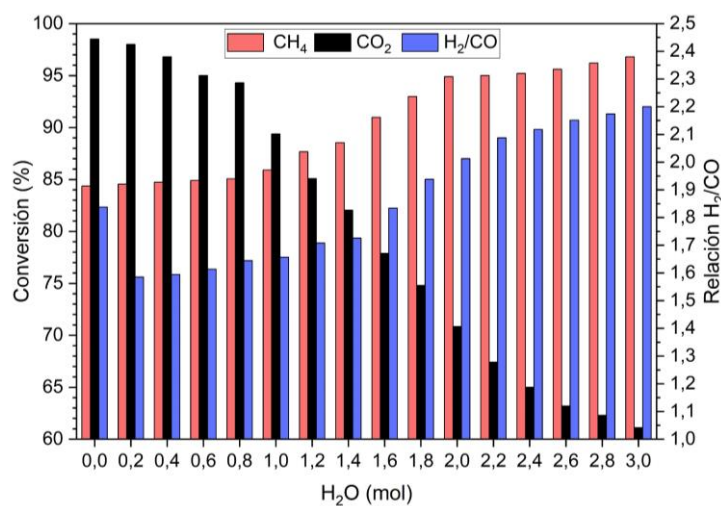


Figura VI.10. Influencia de la cantidad de H_2O en la relación H_2/CO durante el tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/X/0,25$) a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con el catalizador Mg2.

El ensayo de estabilidad (Figura VI.11) se realizó con una alimentación ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/2/0,25$), trabajando a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 100 horas, comparando el catalizador Mg2 con un catalizador comercial de reformado.

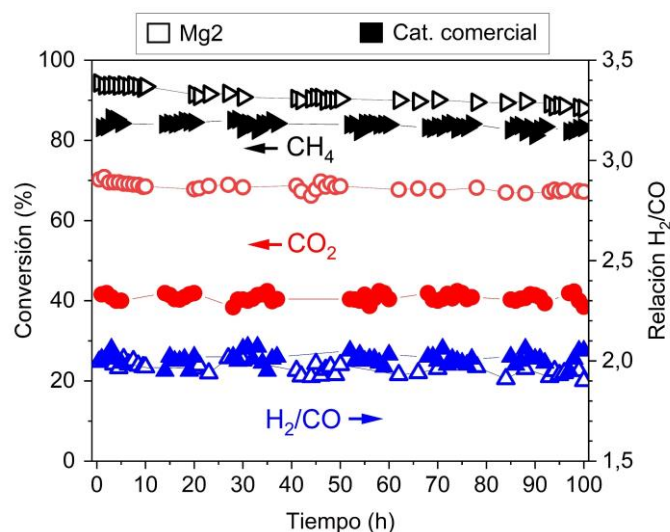


Figura VI.9. Ensayo de estabilidad durante el tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/2/0,25$) a 800°C .

Como puede verse, ambos catalizadores presentan buena estabilidad en el ensayo durante las 100 horas de reacción. El catalizador Mg2 presenta conversiones superiores de CH_4 y CO_2 respecto al catalizador comercial. La relación H_2/CO varía en el rango (1,9-2,1), durante las 100 horas, para ambos catalizadores. En la Tabla VI.4 se reporta la composición promedio del gas de síntesis para ambos catalizadores durante las 100 horas.

Tabla VI.4. Composición del gas de salida promedio durante el ensayo de estabilidad para el catalizador Mg2 y el catalizador comercial.

Gas	Cat. Mg2	Cat. Comercial
H ₂ (% vol.)	63,5	60,2
CO (% vol.)	31,8	29,7
CH ₄ (% vol.)	1,7	4,0
CO ₂ (% vol.)	3,0	6,1
Relación H ₂ /CO	1,99	2,03
Carbón (% p/p)	0,6	1,4

Puede observarse que con el catalizador Mg2 se obtienen contenidos algo mayores de los 2 componentes principales del mismo (H_2 y CO), mientras que la cantidad de CH_4 y CO_2 en el gas de salida con el catalizador comercial es mayor. Un contenido importante de estos 2 últimos gases puede afectar su utilización

posterior. Por ejemplo, en la combustión de gas de síntesis la presencia de CH_4 retrasa el proceso de ignición [283]. En la síntesis Fischer-Tropsch la presencia de CO_2 puede modificar, dependiendo del catalizador utilizado, la distribución de productos ya que puede ocurrir la hidrogenación de CO_2 para generar CH_4 [284]. En la Tabla VI.4 también se presenta la cantidad de carbón para ambos catalizadores durante el ensayo de estabilidad. En los dos casos la cantidad de carbón depositada es muy baja confirmando la buena performance que presenta el proceso de tri-reformado para convertir el biogás en un gas de síntesis adecuado para una gran cantidad de aplicaciones. El análisis de la posible sinterización de níquel en ambos catalizadores se estudió determinando el tamaño de cristalita antes y después de su uso, utilizando la ecuación de Scherrer (Figura VI.10). El catalizador Mg2 presenta una variación de tamaño de cristalita desde 18 a 19 nm, lo que supone un aumento del 5,5%. Para el catalizador comercial la variación determinada es de 6 nm lo que supone un 17,5% de aumento de tamaño. A partir de estos resultados se puede concluir que el catalizador Mg2 presenta una mayor resistencia a la sinterización en las condiciones de reacción.

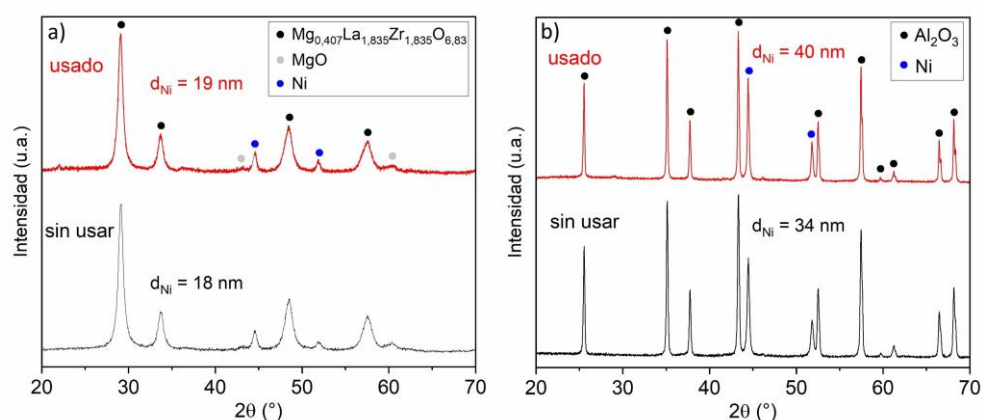


Figura VI.10. Análisis de la sinterización de níquel en los catalizadores Mg2 y comercial durante el ensayo de estabilidad de 100 horas.

VI.3. Conclusiones parciales.

En este capítulo se estudió la incorporación de magnesio en el catalizador NiLaZr. Cuatro catalizadores con distinto contenido de magnesio fueron ensayados en el reformado de glicerina cruda con y sin agregado de oxígeno, y en el tri-reformado de biogás, junto con el catalizador no promovido (Mg0). Esta incorporación permite aumentar la conversión a fase gaseosa en las experiencias de reformado con vapor de glicerina cruda. Con el catalizador que contiene mayor cantidad de magnesio se aumenta de 5,0 H₂/mol GC (obtenido para Mg0) a 5,4 mol H₂/mol GC, trabajando a 650 °C. Un estudio de estabilidad a 750 °C con el catalizador Mg4 permite obtener una caída del rendimiento de 6,1 a 4,7 mol H₂/mol GC, en las primeras 20 horas de funcionamiento, que puede compararse con el ensayo del catalizador NiLaCeZr a 650 °C, pero con agregado de oxígeno, presentando una caída del rendimiento a H₂ de 5,2 a 4,2 mol H₂/mol GC, lo que permite que al trabajar a 100 °C más se evita la incorporación de oxígeno en la alimentación.

En el proceso de tri-reformado, el catalizador Mg2 presenta la mejor performance atribuido a propiedades óptimas de composición, tamaño de partícula de níquel, interacción metal-soporte y basicidad. Se realizó un ensayo de estabilidad durante 100 horas con este catalizador Mg2 y se comparó con un catalizador comercial de reformado. El catalizador Mg2 presenta las mayores conversiones de CH₄ y CO₂, la menor cantidad de carbón depositado y el menor grado de sinterización de la partícula de níquel determinado por la ecuación de Scherrer utilizando los difractogramas de los catalizadores sin usar y usados. El catalizador Mg2 se presenta como un buen candidato para el proceso de tri-reformado.



CAPÍTULO VII

RESULTADOS:

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

VII. CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.

En este capítulo se reporta la incorporación del catalizador Mg_2 al monolito metálico $FeCrAl$. Se caracterizó el monolito antes y después del tratamiento térmico por diferentes técnicas fisicoquímicas, las características de la solución (cantidad de sólido y viscosidad), la cantidad de catalizador depositada, la adherencia al monolito y las características de la superficie del catalizador. Se evaluó el monolito preparado en el tri-reformado de biogás en iguales condiciones que el capítulo anterior.

VII.1. Caracterización fisicoquímica de los monolitos.

En la Figura VII.1 se presentan los difractogramas de la lámina $FeCrAl$ antes y después del tratamiento térmico a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. En la lámina antes del tratamiento aparecen los picos característicos asociados a la fase Fe_2CrAl en $2\theta = 44,4^{\circ}$ y $64,6^{\circ}$, los cuales disminuyen su intensidad luego del tratamiento térmico [285].

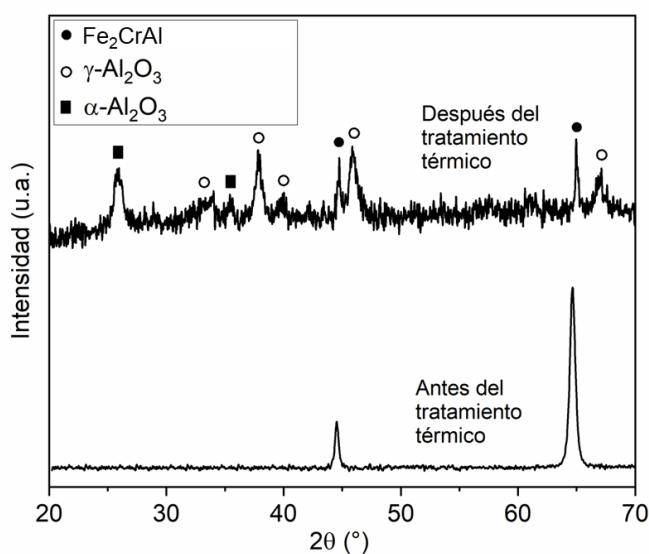


Figura VII.1. Difractogramas de la lámina $FeCrAl$ antes y después del tratamiento térmico a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas.

En el difractograma de la lámina luego del tratamiento térmico aparecen picos asociados a γ y α - Al_2O_3 [286,287].

En la Figura VII.2 pueden observarse las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la aleación FeCrAl antes y después del tratamiento térmico.

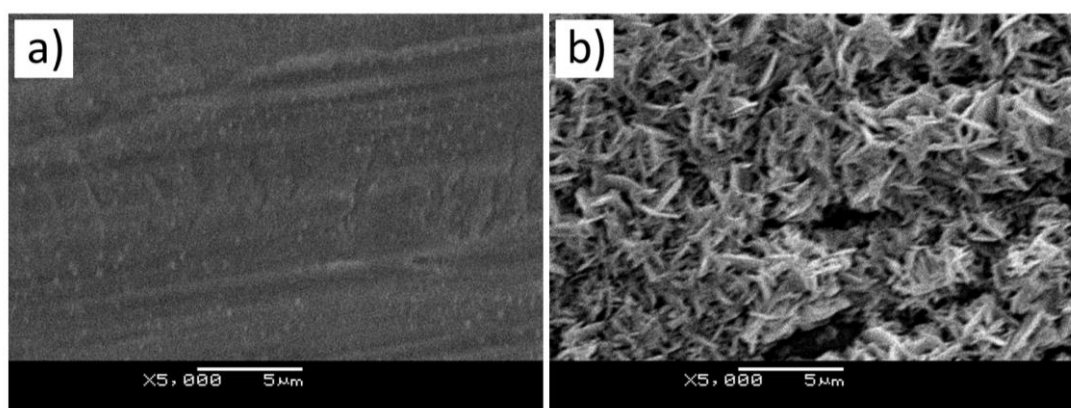


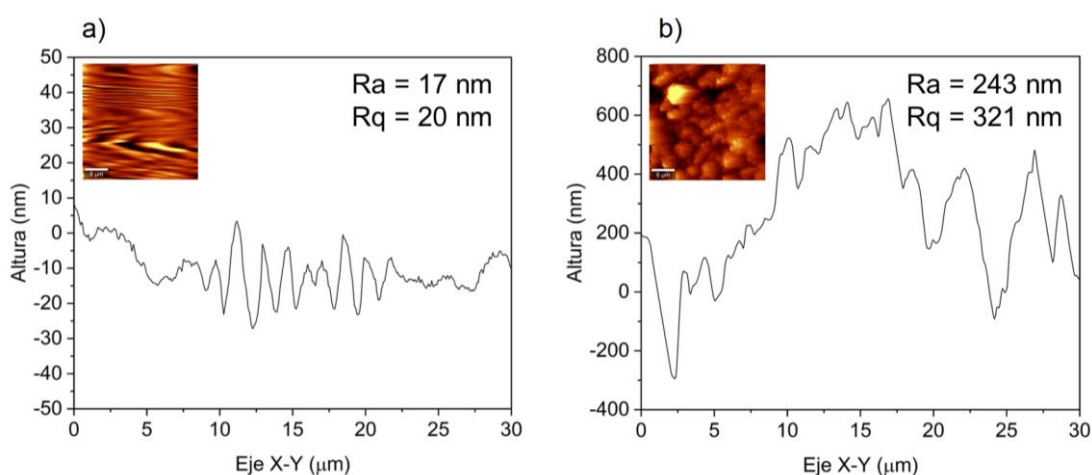
Figura VII.2. Imágenes MEB de la lámina de FeCrAl a) antes y b) después del tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas.

