

ANÁLISIS DEL EFECTO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA ZEOLITA EN  
LA PRODUCCIÓN DE SYNGAS RICO EN H<sub>2</sub> A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE  
CUESCO DE PALMA

JUAN CAMILO ACEVEDO PÁEZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MEDELLIN  
2022

ANÁLISIS DEL EFECTO DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA ZEOLITA EN  
LA PRODUCCIÓN DE SYNGAS RICO EN H<sub>2</sub> A PARTIR DE LA GASIFICACIÓN DE  
CUESCO DE PALMA

JUAN CAMILO ACEVEDO PÁEZ

Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería

Directora

ERIKA ARENAS CASTIBLANCO

Doctora en Ingeniería

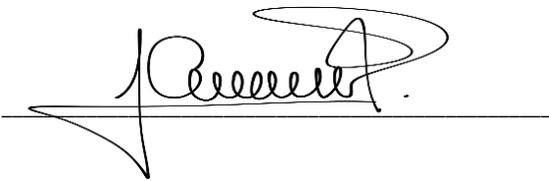
UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
ESCUELA DE INGENIERÍAS  
DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MEDELLIN  
2022

**Septiembre 20 de 2022**

**Juan Camilo Acevedo Páez**

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado con anterioridad para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en ésta o en cualquiera otra universidad”. Art. 92, párrafo, Régimen Estudiantil de Formación Avanzada.

Firma del autor:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Camilo Acevedo Páez', is written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive, with a large loop at the end.

*A la memoria de mi querida abuela (Q.E.P.D), y a mi gran ejemplo de vida, mi Madre,  
quien me ha enseñado importantes valores como disciplina, constancia, respeto y  
responsabilidad.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero resaltar que este trabajo, ha sido la sumatoria del apoyo moral, emocional, académico y técnico de diferentes personas e instituciones, que sin duda alguna contribuyeron a que este propósito de vida, hoy sea una realidad, es por ello que quiero agradecer especialmente a:

- Dios y la Virgen de Campo Dos, por siempre acompañarme y guiarme en cada paso y decisión tomada.
- Mi familia y amigos por esa voz de aliento y fuerza emocional que fueron trascendentales en aquellos momentos difíciles.
- Mi tutora, Erika Arenas Castiblanco, por su apoyo incondicional, paciencia y conocimiento compartido, lo cual valoro mucho y fueron fundamentales para llevar a buen término mi proceso de formación Doctoral.
- Mi Comité Tutorial, conformado por Zulamita Zapata Benabithé y Juan Daniel Martínez Angel, quienes con su experiencia y conocimiento direccionaron mi investigación por el camino correcto.
- La Universidad Pontificia Bolivariana y el grupo de investigación Energía y Termodinámica, por permitirme aprender y crecer profesionalmente en el campo de la bioenergía.
- La Gobernación de Norte de Santander y el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación por la beca otorgada en el marco de la Convocatoria No. 753 para la Formación de Capital Humano de Alto Nivel en el Departamento de Norte de Santander, modalidad Doctorado Nacional.
- La Universidad de Antioquia, especialmente al grupo de investigación Catálisis Ambiental, liderado por la Prof. Aída Luz Villa, por la oportunidad de realizar mi pasantía de investigación y aprender aspectos valiosos en el campo de la síntesis y caracterización de catalizadores.
- La Universidad de Auburn (EE.UU.), especialmente al “Bioenergy and Biofuels Research Laboratory”, liderado por el Prof. Sushil Adhikari, por la oportunidad de realizar mi pasantía de investigación y aprender aspectos valiosos en el campo de la conversión termoquímica de la biomasa.
- La Universidad de Santander y el grupo de investigación Eureka UDES, por el espacio para desarrollar los proyectos de investigación en el marco de la Tesis Doctoral.
- Todos los colegas que pacientemente atendieron mis inquietudes, compartiendo sus conocimientos y aportando un grano de arena en este proceso; Carlos Imbachi, Saleth Causil, Iván Aguas, Alexander Quintero, Alejandra Santa, Diego Camargo, Rafael Gómez, Carlos Valdés, Gloria Marrugo, Javier Ordoñez, Hossein Jahromi, Poulami Roy, Tawsif Rahman. A todos y todas, muchas gracias..!

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN.....	13
OBJETIVOS Y METODOLOGÍA GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN .....	17
CAPÍTULO I. GENERALIDADES SOBRE LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA	
19	
1.1 GASIFICACIÓN DE BIOMASA.....	19
1.1.1 Estructura y composición de la biomasa.....	19
1.1.2 Mecanismo de reacción y variables de operación.....	21
1.1.3 Modelos cinéticos.....	23
1.1.4 Tecnologías de gasificación.....	24
1.2 CATÁLISIS Y CATALIZADORES EN GASIFICACIÓN .....	25
1.2.1 Tipos y propiedades de los catalizadores .....	26
1.2.2 Mecanismos de reacción y desactivación del catalizador .....	28
1.2.3 Síntesis y caracterización de los catalizadores .....	32
1.2.4 Catalizadores utilizados en la gasificación de biomasa.....	35
1.2.5 Uso de las zeolitas como catalizadores de procesos termoquímicos.....	44
1.2.6 Retos y perspectivas del uso de catalizadores en la producción de H <sub>2</sub> .....	49
1.3 REFERENCIAS .....	50
CAPÍTULO II. POTENCIAL ENERGÉTICO Y CATALÍTICO DEL CUESCO DE PALMA EN NORTE DE SANTANDER .....	65
2.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	66
2.1.1 Análisis de la disponibilidad y uso de la biomasa de palma .....	66
2.1.2 Caracterización fisicoquímica del cuesco de palma .....	66
2.1.3 Simulación del proceso de gasificación del cuesco de palma .....	67
2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	68
2.2.1 Disponibilidad y uso actual de la biomasa de palma en Norte de Santander	68
2.2.2 Composición físico-química y mineralógica del cuesco de palma.....	70
2.2.3 Estimación de la producción de hidrógeno a partir del cuesco de palma ....	73
2.2.4 Potencial teórico de la producción de H <sub>2</sub> .....	76
2.3 CONCLUSIONES .....	77

2.4	REFERENCIAS .....	78
CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA MORDENITA..... 82		
3.1	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS .....	82
3.1.1	Limpieza y lavado ácido de la mordenita .....	83
3.1.2	Incorporación de metales en el soporte catalítico .....	85
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN APLICADAS .....	88
3.2.1	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	88
3.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	89
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	90
3.2.4	Fisorción de nitrógeno.....	90
3.2.5	Desorción a temperatura programada de NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> -TPD).....	91
3.2.6	Análisis por infrarrojo con adsorción de piridina (FTIR-Py) .....	92
3.2.7	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	94
3.3	ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES .....	94
3.3.1	Análisis de composición y propiedades químicas .....	94
3.3.2	Análisis de propiedades texturales y morfológicas.....	109
3.3.3	Análisis de propiedades térmicas .....	118
3.4	CONCLUSIONES.....	119
3.5	REFERENCIAS .....	122
CAPÍTULO IV. CINÉTICA DE LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA DEL CUESCO DE PALMA 130		
4.1	MATERIALES Y MÉTODOS.....	131
4.1.1	Análisis termogravimétrico del cuesco de palma sin catalizadores .....	131
4.1.2	Análisis termogravimétrico del cuesco de palma con catalizadores .....	131
4.1.3	Modelamiento cinético aplicado.....	132
4.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	134
4.2.1	Efecto del agente gasificante en la cinética de gasificación del cuesco de palma	134
4.2.2	Efecto de los catalizadores en la cinética de gasificación del cuesco de palma	137
4.3	CONCLUSIONES.....	145
4.4	REFERENCIAS .....	146

CAPÍTULO V. EFECTO DE LOS CATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN EN LECHO FIJO .....	150
5.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	150
5.1.1 Producción de biochar de cuesco de palma .....	150
5.1.2 Montaje experimental de gasificación de biochar.....	152
5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	154
5.2.1 Características del biochar de cuesco de palma.....	154
5.2.2 Efecto de catalizadores en la producción de hidrógeno .....	156
5.2.3 Efecto de la temperatura de gasificación .....	166
5.2.4 Efecto del agente gasificante.....	168
5.3 CONCLUSIONES.....	171
5.4 REFERENCIAS .....	173
CONCLUSIONES FINALES .....	180
PRODUCTOS Y LOGROS OBTENIDOS EN LA FORMACIÓN DOCTORAL .....	184

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Etapas de una reacción catalítica heterogénea en un material poroso.....	28
<b>Figura 1.2</b>	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.....	30
<b>Figura 1.3</b>	Clasificación de catalizadores heterogéneos.....	36
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama de flujo del proceso de gasificación simulado en Aspen Plus.....	68
<b>Figura 2.2</b>	Biomasa de palma dispuesta en campo, a) Ráquis, b) Cuesco.....	70
<b>Figura 2.3</b>	Efecto de la temperatura sobre la producción de H <sub>2</sub> .....	74
<b>Figura 2.4</b>	Efecto de la relación V/B sobre la producción de H <sub>2</sub> .....	75
<b>Figura 2.5</b>	Efecto de la temperatura y la relación V/B sobre el rendimiento del H <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 3.1</b>	Proceso general de mordenita natural (MN).....	83
<b>Figura 3.2</b>	Mordenita en la disolución de HCl.....	84
<b>Figura 3.3</b>	Proceso general de mordenita modificada (MM).....	85
<b>Figura 3.4</b>	Proceso para la síntesis del catalizador T2-C5.....	87
<b>Figura 3.5</b>	Curva de calibración NH <sub>3</sub> -TPD.....	92
<b>Figura 3.6</b>	Identificación de zeolita por XRD.....	96
<b>Figura 3.7</b>	Patrones XRD de catalizadores soportados en mordenita natural.....	97
<b>Figura 3.8</b>	Patrones XRD de catalizadores soportados en mordenita modificada.....	98
<b>Figura 3.9</b>	Termogramas de NH <sub>3</sub> -TPD de los catalizadores.....	101
<b>Figura 3.10</b>	Deconvolución de las curvas obtenidas por NH <sub>3</sub> -TPD para los catalizadores.....	104
<b>Figura 3.11</b>	Análisis comparativo de la acidez de los catalizadores.....	106
<b>Figura 3.12</b>	Espectros de IR a diferentes temperaturas de a) T1-C1 y b) T2-C1.....	107
<b>Figura 3.13</b>	Imágenes SEM de mordenita natural (T1-C1) y mordenita modificada (T2-C1).....	110
<b>Figura 3.14</b>	Imágenes SEM de catalizadores soportados en mordenita natural (T1) y mordenita modificada (T2).....	112
<b>Figura 3.15</b>	Mapas EDS de Ni, Ca y K en los catalizadores.....	113
<b>Figura 3.16</b>	Isotermas de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> de los catalizadores.....	115
<b>Figura 3.17</b>	Distribución de tamaño de poro aplicando: a) método BJH; b) método DFT.....	116
<b>Figura 3.18</b>	Curvas TG/DTG de los diferentes catalizadores.....	119
<b>Figura 4.1</b>	Identificación de etapas de descomposición del cuesco de palma.....	135

<b>Figura 4.2</b>	Gráfico de Arrhenius para la gasificación del cuesco de palma.....	136
<b>Figura 4.3</b>	Comportamiento de la tasa de descomposición del cuesco de palma.....	138
<b>Figura 4.4</b>	Descomposición térmica del cuesco de palma a 850 °C .....	139
<b>Figura 4.5</b>	Tasa de descomposición del cuesco de palma en la gasificación, a) sin catalizador, b) T1-C1, c) T1-C2, d) T1-C5.....	141
<b>Figura 4.6</b>	Efecto de catalizadores en el tiempo de conversión del biochar.....	142
<b>Figura 4.7</b>	Gráfico de Arrhenius para la gasificación catalítica del cuesco de palma.....	143
<b>Figura 5.1</b>	Esquema del proceso de pirólisis de cuesco de palma .....	151
<b>Figura 5.2</b>	Esquema de la gasificación de biochar de cuesco de palma.....	153
<b>Figura 5.3</b>	Diagrama sobre la experimentación realizada en laboratorio .....	154
<b>Figura 5.4</b>	Distribución del contenido total de H <sub>2</sub> por tratamiento .....	157
<b>Figura 5.5</b>	Contenido máximo de hidrógeno por tratamiento .....	160
<b>Figura 5.6</b>	Análisis comparativo entre <i>E<sub>a</sub></i> y contenido de H <sub>2</sub> .....	161
<b>Figura 5.7</b>	Análisis comparativo entre la acidez y el contenido de H <sub>2</sub> .....	162
<b>Figura 5.8</b>	Análisis comparativo entre la cristalinidad y el contenido de H <sub>2</sub> .....	164
<b>Figura 5.9</b>	Análisis comparativo entre el área total BET y el contenido de H <sub>2</sub> .....	165
<b>Figura 5.10</b>	Composición del gas de síntesis por tratamiento .....	166
<b>Figura 5.11</b>	Contenido máximo de hidrógeno por temperatura.....	167
<b>Figura 5.12</b>	Composición del gas de síntesis por temperatura .....	168
<b>Figura 5.13</b>	Contenido máximo de hidrógeno por agente gasificante .....	169
<b>Figura 5.14</b>	Composición del gas de síntesis por agente gasificante .....	170

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Principales reacciones del proceso de gasificación .....	21
<b>Tabla 1.2</b> Rendimiento de H <sub>2</sub> a partir de la gasificación catalítica de diferentes biomasa..	43
<b>Tabla 1.3</b> Efecto de las zeolitas en el rendimiento del H <sub>2</sub> .....	47
<b>Tabla 2.1</b> Biomasa de palma en Norte de Santander (t/mes) .....	69
<b>Tabla 2.2</b> Análisis próximo del cuesco de palma .....	71
<b>Tabla 2.3</b> Análisis elemental del cuesco de palma .....	72
<b>Tabla 2.4</b> Análisis mineralógico del cuesco de palma.....	72
<b>Tabla 2.5</b> Resultados de validación del modelo.....	73
<b>Tabla 3.1</b> Composición esperada del catalizador .....	86
<b>Tabla 3.2</b> Técnicas analíticas empleadas .....	88
<b>Tabla 3.3</b> Composición química del catalizador.....	95
<b>Tabla 3.4</b> Análisis de cristalinidad y tamaño de cristalito .....	99
<b>Tabla 3.5</b> Cuantificación de acidez de los catalizadores.....	105
<b>Tabla 3.6</b> Concentración de sitios ácidos (mmol/g) y relación B/L .....	108
<b>Tabla 3.7</b> Parámetros texturales de los catalizadores.....	118
<b>Tabla 4.1</b> Matriz de diseño de tratamientos de TGA sin catalizadores.....	131
<b>Tabla 4.2</b> Matriz de diseño de tratamientos de TGA con catalizadores.....	132
<b>Tabla 4.3</b> Modelamiento cinético de la gasificación del cuesco de palma.....	137
<b>Tabla 4.4</b> Modelamiento cinético de la gasificación catalítica del cuesco de palma con CO <sub>2</sub> .....	144
<b>Tabla 5.1</b> Análisis próximo del cuesco de palma crudo y biochar .....	155
<b>Tabla 5.2</b> Análisis elemental del cuesco de palma crudo y biochar .....	156

## RESUMEN

La presente investigación busca principalmente determinar el efecto de los catalizadores soportados en una mordenita natural en la producción de hidrógeno, a partir de cuesco de palma en un gasificador de lecho fijo a escala laboratorio. Para tal fin, inicialmente se estimó el potencial del cuesco de palma como materia prima en la producción de hidrógeno, mediante la caracterización físico-química y mineralógica, y la simulación del proceso de gasificación del cuesco en Aspen Plus®. Posteriormente, se realizó la síntesis y caracterización de los catalizadores soportados en una zeolita tipo mordenita proveniente de Ecuador. Se llevó a cabo la jerarquización de la zeolita mediante el lavado ácido con HCl. Seguidamente, se realizó la incorporación de los metales (Ni, Ca, K) en la mordenita natural y modificada, aplicando la técnica de impregnación húmeda. Por último, se desarrolló un análisis mediante las técnicas XRF, XRD, SEM-EDX, Fisisorción de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-TPD, FTIR-Py y TGA para determinar las propiedades químicas, texturales, morfológicas y térmicas de los catalizadores.

También se estudió el efecto de los catalizadores soportados en la mordenita natural y el agente gasificante en la cinética intrínseca de la gasificación del cuesco de palma, a través de análisis termogravimétrico, evaluando tres modelos cinéticos: lineal, grano y volumétrico. Finalmente, se evaluó el efecto de los catalizadores, la temperatura y el agente gasificante en el rendimiento del H<sub>2</sub> y la composición del gas de síntesis, mediante un proceso de gasificación del char de cuesco de palma empleando un reactor de lecho fijo a escala laboratorio. Dentro de los resultados más relevantes se destaca que el cuesco de palma se perfila como un promisorio combustible sólido para aplicación en procesos termoquímicos, en virtud de su alto contenido de carbono fijo y poder calorífico, y bajo contenido de humedad. Asimismo, con base en el estimado actual de producción de cuesco de palma en Norte de Santander y las simulaciones realizadas se calcula que en el Departamento se podrían obtener 51.6 t/mes de H<sub>2</sub>. De otra parte, en la síntesis de los catalizadores, el lavado ácido y la impregnación de los metales en la mordenita generó cambios importantes en diferentes propiedades del catalizador como acidez, cristalinidad, área superficial específica, entre otras.

El uso de catalizadores mejoró considerablemente la producción de hidrógeno, el contenido máximo de H<sub>2</sub> en la gasificación no catalizada fue de 33.6 %mol, siendo el valor más bajo comparado con los tratamientos que usaron catalizadores, el cual estuvo en el rango entre 40.1 y 72.9 %mol. El catalizador T2-C5 impregnado con todos los metales presentó el mayor contenido de H<sub>2</sub>. La temperatura más alta (900 °C) promovió la mayor formación de H<sub>2</sub> en el gas (72.9 %mol), y el uso de vapor de agua incrementó 2.3 veces el contenido de H<sub>2</sub> en el gas de síntesis, comparado con la gasificación que utilizó CO<sub>2</sub>.