A partir de la cuantificación por EDS de los elementos de la muestra luego del tratamiento térmico (Tabla VII.1) se evidencia un importante aumento del porcentaje de aluminio y oxígeno y una disminución del porcentaje de hierro y cromo. Tal como se comentó en la Sección I.5.1.2, la oxidación a alta temperatura promueve la formación de una capa de óxido de aluminio en la superficie de la aleación. La migración del aluminio a la superficie mediante el mecanismo de difusión atómica conduce a la formación de *whiskers* de Al_2O_3 distribuidos homogéneamente sobre la superficie metálica que mejora el anclaje del catalizador depositado. La temperatura y tiempo del tratamiento térmico utilizada es similar a la reportada por otros autores [282,283]. La capa de alúmina formada por el tratamiento térmico impide la detección de los elementos que constituyen la superficie de la aleación.

Tabla VII.1. Composición obtenida a partir de EDS del monolito antes y después del tratamiento, y luego de la deposición del catalizador (promedio de 3 zonas).

Elemento	Antes tratamiento	Después tratamiento	Después deposición catalizador
	(% p/p)	(% p/p)	(% p/p)
Fe	72,7	6,6	2,7
Cr	22,2	2,8	1,2
Al	5,1	53,0	6,6
O	-	37,6	20,9
Ni	-	-	13,2
Mg	-	-	1,3
La	-	-	30,0
Zr	-	-	23,9

El efecto del tratamiento térmico en la topografía superficial de las láminas de FeCrAl antes y después del tratamiento térmico se estudió por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). La Figura VII.3a permite visualizar los parámetros de rugosidad (R_a y R_q) de la lámina no tratada térmicamente, junto con el perfil de altura en función de la distancia superficial de la muestra.

**Figura VII.3.** Imágenes MFA superficiales 2D y análisis superficial de la superficie del monolito con los cálculos de rugosidad. a) antes del tratamiento térmico. b) después del tratamiento térmico.

Estos parámetros son muy bajos (17 y 20 nm respectivamente) indicando posiblemente una baja eficiencia para adherir el catalizador. Luego del

tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas los valores de rugosidad aumentan considerablemente (Figura VII.3b) obteniéndose valores de 243 nm para la rugosidad media aritmética y 321 nm para la rugosidad media cuadrática. Estas irregularidades en la superficie, generadas con el tratamiento térmico, pueden generar puntos de anclaje donde se pueda depositar el catalizador con buena adherencia.

En la Figura VII.4 puede observarse el termograma y su correspondiente derivada, obtenido en atmósfera de aire, de la solución utilizada para realizar la impregnación de los monolitos metálicos.

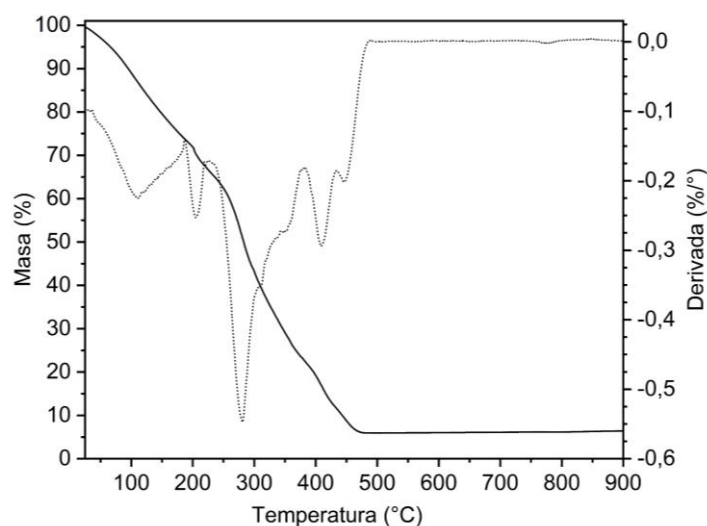


Figura VII.4. Análisis termogravimétrico de la solución utilizada para la deposición del catalizador.

La primera pérdida de peso alrededor de 100 °C se debe a la eliminación del agua residual proveniente de las sales precursoras. La segunda pérdida, que es la más importante, ocurre desde 200 a 400 °C y se atribuye a la descomposición y combustión de la resina y los subproductos en diferentes etapas. Por último, en el rango 400-450 °C se observa una pérdida de peso presumiblemente reflejando los procesos de eliminación de los residuos orgánicos de la etapa anterior en

paralelo con la cristalización del catalizador [288]. La cantidad de sólido correspondiente al catalizador presente en la solución es cercana al 6% en peso y la temperatura seleccionada para el tratamiento térmico es 500 °C, ya que luego de esa temperatura no hay una variación significativa de la masa.

La Figura VII.5 muestra la medida de la viscosidad, a 20 °C, de la solución precursora con diferentes velocidades de rotación del husillo entre 10 y 60 rpm.

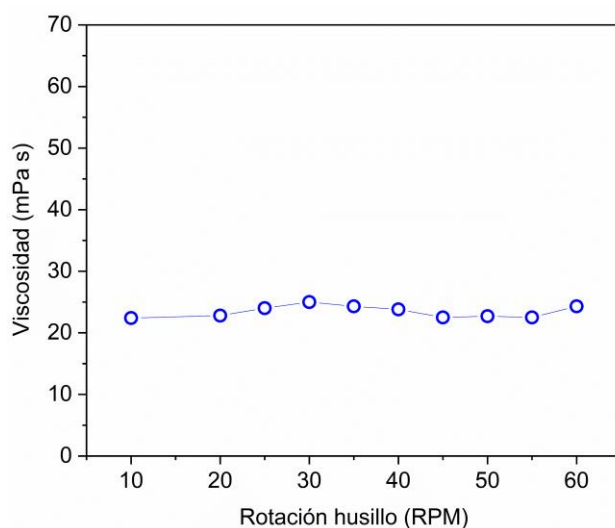


Figura VII.5. Viscosidad de la solución precursora a 20 °C.

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que la solución sigue una tendencia de comportamiento newtoniano ya que no hay variaciones apreciables de la viscosidad manteniéndose en el rango 22-25 mPa s. El valor es un poco superior al del etilenglicol puro que presenta una viscosidad de 16,1 mPa s a 25 °C [289]. La viscosidad es uno de los parámetros más importantes para controlar la incorporación del catalizador al monolito. Al trabajar con viscosidades bajas se puede obtener una capa catalítica homogénea y con buena adherencia, pero generalmente va a tener una baja cantidad de sólido por lo que van a ser necesarios varias etapas para obtener una carga aceptable de catalizador. Por el contrario, el trabajar con viscosidades altas va a permitir obtener mayores cargas

de catalizador, aunque la homogeneidad de la capa catalítica puede estar limitada, además de provocar acumulaciones y/o el bloqueo de los canales del monolito. Según diferentes autores la viscosidad óptima se encuentra en el rango 5-30 mPa s [290].

Para la deposición del catalizador sobre el monolito metálico, previamente tratado térmicamente, se sumergieron en la suspensión durante 10 minutos, se retiraron a una velocidad constante de 3 cm min⁻¹ y, a continuación, el exceso de solución se eliminó mediante el soplado de aire comprimido. En la Figura VII.6a, se representa la cantidad de catalizador depositada sobre el monolito (promedio de 8 monolitos) frente al número de procedimientos de deposición. Se observa que el procedimiento es reproducible obteniendo una cantidad de catalizador que aumenta casi linealmente con el número de procedimientos.

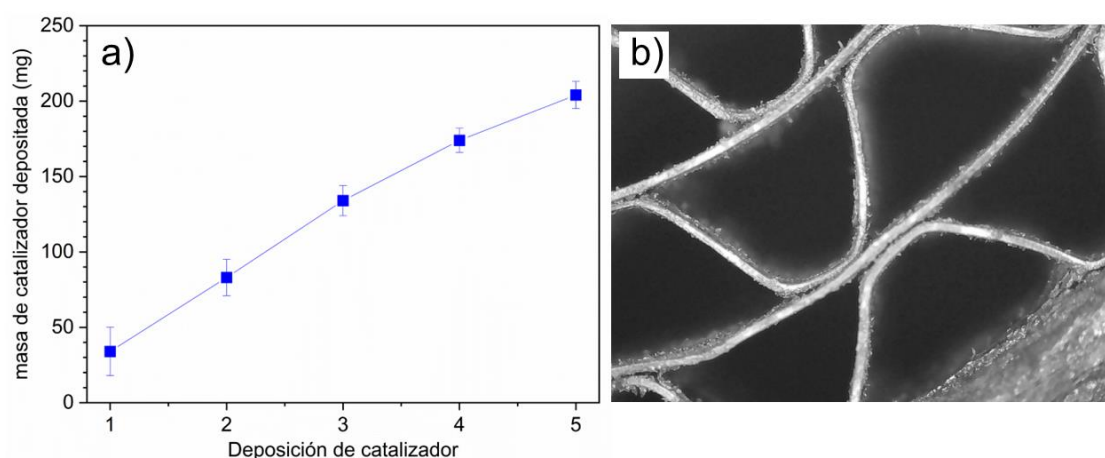


Figura VII.6. a) Incorporación del catalizador al monolito metálico. b) Imagen MEB del catalizador depositado.

Se realizaron 5 deposiciones para alcanzar una carga de catalizador cercana a 200 mg entre las cuales se realiza un tratamiento térmico a 500 °C con diferentes rampas de calentamiento (1,2,5 y 10 °C min⁻¹). Al terminar la última deposición el monolito se somete a un tratamiento térmico a 850 °C durante 5 horas para utilizar las mismas condiciones que en la preparación de los catalizadores en

polvo. En la Figura VII.6b se puede observar una imagen de microscopia electrónica de barrido del catalizador depositado sobre el monolito metálico. Un aspecto fundamental en un catalizador estructurado es la adherencia entre la capa depositada de catalizador y el monolito metálico.

La Figura VII.7 muestra los resultados del test de adherencia realizados por duplicado con las distintas rampas de calentamiento mencionadas en el párrafo anterior. Se puede observar que la adherencia del catalizador varía considerablemente con la rampa de calentamiento con valores muy bajos de adherencia para 5 y 10 °C min⁻¹.

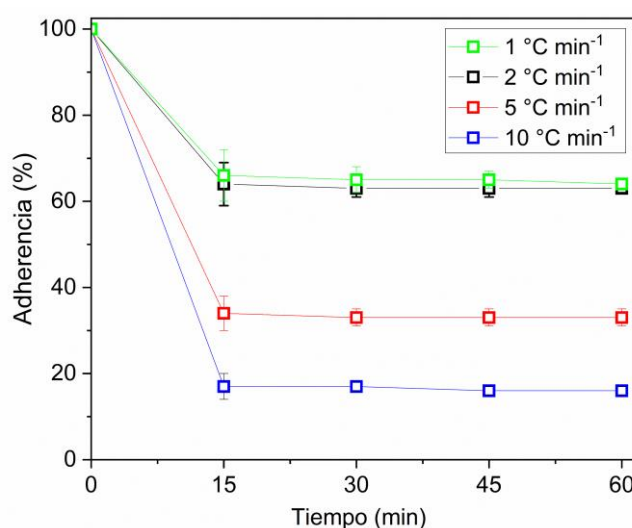


Figura VII.7. Test de adherencia del catalizador depositado sobre los monolitos.