**PALABRAS CLAVE:** Cuesco de palma; Gasificación; Mordenita; Jerarquización; Hidrógeno.

## INTRODUCCIÓN

El uso de los combustibles fósiles trae consigo la emisión de una gran cantidad de gases de efecto invernadero (GEI) que son expulsados a la atmósfera sin ningún tratamiento previo, lo cual afecta la capacidad calorífica del aire (producto de la concentración de otros gases diferentes al nitrógeno y oxígeno), y conlleva a un incremento de la temperatura global. Las emisiones de CO<sub>2</sub> han aumentado en un 2.8% a nivel mundial en los últimos cinco años [1]. Se proyecta que para el 2030 dichas emisiones en Colombia alcancen las 332.7 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes si no se llevan a cabo acciones remediales sistemáticas y efectivas [2]. Así mismo, el incremento de la población y la modernización hacen que el consumo energético aumente, trayendo consigo un mayor volumen de emisiones de GEI, agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles y más problemas medioambientales [3]. Por tanto, es fundamental la búsqueda de estrategias para superar los impactos económicos y ambientales del uso de estos combustibles como principal fuente de energía. Así, el desarrollo de las fuentes primarias renovables de energía y los vectores que de ellas se derivan son una alternativa idónea para diversificar la canasta energética y mitigar la contaminación ambiental.

Sumado a lo anterior, las energías renovables se proyectan según la International Energy Agency (IEA) como una de las principales fuentes de energía eléctrica en el año 2050 con un 31% de participación sobre la generación eléctrica total, después del gas natural con un 39%. Caso contrario para el carbón y la energía nuclear que evidencian una reducción del 11 y 7%, respectivamente, con relación a su participación en la oferta energética actual [4], [5]. Las tendencias energéticas mundiales muestran acciones para el desarrollo y uso de las denominadas nuevas energías renovables (i.e. geotérmica, solar, eólica, mareomotriz e hidráulica) en países desarrollados, mientras que en gran parte de la población rural de países en vía de desarrollo y las zonas de escasos recursos de las ciudades, el recurso proveniente de la biomasa es el único disponible para suplir las necesidades energéticas básicas [4]. Es por ello, que estos países enfocan sus esfuerzos en el desarrollo y aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía renovable, debido a su disponibilidad y potencial energético.

La biomasa fue probablemente la primera fuente de energía explotada por los humanos, sin embargo, actualmente menos del 11% de la demanda energética primaria es cubierta por biomasa o combustibles derivados [5]. Esto ratifica la importancia de promover proyectos o tecnologías que masifiquen la utilización de la biomasa como fuente de energía limpia y renovable. La biomasa se obtiene a partir de diferentes recursos agrícolas, forestales, industriales, pecuarios, acuáticos y urbanos [6], [7]; y presenta algunas ventajas como su capacidad de transformación en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos, bajas emisiones tóxicas durante su utilización, otorga valor agregado a residuos considerados desechos y comparada con otros tipos de energía renovable su disponibilidad es continua

y no está condicionada a la variación de condiciones climáticas como la energía solar o eólica [8].

Dentro de la biomasa de residuos agrícolas se ubica el cuesco de palma, el cual por su disponibilidad, propiedades químicas y energéticas se considera atractivo para la producción de hidrógeno mediante gasificación [9]. Se caracteriza por tener un bajo contenido de humedad y alto contenido de carbono fijo, lo cual redundaría en un alto poder calorífico, proyectándolo como una materia prima apropiada para la producción de H<sub>2</sub> a través de procesos termoquímicos [10], [11]. En la mayoría de plantas extractoras de aceite de palma el uso del cuesco es similar, una parte es usada como combustible sólido en las calderas, para la producción de vapor requerido en el proceso o comercializado a otras industrias, y el material restante es dispuesto en áreas abiertas como acondicionadores de vías, pero debido a su volumen, genera dificultades en su manejo, sin tener en cuenta el impacto ambiental de los gases efecto invernadero que se pueden generar en su proceso de degradación [12]. En esta investigación se busca principalmente presentar un escenario para el aprovechamiento energético del cuesco de palma disponible en Norte de Santander, puesto que en el Departamento no se han realizado estudios que permitan conocer el potencial técnico del mismo como materia prima para la producción de hidrógeno.

Existen diferentes procesos aplicados en la industria para el aprovechamiento de la biomasa, tales como: agroquímicos, bioquímicos y termoquímicos [13]. Dentro de este último, se destaca la gasificación, por su eficiencia de conversión de energía comparado con los procesos termoquímicos alternos, pirólisis y combustión [14]. La gasificación es un proceso que ocurre en presencia limitada de oxígeno combinado con un material carbonoso para producir un gas combustible compuesto principalmente por H<sub>2</sub> y CO, el cual se conoce como gas de síntesis o “syngas” por sus siglas en inglés [15]. El proceso es desarrollado en presencia de un agente gasificante (e.g. aire, vapor de agua, oxígeno), el cual depende del tipo de gas que se desee obtener, se realiza a diferentes temperaturas que oscilan entre 400 a 1500 °C y a presiones atmosféricas o elevadas [16]. En muchos casos se utilizan materiales fluidizables e inertes como arena, para aquella biomasa que tenga dificultades en la fluidización [17].

De otra parte, el uso de catalizadores en la gasificación ha tomado gran importancia, puesto que, no solo mejora el rendimiento del producto deseado, sino que también hace que el proceso sea económico mediante la reducción de alquitranes y productos no deseados [18]. Los catalizadores utilizados en la gasificación se clasifican en: minerales naturales, metales alcalinos/alcalino-térreos y metales de transición [19]. La dolomita y el olivino son dos de los catalizadores minerales naturales más utilizados en la gasificación de biomasa. Aunque el rendimiento del producto gaseoso se puede mejorar sustancialmente con estos catalizadores, se requiere una etapa adicional de limpieza del gas ya que la calidad del producto final es inadecuada para el uso directo en diferentes aplicaciones, como las celdas de combustible [20]. La zeolita natural es un mineral del tipo aluminosilicato con una

estructura particular que le infiere propiedades catalíticas en algunos procesos como el craqueo catalítico de fluidos, también se usa comúnmente en el mejoramiento de suelos, control de olores y tratamiento de aguas residuales. No obstante, su uso en procesos termoquímicos no ha sido tan extenso, se ha utilizado como material de soporte o como catalizador directo en procesos de pirólisis para la desoxigenación del bioaceite [21], y el aumento de la producción de fenol [22], y en procesos de gasificación en la adsorción de H<sub>2</sub>S [23], craqueo de alquitranes e incremento en el rendimiento del hidrógeno en el syngas [24].

Los metales alcalinos, como potasio, sodio, litio y rubidio, se han utilizado también como catalizadores en el procesamiento termoquímico de la biomasa, mejorando la velocidad de reacción de la gasificación. Sin embargo, son susceptibles a la pérdida de actividad a altas temperaturas debido a la aglomeración de partículas [25], [26]. Alternativamente, los catalizadores basados en metales de transición, particularmente el níquel, son excelentes para la gasificación de la biomasa, debido a su eficacia en la eliminación de alquitranes y la capacidad de mejorar la calidad del gas producido [27].

Dentro del grupo de los minerales naturales, la zeolita se perfila como un material catalítico preponderante para el incremento del rendimiento del H<sub>2</sub> en el syngas y la eliminación de material indeseable durante la gasificación, en función de los beneficios catalíticos que posee como: alta difusión para moléculas pequeñas en fase gaseosa [28], permite el contacto del carbono con el agente gasificante actuando como un ácido de Lewis [29], puede ajustar su carga electrónica facilitando la interacción con otras especies [30], promueve las reacciones de ruptura de anillos de hidrocarburos aromáticos [26], y presenta alta capacidad de adsorción e intercambio iónico [30].

En la familia de las zeolitas se han identificado 206 tipos diferentes según su estructura, de los que más de 40 son naturales; los restantes son sintéticos. Dentro de las zeolitas naturales las más comunes y abundantes son la heulandita-clinoptilolita, mordenita, chabazita, phillipsita y analcima [31], [32]. Debido a sus características estructurales, estabilidad térmica, bajo precio y facilidad de regeneración, la mordenita es una de las más empleadas en procesos termoquímicos, seguido por la clinoptilolita y en menor medida por la chabazita [33]. Aunque la mordenita no posee un área superficial específica alta, esta puede ser mejorada con procesos de jerarquización [34], promoviendo su capacidad de servir como soporte catalítico para la dispersión de la fase activa sobre el mismo [35]. Asimismo, presenta una alta cristalinidad que promueve su interacción con metales en diferentes estados de oxidación [36]. Su naturaleza ácida conlleva la ruptura de los enlaces C-C y C-O a través de los sitios ácidos logrando el craqueo de alquitranes [37]. Otro parámetro importante, es su estabilidad térmica y resistencia mecánica, que le permite mantener su estructura a temperaturas de hasta 700 °C, contrario a lo que ocurre con la phillipsita y la heulandita que pierden gran parte de su estructura en temperaturas por debajo de los 500°C.

Estos catalizadores han permitido mejorar el rendimiento del hidrógeno en los procesos de gasificación de biomasa, siendo el H<sub>2</sub> un vector energético considerado como una alternativa potencial para abastecer la demanda energética y dar solución a la problemática presentada por la disminución de las reservas de los combustibles fósiles, en virtud que posee un alto poder calorífico 120 MJ/kg, comparado con otras fuentes fósiles como el diesel y la gasolina [38], bajo nivel de contaminación, ya que de su uso se obtiene solo agua como subproducto y los combustibles derivados de la biomasa poseen concentraciones de azufre insignificantes, producen menos cenizas y generan menos emisiones en comparación con los productos del petróleo [39]. En este contexto, esta investigación presenta un aporte a la producción de hidrógeno a partir de cuesco de palma, especialmente en Norte de Santander, puesto que hace una aproximación en el estudio del efecto de una nueva configuración de catalizador (soporte: mordenita, fase activa: Ni, promotores: Ca, K), la temperatura y el agente gasificante sobre el rendimiento en la producción de hidrógeno presente en el syngas, mediante gasificación a nivel simulada en Aspen Plus y experimental en un reactor de lecho fijo. Mediante la simulación se analiza técnicamente el aprovechamiento energético del cuesco de palma disponible en Norte de Santander.

## **OBJETIVOS Y METODOLOGÍA GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el efecto de catalizadores soportados en mordenita dopados con Ni, Ca, K en la producción de syngas rico en hidrógeno a partir de la gasificación de cuesco de palma a escala laboratorio.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

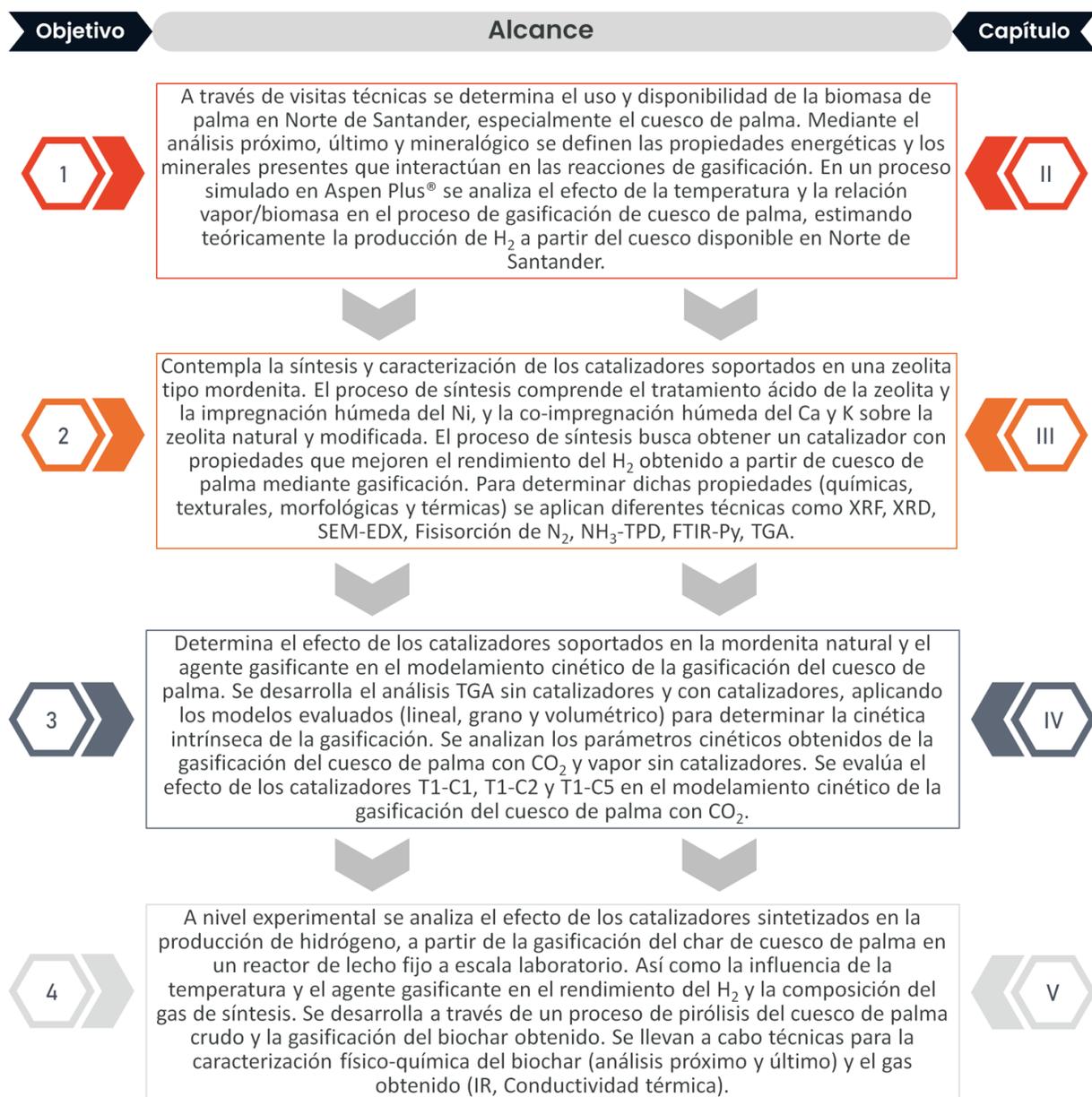
1. Analizar el potencial energético y catalítico del cuesco de palma disponible en Norte de Santander mediante su caracterización fisicoquímica y composición mineralógica.
2. Examinar los cambios en las propiedades físicas y químicas asociadas a la composición de cada catalizador heterogéneo (mordenita + Ni + Ca/K).
3. Determinar los parámetros cinéticos y operacionales del proceso de gasificación catalítica del cuesco de palma usando TGA-MS.
4. Evaluar el efecto de los catalizadores propuestos sobre el rendimiento del hidrógeno presente en el syngas a partir de la gasificación de cuesco de palma.

### **ESTRUCTURA Y METODOLOGÍA GENERAL**

Esta investigación está enmarcada en la posibilidad de producir hidrógeno a partir de la gasificación catalizada de cuesco de palma. Para dar contexto de la relevancia de esta investigación para nuestro país, en particular para el departamento de Norte de Santander, y a futuro potenciar aún más la posibilidad de la implementación de esta tecnología para el aprovechamiento energético de esta biomasa agroindustrial.

Inicialmente se realiza una revisión del estado del arte de la tecnología de gasificación de biomasa y la catálisis heterogénea en procesos termoquímicos (Capítulo I), posteriormente se hace un análisis simulado del potencial técnico de generación de hidrógeno con gasificación del cuesco de palma disponible en Norte de Santander (Capítulo II). Se estima que se podrían obtener 51.6 t/mes de H<sub>2</sub>, sugiriendo que es una materia prima promisoría para usos energéticos. Seguidamente se sintetizan y caracterizan los catalizadores a utilizar en la gasificación del cuesco de palma a nivel experimental (Capítulo III), evaluando las propiedades físico-químicas y estructurales de la mordenita natural y modificada, impregnada con níquel, calcio y potasio. Luego se estudia en detalle el efecto de los

catalizadores en la cinética de gasificación del cuesco de palma (Capítulo IV). Por último, se analiza la producción de H<sub>2</sub> a partir de cuesco de palma en un gasificador de lecho fijo a escala laboratorio, teniendo en cuenta tres variables de operación: tipo de catalizador, agente gasificante y temperatura (Capítulo V). A continuación se presenta el diagrama con la metodología general desarrollada en el trabajo de investigación, interrelacionando cada objetivo específico con los diferentes capítulos de la tesis.



# CAPÍTULO I. GENERALIDADES SOBRE LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA DE BIOMASA

## 1.1 GASIFICACIÓN DE BIOMASA

El proceso de gasificación fue desarrollado en Francia e Inglaterra en 1798, pero su desarrollo tecnológico se dio 60 años después, cuando fue posible iluminar gran parte de Londres utilizando el gas producido a partir del carbón. El primer proceso de gasificación se realizó en Francia hace más de 180 años para producir combustibles a partir de alimentos orgánicos, dicho combustible fue utilizado para conducir el primer vehículo diseñado por J. W. Parker en Escocia en 1901 [40]. Posteriormente, durante la segunda guerra mundial se construyeron más de un millón de gasificadores a pequeña escala para el procesamiento de biomasa y sus derivados, para producción de vapor, energía eléctrica y combustible para automotores [41].

La gasificación consiste en la transformación parcial o total de los componentes de un combustible sólido en gas, lo cual es realizado bajo tratamientos térmicos o reacciones químicas, o una combinación de las dos [42]. Es un método promisorio para producir *syngas* o gas de síntesis, dicho gas es el principal producto generado por la gasificación de biomasa, que consiste principalmente en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, pequeñas partículas de *char*, cenizas, alquitranes y aceites [43]. El H<sub>2</sub> y el CO representan aproximadamente el 50% de la energía disponible en el *syngas* [44]. El gas de síntesis se puede utilizar como materia prima eficiente para producir biodiesel, convertir en gas metano a través del método Sabatier, síntesis de combustible vía Fischer-Tropsch [45], o alimentar las celdas de combustible de membranas de intercambio de protones (PEM) para producir energía eléctrica [46].