La baja adherencia entre la lámina metálica y la capa depositada de catalizador puede explicarse por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de la capa catalítica y la lámina de FeCrAl [291]. También puede existir una débil interacción química entre las partículas de catalizador y la capa de Al₂O₃ generada sobre la lámina luego del tratamiento térmico [292]. De todas formas, los valores de adherencia son similares a los encontrados en otros trabajos que reportan la deposición del catalizador sobre monolitos metálicos. En el trabajo de

Katheria et al. se reporta la incorporación del catalizador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ a un monolito de $\text{FeCrAlloy}^\circledR$ [292]. Se prepararon suspensiones de 10 y 15% en peso de catalizador en la suspensión y se calcinaron a 600 y 800 °C sin informar la rampa de calentamiento. Los valores del test de adherencia fueron 29,6% y 31,9% para las dos temperaturas de calcinación utilizadas, respectivamente. En otro trabajo donde se reportó la preparación de monolitos de acero inoxidable creados por impresión 3D, se depositó el catalizador $\text{Ni/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ a partir de una suspensión y luego se calcinó a 450 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} [293]. En este caso se obtuvo un valor de 68% para el test de adherencia. Por último, en el trabajo de Jia et al. se depositó Al_2O_3 sobre monolitos de $\text{FeCrAlloy}^\circledR$ tratados térmicamente a 800, 900 y 1000 °C. En el test de adherencia se obtuvieron valores en el rango 18,3 - 62,8%, en distintas experiencias variando la cantidad de sólido en la suspensión, la cantidad depositada de Al_2O_3 y la temperatura de calcinación utilizada [294]. Cabe destacar que los valores de adherencia reportados en esta Tesis pueden estar afectados por parte del catalizador que queda adherido en la pared interna de la carcasa de acero inoxidable cuya adherencia probablemente sea inferior a la encontrada en la lámina de FeCrAl .

En las Figuras VII.8a y VII.8b se presentan imágenes MEB de una vista lateral del monolito donde puede estimarse el espesor de la capa de catalizador de aproximadamente 50 μm . En las Figuras VII.8c y VII.8d pueden verse grietas en la capa de catalizador depositada que se forman durante el tratamiento térmico por la evolución de gases procedentes de la descomposición térmica del polímero [292]. Estas grietas son tolerables siempre que no alteren la integridad del recubrimiento, ya que podría afectar la resistencia mecánica de la capa catalítica

provocando su desprendimiento bajo condiciones rigurosas [294]. Está reportado que estas grietas formadas podrían mejorar la difusión de reactivos y productos, en algunos procesos cuando las limitaciones difusionales son importantes [101].

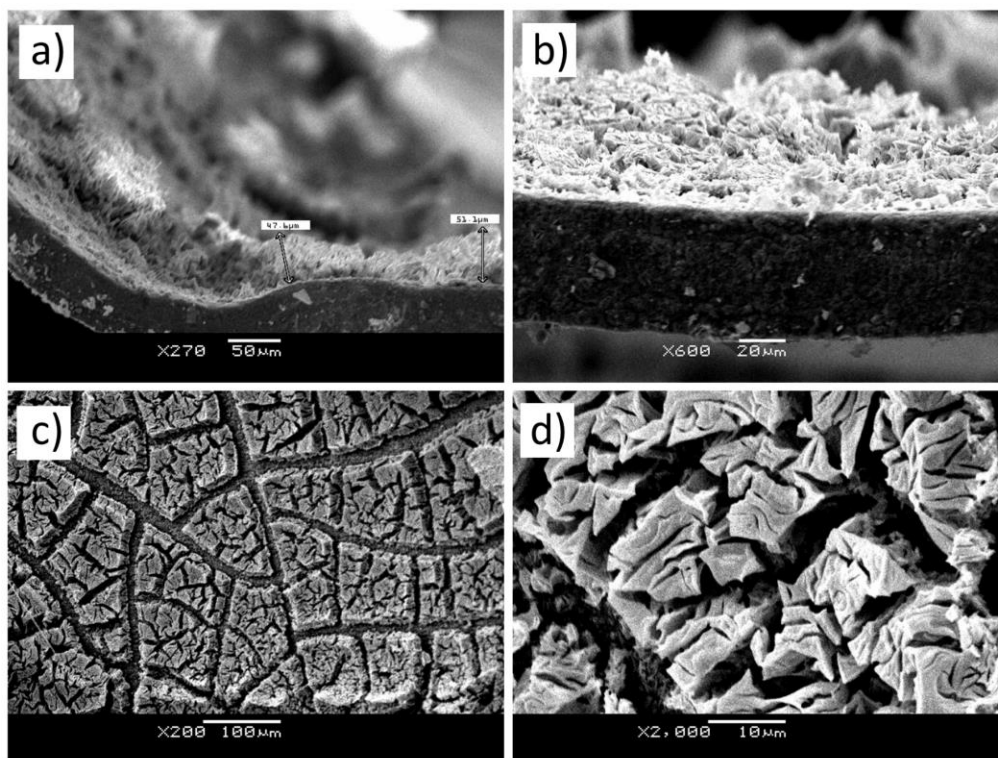


Figura VII.8. Imágenes MEB de la capa de catalizador depositada.

En la Figura VII.9a se ve una imagen de la superficie del catalizador con una línea roja que indica el escaneo que se realiza con la sonda EDS.

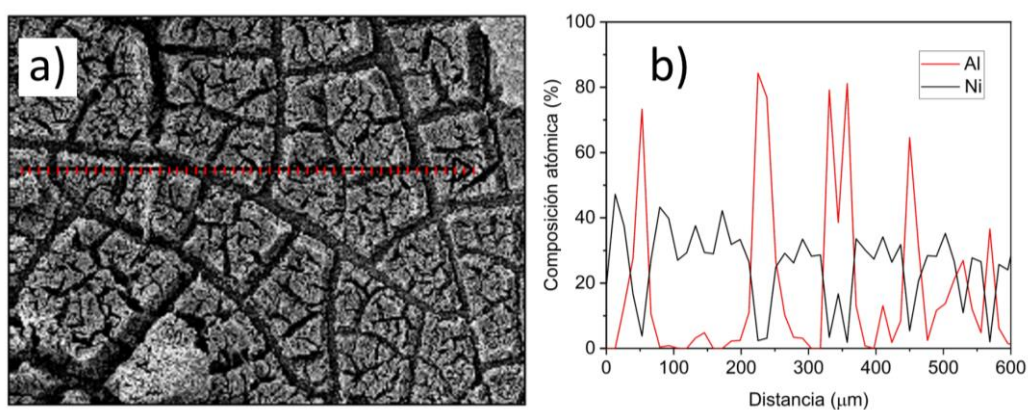


Figura VII.9. a) Imagen MEB de la superficie del monolito con la línea que se analizará por EDS. b) Resultado del escaneo lineal por EDS.

Como se observa en la Figura VII.9b, se confirma que en las grietas la ausencia de catalizador es casi total, con un valor muy elevado de aluminio en el análisis que proviene de la Al_2O_3 generada durante el tratamiento térmico.

VII.2. Resultados del tri-reformado de biogás utilizando monolitos.

Para evaluar el monolito preparado se utilizó el tri-reformado de biogás con la misma alimentación que el capítulo anterior ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/2/0,25$), trabajando a 800°C durante 20 horas. La Figura VII.10 muestra los valores de conversión de CH_4 y CO_2 y la relación H_2/CO en función del tiempo, en el ensayo con el monolito FeCrAl sin y con catalizador. El monolito sin catalizador tiene cierta actividad en el tri-reformado. El monolito con catalizador presenta buena estabilidad en las 20 horas de reacción, obteniendo valores similares al catalizador en polvo, lo que permite establecer que las grietas observadas en la capa catalítica y los valores de adherencia determinados no parecen afectar la actividad, por lo menos con la velocidad espacial utilizada ($21 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) y el tiempo de reacción utilizado.

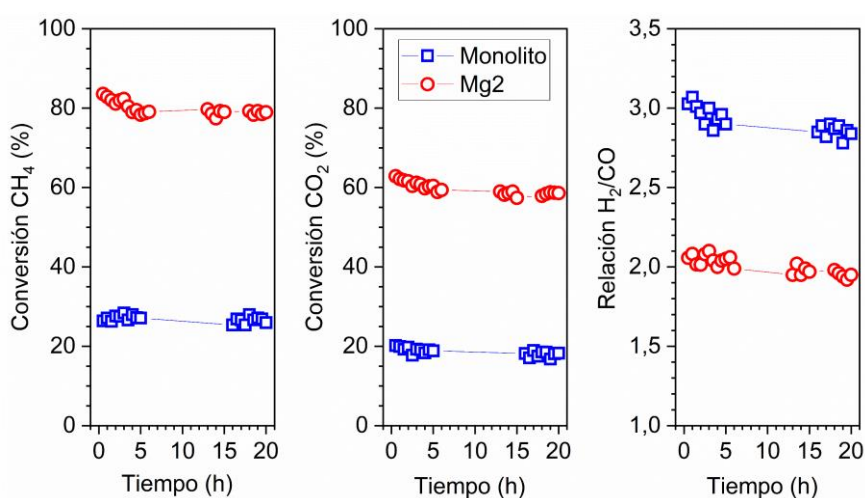


Figura VII.10. Resultados del tri-reformado de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 3/1/2/0,25$) a 800°C del catalizador Mg2 incorporado al monolito FeCrAl y del monolito sin catalizador.

VII.3. Conclusiones parciales.

En este capítulo se reportó la incorporación del catalizador Mg_2 a un monolito metálico FeCrAl. Este monolito fue caracterizado antes y después del tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas, realizado para promover la formación de una capa de Al_2O_3 que favorece la adherencia del catalizador. A partir de la microscopía electrónica de barrido pudo observarse la capa de Al_2O_3 formada; utilizando difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas y utilizando microscopía de fuerza atómica se determinó el aumento de la rugosidad de la lámina tratada térmicamente. En cuanto a la incorporación del catalizador al monolito, se estudió la posibilidad de utilizar la solución obtenida durante el método del precursor polimérico. Se determinó la cantidad de sólido en la solución y su viscosidad. La deposición se realizó en varias etapas hasta alcanzar los 200 mg de catalizador sobre el monolito. El espesor y la morfología de la capa catalítica se estudió a partir de la microscopía electrónica de barrido, observándose la presencia de grietas en la superficie que se forman por la evolución de gases procedentes de la descomposición térmica del polímero, además de por la diferencia del coeficiente de dilatación entre la lámina FeCrAl y la capa de catalizador. La adherencia de esta capa catalítica se determinó a partir del test de ultrasonido. La rampa de calentamiento del tratamiento térmico del catalizador afecta considerablemente esta adherencia. Si bien la adherencia no es tan elevada, permite mantener la actividad del catalizador durante 20 horas en el tri-reformado de biogás.



CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES GENERALES Y
TRABAJO FUTURO

VIII. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO.

A partir de los resultados presentados en esta Tesis se puede concluir que la valorización de glicerina cruda y biogás (dos derivados de la biomasa con producción en Uruguay y la región), mediante distintos procesos de reformado para la producción de gas de síntesis, es una alternativa tecnológicamente viable. La Tesis se enfocó en el diseño de catalizadores basados en níquel para los distintos procesos estudiados. A continuación, se resumen las principales conclusiones de cada uno de los derivados de biomasa valorizados y la incorporación del catalizador a un monolito metálico.

VIII.1 Glicerina cruda.

La valorización de glicerina cruda, para la producción de gas de síntesis con alto contenido de hidrógeno, está escasamente reportada en la bibliografía debido a los problemas que acarrea su utilización directa por su composición, en donde podemos encontrar materia grasa y restos del catalizador de transesterificación. Durante la tesis se ha caracterizado la glicerina cruda que se obtiene en Uruguay como subproducto de la producción de biodiesel. Se ha seleccionado el reformado con vapor como proceso para su valorización ya que tiene puntos en común con el reformado de nafta ya que ambas son líquidas. Se han diseñado catalizadores basados en óxidos mixtos con una muy buena estabilidad térmica y química. Se encontraron diferencias significativas, a través de distintos métodos de caracterización, en la actividad de los catalizadores ensayados principalmente asociados a la reducibilidad, capacidad de almacenamiento de oxígeno y basicidad. El reformado de glicerina cruda con vapor se estudió a 500

y 650 °C, encontrándose que a 500 °C la conversión de carbono a fase gaseosa es muy baja porque esa temperatura no es suficiente para gasificar la materia grasa contenida en la glicerina cruda. A 650 °C, sí se obtiene una conversión elevada a fase gaseosa pero la cantidad de carbón que se forma es apreciable afectando la estabilidad del catalizador. A esta temperatura de reacción también se confirmó la ausencia de acroleína en el gas de salida, un compuesto altamente tóxico que se genera comúnmente durante la combustión de la glicerina cruda.