### 1.1.1 Estructura y composición de la biomasa

Se considera biomasa a cualquier materia orgánica que esté disponible de forma renovable o recurrente, incluidos cultivos y árboles agrícolas, madera y residuos de madera, plantas (incluidas plantas acuáticas), hierbas, residuos, fibras y desechos animales, desechos municipales y otros materiales de desecho [47]. Se caracteriza por tener relaciones O/C, H/C altas, en comparación con el carbón, lo cual se relaciona con un material de menor poder calorífico y mayor contenido de material volátil [48]. Un tipo importante de biomasa son las derivadas de residuos vegetales, comúnmente denominadas biomasa lignocelulósicas, en este tipo se incluyen los residuos agroindustriales como el cuesco de palma, subproducto del proceso de extracción de aceite de palma, material de interés en la presente investigación. La biomasa se compone principalmente de tres macromoléculas: celulosa, hemicelulosa y lignina, además de extractivos y minerales [49]. En el cuesco de palma, la celulosa corresponde aproximadamente al 14.64%, la hemicelulosa al 27.06% y el restante 58.30%, corresponde a lignina [50], lo cual demuestra el potencial del cuesco de

palma como materia prima en procesos termoquímicos, teniendo en cuenta el alto porcentaje de lignina, componente importante en la etapa de gasificación.

La celulosa es, generalmente, un polímero lineal cristalino, cuya unidad estructural es la glucosa que se encuentra ligada por enlaces glucosídicos tipo  $\beta$ -D que forma cadenas de hasta 10,000 unidades estructurales (grado de polimerización). La estructura cristalina actúa como un escudo protector para la descomposición térmica de cadenas internas de celulosa, cuando estas son sometidas a calentamiento [51]. Los polímeros de celulosa dentro de la biomasa se reorganizan para formar fibrillas, que dan a la celulosa una estructura cristalina y sus propiedades únicas de resistencia mecánica y estabilidad química, que influyen a su vez en la forma y selección de tecnología de aprovechamiento de las mismas [52].

La hemicelulosa está compuesta por estructuras poliméricas amorfas, más cortas y ramificadas y, en su mayoría, por azúcares de 5 y 6 carbonos (xilosa, glucosa). Usualmente, la hemicelulosa tiene un grado de polimerización entre 100-200 unidades, lo que significa que cada cadena de la hemicelulosa tiene alrededor de 200 monómeros unidos. Además, las cadenas de la hemicelulosa pueden ser ramificadas en lugar de ser cadenas lineales, esto dificulta que se creen estructuras cristalinas [53], lo cual le confiere mayores posibilidades de ataque enzimático o transformación termoquímica.

La lignina es una macromolécula compleja no cristalina, compuesta por una variedad de constituyentes aromáticos como alcoholes sinapílico, cumarílico y coniferílico, unidos por enlaces tipo  $\beta$ -éter [54]. La lignina y la hemicelulosa actúan como agentes ligantes de la celulosa, haciendo que las fibras de celulosa, permanezcan unidas. La estructura de la lignina no ha podido ser consolidada, debido a la complejidad del proceso de aislamiento de la misma, dicha estructura se puede asociar a la de un carbón de bajo rango (lignitos). La dificultad radica en sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma periódica. Además, la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado [55].

El contenido de material mineral varía según el tipo de biomasa, comúnmente está compuesto de minerales de origen metálico como Na, K, Ca, Mg, Mn, Co, Zn, Cu, Si, formando óxidos o sales como cloruros, carbonatos, fosfatos y sulfatos [56]. Estos minerales juegan un papel fundamental en los tratamientos térmicos de las biomásas al actuar como catalizadores de algunas reacciones, como la deshidratación de la biomasa para favorecer la producción de *char* y el craqueo catalítico de los volátiles pesados generados durante la etapa de desvolatilización [57]. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, las biomásas contienen compuestos orgánicos complejos, material mineral y humedad. Por lo tanto, se hace necesario su análisis estructural y físico-químico. Dentro de estos análisis se encuentra el análisis proximal, último y mineralógico, los cuales son importantes para estimar la capacidad energética de las biomásas, determinar rendimientos

de los procesos, realizar los balances de masa y energía, y determinar el contenido de material inorgánico inherente en la biomasa [15].

### 1.1.2 Mecanismo de reacción y variables de operación

La química de la gasificación de la biomasa es bastante compleja, en términos generales, el proceso de gasificación consta de cuatro etapas: secado, pirólisis, oxidación y reducción [58]. Las características físicoquímicas de la biomasa y del *char* obtenido en el proceso de pirólisis, el tipo de reactor y sus condiciones de operación, el agente gasificante y su concentración en la atmósfera reactiva influyen en la composición química del gas producido durante la gasificación [59]. El gas obtenido se compone principalmente de  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , algunas trazas de hidrocarburos pesados como  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ , agua y pequeñas partículas de contaminantes como carbonizado, cenizas y alquitranes [60].

En el proceso de gasificación intervienen una serie de reacciones químicas, divididas en heterogéneas y homogéneas (Tabla 1.1). Las reacciones heterogéneas (sólido-gas) ocurren entre los productos de la pirólisis (volátiles y carbonizado) y el agente gasificante, y las reacciones homogéneas se llevan a cabo entre los productos de las reacciones primarias con el agente gasificante en fase gaseosa [61]. Dichas reacciones inician a temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo, la velocidad de reacción es lenta y el proceso requiere mucho tiempo para desarrollarse a estos niveles de temperatura [8]. Las reacciones heterogéneas son consideradas las más importantes y se conocen como reacciones primarias, se caracterizan por limitar la velocidad del proceso de gasificación al ser más lentas que las reacciones homogéneas [62].

**Tabla 1.1** Principales reacciones del proceso de gasificación [63], [64]

Tipo	Nombre	Reacción	Entalpía (kJ/mol)
Heterogénea	Oxidación parcial	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	-110.6
		$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.6
	Hidrogasificación	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.8
	Char – vapor (primaria)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131.3
	Char – vapor (secundaria)	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	90.2
	Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172
Homogénea	Water-gas shift (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.2
	Oxidación parcial	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	-284
		$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803
	Metanación	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247
		$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165
	Reformado de metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206

Cuando se tiene oxígeno o aire como agente gasificante ocurren las reacciones de oxidación, que son de carácter exotérmico y suministran la energía requerida, haciendo el proceso autotérmico. Las reacciones de gasificación del C con CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> son lentas y requieren condiciones especiales de temperatura y presión. Las reacciones char-vapor y *water-gas shift* son las principales reacciones heterogéneas y homogéneas de gasificación, respectivamente, cuando el agente gasificante es vapor de agua [65]. Lo cual cambia si el oxígeno es el medio gasificante, la reacción dominante es la reacción *Boudouard* [62].

De otra parte, la velocidad de gasificación del carbonizado depende de la reactividad “R” tanto del carbonizado como del agente de reacción; usualmente:  $R_{C+O_2} \gg R_{C+H_2O} > R_{C+CO_2} \gg R_{C+H_2}$  [66]. Algunos gases como el H<sub>2</sub> y CO tienen efectos inhibitorios en la velocidad de gasificación de las reacciones *char-vapor* y *Boudouard*, respectivamente, por lo tanto, es necesario extraerlos del lugar de reacción [67]. Por ejemplo, Barrio *et al.* [67] encontraron que la velocidad de reacción *char-vapor* se puede reducir 15 veces por la presencia de un 30% de H<sub>2</sub> en la atmósfera reactiva. Existen diversas características en el carbonizado que influyen en la reacción, tales como: condiciones de pirólisis, pretratamiento y conversión previa, estructura superficial, centros activos disponibles para la reacción, tamaño de partícula, contenido de minerales y su efecto catalítico [60].

Existen diferentes variables de operación que afectan el proceso de gasificación y por ende la composición final del gas de síntesis. Dentro de los parámetros de funcionamiento más relevantes se encuentran la temperatura, la presión y el agente gasificante [68]. Respecto a la temperatura, afecta los rendimientos de los productos y por ende la eficiencia del proceso, así como la calidad del gas, todo debido al comportamiento termodinámico de las reacciones y al equilibrio entre las reacciones endotérmicas y exotérmicas [69]. Se ha encontrado que la concentración de H<sub>2</sub> aumenta con la temperatura y el contenido de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> tienen tendencia opuesta [70]. En cuanto al CO, este también aumenta con la temperatura cuando se utiliza vapor de agua, ya que a temperaturas más altas el carbono tiende a reaccionar con vapor y CO<sub>2</sub> para producir mayores cantidades de CO [71].

En la actualidad los procesos de gasificación se operan a presiones que van desde la atmosférica hasta alrededor de los 180 bar, la presión se selecciona generalmente de acuerdo con los requisitos del proceso o equipo; con el aumento de la presión la reacción de metanación se favorece, haciendo que la cantidad de alquitrán disminuya y la fracción de hidrocarburo aromático aumente [72]. De igual forma, la presión tiene un efecto en los rendimientos gaseosos del proceso de gasificación, lo cual puede explicarse por su influencia en reacciones en fase gaseosa, como aceleración de la cinética de desplazamiento agua-gas y cambio en las reacciones de los hidrocarburos pesados que se desprenden de la estructura carbonosa y el contenido volátil [73]. Un aumento de la presión da mayor tiempo de residencia a los gases dentro de las partículas, lo que hace que los alquitranes se craqueen y favorece, por lo tanto, las reacciones sólido-gas [57]. La producción de H<sub>2</sub> disminuye con la alta presión, ya que el equilibrio químico de las

reacciones de producción de hidrógeno (reacción *water-gas shift*, la reacción de reformado de vapor y la reacción de metano) se desplazan hacia los reactivos, lo mismo sucede con el CO que prefiere altas temperaturas y bajas presiones [74].

Otro parámetro importante, es el agente gasificante, el cual es un gas que reacciona con el carbono sólido y los hidrocarburos más pesados para convertirlos en gases de bajo peso molecular como el CO y el H<sub>2</sub> [75]. Los agentes gasificantes típicos incluyen aire, vapor de agua, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y mezclas de estos, la selección depende de la calidad del gas de síntesis esperada [70]. El uso de aire es bastante común en escalas demostrativas e industriales en virtud de su bajo costo. Además, permite un proceso exotérmico y por tanto la posibilidad de ser autotérmico, pero diluye el gas de síntesis en N<sub>2</sub> cuya fracción en este es alrededor del 50% y con esto se disminuye el poder calorífico [51], lo que genera un *syngas* con un poder calorífico bajo de acuerdo a la clasificación por su contenido energético (4–6 MJ/Nm<sup>3</sup>) [76]. De otra parte, el uso del O<sub>2</sub> permite obtener un gas con un mayor poder calorífico (10 a 15 MJ/Nm<sup>3</sup>) y se alcanzan temperaturas en el proceso entre 1,000 y 1,400 °C. Sin embargo, el suministro de oxígeno puede traer un problema simultáneo de costo y seguridad [77]. Cuando se emplea vapor de agua también se obtiene un gas de síntesis con menos contenido de N<sub>2</sub>, con aumento de H<sub>2</sub> y un gas con poder calorífico aceptable (entre 9 y 13 MJ/Nm<sup>3</sup>), en comparación con los gases combustibles tradicionales. No obstante, la gasificación con vapor es un proceso considerablemente más difícil de escalar, puesto que con vapor ocurren reacciones endotérmicas que no permiten que el sistema sea totalmente autotérmico (autosuministro de energía con las reacciones exotérmicas), y por lo tanto es necesario un aporte energético externo en los reactores a gran escala [78]. Finalmente, el uso de CO<sub>2</sub> en la gasificación es prometedor por ser uno de los productos del proceso y porque disminuye la formación de alquitrán en presencia de catalizadores, así como aumenta el contenido de H<sub>2</sub> y CO en el *syngas* comparado con la gasificación con aire. Se recomienda que su uso, se haga de forma integrada, es decir, que provenga de un proceso previo como la combustión [79].

### 1.1.3 Modelos cinéticos

La cinética de gasificación de un material sólido es fundamental para el diseño, escalado y operación de procesos de conversión de biomasa a nivel industrial [80]. En la literatura existe un amplio número de modelos que permiten obtener los parámetros cinéticos (energía de activación y factor preexponencial), útiles para fines de diseño y desarrollo de procesos, así como para proporcionar la simulación detallada de procesos termoquímicos [81]. La energía de activación (E), considerada como el umbral de energía que se debe superar para que las moléculas puedan acercarse lo suficiente para reaccionar y formar un producto; y el factor preexponencial o de frecuencia (A), que mide la frecuencia en la que todas las colisiones moleculares ocurren independientemente de su nivel de energía [82]. Con los parámetros cinéticos anteriores se calcula la constante de velocidad ( $k(T)$ ), que representa la frecuencia de las colisiones exitosas entre las moléculas [83].

La elección de un buen modelo cinético se basa en su capacidad para ajustarse con los datos experimentales y explicar el comportamiento de la biomasa bajo ciertas condiciones de operación [84]. En general, hay cuatro modelos que se emplean comúnmente en la descripción de la cinética de una reacción de gas-sólido, modelo lineal (ML) [84], modelo de grano o de núcleo sin reaccionar (MG) [85], modelo volumétrico (MV) [86] y modelo de poro aleatorio (RPM, por sus siglas en inglés) [87]. La descripción de cada uno de estos modelos se explica en detalle en la sección 4.1.3. Una vez definidos los mecanismos de reacción y las variables de operación más relevantes en el proceso de gasificación, se procede a identificar las tecnologías existentes para el aprovechamiento energético de la biomasa.

#### 1.1.4 Tecnologías de gasificación

Los gasificadores se clasifican principalmente de acuerdo con el tipo de contacto gas-sólido y agente gasificante. Se clasifican en tres tipos principales: lecho fijo o móvil, lecho fluidizado y flujo arrastrado [48][68].

**Gasificación en lecho fijo o móvil.** En estos gasificadores el agente gasificante fluye de forma que entra en contacto con el material combustible a gasificar en un lecho de partículas sólidas. Dependiendo de la dirección del flujo a través del lecho, estos reactores se pueden clasificar en *Updraft* y *Downdraft*. En los gasificadores tipo *Updraft*, el agente gasificante fluye hacia arriba desde la parte baja y circula en contracorriente, el gas producido sale por la parte superior a temperaturas relativamente bajas, debido a que el calor sensible es utilizado para precalentar y secar el combustible, genera un alto contenido de alquitranes, lo que dificulta la utilización del gas producido en motores de combustión interna [88]. De otra parte, en los gasificadores *Downdraft*, el agente gasificante ingresa por la parte media y el gas producido se receptiona por la parte baja, lo cual aumenta el contenido de cenizas y humedad en el producto final [89].

**Gasificación en lecho fluidizado.** En este tipo de reactores el material combustible es gasificado en un lecho que permite la suspensión de las partículas debido al flujo del agente gasificante (e.g. vapor, aire, oxígeno); este sistema promueve una buena mezcla entre el material carbonizado y el agente de reacción, logrando el desarrollo de elevadas velocidades de reacción que incentivan la formación de la fase volátil; además, se logra uniformidad en los perfiles de temperatura y concentración a lo largo del cuerpo del reactor [88]. Una de las principales ventajas de este tipo de reactores es el buen contacto sólido-gas, la alta capacidad de procesamiento y el buen control de las condiciones de operación, reflejadas en el bajo contenido de alquitranes en el gas de síntesis producido. Como principal desventaja se presenta un escape de material sólido en la corriente gaseosa que debe ser separado en un ciclón y recirculado al lecho [89]. Estos equipos se clasifican en dos tipos: burbujeante y circulante. Los gasificadores de lecho fluidizado burbujeante fueron desarrollados por Fritz Winkler en 1921 y son los más utilizados para la gasificación de

biomasa. El tamaño de la partícula alimentada debe ser menor a 10 mm, el material de lecho es fluidizado con vapor, aire, oxígeno, o la mezcla de ellos. La ceniza generada por el combustible o los materiales inorgánicos asociados con ella se drena fácilmente desde el fondo del reactor. La temperatura del lecho se mantiene normalmente por debajo de 980 °C para el carbón y por debajo de 900 °C para la biomasa, para evitar la fusión de cenizas y la consiguiente aglomeración [90]. Respecto a los gasificadores de lecho fluidizado circulante tienen un atractivo especial para la gasificación de biomasa debido al largo tiempo de residencia del gas en el reactor, adecuado especialmente para combustibles con alto contenido de materiales volátiles. Los lechos fluidizados circulantes y burbujeantes son significativamente diferentes en su forma hidrodinámica, es decir, la velocidad de fluidización en un lecho circulante es mucho más alta (3.5 – 5.5 m/s) que en un lecho burbujeante (0.5 – 1.0 m/s). Además, hay una alta migración de sólidos fuera de la tubería ascendente del lecho circulante, los cuales se capturan y se devuelven a la base del reactor. Dependiendo del combustible y la aplicación, el reactor funciona a una temperatura entre 800 y 1,000 °C [88].

**Gasificación en lecho arrastrado.** Los gasificadores de flujo de arrastre son ampliamente utilizados en la gasificación a gran escala de carbón, coque de petróleo y residuos de refinería. Es ideal para la mayoría de los tipos de carbón, excepto el carbón de bajo rango, que, como el lignito y la biomasa, no es atractivo debido a su gran contenido de humedad. El carbón con alto contenido de cenizas también es menos adecuado porque la eficiencia de producción de gas disminuye al aumentar el contenido de cenizas [19]. La gasificación por flujo arrastrado no es común para la biomasa por el corto tiempo de residencia del material en el reactor, el tamaño de partícula debe ser muy fino (80-100  $\mu\text{m}$ ) y el contenido de cenizas afecta la eficiencia del proceso. La temperatura de gasificación generalmente supera los 1,000 °C, lo cual permite la producción de un gas casi libre de alquitrán y con un contenido de metano muy bajo [91].

## 1.2 CATÁLISIS Y CATALIZADORES EN GASIFICACIÓN

La catálisis es la clave de las transformaciones químicas, la mayoría de las síntesis industriales y casi todas las reacciones biológicas requieren catalizadores. Además, la catálisis es una tecnología importante en la protección del medio ambiente, para la prevención de emisiones, por ejemplo, el convertidor catalítico para automóviles. Las reacciones catalíticas se han utilizado desde la antigüedad, aunque en ese momento no se reconoce el principio de la catálisis. Por ejemplo, la fermentación del azúcar en etanol y la conversión de etanol en ácido acético son catalizadas por enzimas (biocatalizadores). Sin embargo, el desarrollo científico sistemático de la catálisis comenzó hace aproximadamente 200 años, y su importancia ha crecido continuamente [92]. El término "catálisis" fue introducido en 1836 por Berzelius para explicar varias reacciones de descomposición y transformación, supuso que los catalizadores poseen poderes especiales que pueden influir en la afinidad de las sustancias químicas. Una definición que sigue siendo válida en la

actualidad se debe a Ostwald en 1895: "un catalizador acelera una reacción química sin afectar la posición del equilibrio". Ostwald reconoció la catálisis como un fenómeno omnipresente que debía explicarse en términos de las leyes de la física química.

Aunque anteriormente se suponía que el catalizador permanecía inalterado en el curso de la reacción, ahora se sabe que el catalizador está implicado en la unión química con los reactivos durante el proceso catalítico. Por lo tanto, la catálisis es un proceso cíclico: los reactivos están ligados a una forma del catalizador, y los productos se liberan de otro, regenerando el estado inicial. Además de acelerar las reacciones, los catalizadores influyen en la selectividad de las reacciones químicas [93]. Los catalizadores pueden ser gases, líquidos o sólidos. La mayoría de los catalizadores industriales son líquidos o sólidos, por lo que estos últimos reaccionan solo a través de su superficie. La importancia de la catálisis en la industria química se demuestra por el hecho de que el 75% de todos los productos químicos se producen con la ayuda de catalizadores; en los procesos recientemente desarrollados, la cifra es superior al 90% [93]. Numerosos productos intermedios orgánicos, necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, colorantes, resinas y pigmentos, solo pueden producirse por procesos catalíticos [94].

### 1.2.1 Tipos y propiedades de los catalizadores

Los numerosos catalizadores conocidos en la actualidad se pueden clasificar según diversos criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. A continuación, se clasifican los catalizadores de acuerdo con el estado de agregación en el que actúan. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y catalizadores homogéneos. También existen formas intermedias, como catalizadores homogéneos unidos a sólidos (catalizadores soportados), también conocidos como catalizadores inmovilizados [95].

En los catalizadores soportados, la sustancia catalíticamente activa se aplica a un material de soporte que tiene una gran área superficial y generalmente es poroso. Los catalizadores más importantes en la industria petrolera son los catalizadores heterogéneos, se estima que la participación en el mercado de los catalizadores homogéneos es aproximadamente entre 10-15% [93].

**Catalizadores homogéneos.** Son generalmente compuestos químicos bien definidos o complejos coordinados, que, junto con los reactivos, se dispersan molecularmente en el medio de reacción. La catálisis homogénea se da cuando los procesos catalíticos tienen lugar en una fase gaseosa o líquida uniforme. Algunos catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales y compuestos de metales de transición (e. g. complejos de rodicarbonilo en la oxo síntesis) [93].

**Catalizadores heterogéneos.** Se refiere a los catalizadores que actúan en una fase diferente que los reactivos. La mayoría de estos catalizadores son sólidos que actúan sobre sustratos en una mezcla de reacción líquida o gaseosa. De acuerdo con el proceso de adsorción existen diversos mecanismos para describir las reacciones en la superficie del catalizador. El área superficial total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. Algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos son redes de Pt/Rh para la oxidación de amoníaco a gases nitrosos, catalizadores soportados como Ni en diatomita para el endurecimiento de grasa y aluminosilicatos amorfos o cristalinos para craquear fracciones de petróleo [94].

**Biocatalizadores (enzimas).** Las enzimas son moléculas de proteínas de tamaño coloidal (e. g. aminoácidos). Algunos de ellos actúan en forma disuelta en las células, mientras que otros están químicamente unidos a las membranas celulares o en las superficies. Las enzimas se pueden clasificar en algún lugar entre catalizadores homogéneos moleculares y catalizadores heterogéneos macroscópicos. Las enzimas son la fuerza impulsora de las reacciones biológicas, exhiben actividades y selectividades notables. Por ejemplo, la enzima catalasa descompone el peróxido de hidrógeno 109 veces más rápido que los catalizadores inorgánicos [95]. Las enzimas son moléculas orgánicas que casi siempre tienen un metal como centro activo. A menudo, la única diferencia con los catalizadores homogéneos industriales es que el centro metálico está ligado por una o más proteínas, dando como resultado una masa molecular relativamente alta [93].

La idoneidad de un catalizador para un proceso industrial depende principalmente de las siguientes tres propiedades: actividad, selectividad y estabilidad (comportamiento de desactivación). Es difícil determinar cuál de estas funciones es la más importante, debido a que, las demandas hechas sobre el catalizador son diferentes para cada proceso. Sin embargo, en la actualidad el uso eficiente de materias primas y energía es de gran importancia, y es preferible optimizar los procesos existentes que desarrollar otros nuevos [96].

**Actividad.** La actividad catalítica se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables [97].

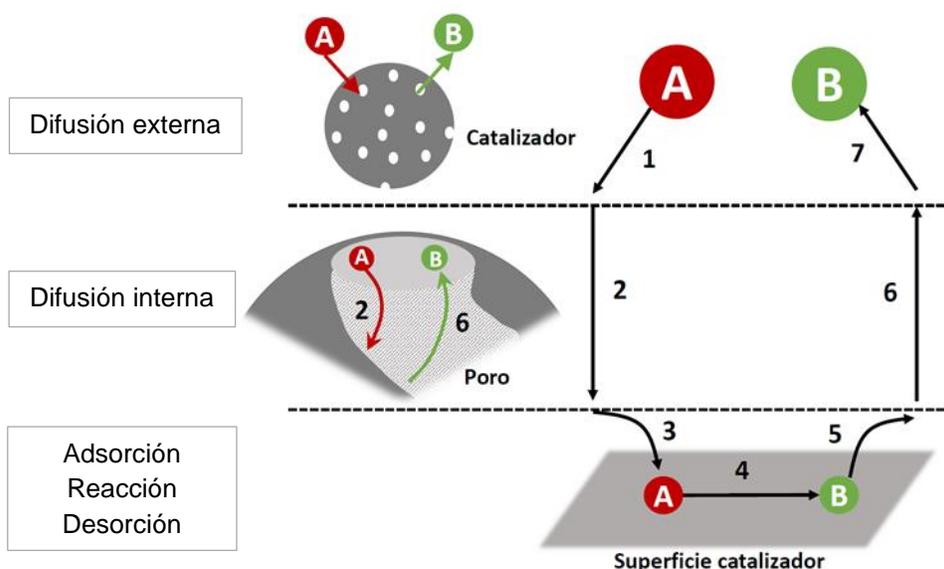
**Selectividad.** La selectividad de una reacción es la fracción del material de partida que se convierte en el producto deseado. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas. Se expresa por la relación entre la cantidad de producto deseado y la cantidad

de materia prima reaccionada de una reacción asociada, y por lo tanto, proporciona información sobre el curso de la reacción. Además de la reacción deseada, también pueden ocurrir reacciones paralelas y secuenciales.

**Estabilidad.** Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Los catalizadores que pierden actividad durante un proceso, a menudo se pueden regenerar antes de que finalmente tengan que ser reemplazados. La duración total del catalizador es de crucial importancia para la economía de un proceso [97].

### 1.2.2 Mecanismos de reacción y desactivación del catalizador

El proceso global de una reacción de catálisis heterogénea en un material sólido procede a través de una serie de etapas representadas en la Figura 1.1 (i) Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula de catalizador, (ii) Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie catalítica, (iii) Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador, (iv) Reacción sobre la superficie catalítica, (v) Desorción de los productos de la superficie, (vi) Difusión de los productos desde el interior de los poros hacia la superficie externa y (vii) Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula hacia el seno del fluido.



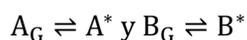
**Figura 1.1** Etapas de una reacción catalítica heterogénea en un material poroso [37]

La velocidad total de reacción se aproxima a la etapa más lenta en el mecanismo. Cuando los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos, en comparación con los pasos de reacción (3, 4 y 5), las concentraciones en la vecindad inmediata de los sitios activos no se diferencian de aquellas del seno del fluido. En este caso, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad total de la reacción, pueden ser despreciados y se suele enfocar solo en las etapas de adsorción, reacción superficial y desorción para determinar la velocidad total de la reacción [37].

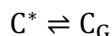
El tipo de adsorción que afecta a la velocidad de reacción química es la quimisorción. Los sitios activos son puntos sobre la superficie catalítica que pueden formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula adsorbida [97]. La adsorción química o quimisorción fue propuesta por Langmuir en 1916, en este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción: (i) Una interacción más fuerte que la fisisorción; (ii) Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción; (iii) La quimisorción es específica, por ejemplo el N<sub>2</sub> es quimisorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb; (iv) Dado que se involucra la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie; y (v) En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa [93].

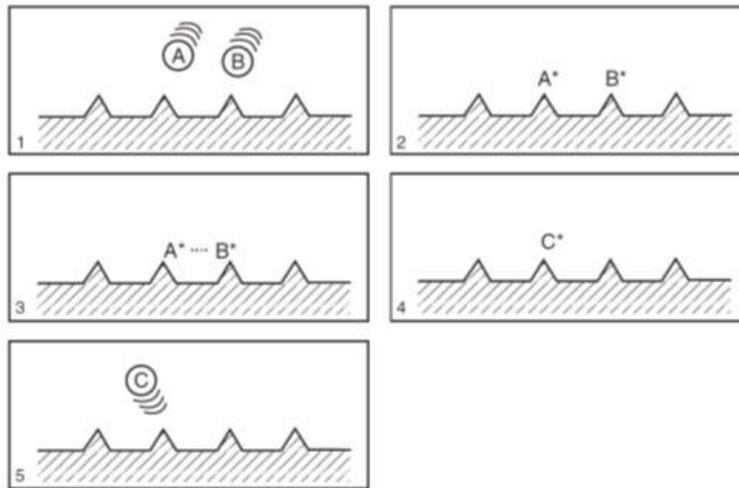
Después de que un reactivo se adsorbe sobre la superficie, se promueve la reacción sobre la superficie del catalizador. Existen dos mecanismos ampliamente utilizados que describen dicha reacción [93]:

**Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood.** Este mecanismo se basa en el supuesto que ambas moléculas de reacción A y B, se adsorben sin disociación en diferentes sitios libres en la superficie del catalizador. Luego las moléculas quimisorbidas cercanas reaccionan para obtener el producto C, adsorbido en la superficie. Finalmente, el producto C es desorbido (Figura 1.2). La secuencia de la reacción es así:



\* moléculas adsorbidas





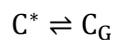
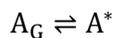
**Figura 1.2** Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [93]

La velocidad de la reacción entre las dos moléculas adsorbidas para obtener el producto C, se representa mediante la Ec. 1-1.

$$r_{eff} = \frac{d_{pc}}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad \text{Ec. 1-1}$$

Donde  $r_{eff}$  es la velocidad de reacción efectiva;  $p_A, p_B, p_C$  es la presión parcial del gas de cada molécula;  $\theta_A, \theta_B$  es el grado de cobertura del material de inicio;  $K_A, K_B$  es la constante de equilibrio de adsorción del gas y  $k$  es la constante de velocidad de reacción. El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood ha sido aplicado para muchas reacciones, incluidas algunas realizadas a escala industrial, por ejemplo: oxidación de CO en catalizadores de Pt, síntesis de metanol en catalizadores de ZnO, hidrogenación de etileno en catalizadores de Cu, reducción de  $N_2O$  con  $H_2$  en catalizadores de Pt u Au y oxidación de etileno a acetaldehído en catalizadores de Pd [93].

**Mecanismo de Eley-Rideal.** En este mecanismo, solo una de las moléculas de reacción gaseosa (e.g. A) es quimisorbida. La molécula A reacciona en su fase activa con el material de inicio B en fase gaseosa, para obtener el producto quimisorbido C. En la etapa final, el producto es desorbido de la superficie del catalizador. La secuencia de reacción es así:



En este caso, solo el grado de cobertura del gas A es decisivo para la cinética de la reacción, y sobre la base de la isoterma de Langmuir, la velocidad de la reacción se puede calcular mediante la Ec. 1-2.

$$r_{eff} = k\theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \quad \text{Ec. 1-2}$$

Existen varios ejemplos a nivel industrial de reacciones que siguen el mecanismo de Eley-Rideal, tales como: reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>, oxidación de amoníaco en catalizadores de Pt, hidrogenación de ciclohexeno e hidrogenación selectiva de acetileno en catalizadores de Ni o Fe [93].

Los dos mecanismos mencionados anteriormente son relativamente sencillos. Sin embargo, en la literatura se describen hasta cien mecanismos diferentes y sus ecuaciones de velocidad de reacción. Según Hagen [93], el conocimiento del mecanismo de una reacción catalizada de forma heterogénea es fundamental para obtener relaciones funcionales entre la velocidad de reacción y las variables del proceso catalítico. En muchos casos, una ecuación de velocidad de reacción empírica que describa la influencia de las variables más importantes con suficiente precisión en el rango operativo elegido es necesario. El modelado matemático de la cinética de reacción sobre la base de métodos estadísticos permite elegir entre diferentes modelos y obtener la mejor expresión de velocidad de reacción posible.

Todos los catalizadores sólidos se desactivan durante su uso. Algunos lo hacen rápidamente, en segundos como es el caso de los catalizadores utilizados para el craqueo catalítico, y otros tardan años para desactivarse lo suficiente para parar el proceso en el cual actúan, como ocurre con los catalizadores de Fe promovidos en la síntesis del amoníaco [97]. El conocimiento detallado de los mecanismos de desactivación es fundamental para prevenir fallas en el funcionamiento o en la operación de reactores a nivel de planta industrial, que pueden conducir a una desactivación imprevista y frecuentemente irreparable. Existen diferentes causas para que un catalizador experimente la desactivación, tales como: envenamiento, sinterización, ensuciamiento, sublimación y envejecimiento.

El *envenamiento* es una quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas encontradas en la alimentación del reactor que ocupan sitios activos disponibles para la catálisis, dicha quimisorción de agentes venenosos puede ser reversible o irreversible. La *sinterización* ocurre usualmente cuando se opera a altas temperaturas en el reactor, debido a que las partículas de la fase activa se aglomeran reduciéndose el área activa. Estos procesos de sinterización suelen ser acelerados cuando existe la presencia de vapor de agua. El *ensuciamiento* se da por la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre la superficie, bloqueando los sitios activos. La *sublimación* ocurre cuando los agentes catalíticos dispersos en el soporte subliman a causa de los puntos calientes a lo largo del

catalizador, y el *envejecimiento* se debe a los largos periodos de uso del catalizador, ya sea por cambios graduales en la estructura cristalina o por pérdidas del material catalítico.

### 1.2.3 Síntesis y caracterización de los catalizadores

La fabricación de un catalizador generalmente implica uno de tres procesos generales: (1) ubicación del componente activo sobre un soporte por impregnación, adsorción, intercambio iónico o precipitación, seguido de lavado, secado, calcinación y activación; (2) precipitación de un complejo óxido o carbonato de alta superficie que contiene el componente activo, seguido de secado, calcinación y activación; o (3) preparación de un compuesto o aleación denso, no poroso que contiene el componente activo, seguido por la extracción de material inactivo que deja una fase activa porosa de alta área superficial [98].

**Impregnación.** La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión. En la adición de sales catalíticas se pueden agregar otros solutos a la solución impregnante para controlar la distribución del catalizador. La sal catalítica y el soluto compiten por ser adsorbidos sobre los sitios libres presentes en la superficie del soporte. Este soluto recibe el nombre de competidor y cuando son usados varios competidores en la solución impregnante, el método se conoce como co-impregnación o impregnación simultánea. Si la impregnación multicomponente se realiza en etapas se denomina impregnación sucesiva o secuencial. La impregnación sucesiva también puede usarse con un componente para enriquecer la carga o para dar uniformidad catalítica. Las ventajas del método de impregnación incluyen su relativa simplicidad, rapidez y capacidad para depositar el precursor a altas cargas de metal. Una desventaja principal es que el material se puede depositar de manera no uniforme a lo largo de los poros y a través del gránulo; otra es la tendencia de los precursores de metales básicos depositados a oxidarse en la solución acuosa a óxidos que interactúan fuertemente con los soportes de alúmina o sílice y que son difíciles de reducir [97].

**Adsorción/Intercambio iónico.** Las superficies de soporte en contacto con soluciones de sal metálica adsorben cantidades de equilibrio de cationes o aniones (o ambos) en sitios activos que contienen protones o grupos hidroxilo. El método de preparación de adsorción o intercambio iónico implica remojar las partículas de catalizador previamente secadas en la solución de sal metálica apropiada a 25-80 °C durante un período de minutos u horas. La sal que genera los cationes o aniones que contienen el elemento catalítico se elige para que sea compatible con la carga superficial del vehículo para obtener una adsorción o intercambio iónico eficiente. Generalmente, las zeolitas intercambian y adsorben cationes fuertemente, la sílice adsorbe los cationes débilmente, la alúmina adsorbe los cationes y los aniones débilmente, el carbono adsorbe los cationes débilmente y la magnesia adsorbe

los aniones fuertemente. El punto isoeléctrico del soporte, que depende del pH y, en algunos casos, de la concentración de la sal, influye en si se produce adsorción (intercambio) catiónica o aniónica [99].

**Precipitación.** El objetivo de este método es precipitar el precursor del catalizador en forma de hidróxido o carbonato en los poros y en la superficie del soporte, ajustando el pH de la suspensión de soporte de solución de sal metálica mediante la adición de una base como NaOH, NH<sub>4</sub>OH o Na<sub>2</sub>CO. Alternativamente, el soporte y el precursor del catalizador se coprecipitan juntos, como la coprecipitación de hidróxido de Ni sobre sílice al verter juntas soluciones acuosas de silicato de sodio y nitrato de níquel. La base y la sal metálica se eligen cuidadosamente para evitar la presencia de especies en el catalizador final que luego podrían actuar como venenos, como Na<sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para procesos de hidrogenación. Al usar la precipitación para la preparación de catalizadores, es altamente deseable obtener depósitos uniformes, finamente divididos, ya que esto finalmente se traducirá en un catalizador altamente disperso, de alta área superficial y de alta actividad [97].