Con la finalidad de reducir esos depósitos carbonosos se estudió la incorporación de oxígeno en la alimentación. A partir de este reformado con vapor oxidativo se obtiene una mayor conversión de carbono a fase gaseosa y una cantidad bastante inferior de carbón. La naturaleza del carbón hallado con el agregado de oxígeno también es diferente, permitiendo que se gasifique a menor temperatura.

También se caracterizaron las cenizas encontradas en el catalizador luego del ensayo catalítico que hasta el momento no habían sido reportadas. Se presentó un procedimiento de gasificación de depósitos carbonosos y lavado del catalizador para que se pueda retomar la actividad inicial. El catalizador con mejor desempeño (NiLaCeZr) fue comparado con un catalizador comercial (Ni/Al₂O₃) presentando una mejor actividad y estabilidad. En forma adicional, se determinó que el soporte del catalizador comercial sufre una transformación al reaccionar con las cenizas provenientes de la glicerina cruda que podrían afectar su desempeño en experiencias de larga duración.

La incorporación de magnesio, como promotor, al catalizador NiLaZr permite aumentar considerablemente la conversión a fase gaseosa en las experiencias de reformado con vapor de glicerina cruda. Con el catalizador que contiene mayor cantidad de magnesio (Mg4) se aumenta de 5,0 mol H₂/mol GC (obtenido para el

catalizador sin promover) a 5,4 mol H₂/mol GC, trabajando a 650 °C. Un estudio de estabilidad a 750 °C con el catalizador Mg₄ permite obtener una caída del rendimiento de 6,1 a 4,7 mol H₂/mol GC, en las primeras 20 horas de funcionamiento, que puede compararse con el ensayo del catalizador NiLaCeZr a 650 °C, pero con agregado de oxígeno, presentando una caída del rendimiento a H₂ de 5,2 a 4,2 mol H₂/mol GC. Esto permitiría evitar incorporar oxígeno en la alimentación si se trabaja a 100 °C más.

VIII.2 Biogás.

La valorización de biogás se llevó a cabo a través de distintos procesos de reformado para la producción de gas de síntesis. Primero se estudiaron diferentes métodos de síntesis (impregnación, coprecipitación y precursor polimérico modificado) para catalizadores NiLaTi (12% en peso de níquel), trabajando con dos composiciones de biogás sintético diferentes (CH₄/CO₂ = 1,5 y 3), para representar distintas calidades de biogás, pero con exceso de CH₄ que representa un problema extra para el catalizador, ya que este CH₄ puede descomponerse generando mayor cantidad de carbón y este tipo de composiciones esta mucho menos reportado en la bibliografía. Los resultados obtenidos durante el reformado seco indican que el catalizador preparado por el método del precursor polimérico modificado mostró la mejor estabilidad y la menor deposición de carbón en las condiciones de reacción. También se observó la tendencia donde los catalizadores con mayor tamaño de partícula de níquel presentan la mayor conversión inicial de ambos reactivos, pero también la mayor cantidad depositada de carbón. El trabajar con un biogás con mayor contenido de CH₄ conduce a una mayor deposición de carbón. Los catalizadores NiLaMe (Me = Ce, Ti, Zr), conteniendo 12% en peso de níquel, fueron evaluados en el reformado

seco (RS), reformado seco oxidativo (RSO y tri-reformado (TRI), a 800 °C durante 5 horas. Los catalizadores NiLaCeZr, NiLaZr y NiLaTiZr que poseen una mayor basicidad y una interacción más fuerte entre el Ni y el soporte son los que presentan mayor actividad y resistencia a la formación de carbón. La cantidad y naturaleza del carbón depositado en estos tres procesos es diferente: la cantidad sigue el orden: RS > RSO > TR. La naturaleza del carbón también es diferente, siendo de naturaleza más amorfa en el proceso de tri-reformado. Para el catalizador NiLaCe se observa que, durante la experiencia de tri-reformado, parte del níquel es oxidado y eso afecta su desempeño catalítico. De los tres procesos estudiados, el tri-reformado de biogás parece ser el más adecuado para producir gas de síntesis, por la elevada conversión de reactivos y la baja formación de carbón.

La incorporación de magnesio en el catalizador NiLaZr permite aumentar la conversión de CH₄ y CO₂ con una alimentación de biogas similar a la composición del biogás que se obtiene en Uruguay (CH₄/CO₂=3) El catalizador Mg₂ presenta la mejor performance atribuido a propiedades óptimas de composición, tamaño de partícula de níquel, interacción metal-soporte y basicidad. Con este catalizador Mg₂ se realizó en ensayo de estabilidad durante 100 horas, comparándolo con un catalizador comercial de reformado. El catalizador Mg₂ presenta las mayores conversiones de CH₄ y CO₂, la menor cantidad de carbón depositado y el menor grado de sinterización de la partícula de níquel. El catalizador Mg₂ se presenta como un buen candidato para para la producción de gas de síntesis a partir del proceso de tri-reformado de biogás.

VIII.3 Catalizadores estructurados.

En la última parte de la Tesis se reportó la incorporación del catalizador Mg_2 al monolito FeCrAl. Este monolito fue caracterizado por diversas técnicas antes y después del tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas, realizado para promover la formación de una capa de Al_2O_3 , que favorece la adherencia del catalizador. En cuanto a la incorporación del catalizador, se estudió la posibilidad de utilizar la solución obtenida durante el método del precursor polimérico modificado. La deposición se realizó en varias etapas hasta alcanzar los 200 mg de catalizador sobre el catalizador. El espesor y la morfología de la capa catalítica se estudió a partir de la microscopía electrónica de barrido, observándose la presencia de grietas en la superficie que se forman por la evolución de gases procedentes de la descomposición térmica del polímero. La rampa de calentamiento del tratamiento térmico afecta considerablemente la adherencia del catalizador. Si bien la adherencia no es tan elevada, en el ensayo del monolito en el tri-reformado de biogás se mantiene su actividad durante 20 horas, por lo que la adherencia es suficiente por lo menos con la velocidad espacial utilizada.

VIII.4 Trabajo futuro.

Los trabajos a futuro incluyen el estudio de las reacciones presentadas durante la Tesis, pero utilizando velocidades espaciales similares a las industriales. Evaluar la posibilidad de utilizar la glicerina de splitting (proceso para remover la grasa) que exporta ALUR para los procesos de reformado con vapor. En la valorización del biogás estudiar la influencia de los componentes minoritarios (H_2S , siloxanos, etc) sobre el desempeño catalítico. Continuar con el estudio del sistema estructurado utilizado en esta Tesis, intentando mejorar el método de deposición del catalizador y su adherencia al monolito.



CAPÍTULO IX

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] United Nations Development Programme, Human Development Report, 2020.
- [2] International Energy Agency, Global Hydrogen Review, 2021.
- [3] U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook., 2021.
- [4] International Energy Agency, World Energy Outlook, 2021.
- [5] World Energy Council, Council, World Energy Scenarios. Composing energy futures to 2050, 2013.
- [6] McKinse&Company, Energy 2050: Insights from the ground up, (2016).
- [7] BP, Statistical Review of World Energy, 2021.
- [8] G.W. Griffiths, A.J. McHugh, W.E. Schiesser, An introductory global CO₂ model, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 22 (2008) 265. <https://doi.org/10.2514/1.j055031>.
- [9] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Global Monitoring Laboratory, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. (con acceso 15/5/2023)
- [10] United Nations Climate Change, <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris> (con acceso 3/2/2023).
- [11] S.T.Wismann, J. Enbek, S.B.Vendelbo, F.B. Bendixen, W.L Eriksen, K. Asberg-Petersen, C. Frandsen, I. Chorkendorff, P.M. Mortensen, Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production, Science 364 (2019) 756–759. doi: 10.1126/science.aaw8775.

- [12] J.J. Bolívar Caballero, I.N. Zaini, W. Yang, Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels, *Applications in Energy and Combustion Science*. 10 (2022) 100064. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100064>.
- [13] D. Czyilkowski, B. Hrycak, M. Jasinski, M. Dors, J. Mizeraczyk, Microwave plasma-based method of hydrogen production via combined steam reforming of methane, *Energy*. 113 (2016) 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.088>.
- [14] M. De Falco, G. Caputo, S. Frattari, F. Gironi, M.C. Annesini, Solar steam reforming for enriched methane production: Reactor configurations modeling and comparison, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 13979–13990. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.151>.
- [15] S. Masoudi Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, Y. Yan, Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review, *Carbon Capture Science & Technology*. 1 (2021) 100003. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100003>.
- [16] IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, C.
- [17] M.I. Taipabu, K. Viswanathan, W. Wu, N. Hattu, A.E. Atabani, A critical review of the hydrogen production from biomass-based feedstocks:

- Challenge, solution, and future prospect, *Process Saf. Environ. Prot.* 164 (2022) 384–407. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.006>.
- [18] A.T. Ubando, W.H. Chen, D.A. Hurt, A. Conversion, S. Rajendran, S.L. Lin, Biohydrogen in a circular bioeconomy: A critical review, *Bioresour Technol.* 366 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128168>.
- [19] A. Gil, Challenges on waste-to-energy for the valorization of industrial wastes: Electricity, heat and cold, bioliquids and biofuels, *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100615>.
- [20] J. Baeyens, H. Zhang, J. Nie, L. Appels, R. Dewil, R. Ansart, Y. Deng, Reviewing the potential of bio-hydrogen production by fermentation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 131 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110023>.
- [21] Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply (CB), Dioxins and Dioxin like compounds in the Food supply: Strategies to Decrease Exposure, 2003: National Academies Press, USA, 53-70.
- [22] <https://www.impo.com.uy/bases/leyes/18195-2007> (con acceso 14/5/2023)
- [23] OECD/FAO, OECD-FAO Agricultural Outlook, 2021.
- [24] Ministerio de Industria, Balance Energético Nacional, (2020).(con acceso 6/2/2023).
- [25] A.R.P. Gonçalves, A.P.C. Ribeiro, S. Orišková, L.M.D.R.S. Martins, A.F. Cristino, R.G. dos Santos, Glycerol Valorization—The Role of Biochar Catalysts, *Molecules.* 27 (2022) 5634. <https://doi.org/10.3390/molecules27175634>.

- [26] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, Overview of glycerol reforming for hydrogen production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>.
- [27] J. Zhang, Y. Wang, V.L. Muldoon, S. Deng, Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 159 (2022) 112206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206>.
- [28] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.
- [29] A. Iulianelli, S. Liguori, Y. Huang, A. Basile, Model biogas steam reforming in a thin Pd-supported membrane reactor to generate clean hydrogen for fuel cells, *J. Power Sources.* 273 (2015) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.058>.
- [30] S. Jung, J. Lee, D.H. Moon, K.H. Kim, E.E. Kwon, Upgrading biogas into syngas through dry reforming, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143 (2021) 110949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>.
- [31] A. Calbry-Muzyka, H. Madi, F. Rüsch-Pfund, M. Gandiglio, S. Biollaz, Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste, *Renew. Energy.* 181 (2022) 1000–1007. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.100>.
- [32] M.D. Rey, R. Font, I. Aracil, Biogas from MSW landfill: Composition and determination of chlorine content with the AOX (adsorbable organically

- bound halogens) technique, *Energy*. 63 (2013) 161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.09.017>.
- [33] K. Chouhan, S. Sinha, S. Kumar, S. Kumar, Utilization of biogas from different substrates for SOFC feed via steam reforming: Thermodynamic and exergy analyses, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103018.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103018>.
- [34] Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de diciembre de 2018, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2018-82107> (con acceso 6/2/2023).
- [35] Pacto Verde Europeo, https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es. (con acceso 6/2/2023).
- [36] International Energy Agency, Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth, 2020.
- [37] <http://www.biovalor.gub.uy> (con acceso 8/2/2023).
- [38] I.L. Moreda, The potential of biogas production in Uruguay, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 1580–1591.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.099>.
- [39] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, A. Basile, Methanol Production and Applications: An Overview, *Methanol* 2018 3-28.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>.
- [40] C. Choe, S. Cheon, J. Gu, H. Lim, Critical aspect of renewable syngas production for power-to-fuel via solid oxide electrolysis: Integrative

- assessment for potential renewable energy source, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 161 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112398>.
- [41] S.S. Ail, S. Dasappa, Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 267–286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>.
- [42] M. Musso, S. Veiga, N. Estefan, J. Bussi, Catalytic assessment of Fe-La-Zr trimetallic mixed oxides in the Fischer-Tropsch synthesis using bio-syngas, *Biomass and Bioenergy*. 127 (2019) 105278. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105278>.
- [43] Globenewswire. <https://www.globenewswire.com/> (con acceso 10/3/2023)
- [44] A. Paykani, H. Chehrmonavari, A. Tsolakis, T. Alger, W.F. Northrop, R.D. Reitz, Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation, *Prog Energy Combust Sci.* 90 (2022) 100995. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100995>.
- [45] C. Zhang, K.W. Jun, R. Gao, G. Kwak, H.G. Park, Carbon dioxide utilization in a gas-to-methanol process combined with CO₂/Steam-mixed reforming: Techno-economic analysis, *Fuel*. 190 (2017) 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.008>.
- [46] D. Akal, S. Öztuna, M.K. Büyükkakın, A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 35257–35268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.001>.