Existen diferentes técnicas que permiten caracterizar los catalizadores, con el fin de identificar tres aspectos fundamentales: la composición y estructura química, la textura y propiedades mecánicas, y su actividad catalítica. Respecto al primer aspecto, consiste en el estudio de la composición elemental, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición superficial, la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie. Respecto al segundo factor, la textura cubre el análisis de la morfología y la estructura geométrica del catalizador, abarcando desde macro hasta microescalas. Determina la forma y tamaño de las unidades de catalizador (partículas individuales, pellets, etc.); estructura de poro, área superficial total, la disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico. Con relación al tercer factor, la actividad catalítica es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se refiere a la velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir la selectividad de productos [97].

A continuación, se describen los métodos más comunes para caracterizar diferentes tipos de catalizadores. Es importante resaltar que una caracterización adecuada, requiere del uso en conjunto de varias técnicas complementarias, si se quiere tener una apreciación más completa de sus características.

**Fisisorción de gases.** Es una técnica que permite estudiar las características de los poros de los materiales sólidos, determina con precisión la cantidad de gas adsorbido, lo que constituye una medida directa de las propiedades y la estructura porosa del material. La isoterma obtenida de estas medidas de adsorción proporciona información sobre el área

superficial, el volumen de los poros y la distribución del tamaño de los mismos. Diferentes gases de sonda se utilizan frecuentemente como adsorbentes (e.g. N<sub>2</sub>, Ar y CO<sub>2</sub>), dependiendo de la naturaleza del material y de la información requerida. La adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y a presiones sub-atmosféricas ha sido predominante en estudios para la caracterización de catalizadores. Si se aplican en un amplio rango de presiones relativas ( $p/p_0$ ), las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> proporcionan información sobre las distribuciones de tamaño en el rango de micro, meso y macroporosidad [100].

**Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).** Es una herramienta que permite determinar la composición, estructura electrónica y estado de oxidación de los compuestos que forman parte de la superficie del catalizador. Se ha aplicado con éxito a gases y sólidos y más recientemente a soluciones y líquidos. Sin embargo, la aplicación más importante y valiosa de dicha técnica es el análisis cualitativo de la superficie de sólidos, como metales, aleaciones, semiconductores y catalizadores heterogéneos [101]. Desde el punto de vista cuantitativo, la espectroscopia electrónica es una técnica para el análisis químico de la superficie del catalizador, determinando el porcentaje de elementos químicos en la superficie del mismo mediante el uso de fotoelectrones. Los fotoelectrones exhiben niveles de energía característicos, revelando la naturaleza de los elementos químicos en las muestras que se examinan. Los fotoelectrones solo pueden escapar de las capas atómicas más altas del sólido (una profundidad de 10 nm o menos) porque sus energías son relativamente bajas (generalmente 20-2000 eV) [102].

**Microscopía electrónica.** Es útil para determinar el tamaño de los cristallitos metálicos soportados y cambios en su tamaño, forma y posición con el uso del catalizador [97]. Existen tres tipos de microscopía: de transmisión (TEM), de barrido o scanning (SEM) y una combinada (STEM) [101]. La técnica SEM se ha usado principalmente para examinar la topología de la superficie del catalizador y la morfología de las partículas y los cristales [103]. Cuando se adiciona un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) de litio a un microscopio electrónico de barrido SEM, se obtiene un instrumento para el estudio de estructuras a escala micrométrica, que proporciona un espectro con la composición química de la superficie observada [104].

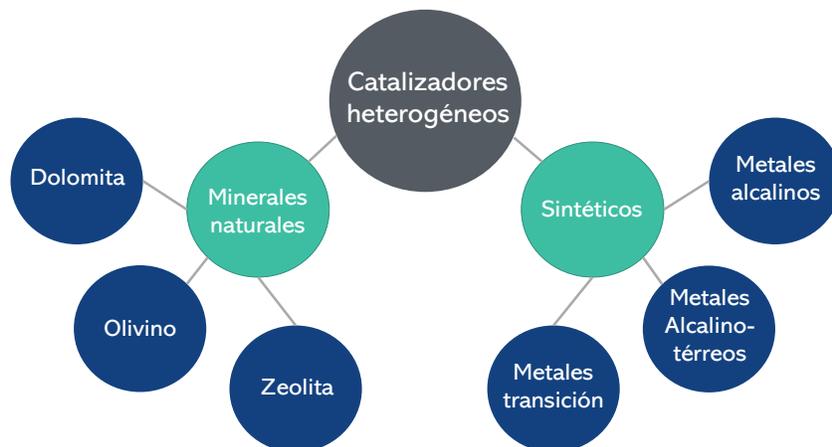
**Difracción de rayos X (XRD).** Es una técnica utilizada en la ciencia de los materiales para determinar la estructura atómica y molecular de un material. Para ello, se irradia una muestra del material con rayos X incidentes y, a continuación, se miden las intensidades y los ángulos de dispersión de los rayos X que son generados por el material. La intensidad de los rayos X dispersos se traza en función del ángulo de dispersión, y la estructura del material se determina a partir del análisis de la ubicación, en ángulo, y las intensidades de los picos dispersos. Además de poder medir las posiciones medias de los átomos en el cristal, se puede determinar la información sobre cómo la estructura real se desvía de la ideal, como resultado, por ejemplo, de la tensión interna o de los defectos [105].

**Análisis térmicos.** Es un grupo de técnicas analíticas que miden cambios en las propiedades de los catalizadores en función de la temperatura. Dichos cambios en las propiedades incluyen dimensiones, masa, fase y comportamiento mecánico. Los métodos de análisis térmico son relativamente simples porque cambiar la temperatura de una muestra es menos complicado que analizar una muestra utilizando rayos X de alta energía, electrones o haces de iones en técnicas de espectroscopia [102]. Se han desarrollado diversas técnicas de análisis térmico, las más utilizadas para la caracterización de materiales catalíticos son: termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y desorción a temperatura programada (TPD) [97].

#### **1.2.4 Catalizadores utilizados en la gasificación de biomasa**

El uso de catalizadores en el proceso de gasificación está enfocado en la eliminación del alquitrán en el gas de síntesis, reducción del contenido de metano o gases indeseables y aumento de la producción de hidrógeno [18]. Para la elección del catalizador se debe considerar su efectividad, resistencia a la desactivación, fácil regeneración y costo [88]. De acuerdo con el estado de agregación existen dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y catalizadores homogéneos [95]. Los catalizadores heterogéneos generalmente se agregan directamente a la biomasa mediante mezcla seca o impregnación húmeda. En catálisis homogénea, la recuperación del catalizador es difícil, lo que no siempre es rentable para el proceso de gasificación [106].

}Los catalizadores heterogéneos pueden trabajar en reacciones *in-situ* y post-gasificación. El primero implica la impregnación del catalizador en la biomasa antes de la gasificación, se puede agregar directamente en el reactor, como en un lecho fluidizado. Dicha aplicación *in-situ* es eficaz para reducir el alquitrán, lo cual mejora el rendimiento del gas de síntesis, pero no para reducir el metano [95]. En la post-gasificación, los catalizadores se introducen en un reactor secundario aguas abajo del gasificador, cuyo propósito es convertir el alquitrán y el metano formado, esta última característica mejora la calidad del gas producido y el contenido de H<sub>2</sub> en el mismo [88]. En la Figura 1.3 se muestran los diferentes tipos de catalizadores heterogéneos utilizados usualmente en la gasificación de biomasa.



**Figura 1.3** Clasificación de catalizadores heterogéneos

### **Catalizadores basados en metales alcalinos (MA)**

En la gasificación catalítica, los elementos más activos son los metales alcalinos (MA) [107]. El potasio y el sodio se encuentran en este grupo, siendo importantes en la gasificación de biomasa como catalizadores primarios. Convierten el  $\text{CH}_4$  en syngas mediante una reacción de reformado. El  $\text{K}^+$  está presente en varios tipos de biomasa de forma inherente en sus cenizas, por lo que el proceso puede beneficiarse de la actividad catalítica del potasio con una producción reducida de alquitrán. Sin embargo, se sabe que el K se aglomera en los lechos fluidizados, lo que contrarresta su actividad catalítica [68].

La actividad catalítica de los MA mejora con el aumento del peso atómico [108]. Los MA más utilizados en la gasificación por vapor son las sales de sodio, potasio y, en menor medida, de litio. Otros MA como el rubidio y el cesio también tienen propiedades catalíticas, pero su costo puede limitar su aplicación comercial. Una desventaja del uso de MA en la gasificación es su tendencia a evaporarse, debido a sus bajos puntos de fusión y ebullición, por lo que se desactivan y forman aglomerados [109].

El potasio es el MA más utilizado en la gasificación [110]. El K actúa como un ácido de Lewis, poniendo en contacto el carbono con el agente gasificante, que contiene un solo par de electrones (e.g.,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) [111]. Algunos autores muestran que la presencia de un átomo electropositivo, como el potasio, aumenta la densidad de electrones en los átomos de carbono, haciendo que su carga atómica sea más negativa [112]. El potasio presenta una alta movilidad, lo que permite su rápida difusión a través del carbono durante la gasificación [113]. Esta rápida difusión genera una alta dispersión que promueve la formación de microporos [114], que a su vez, aumenta la velocidad de reacción, siendo proporcional al área de superficie específica del carbono [115]. Además, la generación de microporos promueve la reacción de más átomos de carbono con el agente gasificante [116]. Un mecanismo para que el potasio mejore la gasificación es la intercalación,

especialmente en los materiales de carbono grafitico [117]. Este mecanismo aumenta la porosidad y la superficie expuesta [118]. Además, la movilidad del potasio le permite intercalarse más que otros elementos, como el Na [119]. Asimismo, la descomposición del precursor de potasio mejora la intercalación porque los átomos individuales de K penetran más fácilmente entre las capas de grafito que los precursores moleculares más grandes [120].

Una desventaja en la gasificación catalizada por K es la volatilidad de las especies de potasio. El uso del KCl como precursor de potasio es limitado, debido a su alta volatilidad, y a su menor actividad en comparación con el KOH o el  $K_2CO_3$  [113]. La generación de KCl durante la gasificación puede corroer el gasificador [121]. La presencia de vapores contaminantes [122], la formación de escorias y el ensuciamiento son otros de los retos asociados a los catalizadores de K [49]. Otros precursores del K, como el  $K_2CO_3$  y el KOH (y sus productos de descomposición) también son volátiles, aunque presentan una mayor actividad catalítica [123]. Otro problema es la desactivación del potasio que provoca la terminación del ciclo catalítico debido a la reacción del K con el Al y el Si presentes en la biomasa, para formar aluminosilicatos potásicos estables y no reactivos (e.g., kaliofilita) [124]. Por lo tanto, la biomasa con altos contenidos de ceniza, requiere mayores cantidades de K para compensar la formación de estos compuestos [125].

Chen y Yang [126] estudiaron el efecto de los átomos de litio, sodio y potasio para formar grupos C-O-M (donde M representa el metal), encontrando que la carga neta de los átomos de carbono cambia sustancialmente al ganar densidad electrónica del elemento metálico. Esta actividad catalítica de los metales se correlaciona con su capacidad de donar electrones y cambiar la carga neta de los átomos de carbono. Los resultados sugieren un orden de actividad catalítica de:  $K > Na > Li$ , considerando el cambio de carga del sitio activo en la quimisorción de oxígeno. Asimismo, Kajita et al. [127] investigaron la gasificación de biomasa de cedro y bambú, encontrando que los metales MA y alcalinotérreos (MAT), especialmente el K, influyeron fuertemente en la conversión y la reactividad de las muestras al catalizar las reacciones de conversión del carbono.

Por su parte, el Na puede intercalarse dentro de la estructura del carbono, en menor medida que el K [107], y presenta una buena dispersión promoviendo la formación de mesoporos y aumentando la velocidad de reacción [107]. El Na es más activo cuando se encuentra en una forma soluble en agua, como el NaOH, el  $Na_2CO_3$  o el NaCl [128]. Aunque estas estructuras líquidas tienden a ser las más volátiles [118], es capaz de catalizar la reacción *water-gas shift*, facilitando la producción de  $H_2$  [129], promover el craqueo del alquitrán y descomponer estructuras complejas de carbono en compuestos más pequeños susceptibles de reacciones de gasificación [130]. Sin embargo, el sodio tiene algunas desventajas como su alta volatilidad [107] y su desactivación por reacción con los aluminosilicatos presentes en la biomasa [124]. Además, el  $Na_2CO_3$  tiene un punto de fusión más bajo que el  $K_2CO_3$ , lo que reduce la velocidad de reacción global debido al bloqueo de

los poros [107]. Asimismo, un punto de fusión inferior a la temperatura de gasificación provoca aglomeración debido a la formación de escorias en los gasificadores de lecho fluidizado [131].

### **Catalizadores basados en metales alcalino-térreos (MAT)**

El calcio es uno de los MAT más representativos en la gasificación de biomasa. Sin embargo, no es tan activo como los MA debido a su baja difusividad causada por una menor movilidad [132]. Sin embargo, una alta dispersión de calcio antes de la gasificación conduce a tasas de reacción similares a la gasificación catalizada por potasio [133]. La actividad catalítica del  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye a altas conversiones y se desactiva con la sinterización [134]. Teniendo en cuenta que el  $\text{CO}_2$  no puede oxidarse más, el uso de un adsorbente para eliminar el  $\text{CO}_2$  aumenta el poder calorífico del gas de síntesis [135], [136]. Por lo tanto, el  $\text{CaO}$  captura el  $\text{CO}_2$  del gas de síntesis para formar  $\text{CaCO}_3$ , promoviendo la concentración de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  y reduciendo la necesidad de un proceso de limpieza posterior [137]. El  $\text{Ca}$  permite una mayor velocidad de reacción, una mayor producción de  $\text{CO}$  y energías de activación similares a las de un proceso no catalizado. Lo que sugiere que el papel del catalizador en esta reacción es aumentar el número de complejos oxigenados en la superficie (aumentando la velocidad de reacción), sin variar significativamente la energía de activación [138].

El  $\text{CaO}$  promueve las reacciones de reformado de metano con vapor y conversión agua-gas [18], y la ruptura de cadenas orgánicas [62]. Además, los catalizadores a base de  $\text{Ca}$  aumentan la concentración de los productos deseados debido al craqueo de los alquitranes [139]. En algunos casos, se ha añadido calcio al craqueo catalítico del petróleo para evitar que la formación de coque bloquee los sitios activos [140]. También hay otras ventajas del  $\text{Ca}$ , se ha demostrado que el  $\text{CaO}$  adsorbe otras especies de la biomasa, como el nitrógeno atómico, promoviendo la formación de  $\text{N}_2$  durante la combustión y la gasificación [141]. Asimismo, también puede adsorber azufre, limitando la liberación de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas de síntesis [142]. Además, en estructuras minerales de biomasa a 600-850 °C, los iones de  $\text{Ca}$  se intercambian con iones de  $\text{Fe}$  o  $\text{Mg}$  a través de una reacción de sustitución, lo que conduce a un aumento de la velocidad de reacción debido a la inserción de un catalizador más activo en la superficie [143]. En cuanto a las desventajas, además de la desactivación por sinterización, la gasificación catalizada por el  $\text{Ca}$  conduce a la formación de eutécticos de bajo punto de fusión entre varias especies minerales y el  $\text{Ca}$ , lo que provoca escoriaciones y taponamientos en el reactor [132]. Además, el  $\text{Ca}$  muestra una disminución de su reactividad después de alcanzar el 20% de la conversión, probablemente debido a la aglomeración de partículas de  $\text{CaO}$  y, en consecuencia, a la pérdida de contacto efectivo entre las partículas de  $\text{CaO}$  y el material carbonoso [45].

Otro MAT utilizado en la gasificación es el magnesio ( $\text{Mg}$ ), que es catalíticamente menos activo que el calcio [107]. La diferencia catalítica se debe principalmente a las temperaturas

de descomposición del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , y del  $\text{MgCO}_3$  que son mucho más bajas que las del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y del  $\text{CaCO}_3$  [144]. Cuando se descompone, forma  $\text{MgO}$ , que es estable, por lo que el ciclo catalítico se detiene. Algunas investigaciones no informan de la actividad catalítica del magnesio, mientras que otras informan de cierta actividad pero menor que la de los catalizadores anteriores [49], [145]. Sin embargo, el Mg tiene características beneficiosas similares a las del Ca, como la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  [146]. Sin embargo, el  $\text{MgO}$  no puede actuar en las condiciones de funcionamiento de la gasificación, por lo que los compuestos de magnesio se utilizan principalmente como adsorbentes de  $\text{CO}_2$  en una etapa posterior (post-gasificación) a 200-300 °C y presión atmosférica [124]. Una desventaja del Mg, similar a la del calcio, es la formación de eutécticos con otras especies metálicas [147].

De otra parte, la actividad catalítica de los metales alcalinotérreos también aumenta con el peso molecular de las especies, tal como ocurre con los metales alcalinos. Es decir, según su peso molecular, el orden de actividad es:  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$  [148]. A pesar de que el Ba y el Sr tienen la mayor actividad catalítica, hoy en día no se utilizan mucho como catalizadores para la gasificación de biomasa, quizás debido principalmente a la alta disponibilidad del calcio de forma natural [107].

### **Catalizadores basados en metales de transición (MT)**

Se han utilizado diferentes especies de metales pesados o de transición (MT) como catalizadores para la gasificación de biomasa, como el níquel [149], [150], y el hierro [151], [152]. Su uso es habitual debido a su bajo costo y abundancia. Sin embargo, presentan una importante desventaja por su rápida desactivación e inmovilidad [109]. Se ha comprobado que el níquel tiene un mejor rendimiento cuando se utiliza el gasificador aguas abajo en un reactor secundario. En general, a 740 °C se produce un aumento del contenido de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  de los gases de combustión, con la eliminación o reducción del contenido de hidrocarburos y metano [106]. Además, el rendimiento catalítico de los catalizadores basados en Ni se mejora añadiendo otros elementos como Fe, Co, Cu, Mg, Ce [153], [154]. Liu et al. [153] modificaron el catalizador soportado en Ni sobre palygorskita añadiendo aditivos y los resultados mostraron que el Fe era el mejor aditivo para promover la eficiencia catalítica.

Shang et al. [154] mejoraron la producción de gas de síntesis rico en  $\text{H}_2$  a partir de la co-gasificación de paja de trigo y lodos de depuradora preparando catalizadores de Ni de alta eficiencia con la adición de Fe y La, soportados en el carbón de tallo de maíz (CSC). Los catalizadores Ni/CSC y Ni-Fe-La/CSC mostraron una elevada estabilidad térmica. A bajas temperaturas (600 °C), el efecto catalítico del Ni-Fe-La/CSC fue más notable, el contenido de  $\text{H}_2$  aumentó de 18.93 vol% a 44.65 vol% (11.96 mol/kg de rendimiento de  $\text{H}_2$ ), mientras que a 900 °C, el contenido de  $\text{H}_2$  aumentó de 38.41 vol% a 48.84 vol%. Este comportamiento puede deberse a que a altas temperaturas puede producirse una aglomeración del metal, reduciendo la superficie activa del catalizador. Adamu et al. [155]

implementaron catalizadores de Ni soportado en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mesoporos- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cerio- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y cerio-mesoporos- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en 20 wt% para la gasificación de glucosa/tolueno, obteniendo en todos los casos altas conversiones y ausencia de alquitrán en el producto, debido a una moderada acidez de los catalizadores. A partir de estos resultados, determinaron que un entorno ácido facilita el craqueo del alquitrán. Sin embargo, una acidez excesiva conduce a la desactivación del catalizador y a un alto costo en su regeneración. Al implementar el catalizador de Ni(20) en una matriz de Ce-meso- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtuvieron un mayor porcentaje de hidrógeno a baja temperatura de gasificación (500 °C), lo que puede estar relacionado con un efecto sinérgico con el cerio según el soporte sintetizado.

Gai *et al.* utilizaron catalizadores de Ni a una concentración entre 0.1 y 1 mol/L soportados en char para la gasificación de serrín de pino. La gasificación catalizada mostró una mayor selectividad que la gasificación sin Ni, debido a la alta dispersión del metal en el soporte. A bajas concentraciones de Ni, se alcanzaron los mayores valores de selectividad. Esto se debe a que los componentes metálicos más pequeños quedan más firmemente retenidos en los poros, lo que provoca una mayor interacción con el soporte [156].

El hierro y el níquel son más viables cuando están presentes en la materia prima, por ejemplo el Fe en el carbón [157] o el Ni en el coque de petróleo [158] porque su velocidad de reacción es menor que la del potasio [106]. Su bajo costo puede compensar la menor actividad del hierro porque puede obtenerse como catalizador de desecho de varios procesos industriales [159]. La mayor actividad del K se debe a su facilidad de dispersión dentro de las partículas, al contrario que el Fe que permanece en su superficie [123]. El hierro promueve la formación de mesoporos que el potasio (microporos) [160], lo que provoca una reducción del área superficial y, por tanto, una menor tasa de gasificación [107]. El rendimiento del hierro se ha comparado con el del calcio, ya que ambos convierten el  $\text{H}_2\text{S}$  en compuestos no contaminantes [118]. Sin embargo, el hierro es menos activo y convierte el  $\text{N}_2$  en HCN y  $\text{NO}_2$ , ambos tóxicos, mientras que el calcio promueve la formación de nitrógeno inerte [161]. Algunos estudios recomiendan utilizar el Fe y el Ca como co-catalizadores para aumentar su estabilidad y disminuir la formación de alquitrán [162], [163]. Recientemente, Domazetis *et al.* indicaron que en la gasificación catalítica con vapor, el grupo Fe-C era el sitio activo del material carbonizado y donde las moléculas de agua se quimisorben para formar el enlace de coordinación Fe-OH<sub>2</sub>, seguido de la desorción de hidrógeno, a través de complejos de tipo hidruro [164].

Además, el Ni evita los compuestos de azufre liberados en la fase de vapor durante la gasificación mediante la generación de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  [165]. Dos desventajas del níquel son que tiende a sinterizarse y que no puede capturar el  $\text{CO}_2$  producido durante la gasificación [158]. Una solución alternativa es mezclarlo con un adsorbente de  $\text{CO}_2$  como el CaO [166]. Se acompaña de vanadio para evitar la sinterización, lo que permite que la gasificación catalítica continúe hasta la conversión completa [158]. El manganeso es más eficaz que el Ca en la degradación de la celulosa a bajas temperaturas (<300 °C) durante la torrefacción,

y ayuda a la producción de hidrocarburos líquidos, a expensas del  $H_2$ , durante la gasificación [167]. Sada *et al.* demostraron que el Zn inhibía la formación de  $CH_4$  y que el aumento de la concentración de zinc condujo a un aumento de los rendimientos de la fracción sólida y a una disminución de los líquidos y gases distintos al hidrógeno [168].

La investigación de Mastuli *et al.* identificó que los catalizadores de MT, como el Ni, el Cu y el Zn, con mayor área superficial específica no conducían al mayor rendimiento catalítico en la gasificación con agua supercrítica de hojas de palma de aceite. Además, los catalizadores con baja área superficial específica mostraron una mayor selectividad de hidrógeno, alcanzando el 83.8%, el 84.9% y el 87.6% (v/v) para los catalizadores 20CuO/MgO, 20NiO/MgO y 20ZnO/MgO, respectivamente (donde 20 se refiere al % de metal sobre el soporte). En su estudio, el 20ZnO/MgO logró la mejor dispersión y el mayor tamaño del cristalito, lo cual promovió una mayor carga del ZnO sobre el material de soporte MgO, infiriendo que la buena dispersión de las partículas permitió un mayor número de reacciones catalíticas. También concluyen que la resistencia básica de los catalizadores influyó en el rendimiento del  $H_2$ , debido a que esta propiedad hace más estable la unión las moléculas del catalizador a altas temperaturas, evitando su desactivación durante la gasificación catalítica. Asimismo, se encontró que el catalizador 20ZnO/MgO tiene la mayor energía de enlace que la de otros catalizadores soportados, lo cual evidencia que la nube de electrones de Mg en el catalizador basado en Zn tiene mayor fuerza de atracción hacia el núcleo del oxígeno, generando una mayor estabilidad del catalizador y, por tanto, mayor actividad catalítica [103].

Los MA son más activos que los MT y suelen ser más económicos. Los catalizadores como el níquel y el hierro no se desactivan con la materia mineral como lo hacen los MA. Sin embargo, son más sensibles al área de superficie específica y estructura inicial [169]. Por lo tanto, los MT pueden funcionar mejor en materias primas con alto contenido mineral. Se plantea que el futuro promisorio de los metales pesados como catalizadores de gasificación (e.g. níquel), se encuentra en el reformado del alquitrán en procesos aguas abajo [170]. Finalmente, es comúnmente conocido que un requerimiento crítico para una gasificación efectivamente catalizada por un álcali o un alcalino-térreo es la presencia de un anión que contenga oxígeno, mientras que para metales de transición como Ni y Fe, deben estar preferiblemente en su estado metálico [171].

En los últimos años, varios artículos informan del uso de óxidos de calcio y magnesio, que se encuentran en minerales naturales, dopados con Ni o Fe. Este uso busca aprovechar las características catalíticas y bajo costo de metales alcalino-térreos, pero tratando de reducir su rápida desactivación al introducir el Fe o Ni. Xu *et al.* midieron la producción de  $H_2$  en la gasificación de serrín de madera en un lecho fluidizado con catalizadores de CaO dopados con diferentes cantidades de Fe. Estos autores informan el siguiente orden en la producción de  $H_2$  5Fe/CaO > 10Fe/CaO > 15Fe/CaO > 20Fe/CaO > CaO > Ninguno. Atribuyen este comportamiento a los efectos sinérgicos entre el CaO y el  $Ca_2Fe_2O_5$ , esta

última fase se forma debido al dopaje del CaO con Fe. El CaO absorbe CO<sub>2</sub> vía reacción de carbonatación, lo cual promueve la reacción *water-gas shift*, y por lo tanto cuando la relación Fe/CaO es muy alta, se reduce los sitios activos para la reacción. Sin embargo, la presencia de Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favorece la descomposición de alquitrán durante la gasificación mejorando la producción de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos livianos. Por este motivo el Fe/CaO tiene un mejor desempeño en la producción de H<sub>2</sub>, que el CaO sin modificar [152].

### **Catalizadores de minerales naturales (MN)**

Los minerales naturales (NM) contienen principalmente óxidos metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>), que les confieren propiedades catalíticas para la gasificación de la biomasa [172], [173]. Diferentes autores mencionan que estos minerales son comúnmente utilizados como portadores/soportes de catalizadores en la conversión termoquímica de la biomasa [174], [175]. Dentro del grupo de los MN se destaca la dolomita, que es muy eficaz para la eliminación de alquitrán, es económica y abundante en la naturaleza. Puede utilizarse como catalizador primario mezclado con la alimentación o como catalizador secundario en un reactor aguas abajo, también denominado lecho de protección [176]. La dolomita calcinada es útil para reformar el CH<sub>4</sub> presente en el syngas. Cuando se utiliza dióxido de carbono, su actividad catalítica es mayor que cuando se utiliza vapor como agente gasificante [95]. La composición química de la dolomita varía, pero generalmente contiene un 30% de CaO, un 21% de MgO y un 45% de CO; también minerales en menor proporción como SiO, FeO y AlO. Las áreas de superficie específica, los tamaños y las distribuciones de los poros difieren según el tipo de dolomita [177].

El olivino ((Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) es otro MN con propiedades catalíticas en la gasificación de biomasa [178]. Tiene una alta actividad de reformado de alquitrán que está asociada a su contenido de Fe [179]; asimismo, se destaca por su alta resistencia a la atrición en comparación con la dolomita, por lo que se recomienda su uso en gasificadores de lecho fluidizado [180]. Una forma de mejorar el área superficial específica del olivino es someterlo a un proceso de calcinación, promoviendo su activación y la formación de hierro libre a partir de otras especies de hierro contenidas en su formulación [30]. Aunque, como desventaja, cuando el olivino se utiliza como catalizador, la fracción volumétrica de CO<sub>2</sub> suele alcanzar un mayor porcentaje, proponiendo que el olivino tiene selectividad por el CO<sub>2</sub>, a expensas del hidrógeno [181]. Además, el olivino se desactiva por la formación de coque, provocando una reducción de la superficie del catalizador debido a su deposición en los sitios activos [26].

En la Tabla 1.2 se puede evidenciar el efecto de diferentes tipos de catalizadores heterogéneos (excepto las zeolitas que serán analizadas en la siguiente sección), en la producción de hidrógeno a partir de distintas biomásas sometidas a procesos de gasificación.

**Tabla 1.2** Rendimiento de H<sub>2</sub> a partir de la gasificación catalítica de diferentes biomásas

Materia prima	Condiciones de operación	Catalizador	Rendimiento H <sub>2</sub>	Ref.
Residuo de madera	Catalizador: 40 wt.%	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.1 mol%	[46]
	Relación (S/B): 0.71 wt.% Temperatura: 823 °C Reactor: Lecho fluidizado	Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.5 mol%	
Algas de hierba	Tamaño partícula: 5.0 mm;	Dolomita	49.1 vol%	[182]
	Relación S/B: 1.0	Olivino	44.5 vol%	
	Temperatura: 1,000 °C	Lima	47.8 vol%	
	Tiempo residencia: 50 min Reactor: Lecho fluidizado			
Aserrín de pino	Alimentación biomasa: 200 g/h	Olivino	40.6 vol%	[183]
	Temperatura: 850 °C; S/B: 0.65 Reactor: Lecho triple separado	NiO/olivino	56.1 vol%	
Aserrín de madera	Agente gasificante: Vapor, N <sub>2</sub>	Ni-Ca-Mg-Al	52.3 wt.%	[184]
	Temperatura: 800 °C Reactor: Lecho fijo	Ni-Mg-Al	35.1 wt.%	
Madera de cedro	Agente gasificante: Vapor, N <sub>2</sub>	Dolomita	27.3 wt.%	[185]
	Temperatura: 750 °C Reactor: Lecho fluidizado	Rh/CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	43.9 wt.%	
Estiércol de cerdo	Carga Ni: 19 wt.% Temperatura: 650 °C Agente gasificante: Ar Reactor: Lecho fijo	Ni/lignito char	69.1 mmol/g	[186]
Mazorca de maíz	Temperatura: 700 °C Tiempo reacción: 60 min Agente gasificante: Vapor Reactor: Lecho fijo	Limonita	70.4 vol%	[187]
Tallo de maíz	Temperatura: 800 °C Vapor/Carbon (V/C): 3.54 wt.% Tiempo reacción: 30 min Reactor: Lecho fijo	Ni-Mg-Al	56.5 vol%	[188]
Tallo de maíz	Carga Ni: 14.9 wt.% Carga Ce: 2.0 wt.% Temperatura: 900 °C; S/C: 6 Reactor: Lecho fijo	Ni-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.4 vol%	[189]
Cascarilla de arroz	Temperatura: 500–800 °C S/C: 8–20 Reactor: Lecho fluidizado	NiO/MgO	56.3 vol%	[190]
Residuos de palma de aceite	Temperatura: 800 °C; S/B: 1.33	Dolomita	40.6 vol%	[191]
	Tamaño partícula: 0.15–2 mm Reactor: Lecho fijo	NiLaFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.6 vol%	
Bagazo de caña de azúcar	Temperatura: 950 °C	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.8 vol%	[192]
	Flujo de vapor: 6 ml/h	Ni/dolomita	73.4 vol%	
	Relación biochar/cataliz.: 1.0 Reactor: Lecho fijo	Ni/MgO	61.1 vol%	

### 1.2.5 Uso de las zeolitas como catalizadores de procesos termoquímicos

El incremento del rendimiento del proceso, la mejora en la calidad del producto final y la reducción de los costos de operación, son algunas de las razones del uso de las zeolitas como catalizadores de los procesos termoquímicos. Las zeolitas tienen estructuras uniformes que las dotan de características únicas, como alta estabilidad térmica y mecánica, amplia área superficial específica, acidez ajustable, buena selectividad y resistencia a la corrosión [193]. Los múltiples sitios ácidos de las zeolitas han incrementado su uso en el aprovechamiento de diferentes tipos de biomasa. El número de sitios ácidos Brønsted y Lewis se puede ajustar mediante la introducción de metales en las zeolitas para diferentes reacciones [194], [195].

Existen múltiples tipos de zeolitas utilizadas en procesos termoquímicos, tanto sintetizadas como naturales. Entre las más representativas están ZSM5, SAPO-34, 5A, USY, Y, mordenita, clinoptilolita o BEA [196]–[198]. Corte *et al.* [199] utilizaron la mordenita como catalizador del proceso de gasificación de madera, encontraron que el volumen total de gas y los rendimientos incrementaron con el aumento de la temperatura y el contenido de agua en el proceso. Se concluyó que gran parte del hidrógeno gasificado en forma de hidrógeno libre provenía del agua inherente a la biomasa, estimaron que el 25% del agua contenida en la madera verde se transformó en hidrógeno, mientras que sólo el 15% de la atmósfera controlada por el agua sufrió esta transformación. Una posible explicación es que el agua original está más ligada a los hidratos de carbono, a altas velocidades de calentamiento se puede suponer que el primer paso de la degradación de la biomasa corresponde a la producción de radicales libres e iones ligeros [200]. En presencia de agua ligada, la proximidad de las especies facilita la interacción entre las moléculas de agua y los radicales e iones. Los investigadores probaron tres tipos de catalizadores: alúmina, aluminosilicato y níquel soportado en mordenita. Los resultados mostraron que es posible controlar la distribución de especies gaseosas controlando el contenido de agua y que el catalizador de níquel sobre mordenita fue más eficaz para aumentar el rendimiento del gas de síntesis.

Otro estudio investigó el uso de mordenita natural y modificada en la gasificación de hueso de palma. La modificación de la mordenita se realizó mediante lixiviación ácida, la gasificación se llevó a cabo en el rango de temperatura de 750-850 °C y la relación vapor-biomasa en el rango de 0 - 2.25 (%p/p). El resultado mostró que la gasificación con la adición de la mordenita a 750 °C y la relación vapor-biomasa 2.25 redujo el contenido de alquitrán hasta en un 98%. El gas de síntesis alcanzó una concentración de hidrógeno en el rango de 52-64%. La presencia del catalizador ZA66 (mordenita modificada) aumentó el rendimiento de gas de síntesis en comparación con la zeolita no modificada, sin la adición de fase activa de níquel. Esto se debió a que el catalizador ZA66 tenía la mayor área superficial específica en comparación con los otros catalizadores. La utilización de ZA66 aumentó el rendimiento de gas de síntesis de 41 mol/kg de biomasa a 51 mol/kg de biomasa. La conversión de carbono también aumentó del 45% al 61%. El incremento en el

rendimiento del gas de síntesis y la conversión de carbono indicó que el alquitrán se sometió a una reacción de craqueo o reformado para producir gas de síntesis [201].

De otra parte, Adjaye y Bakhshi [202] estudiaron la gasificación de un bioaceite con diferentes catalizadores en un microrreactor de lecho fijo. Los catalizadores fueron HZSM-5, H-Y, H-mordenita, silicalita y sílice-alúmina. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica y un rango de temperatura de 290 a 410 °C. El objetivo era obtener altos rendimientos de hidrocarburos en la fracción de destilado orgánico (ODF). Los rendimientos de hidrocarburos (basados en la cantidad de bio-aceite alimentado) fueron de 27.9 % con HZSM-5, 14.1% con H-Y, 4.4 % con H-mordenita, 5 % con silicalita y 13.2 % con sílice-alúmina. HZSM-5 y H-mordenita fueron responsables de producir mayores cantidades de hidrocarburos aromáticos (12-89 % en peso de ODF) que los hidrocarburos alifáticos (0.8-30 wt% de ODF). Además, HZSM-5 y H-mordenita fueron más selectivos para los hidrocarburos aromáticos dentro del rango de punto de ebullición de la gasolina. Los catalizadores ácidos de zeolita, es decir, HZSM-5, H-Y y H-mordenita fueron los más eficaces en la conversión del bio-aceite en hidrocarburos, que la sílice-alúmina menos ácida y silicalita no ácida.