- [47] M. Ilbas, A.P. Crayford, I. Yilmaz, P.J. Bowen, N. Syred, Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study, *Int J Hydrogen Energy*. 31 (2006) 1768–1779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.007>.
- [48] J. Vancoillie, J. Demuynck, L. Sileghem, M. Van De Ginste, S. Verhelst, Comparison of the renewable transportation fuels, hydrogen and methanol formed from hydrogen, with gasoline - Engine efficiency study, *Int J Hydrogen Energy*. 37 (2012) 9914–9924. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.145>.
- [49] J. Du, H. Ming, J. Wang, E.H. Han, Hydrogen embrittlement of 20# seamless steel in medium and low pressure gaseous hydrogen, *Materials Letters*. 334 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133734>.
- [50] D.D. Papadimas, J.K. Peng, R.K. Ahluwalia, Hydrogen carriers: Production, transmission, decomposition, and storage, *Int J Hydrogen Energy*. 46 (2021) 24169–24189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.002>.
- [51] A.D. Kamble, V.K. Saxena, P.D. Chavan, V.A. Mendhe, Co-gasification of coal and biomass an emerging clean energy technology: Status and prospects of development in Indian context, *International Journal of Mining Science and Technology*. 29 (2019) 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.03.011>.
- [52] IREC, Fundación Naturgy, Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada, 2020.
- [53] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland, Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from

- Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy, *Ind Eng Chem Res.* 60 (2021) 11855–11881. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>.
- [54] A. Morozov, Comparative Analysis of Hydrogen Production Methods with Nuclear Reactors, *Iync.* (2008) 20–26.
- [55] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity, *Nature.* 581 (2020) 411–414. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- [56] N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi, A comprehensive review on biological hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 22492–22512. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.182>.
- [57] B. Zhang, S.X. Zhang, R. Yao, Y.H. Wu, J.S. Qiu, Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges, *Journal of Electronic Science and Technology.* 19 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.JNLEST.2021.100080>.
- [58] J. Sehested, Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catal. Today.* 111 (2006) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>.
- [59] A. Di Giuliano, K. Gallucci, Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification.* 130 (2018) 240–252. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.021>.
- [60] Y. Mukainakano, K. Yoshida, S. Kado, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Pt-Ni bimetallic

- catalysts for oxidative steam reforming of methane, *Chemical Engineering Science*. 63 (2008) 4891–4901. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.003>.
- [61] M. Mosinska, M.I. Szyrkowska, P. Mierczynski, Oxy-steam reforming of natural gas on Ni Catalysts—A Minireview, *Catalysts* 10 (2020) 896. doi: 10.3390/catal10080896
- [62] D.J. Haynes, D. Shekhawat, *Oxidative Steam Reforming, Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing* Elsevier, 2011. doi:10.1016/B978-0-444-53563-4.10006-9.
- [63] F. Fischer, H. Tropsch, Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide, *Brennst. Chem.* 3 (1928) 39–46.
- [64] L.S. Tan, K.K. Lau, M.A. Bustam, A.M. Shariff, Removal of high concentration CO₂ from natural gas at elevated pressure via absorption process in packed column, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 21 (2012) 7–10. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60325-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60325-3).
- [65] A. de C. Reis, J.L. de Medeiros, G.C. Nunes, O. de Q.F. Araújo, Upgrading of natural gas ultra-rich in carbon dioxide: Optimal arrangement of membrane skids and polishing with chemical absorption, *Journal of Cleaner Production*. 165 (2017) 1013–1024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.198>.
- [66] T. Suhartanto, A.P.E. York, A. Hanif, H. Al-Megren, M.L.H. Green, Potential utilisation of Indonesia's natural gas field via methane dry reforming to synthesis gas, *Catalysis Letters*. 71 (2001) 49–54. <https://doi.org/10.1023/A:1016600223749>.

- [67] P.M. Mortensen, I. Dybkjær, Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas, *Applied Catalysis A: General*. 495 (2015) 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022>.
- [68] S.C. Teuner, P. Neumann, F. Von Linde, CO through CO₂ reforming - The Calcor standard and Calcor economy processes, *Oil Gas European Magazine*. 27 (2001) 44–46.
- [69] R.Y. Chein, Y.C. Chen, C.T. Yu, J.N. Chung, Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 26 (2015) 617–629. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.001>.
- [70] X. Chen, J. Jiang, K. Li, S. Tian, F. Yan, Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O₂, *Applied Energy*. 185 (2017) 687–697. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.114>.
- [71] M.P. Kohn, M.J. Castaldi, R.J. Farrauto, Auto-thermal and dry reforming of landfill gas over a Rh/ γ -Al₂O₃ monolith catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*. 94 (2010) 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.029>.
- [72] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 761–780. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>.

- [73] V.R. Choudhary, K.C. Mondal, T. V. Choudhary, Oxy-CO₂reforming of methane to syngas over CoOx/MgO/SA-5205 catalyst, *Fuel*. 85 (2006) 2484–2488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.013>.
- [74] J. Kim, J. Park, M. Qi, I. Lee, I. Moon, Process Integration of an Autothermal Reforming Hydrogen Production System with Cryogenic Air Separation and Carbon Dioxide Capture Using Liquefied Natural Gas Cold Energy, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 60 (2021) 7257–7274. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06265>.
- [75] J. Kim, M. Qi, M. Kim, J. Lee, I. Lee, I. Moon, Biogas reforming integrated with PEM electrolysis via oxygen storage process for green hydrogen production: From design to robust optimization, *Energy Conversion and Management*. 251 (2022) 115021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115021>.
- [76] J. Yoo, Y. Bang, S.J. Han, S. Park, J.H. Song, I.K. Song, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel – alumina aerogel catalyst, “*Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*.” 410 (2015) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.008>.
- [77] C. Song, W. Pan, Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catalysis Today*. 98 (2004) 463–484. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054>.
- [78] A. Vita, L. Pino, F. Cipiti, M. Laganà, V. Recupero, Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content, *Fuel*

- Processing Technology. 127 (2014) 47–58.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.014>.
- [79] A. Alipour-dehkordi, M.H. Khademi, O₂, H₂O or CO₂ side-feeding policy in methane tri- reforming reactor : The role of influencing parameters, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 15239-15253. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.239
- [80] M. Lo Faro, A. Vita, L. Pino, A.S. Aricò, Performance evaluation of a solid oxide fuel cell coupled to an external biogas tri-reforming process, Fuel Processing Technology. 115 (2013) 238–245.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.06.008>.
- [81] M. Halmann, A. Steinfeld, Thermoneutral tri-reforming of flue gases from coal- and gas-fired power stations, Catalysis Today. 115 (2006) 170–178.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.064>.
- [82] M. Liu, Y. Yi, L. Wang, H. Guo, A. Bogaerts, Hydrogenation of carbon dioxide to value-added chemicals by heterogeneous catalysis and plasma catalysis, Catalysts. 9 (2019) 275. <https://doi.org/10.3390/catal9030275>.
- [83] R. Kumar, K. Kumar, N. V Choudary, K.K. Pant, Effect of support materials on the performance of Ni-based catalysts in tri- reforming of methane, Fuel Process. Technol. 186 (2019) 40–52. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.12.018.
- [84] L. Chen, Q. Zhu, R. Wu, Effect of Co-Ni ratio on the activity and stability of Co-Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming, International Journal of Hydrogen Energy. 36 (2011) 2128–2136.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.042>.

- [85] W.J. Jang, J.O. Shim, H.M. Kim, S.Y. Yoo, H.S. Roh, A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties, *Catalysis Today*. 324 (2019) 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>.
- [86] H. Akansu, H. Arbag, H.M. Tasdemir, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation, *Catalysis Today*. 397–399 (2022) 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.12.012>.
- [87] S.H. Kim, J.S. Jung, E.H. Yang, K.Y. Lee, D.J. Moon, Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*. 228 (2014) 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.043>.
- [88] R.D. Alli, P.A.L. de Souza, M. Mohamedali, L.D. Virla, N. Mahinpey, Tri-reforming of methane for syngas production using Ni catalysts: Current status and future outlook, *Catalysis Today*. 407 (2023) 107–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.006>.
- [89] M. Sharifi, M. Haghighi, F. Rahmani, S. Karimipour, Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 21 (2014) 993–1004. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.10.030>.
- [90] A. Abdulrasheed, A. Abdul, Y. Gambo, M. Ibrahim, H. Umar, M. Yusuf, S. Hamid, A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas : Recent advances, 108 (2019) 175–193.

- [91] A.M. Ranjekar, G.D. Yadav, Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy, *Journal of the Indian Chemical Society*. 98 (2021) 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>.
- [92] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>.
- [93] K. Chouhan, S. Sinha, S. Kumar, S. Kumar, Simulation of steam reforming of biogas in an industrial reformer for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 26809–26824. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.152>.
- [94] A.G. Dixon, M. Ertan Taskin, M. Nijemeisland, E.H. Stitt, Wall-to-particle heat transfer in steam reformer tubes: CFD comparison of catalyst particles, *Chemical Engineering Science*. 63 (2008) 2219–2224. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.017>.
- [95] P. Farnell, Engineering Aspects of Hydrocarbon Steam Reforming Catalysts, *Top Catal*. 59 (2016) 802–808. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0555-5>.
- [96] M.E. Taşkın, CFD simulation of transport and reaction in cylindrical catalyst particles, Worcester Polytechnic Institute, 2007.
- [97] Environmental Catalyst Johnson Matthey, <https://matthey.com/products-and-markets/chemicals/environmental-catalysts> (con acceso 15/3/2023).

- [98] S. Govender, H.B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, *Catalysts*. 7 (2017) 62. <https://doi.org/10.3390/catal7020062>.
- [99] V. Claude, J.G. Mahy, T. Lohay, J. Geens, S.D. Lambert, Coating Process of Honeycomb Cordierite Support with Ni/Boehmite Gels, *Processes*. 10 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.3390/pr10050875>.
- [100] V. Martínez Hansen, Estudio del crecimiento de nanomateriales carbonosos sobre sustratos metálicos estructurados, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2021.
- [101] D.F.M. Santos, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, O. Sanz, M. Montes, M.F.R. Pereira, Preparation of ceramic and metallic monoliths coated with cryptomelane as catalysts for VOC abatement, *Chemical Engineering Journal*. 382 (2020) 122923. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122923>.
- [102] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chemical Engineering Journal*. 109 (2005) 11–36. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.02.025>.
- [103] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications, *Chemical Engineering Journal*. 148 (2009) 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.12.030>.
- [104] O.M. Ibrahim, A.A. Alazemi, L. Ben Naji, Multistage heat treatment and the development of a protective oxide-scale layer on the surface of FeCrAl sintered-metal-fibers, *Sci Rep*. 11 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80888-9>.

- [105] F. Minette, L.C. de Almeida, S. Ratan, J. De Wilde, Pressure drop and heat transfer of ZoneFlowTM structured catalytic reactors and reference pellets for Steam Methane Reforming, *Chemical Engineering Journal*. 417 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128080>.
- [106] Catacel SSR, <https://matthey.com/products-and-markets/chemicals/catacel-ssr-catalyst>. (con acceso 10/5/2023)
- [107] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*. 212 (2001) 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
- [108] A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H.U. Hambali, M.Y. Shahul Hamid, A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 108 (2019) 175–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>.
- [109] M. Seemann, H. Thunman, Methane synthesis, *Substitute Natural Gas from Waste*, Elsevier Inc., 2019. doi:10.1016/B978-0-12-815554-7.00009-X.
- [110] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2006. <https://doi.org/10.1007/s004490050281>.
- [111] J. Sehested, J. a P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Bengaard, J.K. Nørskov, Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures, *Journal of Catalysis*. 223 (2004) 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.026>.
- [112] K.O. Christensen, D. Chen, R. L??deng, A. Holmen, Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane

- reforming, *Applied Catalysis A: General*. 314 (2006) 9–22.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.028>.
- [113] M. Argyle, C. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts*. 5 (2015) 145–269.
<https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
- [114] S.A. Solov'ev, Y. V. Gubareni, Y.P. Kurilets, S.N. Orlik, Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts, *Theoretical and Experimental Chemistry*. 48 (2012) 199–205. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9262-x>.
- [115] S. Appari, V.M. Janardhanan, R. Bauri, S. Jayanti, O. Deutschmann, A detailed kinetic model for biogas steam reforming on Ni and catalyst deactivation due to sulfur poisoning, *Applied Catalysis A: General*. 471 (2014) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.002>.
- [116] F. Melo, N. Morlanés, Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naphtha steam reforming, *Catalysis Today*. 133–135 (2008) 383–393.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.070>.
- [117] H. Wang, X. Wang, M. Li, S. Li, S. Wang, X. Ma, Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 5683–5690.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.118>.
- [118] J.M. Silva, M. a. Soria, L.M. Madeira, Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process, *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews. 42 (2015) 1187–1213.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.084>.
- [119] E.L. Kunkes, R.R. Soares, D. a. Simonetti, J. a. Dumesic, An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift, *Applied Catalysis B: Environmental*. 90 (2009) 693–698. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.032>.
- [120] L.M. Martínez T, M. Araque, J.C. Vargas, a. C. Roger, Effect of Ce/Zr ratio in CeZr-CoRh catalysts on the hydrogen production by glycerol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*. 132–133 (2013) 499–510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.027>.
- [121] A. Iriondo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Güemez, R.M. Navarro, M.C. Sánchez-Sánchez, J.L.G. Fierro, Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La, *Topics in Catalysis*. 49 (2008) 46–58. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9060-9>.
- [122] E. Sánchez, M. D'Angelo, R. Comelli, Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5902–5907. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.115>.
- [123] M.L. Dieuzeide, V. Iannibelli, M. Jobbagy, N. Amadeo, Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of calcination temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 14926–14930. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.086>.

- [124] M. Salomé Macedo, M.A. Soria, L.M. Madeira, Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 146 (2021) 111151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111151>.
- [125] J.L. Ewbank, L. Kovarik, F.Z. Diallo, C. Sievers, Effect of metal-support interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming, *Applied Catalysis A: General*. 494 (2015) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.029>.
- [126] D.L. Trimm, Catalysts for the control of coking during steam reforming, *Catalysis Today*. 49 (1999) 3–10. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00401-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00401-5).
- [127] N.H. Zamzuri, R. Mat, N.A. Saidina Amin, A. Talebian-Kiakalaieh, Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 9087–9098. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.084>.
- [128] N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, G. Siakavelas, L. Tzounis, K. Kousi, M.A. Baker, S.J. Hinder, V. Sebastian, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Glycerol Steam Reforming for Hydrogen Production over Nickel Supported on Alumina, Zirconia and Silica Catalysts, *Topics in Catalysis*. 60 (2017) 1226–1250. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0796-y>.
- [129] Y. Cui, V. Galvita, L. Rihko-Struckmann, H. Lorenz, K. Sundmacher, Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium, *Applied Catalysis B: Environmental*. 90 (2009) 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.006>.

- [130] C.A. Franchini, W. Aranzuez, A.M. Duarte de Farias, G. Pecchi, M.A. Fraga, Ce-substituted LaNiO_3 mixed oxides as catalyst precursors for glycerol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*. 147 (2014) 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.036>.
- [131] J.A. Calles, A. Carrero, A.J. Vizcaino, L. Garcia-Moreno, Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability, *Catalysis Today*. 227 (2014) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.006>.
- [132] S. Adhikari, S.D. Fernando, S.D.F. To, R.M. Bricka, P.H. Steele, A. Haryanto, Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 1220–1226. <https://doi.org/10.1021/ef700520f>.
- [133] N.S. Priya, C. Somayaji, S. Kanagaraj, Optimization of Ceria-Zirconia solid solution based on OSC measurement by cyclic heating process, *Procedia Engineering*. 64 (2013) 1235–1241. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.203>.
- [134] J.L. Ye, Y.Q. Wang, Y. Liu, H. Wang, Steam reforming of ethanol over $\text{Ni/Ce}_{x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2015) 6602–6611. [doi:10.1016/j.renene.2014.08.032](https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.032).
- [135] L.M.T. Martínez, M. Araque, M.A. Centeno, A.C. Roger, Role of ruthenium on the catalytic properties of CeZr and CeZrCo mixed oxides for glycerol steam reforming reaction toward H_2 production, *Catalysis Today*. 242 (2015) 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.034>.

- [136] S. Shao, A.W. Shi, C.L. Liu, R.Z. Yang, W.S. Dong, Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts, *Fuel Processing Technology*. 125 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.022>.
- [137] S. Veiga, J. Bussi, Efficient Conversion of Glycerol to a H₂ Rich Gas Mixture by Steam Reforming over NiLaZr Catalysts, *Top. Catal.* 59 (2016) 186–195. doi:10.1007/s11244-015-0444-3.
- [138] M. Slinn, K. Kendall, C. Mallon, J. Andrews, Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen, *Bioresource Technology*. 99 (2008) 5851–5858. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.003>.
- [139] B. Dou, G.L. Rickett, V. Dupont, P.T. Williams, H. Chen, Y. Ding, M. Ghadiri, Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 2436–2442. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.092>.
- [140] J. Feroso, L. He, D. Chen, Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 14047–14054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.084>.
- [141] J. Remón, V. Mercado, L. García, J. Arauzo, Effect of acetic acid, methanol and potassium hydroxide on the catalytic steam reforming of glycerol: Thermodynamic and experimental study, *Fuel Processing Technology*. 138 (2015) 325–336. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.034>.
- [142] J. Remón, C. Jarauta-Córdoba, L. García, J. Arauzo, Analysis and optimisation of H₂ production from crude glycerol by steam reforming

- using a novel two step process, *Fuel Processing Technology*. 145 (2016) 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.035>.
- [143] S. Authayanun, A. Arpornwichanop, W. Paengjuntuek, S. Assabumrungrat, Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6617–6623. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.050>.
- [144] U. Jimmy, M. Mohamedali, H. Ibrahim, Thermodynamic analysis of autothermal reforming of synthetic crude glycerol (Scg) for hydrogen production, *ChemEngineering*. 1 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.3390/chemengineering1010004>.
- [145] K. Kamonsuangkasem, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, Hydrogen production from yellow glycerol via catalytic oxidative steam reforming, *Fuel Processing Technology*. 106 (2013) 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.003>.
- [146] N. Abdel, K. Aramouni, J. Zeaiter, W. Kwapinski, M.N. Ahmad, Thermodynamic analysis of methane dry reforming: Effect of the catalyst particle size on carbon formation, *Energy Conversion and Management*. 150 (2017) 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.056>.
- [147] S.G. Gopaul, A. Dutta, Dry reforming of multiple biogas types for syngas production simulated using Aspen Plus: The use of partial oxidation and hydrogen combustion to achieve thermo-neutrality, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 6307–6318. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.079>.

- [148] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45 (2015) 710–744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>.
- [149] M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, L.P. Teh, N.H.R. Annuar, A.A. Jalil, A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 101 (2019) 139–158. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.047>.
- [150] L. Wu, X. Xie, H. Ren, X. Gao, A short review on nickel-based catalysts in dry reforming of methane: Influences of oxygen defects on anti-coking property, *Materials Today: Proceedings*. 42 (2019) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.697>.
- [151] A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H.U. Hambali, M.Y. Shahul Hamid, A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 108 (2019) 175–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>.
- [152] J. Sasson Bitters, T. He, E. Nestler, S.D. Senanayake, J.G. Chen, C. Zhang, Utilizing bimetallic catalysts to mitigate coke formation in dry reforming of methane, *Journal of Energy Chemistry*. 68 (2022) 124–142. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.11.041>.
- [153] A.M. Gadalla, B. Bower, The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 3049–3062. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80058-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80058-7).

- [154] W.-J. Jang, D.-W. Jeong, J.-O. Shim, H.-M. Kim, W.-B. Han, J.W. Bae, H.-S. Roh, Metal oxide (MgO, CaO, and La₂O₃) promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for H₂ and CO production from two major greenhouse gases, *Renewable Energy*. 79 (2015) 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.032>.
- [155] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*. 249 (2007) 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.004>.
- [156] U. Izquierdo, V.L. Barrio, K. Bizkarra, a. M. Gutierrez, J.R. Arraibi, L. Gartzia, J. Bañuelos, I. Lopez-Arbeloa, J.F. Cambra, Ni and RhNi catalysts supported on Zeolites L for hydrogen and syngas production by biogas reforming processes, *Chemical Engineering Journal*. 238 (2014) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.093>.
- [157] A. Izquierdo-colorado, R. De, P. Da, M.E. G, Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 11981–11989. <https://doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.237>.
- [158] R.Y. Chein, W.H. Hsu, Thermodynamic analysis of syngas production via tri-reforming of methane and carbon gasification using flue gas from coal-fired power plants, *Journal of Cleaner Production*. 200 (2018) 242–258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.228>.
- [159] S. Kim, B.S. Crandall, M.J. Lance, N. Cordonnier, J. Lauterbach, Activity and stability of NiCe@SiO₂ multi – yolk – shell nanotube catalyst for tri-

- reforming of methane, *Appl. Catal. B Environ* 259 (2019) 118037. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118037>
- [160] R. Kumar, K.K. Pant, Promotional effects of Cu and Zn in hydrotalcite-derived methane tri-reforming catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 515 (2020) 146010. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146010>.
- [161] A. Vallezi, E. Moreira, J. Mansur, X-ZrO₂ addition (X = Ce, La, Y and Sm) on Ni/MgAl₂O₄ applied to methane tri-reforming for syngas production, *J. CO₂ Util.* 33 (2019) 273–283. doi: 10.1016/j.jcou.2019.06.016.
- [162] H. Jiang, H. Li, H. Xu, Y. Zhang, Preparation of Ni/MgxTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane, *Fuel Processing Technology*. 88 (2007) 988–995. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.007>.
- [163] C. E. Kozonoe, R.M. Brito, M. Schmal, Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst, *Fuel* 281 (2020) 118749. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118749>.
- [164] X. Zhao, H.T. Ngo, D.M. Walker, D. Weber, D. Maiti, U. Cimenler, A.D. Petrov, B. Joseph, J.N. Kuhn, Tri-reforming of surrogate biogas over Ni/Mg/ceria-zirconia/alumina pellet catalysts, *Chemical Engineering Communications* 205 (2018) 1129–1142. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1434162>.
- [165] L. Pino, A. Vita, M. Laganà, V. Recupero, Hydrogen from biogas : Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCeO mixed oxides, *Appl. Catal. B Environ.* 149 (2014) 91–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.043>.

- [166] A. Vallezi, C. Barbieri, E. Moreira, J. Mansur. Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni/CeZrO₂/MgAl₂O₄ catalysts : Effect of Zr/Ce molar ratio, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 8418-8432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.002>.
- [167] O.H. Laguna, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors*, Elsevier B.V., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7/00004-4>.
- [168] B.P. Barbero, L. Costa-Almeida, O. Sanz, M.R. Morales, L.E. Cadus, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *Chemical Engineering Journal*. 139 (2008) 430–435. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.033>.
- [169] Y. Escalante, A.E. Galetti, M.F. Gómez, O.J. Furlong, M.S. Nazzarro, M.N. Barroso, M.C. Abello, Hydrogen production by ethanol steam reforming: A study of Co- and Ce-based catalysts over FeCrAlloy monoliths, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 20956–20969. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.188>.
- [170] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 175 (2010) 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75004-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75004-7).
- [171] N.R. Peela, A. Mubayi, D. Kunzru, Washcoating of γ -alumina on stainless steel microchannels, *Catal Today*. 147 (2009) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.026>.

- [172] P.S. Belzunce, L.E. Cadús, F.G. Durán, Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 146 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107666>.
- [173] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing, *Microporous and Mesoporous Materials*. 123 (2009) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.030>.
- [174] M. Guiotto, M. Pacella, G. Perin, A. Iovino, N. Michelon, M.M. Natile, A. Glisenti, P. Canu, Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO_3 on monoliths for environmental applications, *Applied Catalysis A: General*. 499 (2015) 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.013>.
- [175] C.P. Rodrigues, E. Kraleva, H. Ehrich, F.B. Noronha, Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol, *Catal Today*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.061>.
- [176] J. Bussi, N. Bespalko, S. Veiga, A. Amaya, R. Faccio, M.C. Abello, The preparation and properties of Ni-La-Zr catalysts for the steam reforming of ethanol, *Catal. Commun.* 10 (2008) 33–38. doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.028.
- [177] N. Bespalko, A.C. Roger, J. Bussi, Comparative study of NiLaZr and CoLaZr catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of CO_2 injection to the gas reactants. Evidence of Rh role as a

- promoter, *Applied Catalysis A: General*. 407 (2011) 204–210.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.042>.
- [178] J. Bussi, M. Musso, A. Quevedo, R. Faccio, M. Romero, Structural and catalytic stability assessment of Ni-La-Sn ternary mixed oxides for hydrogen production by steam reforming of ethanol., *Catal Today*. 296 (2017) 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.024>.
- [179] M. Musso, A. Cardozo, M. Romero, R. Faccio, D. Segobia, C. Apesteguía, J. Bussi, High performance Ni-catalysts supported on rare-earth zirconates (La and Y) for hydrogen production through ethanol steam reforming. Characterization and assay, *Catal Today*. 394–396 (2022) 524–538. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.001>.
- [180] I. Rossetti, J. Lasso, E. Finocchio, G. Ramis, V. Nichele, M. Signoretto, A. Di Michele, TiO₂-supported catalysts for the steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General*. 477 (2014) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.004>.
- [181] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika, Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*. 232 (2005) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>.
- [182] TITAN Steam Reforming Catalyst, <https://blog.topsoe.com/topsoe-launches-titan-steam-reforming-catalyst-series-with-boosted-reliability-and-efficiency> (con acceso 10/3/2023).
- [183] J. Matthey, <https://patents.google.com/patent/EP2424657A2/en> (con acceso 10/3/2023).