La zeolita BEA fue estudiada como soporte de hierro y níquel en el proceso de gasificación de cusco de palma en un reactor de lecho fijo [203]. La temperatura de calcinación influyó en el rendimiento de los catalizadores Ni/BEA y Fe/BEA, ya que la actividad catalítica disminuyó al aumentar la temperatura de calcinación. El catalizador Ni/BEA mostró una pequeña disminución del área superficial específica cuando el catalizador se calcinó a 500 y 600°C. Sin embargo, el área superficial específica disminuyó significativamente cuando el catalizador se calcinó a 700°C, mientras que la mayor generación de H<sub>2</sub> se alcanzó en presencia de Ni/BEA (500°C). La baja reducción del área superficial específica de Ni/BEA a temperaturas de calcinación más bajas se debe a la naturaleza hidrofóbica del alto contenido de sílice en presencia de especies metálicas de níquel [204]. De otra parte, cuando solo se usó BEA, la formación de H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> en la corriente del producto aumentó ligeramente, mientras que la formación de CO<sub>2</sub> disminuyó. El desempeño favorable de BEA en la gasificación se puede asociar a sus propiedades de textura, con un área de superficie específica alta y un diámetro medio de poro más pequeño que el de los catalizadores soportados. Estas características son producto de la naturaleza ácida de las sales metálicas, utilizadas para la impregnación que atacaron la abertura del poro del soporte, lo que lleva a un tamaño de poro mayor y una deformación de la superficie continua en una superficie más pequeña no continua [203], [204].

En otro trabajo relacionado, Yao *et al.* estudiaron el reformado de vapor catalítico de polietileno de alta densidad residual para la producción de hidrógeno/gas de síntesis, utilizando diferentes catalizadores de níquel soportados en una zeolita. Se compararon los catalizadores Ni/ZSM5-30, Ni/ $\beta$ -zeolita-25 y Ni/Y-zeolita-30 en relación con la producción de hidrógeno y gas de síntesis. Los resultados mostraron que el catalizador Ni/ZSM5-30

generó la producción máxima de gas de síntesis ( $100.72 \text{ mmol g}^{-1}$  de plástico), seguido por el catalizador Ni/ $\beta$ -zeolita-25 y Ni/Y-zeolita-30. Además, el catalizador de níquel soportado ZSM-5 mostró una excelente resistencia al coque y estabilidad térmica. Se encontró que el catalizador de níquel soportado con zeolita de tipo Y (ZY) poseía poros más estrechos que los otros catalizadores, lo que a su vez promovía la desactivación del catalizador por coque [205]. Buchireddy *et al.* investigaron la actividad catalítica de las zeolitas y de las zeolitas dopadas con Ni (7.5% p/p) para la eliminación del alquitrán. La ZY tuvo una mejor actividad catalítica debido a su mayor tamaño de poro en comparación con la ZSM5. La actividad catalítica de las zeolitas es directamente proporcional al aumento de la acidez. La ZY-5.2 (Si/Al: 5.2), que es más ácida, tuvo mejores conversiones de naftaleno en comparación con la ZY-80 (Si/Al: 80). La síntesis de Ni con zeolitas aumentó la actividad de forma razonable debido a la capacidad de reformado al vapor del Ni [206].

Otra función de las zeolitas es promover el craqueo del alquitrán durante la gasificación de la biomasa. En este sentido, Chen *et al.* investigaron el reformado del alquitrán derivado de la gasificación de biomasa, centrándose en el rendimiento del catalizador HZSM-5 cargado con Ni o Ni y MgO. Los resultados mostraron que la actividad catalítica de Ni-MgO/HZSM-5 era mejor que la de Ni/HZSM-5. La conversión de alquitrán alcanzó 91.03% en peso y el poder calorífico del gas alcanzó  $7.64 \text{ MJ/Nm}^3$ . La adición de MgO produjo un aumento significativo en el contenido de  $\text{H}_2$  y CO [207]. El catalizador HZSM-5 suministra un protón fuertemente ácido que al mezclarse con el carbono forma el carbocatión. Este enlace de carbocatión se rompe porque la estructura es inestable. El  $\text{H}_2$  procede principalmente de la deshidrogenación y de la ciclización aromática de las parafinas [208]. El CO se obtuvo del producto de descomposición de los éteres y del anillo heterocíclico que contiene oxígeno.

De manera similar, Chin *et al.* determinaron la eficiencia de la zeolita HZSM-5 para reducir el alquitrán producido por la gasificación del cuesco de palma. Los resultados muestran que la menor concentración de fenol se consigue cuando se utiliza un 5% en peso de catalizador de zeolita HZSM-5, con una reducción del 99% y del 79% para una relación oxígeno/nitrógeno de 0.10 a 0.15, respectivamente, en comparación con la concentración de fenol en ausencia del catalizador. Cuando la relación  $\text{O}_2/\text{N}_2$  aumentó, se observó una reducción de la concentración de fenol. Además, un alto porcentaje de catalizador disminuye el número de compuestos químicos en el alquitrán. Por el contrario, cuando no se usa catalizador, los compuestos químicos que se encuentran en el alquitrán son fenol, o-metoxifenol, 2-metoxip-cresol y ftalato de dietilo [209]. Estos compuestos aromáticos oxigenados podrían generar aguas residuales peligrosas. La zeolita HZSM-5 utilizada para el craqueo catalítico puede eliminar eficazmente estos compuestos [210]. Además, este proceso no requiere una temperatura tan elevada en comparación con el craqueo térmico, lo que supone una disminución de los costos de producción.

Inaba *et al.* estudiaron la producción de  $\text{H}_2$  por gasificación de celulosa sobre catalizadores de níquel soportados en óxidos metálicos ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) y diferentes tipos de zeolitas

(H, H-mordenita, Na-mordenita, H-ZSM-5, Na-ZSM-5, USY, Na-Y). El uso de óxidos metálicos dio lugar a grandes cantidades de alquitrán, pero impidió la deposición de carbono. Por el contrario, las zeolitas disminuyeron la generación de alquitrán pero aumentaron la deposición de carbono. La Ni/H-mordenita produjo la mayor cantidad de H<sub>2</sub> entre los catalizadores de níquel. Sin embargo, la Ni/Ce/H-mordenita produjo la menor cantidad de H<sub>2</sub>, lo que implica que la producción de H<sub>2</sub> disminuye notablemente con la incorporación de cerio. El Ni/H-ZSM-5 generó alquitrán incoloro, deduciendo que tiene una actividad importante para el craqueo de alquitrán [196]. Otro estudio para diferentes tipos de zeolitas fue realizado por Miao *et al.* evaluaron el efecto de varios tamices moleculares (HY, SAPO-34, 5A, ZSM-5, MCM-41) en la producción de gas de síntesis rico en hidrógeno por reformado químico en bucle a partir de vinagre de madera crudo. Los resultados mostraron que la zeolita HY tuvo la mayor producción de hidrógeno (64.68%) y una mejor eficiencia de gasificación (85.29%) [197].

Sin embargo, los catalizadores 5A, ZSM-5 y MCM-41 presentaron una baja eficiencia de conversión de CH<sub>4</sub>, una reducida selectividad de H<sub>2</sub> y una alta selectividad de CO. En cambio, cuando se utilizaron las zeolitas HY y SAPO-34, los rendimientos de metano y monóxido de carbono fueron bajos, y los rendimientos de hidrógeno fueron superiores al 30%, lo que indica que estos dos catalizadores tenían una baja selectividad de CO y una mayor eficiencia de conversión de CH<sub>4</sub> y selectividad de H<sub>2</sub>. Sin embargo, el rendimiento de hidrógeno del SAPO-34 disminuyó gradualmente con el tiempo, lo que demuestra que este tipo de zeolita era más fácil de desactivar que el HY. Por otro lado, el área de superficie específica y el volumen de poros de MCM-41 eran los mayores, pero la característica neutra de MCM-41 debilitaba la actividad catalítica [211]. La zeolita con un diámetro de poro estrecho tenía una mayor selectividad. Sin embargo, afectaba ligeramente a la reacción cuando el diámetro de la molécula de reactivo era mayor que el diámetro de la zeolita del poro. Porque un diámetro de poro estrecho impide la ruta de transporte de los reactivos a los productos, provocando una menor difusión molecular en el poro [212]. Aunque HY y SAPO-34 tenían un alto volumen de poro, HY tenía un mayor diámetro de poro y área de superficie específica. Además, la zeolita HY presentaba una estructura de faujasita, considerándose una excelente estructura de esqueleto, lo cual permitió que los átomos y moléculas de metal accedieran fácilmente al interior de la misma. La Tabla 1.3 presenta los rendimientos en la producción de H<sub>2</sub> mediante la conversión termoquímica de diferentes tipos de biomasa, catalizada por las zeolitas descritas anteriormente.

**Tabla 1.3** Efecto de las zeolitas en el rendimiento del H<sub>2</sub>

Materia prima	Condiciones de operación	Catalizador	Rendimiento H <sub>2</sub>	Referencia
Madera de haya	Temperatura: 600-1000 °C	Alumina	19.80 vol%	[199]
	Peso biomasa: 1-2 g	Aluminosilicato	26.90 vol%	
	Reactor lecho fijo	Ni/mordenita	41.50 vol%	
	Gas: N <sub>2</sub> /vapor			

Cuesco de palma	Temperatura: 750-850 °C	Mordenita natural	57.20 mol%	[201]
	Peso biomasa: 4 g	Mordenita modificada	51.30 mol%	
	Reactor lecho fijo	5Ni/Mordenita modificada	55.60 mol%	
	Gas: N <sub>2</sub> /vapor	10Ni/Mordenita modificada	56.30 mol%	
Celulosa comercial	Rel. Vapor/biomasa: 0-2.25 Rel. Biom./Catalizador: 1:1 Flujo N <sub>2</sub> : 200 mL min <sup>-1</sup> Reactor lecho fijo Gas de reacción: Air (50%), N <sub>2</sub> (50%) Flujo gas: 30 cm <sup>3</sup> /min Temperatura: 600 °C Peso celulosa: 0.3 g	Ni/H-β	4,361 μmol	[196]
		Ni/H-mordenita	4,455 μmol	
		Ni/Na-mordenita	4,453 μmol	
		Ni/H-ZSM-5	4,438 μmol	
		Ni/Na-ZSM-5	4,217 μmol	
		Ni/USY	4,602 μmol	
		Ni/Na-Y	4,345 μmol	
		Ni/Ce/H-ZSM-5	4,423 μmol	
		Ni/Ce/H-mordenita	3,432 μmol	
		Ni/ZSM5-30	56.20 vol%	
Polietileno residual	Temperatura: 850 °C Flujo vapor: 6 g/h Reactor lecho fijo	Ni/β-zeolita-25 Ni/Y-zeolita-30	55.84 vol% 53.64 vol%	
Cuesco de palma	700 °C, relación S/B: 2.0, 5% Ni/BEA, 5% Fe/BEA, Tasa biomasa: 2 g/h Fixed-bed reactor	BEA Fe/BEA Ni/BEA	68.25 vol% 71.18 vol% 70.25 vol%	[203]
Cascarilla de arroz	Gasificador <i>Downdraft</i> , Temperatura: 800 °C, Gas: aire/vapor	Ni/HZSM-5 Ni-2MgO/HZSM-5 Ni-4MgO/HZSM-5	52.42 vol% 57.40 vol% 56.26 vol%	[207]
Vinagre de madera	Reformado de ciclo químico Tiempo reacción: 30 min Flujo N <sub>2</sub> : 100 mL/min Temperatura: 800 °C Peso biomasa: 3 g Carga metal (HY): 10 wt%	ZSM-5	24.86 vol%	[197]
		HY	46.21 vol%	
		5A	20.47 vol%	
		SAPO-34	40.15 vol%	
		Fe/HY	25.06 vol%	
		Cu/HY	25.19 vol%	
		Ni/HY	68.87 vol%	
		Mn/HY	41.18 vol%	
		Ca/HY	23.47 vol%	
Pulpa de pino	Reactor lecho fijo, Peso biomasa: 0.4 g, 700 °C, Carga Ni: 20 wt%	ZSM-5	0.70 mmol/g	[198]
		Ni/ZSM-5	4.40 mmol/g	
Cáscara de maní	Reactor lecho fijo, Peso biomasa: 10 g, 500 °C, 30 min, Flujo N <sub>2</sub> : 300 mL/min, Rel. Biom./Catalizador: 2:1	Clinoptilolita natural	0.32 mmol/g	[213]
		Clinoptilolita protonada	0.45 mmol/g	

### 1.2.6 Retos y perspectivas del uso de catalizadores en la producción de H<sub>2</sub>

La diversificación de la canasta energética, la reducción de gases efecto invernadero (GEI) y la generación de energía en zonas no interconectadas, hacen que se promueva el uso de fuentes renovables y amigables con el medio ambiente, dentro de ellas, el hidrógeno despunta como el más indicado para motorizar el desarrollo humano en este siglo. La biomasa constituye una alternativa prometedora como fuente de hidrógeno debido a su potencial energético, disponibilidad y bajo costo [214]. La gasificación es un proceso termoquímico muy utilizado en la industria para la transformación de la biomasa. Sin embargo, dada la heterogeneidad de la biomasa, se debe considerar la optimización de múltiples parámetros de operación (e.g., temperatura, presión, agente gasificante, tipo de reactor) para la eficiencia del proceso y la viabilidad económica.

En la sección anterior se han examinado los principales catalizadores utilizados en la gasificación de biomasa que promueven la mejora del rendimiento del proceso y la calidad de los productos obtenidos. En este sentido, se ha podido identificar que cada catalizador, según sus propiedades fisicoquímicas, composición y estructura, tiene ciertas ventajas y desventajas que afectan positiva o negativamente al proceso de gasificación. Por ejemplo, los metales alcalinos (MA) promueven el craqueo de alquitrán y mejoran la calidad del syngas, pero su uso está restringido a bajas temperaturas debido a su alta volatilidad y bajo punto de fusión. Los metales de transición (MT) promueven la producción de H<sub>2</sub> pero tienden a desactivarse debido a la deposición del carbono. Por lo tanto, las investigaciones futuras se deben centrar en la síntesis de nuevos catalizadores de alta eficiencia, que combinen diferentes materiales como soportes (minerales naturales), promotores y fases activas (metales alcalinos, alcalino-térreos, transición) que permitan aprovechar los beneficios y reducir las restricciones de estos materiales en la gasificación de biomasa, logrando de esta forma una mayor selectividad, estabilidad, vida útil y actividad catalítica.

Según estudios recientes, la estabilidad y la reciclabilidad del catalizador sugieren un reto importante en las futuras aplicaciones a gran escala [178]. Se espera que las nuevas formas de preparar o modificar los catalizadores aumenten la actividad y la estabilidad de los mismos, como la tecnología de deposición de fluidos supercríticos [215], y el soporte de catalizadores compuestos [216]. Estos desarrollos reducirían los costos del proceso de gasificación catalítica, promoviendo su competitividad a escala industrial, especialmente para la producción de hidrógeno. Otra alternativa importante para la reducción de los costos del proceso, es el uso de catalizadores provenientes de minerales naturales que se encuentren en abundancia y que su proceso de obtención sea económico, como es el caso de las zeolitas o dolomitas.

Aunque la gasificación de la biomasa con vapor permite la producción de syngas con un alto poder calorífico y un alto contenido de H<sub>2</sub> (generalmente 40-60%), se genera alquitrán como subproducto, lo que reduce la eficiencia del proceso [178]. Algunos catalizadores

tienen una alta eficiencia en el craqueo de alquitrán a escala de laboratorio; sin embargo, cuando estos catalizadores se utilizan a escala industrial, reducen su eficiencia debido a la deposición de carbono o al envenenamiento [217]. Por lo tanto, es esencial desarrollar un catalizador de bajo costo que pueda regenerarse fácilmente y descomponer eficazmente el alquitrán a gran escala. Así, el desarrollo de la investigación sobre la aplicación de tecnologías sostenibles para el tratamiento del alquitrán es fundamental para que la gasificación de biomasa se convierta en una ruta comercialmente competitiva para la producción de hidrógeno.

### 1.3 REFERENCIAS

- [1] Ed. Dlugokencky y P. Tans, «Trends in Atmospheric Carbon Dioxide», *Global Monitoring Laboratory NOAA/ESRL*, 2022. [https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl\\_trend.html](https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl_trend.html) (accedido 9 de marzo de 2022).
- [2] A. Acosta, «Enhorabuena», *Biocombustibles Hoy - Boletín N° 172*, 2019. <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-2904.htm#s02> (accedido 10 de septiembre de 2019).
- [3] M. S. Arioli, M. de A. D'Agosto, F. G. Amaral, y H. B. B. Cybis, «The evolution of city-scale GHG emissions inventory methods: A systematic review», *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 80, n.º July 2019, p. 106316, 2020, doi: 10.1016/j.eiar.2019.106316.
- [4] EIA, «U.S. energy facts explained», *U.S. Energy Information Administration*, 2020. <https://www.eia.gov/energyexplained/us-energy-facts/> (accedido 2 de febrero de 2022).
- [5] R. Hannah y M. Roser, «Energy», *Our World in Data*, 2020. <https://ourworldindata.org/energy-mix> (accedido 2 de febrero de 2022).
- [6] K. Pant y P. Mohanty, «Biomass, Conversion Routes and Products – An Overview», en *Transformation of Biomass*, A. Hornung, Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2014, pp. 1-30.
- [7] D. Hayes, «Biomass Composition and Its Relevance to Biorefining», en *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 1.ª ed., K. Triantafyllidis, A. Lappas, y M. Stöcker, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. 27-65. doi: 10.1016/B978-0-444-56330-9.00002-4.
- [8] L. Garcia-Fernández, «Obtención de gas combustible a partir de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo», Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [9] A. Hossain, J. Jewaratnam, y P. Ganesan, «Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process e {A} review», *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-19, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.104.
- [10] Z. Khan, S. Yusup, M. M. Ahmad, y N. A. Rashidi, «Integrated catalytic adsorption (ICA) steam gasification system for enhanced hydrogen production using palm kernel shell», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 7, pp. 3286-3293, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.020.
- [11] S. S. Abdullah y S. Yusup, «Method for Screening of Malaysian Biomass Based on Aggregated Matrix for Hydrogen Production through Gasification», *Journal of Applied Sciences*, vol. 10, n.º 24, pp. 3301-3306, 2010, doi: 10.3923/jas.2010.3301.3306.