- [184] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*. 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [185] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*. 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [186] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*. 73 (1951) 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [187] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review*. 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [188] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 2002.
- [189] S. Yu, Y. Hu, H. Cui, Z. Cheng, Z. Zhou, Ni-based catalysts supported on MgAl₂O₄ with different properties for combined steam and CO₂ reforming of methane, *Chemical Engineering Science*. 232 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116379>.
- [190] C.W. Bale, E. Bélisle, *Fact-Web Suite of Interactive Programs*, www.factsage.com.
- [191] S. Veiga, J. Bussi, Steam reforming of crude glycerol over nickel supported on activated carbon, *Energy Conversion and Management*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.103>.

- [192] S. Veiga, J. Bussi, Efficient Conversion of Glycerol to a H₂ Rich Gas Mixture by Steam Reforming over NiLaZr Catalysts, *Top Catal.* 59 (2016) 186–195. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0444-3>.
- [193] F. Melo, N. Morlanés, Naphtha steam reforming for hydrogen production, *Catalysis Today*. 107–108 (2005) 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.028>.
- [194] M.A. Caballero, P. Aznar, J. Gil, J.A. Martí, E. France, 98/03884 Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor, *Fuel and Energy Abstracts*. 39 (1998) 363. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(98\)93879-6](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(98)93879-6).
- [195] S.P. Tayar, M.P. Yeste, M. Ramírez, G. Cabrera, D. Bevilaqua, J.M. Gatica, H. Vidal, M.Á. Cauqui, D. Cantero, Nickel recycling through bioleaching of a Ni/Al₂O₃ commercial catalyst, *Hydrometallurgy*. 195 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105350>.
- [196] G. Oh, S. Yoon, M. Won, Y. Ku, H. Won, J. Lee, S. Jun, Ni/Ru - Mn/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene as model biomass tar, *Renew. Energy* 86 (2016) 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.013>.
- [197] A.A. Ibrahim, S.O. Kasim, A.H. Fakeeha, M.S. Lanre, A.E. Abasaheed, J.K. Abu-Dahrieh, A.S. Al-Fatesh, Dry Reforming of Methane with Ni Supported on Mechanically Mixed Yttria-Zirconia Support, *Catalysis Letters*. (2022). <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03944-1>.
- [198] G. Herrera, J. Jiménez-mier, E. Chavira, Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite La₂Ti₂O₇ to orthorhombic LaTiO₃ phase

- transition and their microstructure characterization, *Materials Characterization* 89 (2014) 13–22. doi: 10.1016/j.matchar.2013.12.013.
- [199] C. Pizzolitto, E. Pupulin, F. Menegazzo, E. Ghedini, A. Di Michele, M. Mattarelli, G. Cruciani, M. Signoretto, Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 28065–28076. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.050>.
- [200] H. Özdemir, M.A.F. Öksüzömer, M.A. Gürkaynak, Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane, *Fuel*. 116 (2014) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.095>.
- [201] M. Bradha, S. Hussain, S. Chakravarty, G. Amarendra, A. Ashok, Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped LaTiO₃ perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*. 626 (2015) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.033>.
- [202] B. Dou, V. Dupont, P.T. Williams, H. Chen, Y. Ding, Thermogravimetric kinetics of crude glycerol, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 2613–2620. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.037>.
- [203] M. Marquevich, F. Medina, D. Montané, Hydrogen production via steam reforming of sunflower oil over Ni/Al catalysts from hydrotalcite materials, *Catalysis Communications*. 2 (2001) 119–124. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(01\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00018-8).
- [204] F. Pompeo, G. Santori, N.N. Nichio, Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts, *International Journal of*

- Hydrogen Energy. 35 (2010) 8912–8920.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.011>.
- [205] N.A. Roslan, S.Z. Abidin, A. Ideris, D.V.N. Vo, A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 18466–18489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211>.
- [206] K.W. Siew, H.C. Lee, J. Gimbun, C.K. Cheng, Characterization of La-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from glycerol dry reforming, *Journal of Energy Chemistry*. 23 (2014) 15–21.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60112-1](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60112-1).
- [207] V. V. Thyssen, T. a. Maia, E.M. Assaf, Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming, *Fuel*. 105 (2013) 358–363.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.105>.
- [208] V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, I. Rossetti, G. Cruciani, Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 4252–4258. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.178>.
- [209] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical Reviews*. 101 (2001) 1981–2017.
<https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [210] L.F. Bobadilla, A. Penkova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, ScienceDirect Influence of the acid e base properties over NiSn / MgO e Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming, *International*

- Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 5704–5712.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.136>.
- [211] M. Araque, L.M. Martínez T, J.C. Vargas, M. a. Centeno, a. C. Roger, Effect of the active metals on the selective H₂ production in glycerol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*. 125 (2012) 556–566.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.028>.
- [212] I.N. Buffoni, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production, *Catalysis Communications*. 10 (2009) 1656–1660.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.003>.
- [213] a M.D. Douette, S.Q. Turn, W. Wang, V.I. Keffer, Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming, *Energy and Fuels*. 21 (2007) 3499–3504. <https://doi.org/10.1021/ef060379w>.
- [214] R.L. Lehman, J.S. Gentry, N.G. Glumac, Thermal stability of potassium carbonate near its melting point, *Thermochimica Acta* 316 (1998) 1–9. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00289-5).
- [215] Y. Sun, G. Zhang, Y. Xu, R. Zhang, Dry reforming of methane over Co-Ce-M/AC-N catalyst: Effect of promoters (Ca and Mg) and preparation method on catalytic activity and stability, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 22972–22982. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.010>.
- [216] M. Abbas, U. Sikander, M.T. Mehran, S.H. Kim, Exceptional stability of hydrotalcite derived spinel Mg(Ni)Al₂O₄ catalyst for dry reforming of methane, *Catalysis Today*. (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.029>.

- [217] Z. Bian, Z. Wang, B. Jiang, P. Hongmanorom, W. Zhong, S. Kawi, A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134 (2020) 110291. [https://doi: 10.1016/j.rser.2020.110291](https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110291).
- [218] Y. Ma, X. Wang, X. You, J. Liu, J. Tian, X. Xu, H. Peng, W. Liu, C. Li, W. Zhou, P. Yuan, X. Chen, Nickel-supported on $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlores for methane steam reforming: Insight into the difference between tin and zirconium in the b site of the compound, *ChemCatChem*. 6 (2015) 3366–3376. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402551>.
- [219] Y.L. Lee, B.J. Kim, H.R. Park, S.Y. Ahn, K.J. Kim, H.S. Roh, Customized Ni-MgO- Al_2O_3 catalyst for carbon dioxide reforming of coke oven gas: Optimization of preparation method and co-precipitation pH, *Journal of CO₂ Utilization*. 42 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101354>.
- [220] S.A. Shin, Y. Su, G. Hoon, J. In, H. Tae, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Dry reforming of methane over $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts : Effect of preparation methods, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 90 (2018) 25–32.
- [221] G. Herrera, J. Jiménez-mier, E. Chavira, ScienceDirect perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ to orthorhombic LaTiO_3 phase transition and their microstructure characterization, *Mater. Charact.* 89 (2013) 13–22. [doi:10.1016/j.matchar.2013.12.013](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.013).
- [222] C. Chen, Z. Gao, H. Yan, M.J. Reece, Crystallographic Structure and Ferroelectricity of $(\text{A}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Sm and Eu) Solid Solutions with

- High Tc, Journal of the American Ceramic Society. 99 (2016) 523–530.
<https://doi.org/10.1111/jace.13970>.
- [223] Y. Zhang, C. Zhou, Q. Zhang, P. Yin, X. Sun, K. Wang, J. Wang, X. Feng, Phase Transition from La₂Ti₂O₇ to LaTiO₃ Induced by Li⁺ Doping: Enhanced Local Symmetry and Particle Uniformity Achieved an Efficient Mn⁴⁺ Activated Far Red Phosphor for Agricultural Cultivation, SSRN Electronic Journal. (2022) 1–29. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4008130>.
- [224] H. Wang, Q. Li, C. Wang, H. He, J. Yu, J. Xu, Growth and dielectric properties of Ta-doped La₂Ti₂O₇ single crystals, Crystals. 8 (2018) 1–10.
<https://doi.org/10.3390/cryst8030113>.
- [225] F. Alharthi, R. Wahab, S. Manoharadas, B.F. Alrayes, N. Ahmad, Effect of preparation method and Ni²⁺ substitution on the structural, thermal, and optical properties of nanocrystalline lanthanum zirconate pyrochlore, Crystals. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11121463>.
- [226] S. Bhattar, A. Abedin, D. Shekhawat, D.J. Haynes, J.J. Spivey, The effect of La substitution by Sr- and Ca- in Ni substituted lanthanum zirconate pyrochlore catalysts for dry reforming of methane, Appl. Catal. A Gen. 602 (2020) 117721. doi: 10.1016/j.apcata.2020.117721.
- [227] D.J. Haynes, D. Shekhawat, D.A. Berry, J. Zondlo, A. Roy, J.J. Spivey, Characterization of calcination temperature on a Ni-substituted lanthanum-strontium-zirconate pyrochlore, Ceramics International. 43 (2017) 16744–16752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.068>.
- [228] K. Srinivas, S. Manjunath Rao, P. Venugopal Reddy, Preparation and properties of Zn_{0.9}Ni_{0.1}O diluted magnetic semiconductor nanoparticles,

- Journal of Nanoparticle Research. 13 (2011) 817–837.
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-0084-2>.
- [229] A. Sayari, L. El Mir, H.J. Von Bardeleben, Structural, EPR and optical properties of $\text{Zn}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{O}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni) aerogel nanoparticles, EPJ Applied Physics. 67 (2014) 1–10.
<https://doi.org/10.1051/epjap/2014140074>.
- [230] R. Saleh, N.F. Djaja, S.P. Prakoso, The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method, Journal of Alloys and Compounds. 546 (2013) 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.056>.
- [231] D.G. A Bencini, Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1990.
- [232] J.R. Pilbrow, Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Oxford University Press, New York, 1990.
- [233] S. Damyanova, A.A. Spojakina, D.M. Shopov, Study of low-percentage alumina-supported nickel-molybdenum catalysts by ESR spectroscopy and magnetic measurements, Applied Catalysis. 48 (1989) 177–186.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80274-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80274-2).
- [234] L. Azancot, L.F. Bobadilla, J.L. Santos, J.M. Córdoba, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Influence of the preparation method in the metal-support interaction and reducibility of Ni-Mg-Al based catalysts for methane steam reforming, Int J Hydrogen Energy. 44 (2019) 19827–19840.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.167>.

- [235] F. Wang, B. Han, L. Zhang, L. Xu, H. Yu, W. Shi, CO₂ reforming with methane over small-sized Ni @ SiO₂ catalysts with unique features of sintering-free and low carbon, *Appl. Catal. B* 235 (2018) 26–35. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.069
- [236] R.J. Zhang, G.F. Xia, M.F. Li, Y. Wu, H. Nie, D.D. Li, Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 43 (2015) 1359–1365. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)30040-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)30040-2).
- [237] R. Guil-Lopez, R.M. Navarro, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, J.L.G. Fierro, Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40 (2014) 5289–5296. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.159>.
- [238] R. Debek, M. Motak, M.E Gálvez, T. Grzybek, P. Da Costa, Influence of Ce/Zr molar ratio on catalytic performance of hydrotalcite-derived catalysts at low temperature CO₂ methane reforming, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23556–23567. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.121
- [239] N. Abdullah, N. Ainirazali, C.C. Chong, H.A. Razak, H.D. Setiabudi, A.A. Jalil, D.V.N. Vo, Influence of impregnation assisted methods of Ni/SBA-15 for production of hydrogen via dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2019) 18426–18439. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.089>.
- [240] S. Wang, D. Cao, Y. Li, J. Wang, H. Jiao, Chemisorption of CO₂ on Nickel Surfaces, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 18956–18963. doi: /10.1021/jp052355g.

- [241] C. Vogt, M. Monai, E.B. Sterk, J. Palle, A.E.M. Melcherts, B. Zijlstra, E. Groeneveld, P.H. Berben, J.M. Boereboom, E.J.M. Hensen, F. Meirer, I.A.W. Filot, B.M. Weckhuysen, Understanding carbon dioxide activation and carbon–carbon coupling over nickel, *Nature Communications*. 10 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12858-3>.
- [242] M. Kaviani, M. Rezaei, S.M. Alavi, E. Akbari, High coke resistance Ni-SiO₂@SiO₂ core-shell catalyst for biogas dry reforming : Effects of Ni loading and calcination temperature, *Fuel* 330 (2022) 125609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125609>.
- [243] E. le Saché, A. Alvarez Moreno, T.R. Reina, Biogas Conversion to Syngas Using Advanced Ni-Promoted Pyrochlore Catalysts: Effect of the CH₄/CO₂ Ratio, *Frontiers in Chemistry*. 9 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.672419>.
- [244] A. Izquierdo-Colorado, R. Dębek, P. Da Costa, M.E. Gálvez, Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 11981–11989. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.237>.
- [245] C.O. Calgaro, D. dos S.L., R. Tonietto, O.W. Perez-Lopez, Biogas dry reforming over Ni–Mg–La–Al catalysts: influence of La/Mg ratio. *Catalysis Letters* 151 (2021) 267–280. doi: 10.1007/s10562-020-03296-8
- [246] V. Pawar, D. Ray, C. Subrahmanyam, V.M. Janardhanan, Study of Short-Term Catalyst Deactivation Due to Carbon Deposition during Biogas Dry

- Reforming on Supported Ni Catalyst, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 8047–8052. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01862>.
- [247] R. Chava, D. Purbia, B. Roy, V.M. Janardhanan, A. Bahurudeen, S. Appari, Effect of Calcination Time on the Catalytic Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Cordierite Monolith for Dry Reforming of Biogas, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46 (2021) 6341–6357. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.125>.
- [248] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 31 (2016) 164–183. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.021>.
- [249] G.C. de Araujo, S.M. de Lima, J.M. Assaf, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, M. do Carmo Rangel, Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming, *Catalysis Today*. 133–135 (2008) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.049>.
- [250] B. Stolze, J. Titus, S.A. Schunk, A. Milanov, E. Schwab, R. Glaser, Stability of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts towards steaming and coking in the dry reforming of methane with carbon dioxide, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 10 (2016) 281–293. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1568-0>.
- [251] J. Bertoldi, K. de Campos Roseno, M. Schmal, V. Duarte Lage, G. Gonçalves Lenzi, R. Brackmann, La_{1-x}(Ce,Sr)_xNiO₃ perovskite-type oxides as catalyst precursors to syngas production through tri-reforming

- of methane, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 31279-31294. doi:/10.1016/j.ijhydene.2022.07.053.
- [252] M.R. Gogate, Recent research advances and critical assessment of methods to determine the particle size in supported metals, *Applied Catalysis A: General*. 514 (2016) 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.009>.
- [253] V. Besikiotis, C.S. Knee, I. Ahmed, R. Haugrud, T. Norby, Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, *Solid State Ionics*. 228 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.08.023>.
- [254] E. le Saché, L. Pastor-Pérez, V. Garcilaso, D.J. Watson, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, T.R. Reina, Flexible syngas production using a $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlore-double perovskite catalyst: Towards a direct route for gas phase CO_2 recycling, *Catal Today*. 357 (2019) 583-589. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.039>.
- [255] W. Ma, X. Li, Y. Yin, H. Dong, Y. Bai, J. Liu, D. Nan, J. Wang, The mechanical and thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*. 660 (2016) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.092>.
- [256] E. Aneggi, A. Trovarelli, D. Politecnico, U. Udine, R. Instm, Potential of Ceria-Zirconia-Based Materials in Carbon Soot Oxidation for Gasoline Particulate Filters, *Catalysts* 10(7) 768 (2020). <https://doi.org/10.3390/catal10070768>.
- [257] S.M. De Lima, A.M. Da Silva, L.O.O. Da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, Study of catalyst deactivation and

- reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst, *Journal of Catalysis*. 268 (2009) 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.025>.
- [258] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, F. Gallucci, A. Ricca, Enhancing Pt-Ni/CeO₂ performances for ethanol reforming by catalyst supporting on high surface silica, *Catalysis Today*. 307 (2018) 175–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.034>.
- [259] M. Morales, M. Segarra, Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} perovskite as catalyst precursor for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*. 502 (2015) 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.036>.
- [260] J.L.G. Fierro, *Metal oxides: Chemistry and applications*, Taylor&Francis Group, 2005.
- [261] L.F. Bobadilla, a. Álvarez, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M. a. Centeno, M. Montes, J. a. Odriozola, Influence of the shape of Ni catalysts in the glycerol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*. 123–124 (2012) 379–390. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.004>.
- [262] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 12586–12596. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.093>.
- [263] A. Ochoa, B. Aramburu, B. Valle, D.E. Resasco, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño, Role of oxygenates and effect of operating conditions in the

- deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil, *Green Chemistry*. 19 (2017) 4315–4333. <https://doi.org/10.1039/c7gc01432e>.
- [264] F. Liu, L. Zhao, H. Wang, X. Bai, Y. Liu, Study on the preparation of Ni-La-Ce oxide catalyst for steam reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 10454–10466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.036>.
- [265] J. Fermoso, L. He, D. Chen, Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14047–14054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.084>.
- [266] E. Elhaj, H. Wang, M. Imran, S.E.F. Hegazi, M. Hassan, M.A. Eldoma, J. Hakami, W.A. Wani, A.A. Chaudhary, Nanocatalyst-Assisted Facile One-Pot Synthesis of Glycidol from Glycerol and Dimethyl Carbonate, *ACS Omega* 7 (2022) 31778–31788. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02381>.
- [267] L. Li, H. Wang, X. Jiang, Z. Song, X. Zhao, C. Ma, Microwave-enhanced methane combined reforming by CO₂ and H₂O into syngas production on biomass-derived char, *Fuel*. 185 (2016) 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.098>.
- [268] C.E. Kozonoe, R.M. Brito Alves, M. Schmal, Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst, *Fuel*. 281 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118749>.

- [269] C.E. Kozonoe, R. de Paiva Floro Bonfim, R.M. Brito Alves, M. Schmal, The Fe-Co-Cu supported on MWCNT as catalyst for the tri-reforming of methane – Investigating the structure changes of the catalysts, *Fuel*. 256 (2019) 115917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115917>.
- [270] A. Vallezi, P. Lino, Y. Nathaly, C. Calderon, V. Roberto, E. Moreira, J. Mansur, Syngas for Fischer-Tropsch synthesis by methane tri-reforming using nickel supported on MgAl₂O₄ promoted with Zr, Ce and Ce-Zr, *Applied Surface Science* 481 (2019) 747–760. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.140>.
- [271] A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, M. Laganà, L. Pino, Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized Ni/CeO₂ catalysts for biogas oxidative steam reforming, *Mater Chem Phys.* 163 (2015) 337–347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.048>.
- [272] A.J. Majewski, J. Wood, Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst, 39 (2014) 12578-12585. *Int. J. Hydrogen Energy* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.071>
- [273] M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A.W. Mesbah, S. Sahebdehfar, One-pot synthesis of NiO–MgO nanocatalysts for CO₂ reforming of methane: The influence of active metal content on catalytic performance, *J Nat Gas Sci Eng.* 27 (2015) 1165–1173. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.065>.
- [274] Y. Li, G. Lu, J. Ma, Highly active and stable nano NiO-MgO catalyst encapsulated by silica with a core-shell structure for CO₂ methanation, *RSC Adv.* 4 (2014) 17420–17428. <https://doi.org/10.1039/c3ra46569a>.

- [275] B. Huang, X. Li, S. Ji, B. Lang, F. Habimana, C. Li, Effect of MgO promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for combined steam and carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 17 (2008) 225–231. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60055-9](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60055-9).
- [276] J.A. Calles, A. Carrero, A.J. Vizcaíno, L. García-Moreno, Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability, *Catalysis Today*. 227 (2014) 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.006>.
- [277] V.V. Thyssen, F. Georgetti, E.M. Assaf, ScienceDirect Influence of MgO content as an additive on the performance of Ni/MgO-SiO₂ catalysts for the steam reforming of glycerol, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 16979–16990. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.180>.
- [278] Y. Lian, H. Wang, Q. Zheng, W. Fang, Effect of Mg / Al atom ratio of support on catalytic performance of Co-Mo / MgO-Al₂O₃ catalyst for water gas shift reaction, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 18 (2009) 161–166. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60095-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60095-X).
- [279] C.G. Anchieta, E.M. Assaf, J.M. Assaf, Syngas production by methane tri-reforming: Effect of Ni/CeO₂ synthesis method on oxygen vacancies and coke formation, *Journal of CO₂ Utilization*. 56 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101853>.
- [280] K. Young, H. Roh, Y. Taek, D. Joo, W. Lai, S. Bin, Coke study on MgO-promoted Ni / Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of

- methane for gas to liquid (GTL) process, 340 (2008) 183–190.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.009>.
- [281] S. Das, M. Sengupta, J. Patel, A. Bordoloi, A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*. 545 (2017) 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.044>.
- [282] K. Jabbour, Tuning combined steam and dry reforming of methane for “metgas” production: A thermodynamic approach and state-of-the-art catalysts, *J. Energy Chem.* 48 (2020) 54–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.017>.
- [283] A.B. Mansfield, M.S. Wooldridge, The effect of impurities on syngas combustion, *Combust Flame*. 162 (2015) 2286–2295.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.01.026>.
- [284] M.K. Gnanamani, W.D. Shafer, D.E. Sparks, B.H. Davis, Fischer-Tropsch synthesis: Effect of CO₂ containing syngas over Pt promoted Co/ γ -Al₂O₃ and K-promoted Fe catalysts, *Catal Commun*. 12 (2011) 936–939.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.002>.
- [285] P. Brussino, J.P. Bortolozzi, O. Sanz, M. Montes, M.A. Ulla, E.D. Banús, Fecralloy monoliths coated with ni/al₂o₃ applied to the low-temperature production of ethylene, *Catalysts*. 8 (2018).
<https://doi.org/10.3390/catal8070291>.
- [286] S.R. Chauruka, A. Hassanpour, R. Brydson, K.J. Roberts, M. Ghadiri, H. Stitt, Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of

- gamma alumina, Chem Eng Sci. 134 (2015) 774–783.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.004>.
- [287] C. Kim, H. Kim, W. Heo, C. Jang, S. Yong, S. Lee, J. Lee, High-temperature steam oxidation behavior of alumina-forming duplex FeNiCrAl and ferritic FeCrAl alloys at 800 °C to 1050 °C, Corros. Sci. 190 (2021) 109658.
<https://doi.org/j.corsci.2021.109658>.
- [288] R. Del Toro, P. Hernández, Y. Díaz, J.L. Brito, Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method, Mater. Lett. 107 (2013) 231–234. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.139>.
- [289] S. Rostami, R. Kalbasi, R. Jahanshahi, C. Qi, S. Abbasian-Naghneh, A. Karimipour, Effect of silica nano-materials on the viscosity of ethylene glycol: An experimental study by considering sonication duration effect, Journal of Materials Research and Technology. 9 (2020) 11905–11917.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.105>.
- [290] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors, Stud Surf Sci Catal. 175 (2010) 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75004-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75004-7).
- [291] H. Sun, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhao, Preparation of well-adhered γ -Al₂O₃ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition, Applied Surface Science 253 (2007) 3303–3310.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.044>.

- [292] S. Katheria, G. Deo, D. Kunzru, Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ Catalyst on FeCralloy Monoliths for Steam Reforming of Methane, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 3143–3153. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03423>.
- [293] F. Agueniou, H. Vidal, J. de Dios López, J.C. Hernández-Garrido, M.A. Cauqui, F.J. Botana, J.J. Calvino, V. V. Galvita, J.M. Gatica, 3D-printing of metallic honeycomb monoliths as a doorway to a new generation of catalytic devices: the Ni-based catalysts in methane dry reforming showcase, *Catalysis Communications*. 148 (2021) 106181. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106181>.
- [294] J. Jia, J. Zhou, J. Zhang, The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina washcoats deposited on metallic supports, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 9099–9104. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.034>.