- [12] S. Yusoff, «Renewable energy from palm oil – innovation on effective utilization of waste», *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, n.º 1, pp. 87-93, 2006, doi: 10.1016/j.jclepro.2004.07.005.
- [13] V. Grigaitien, V. Snapkauskien, P. Valatkevičius, A. Tamošinas, y V. Valinčius, «Water vapor plasma technology for biomass conversion to synthetic gas», *Catalysis Today*, vol. 167, n.º 1, pp. 135-140, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.12.029.
- [14] C. A. García, J. Moncada, V. Aristizábal, y C. A. Cardona, «Techno-economic and energetic assessment of hydrogen production through gasification in the Colombian context: Coffee Cut-Stems case», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 9, pp. 5849-5864, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.073.
- [15] J. I. Montoya *et al.*, *Pirólisis rápida de biomasa*, 1.ª ed. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [16] J. P. Ciferno y J. J. Marano, «Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production», 2002.
- [17] A. P. G. Peres, B. H. Lunelli, y R. M. Filho, «Application of biomass to hydrogen and syngas production», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 32, n.º 2011, pp. 589-594, 2013, doi: 10.3303/CET1332099.
- [18] M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, A. Pratama, y M. Ammar, «Optimization of hydrogen and syngas production from PKS gasification by using coal bottom ash», *Bioresource Technology*, vol. 241, pp. 284-295, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.119.
- [19] J. Lee, K. H. Kim, y E. E. Kwon, «Biochar as a Catalyst», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, n.º February, pp. 70-79, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.002.
- [20] T. J. Wang, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Fu, y Y. Chen, «The steam reforming of naphthalene over a nickel-dolomite cracking catalyst», *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, n.º 5, pp. 508-514, 2005, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.11.006.
- [21] E. Pütun, B. B. Uzun, y A. E. Putün, «Rapid pyrolysis of olive residue. 2. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor», *Energy and Fuels*, vol. 23, n.º 4, pp. 2248-2258, 2009, doi: 10.1021/ef800978m.
- [22] N. Rajić *et al.*, «Hardwood lignin pyrolysis in the presence of nano-oxide particles embedded onto natural clinoptilolite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 176, pp. 162-167, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.04.005.
- [23] M. Ozekmekci, G. Salkic, y M. F. Fellah, «Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review», *Fuel Processing Technology*. 2015. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.08.015.
- [24] A. C. M. Loy *et al.*, «The effect of industrial waste coal bottom ash as catalyst in catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production», *Energy Conversion and Management*, vol. 165, n.º January, pp. 541-554, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.063.
- [25] Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, y G. Brem, «Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n.º 22, pp. 6911-6919, 2004, doi: 10.1021/ie0498403.
- [26] Y. Shen y K. Yoshikawa, «Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis - A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 371-392, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.12.062.
- [27] F. L. Chan y A. Tanksale, «Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 428-438, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.011.

- [28] A. Corma, H. García, y F. X. Llabrés I Xamena, «Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis», *Chemical Reviews*, vol. 110, n.º 8, pp. 4606-4655, 2010, doi: 10.1021/cr9003924.
- [29] Y. Wen, J. Zhang, Q. Xu, X. T. Wu, y Q. L. Zhu, «Pore surface engineering of metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 376, pp. 248-276, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.08.012.
- [30] J. Fernández González *et al.*, *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid, España: Ediciones Paraninfo, S.A, 2015.
- [31] C. Colella, «Natural zeolites», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 157, J. Čejka y H. van Bekkum, Eds. Elsevier, 2005, pp. 13-40. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80004-7.
- [32] R. Tschernich, *Zeolites of the world*. Phoenix, Arizona: Geoscience Press, Inc., 1992.
- [33] J. F. Gelves, «Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia , municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones», Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2017.
- [34] O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, T. Vrublevs'ka, V. M. Gun'ko, y J. Ryczkowski, «Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 87, n.º 3, pp. 243-254, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.08.002.
- [35] E. Kouvelos *et al.*, «High pressure N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption measurements in clinoptilolites», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 99, n.º 1-2, pp. 106-111, 2007, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.07.036.
- [36] T. Liang, «The influence of cation concentration on the sorption of strontium on mordenite», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 5, n.º 51, pp. 527-532, 1999.
- [37] H. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4.<sup>a</sup> ed. New Jersey, EE.UU: Prentice Hall, 2008.
- [38] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, y M. A. Rosen, «On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, n.º 3, pp. 255-271, 2005, doi: 10.1016/j.rser.2004.05.003.
- [39] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, M. S. Mohammad Amran, y A. Fakhru'L-Razi, «Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor», *Energy Conversion and Management*, vol. 52, n.º 2, pp. 1555-1561, 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2010.10.023.
- [40] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, y S. K. Tyagi, «Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, n.º January, pp. 363-384, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.038.
- [41] D. L. Klass, «Biomass as an Energy Resource», en *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, 1.<sup>a</sup> ed., D. Klass, Ed. EE.UU: Academic Press, 1998, pp. 29-50. doi: 10.1016/b978-012410950-6/50004-0.
- [42] M. L. de Souza-Santos, Ed., «Solid Fuels», en *Solid fuels combustion and gasificatio*, 2.<sup>a</sup> ed., Boca Raton, Fl: CRC Press, 2010, p. 24.
- [43] C. Du *et al.*, «Introduction: An overview of biofuels and production technologies.», en *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*, 2.<sup>a</sup> ed., R. Luque, C. S. K. Lin, K. Wilson, y J. Clark, Eds. EE.UU: Woodhead Publishing, 2016, pp. 3-12. doi: 10.1016/B978-0-08-100455-5.00001-1.
- [44] N. A. Samiran, M. N. M. Jaafar, J. H. Ng, S. S. Lam, y C. T. Chong, «Progress in biomass gasification technique - With focus on Malaysian palm biomass for syngas

- production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1047-1062, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.04.049.
- [45] H. Huang y L. Tang, «Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology», *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n.º 4, pp. 1331-1337, 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.08.013.
- [46] W. X. Peng, S. Fremaux, M. J. Esfahani, M. Mirzaee, L. S. Wang, y H. Ahmadi, «Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification», *Energy Conversion and Management*, vol. 135, pp. 270-273, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.056.
- [47] F. Spellamn, Ed., «Bioenergy», en *The Science of Renewable Energy*, 2.ª ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2016, pp. 321-396.
- [48] P. Basu, «Biomass Characteristics», en *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2.ª ed., Academic Press, 2013, pp. 47-86. doi: 10.1016/b978-0-12-396488-5.00003-4.
- [49] S. Wang y Z. Luo, «Biomass components and characteristics», en *Pyrolysis of Biomass*, 2.ª ed., Germany: De Gruyter, 2017, pp. 1-28.
- [50] G. Marrugo, C. F. Valdés, y F. Chejne, «Characterization of Colombian Agroindustrial Biomass Residues as Energy Resources», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 10, pp. 8386-8398, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01596.
- [51] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, y P. Langan, «Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n.º 47, pp. 14300-14306, 2003, doi: 10.1021/ja037055w.
- [52] P. Harmsen, W. Huijgen, L. López, y R. Bakker, «Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass», Netherlands, 2010.
- [53] H. Yu, Z. Wu, y G. Chen, «Catalytic gasification characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin», *Renewable Energy*, vol. 121, pp. 559-567, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.01.047.
- [54] M. T. Klein y P. S. Virk, «Modeling of Lignin Thermolysis», *Energy & Fuels*, vol. 20, n.º 5, pp. 2175-2182, 2008.
- [55] A. Sluiter *et al.*, «Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass», 2012.
- [56] E. Delhaize, D. Schachtman, L. Kochian, y P. R. Ryan, «Mineral Nutrient Acquisition, Transport, and Utilization», en *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*, 2.ª ed., B. B. Buchanan, W. Gruissem, y R. L. Jones, Eds. Oxford, Inglaterra: Wiley, 2015, pp. 1101-1131.
- [57] F. Chejne Janna, *La gasificación, alternativa de generación de energía y productos con alto valor agregado para la industria*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2017. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01342.
- [58] G. S. Devi, S. Vaishnavi, S. Srinath, B. Dutt, y K. S. Rajmohan, «Energy recovery from biomass using gasification», en *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, S. Varjani, A. Pandey, E. Gnansounou, S. K. Khanal, y S. Raveendran, Eds. Elsevier B.V., 2020, pp. 363-382. doi: 10.1016/B978-0-444-64321-6.00019-7.
- [59] B. B. Krishna, B. Biswas, y T. Bhaskar, «Gasification of Lignocellulosic Biomass», en *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous biofuels*, 2.ª ed., A. Pandey, C. Larroche, C.-G. Dussap, E. Gnansounou, S. K. Khanal, y S. Ricke, Eds. Elsevier Inc., 2019, pp. 285-300. doi: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00012-9.

- [60] Y. Zhang, Y. Cui, P. Chen, y S. Liu, «Gasification Technologies and Their Energy Potentials», en *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*, M. J. Taherzadeh, K. Bolton, A. Pandey, y J. Wong, Eds. Elsevier B.V., 2019, pp. 193-206. doi: 10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1.
- [61] D. F. Flórez Ramos, «Obtención de gas de síntesis a partir de la gasificación de cuesco de palma de aceite peletizado», Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [62] S. Rincón, A. Gómez, y W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. Kassel: Kassel University Press, 2011.
- [63] A. Klein, «Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes», Columbia University, 2002.
- [64] C. Higman y M. van der Burgt, «The Kinetics of Gasification and Reactor Theory», en *Gasification*, 2.<sup>a</sup> ed., Gulf Professional Publishing, 2008, pp. 33-45.
- [65] G. Marrugo, «Efectos de los cambios estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características de gas de síntesis obtenido a través de la gasificación de biochar», Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [66] P. L. Walker, F. Rusinko, y L. G. Austin, «Gas Reactions of Carbon», *Advances in Catalysis*, vol. 11, pp. 133-221, 1959.
- [67] M. Barrio, B. Gøbel, H. Risnes, U. Henriksen, y J. E. Hustad, «Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics», en *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 1.<sup>a</sup> ed., A. V. Bridgwater, Ed. Wiley, 2000, pp. 1-31.
- [68] P. Basu, «Gasification Theory and Modelling of Gasifiers», en *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Academic Press, 2010, pp. 117-165. doi: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00006-4.
- [69] L. E. Taba, M. Faisal, W. Ashri, M. Wan, y M. H. Chakrabarti, «The effect of temperature on various parameters in coal , biomass and CO-gasification : A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 8, pp. 5584-5596, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.06.015.
- [70] J. Rivas y A. Carty, «The effect of biomass, operating conditions, and gasifier design on the performance of an updraft biomass gasifier», Kansas State University, Kansas, USA., 2012.
- [71] Y. Fang, J. Huang, Y. Wang, y B. Zhang, «Experiment and mathematical modeling of a bench-scale circulating fluidized bed gasifier», *Fuel Processing Technology*, vol. 69, pp. 29-44, 2001.
- [72] R. A. Knight, «Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass», *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, pp. 67-77, 2000.
- [73] S. Valin, S. Ravel, J. Guillaudeau, y S. Thiery, «Comprehensive study of the influence of total pressure on products yields in fluidized bed gasification of wood sawdust», *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 1222-1228, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.04.001.
- [74] H. Kitzler, C. Pfeifer, y H. Hofbauer, «Pressurized gasification of woody biomass — Variation of parameter», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 908-914, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.12.009.
- [75] Y. Kalinci, A. Hepbasli, y I. Dincer, «Biomass-based hydrogen production: A review and analysis», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 21, pp. 8799-8817, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [76] J.-I. Kawabata *et al.*, «Performance of a pressurized two-stage fluidized gasification process for production of low-btu gas from coal char», *Chem. Eng. Commun.* Vol., vol. 11, pp. 335-345, 1981, doi: 10.1080/00986448108911003.

- [77] R. C. Ñ. Saxena, D. Seal, S. Kumar, y H. B. Goyal, «Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass : A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 1909-1927, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.03.005.
- [78] A. Ocampo *et al.*, «An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed», *Fuel*, vol. 82, n.º 2, pp. 161-164, mar. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00253-3.
- [79] L. Devi, K. Ptasinski, y F. Janssen, «A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes», *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, n.º 2, pp. 125-140, feb. 2003, doi: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [80] K. Raveendran, A. Ganesh, y K. C. Khilar, «Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components», *Fuel*, vol. 75, n.º 8, pp. 987-998, 1996, doi: 10.1016/0016-2361(96)00030-0.
- [81] C. Di Blasi, «Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, n.º 2, pp. 121-140, 2009, doi: 10.1016/j.peccs.2008.08.001.
- [82] A. K. Galwey, «Melting and thermal decompositions of solids: An appraisal of mechanistic interpretations of thermal processes in crystals», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, n.º 2, pp. 601-615, 2007.
- [83] P. Atkins y J. Paula, *Elements of Physical Chemistry*, 7.<sup>a</sup> ed. Oxford Press, 2017.
- [84] K. Suresh Kumar Reddy, A. S. Ahmed, y C. Srinivasakannan, «Gasification kinetics of date palm seed using carbon dioxide», *International Journal of Environmental Research*, vol. 7, n.º 1, pp. 97-104, 2013.
- [85] N. Lerkkasemsan, «Kinetic Modeling of CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity of Palm Kernel Shell ( PSK )», *Materials Science Forum*, vol. 886, pp. 122-127, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.886.122.
- [86] D. K. Seo, S. K. Lee, M. W. Kang, J. Hwang, y T. U. Yu, «Gasification reactivity of biomass chars with CO<sub>2</sub>», *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, n.º 12, pp. 1946-1953, 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.008.
- [87] H. D. Amrei, E. Jamshidi, y H. A. Ebrahim, «Quantized Method Solution for Various Fluid-Solid Reaction Models», septiembre de 2014. <http://arxiv.org/abs/1409.4676> (accedido 28 de enero de 2022).
- [88] J. M. Mendoza Fandiño, «Estudio y caracterización teórico-experimental del proceso de gasificación de biomasa residual con adición de vapor», Universidad del Norte, 2015.
- [89] J. D. Martínez, K. Mahkamov, R. V. Andrade, y E. E. Silva Lora, «Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines», *Renewable Energy*, vol. 38, n.º 1, pp. 1-9, 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.07.035.
- [90] M. T. Lim y Z. Alimuddin, «Bubbling fluidized bed biomass gasification-Performance, process findings and energy analysis», *Renewable Energy*, vol. 33, n.º 10, pp. 2339-2343, 2008, doi: 10.1016/j.renene.2008.01.014.
- [91] A. Bula y G. Cujia, «Potencial obtención de gas de síntesis para la producción de metanol a partir de la gasificación de residuos de palma africana», *Interciencia*, vol. 35, n.º 2, pp. 106-112, 2010.
- [92] G. Emig, «Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren», *Chemie in unserer Zeit*, vol. 21, n.º 4, pp. 128-137, 1987.
- [93] J. Hagen, «Introduction», en *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2.<sup>a</sup> ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006, pp. 1-14.
- [94] J. Godfrey y R. Searles, «Chemie-Technik», vol. 10, n.º 12. p. 1271, 1981.

- [95] R. Schwankner, «Konzepte der heterogenen Katalyse», *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie*, vol. 38, n.º 1, pp. 2-9, 1989.
- [96] W. Mroß, «Umschau», vol. 7. p. 423, 1985.
- [97] L. M. Carballo Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogota Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [98] C. H. Bartholomew y R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2006.
- [99] J. M. Gómez-Martín, «Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas», Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- [100] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, y J. Pérez-Ramírez, «Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, n.º 1, pp. 1-17, jun. 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [101] D. Skoog, J. Holler, y S. Crouch, «Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía», en *Principios de Análisis Instrumental*, Mexico D.F: Cengage Learning Editores, 2008, pp. 589-623.
- [102] Y. Leng, «Electron Spectroscopy for Surface Analysis Electron», en *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 2.<sup>a</sup> ed., Wiley - VCH, 2008, p. 383.
- [103] M. S. Mastuli, N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, S. Sivasangar, M. I. Saiman, y Y. H. Taufiq-Yap, «Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 16, pp. 11215-11228, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.174.
- [104] M. Hervy *et al.*, «Evolution of dolomite composition and reactivity during biomass gasification», *Applied Catalysis A: General*, vol. 572, n.º December 2018, pp. 97-106, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.12.014.
- [105] JoVE Science Education Database, «X-Ray Diffraction for Determining Atomic and Molecular Structure». <https://www.jove.com/es/v/10446/x-ray-diffraction> (accedido 21 de julio de 2022).
- [106] D. Sutton, B. Kelleher, y J. Ross, «Review of literature on catalysts for biomass gasification», *Fuel Processing Technology*, vol. 73, pp. 155-173, 2001.
- [107] R. Arnold y J. Hill, «Catalysts for gasification: a review», *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, n.º 3, pp. 656-672, 2019, doi: 10.1039/C8SE00614H.
- [108] Y. Urabe, T. Ishikura, y K. Kaneko, «Development of porosity in carbons from yeast grains by activation with alkali metal carbonates», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 319, n.º 1, pp. 381-383, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.10.057.
- [109] K. Śpiwak, G. Czernski, y S. Porada, «Effect of K, Na and Ca-based catalysts on the steam gasification reactions of coal. Part II: Composition and amount of multi-component catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 229, p. 116023, 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116023.
- [110] S.-Y. Wu, S. Huang, Y.-Q. Wu, y J.-S. Gao, «The Reactivity and H<sub>2</sub> Production Characteristics of Petroleum Coke-steam Gasification Catalyzed by Potassium Salts», *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 36, n.º 2, pp. 184-190, 2014.
- [111] J. Kopyscinski, M. Rahman, R. Gupta, C. A. Mims, y J. M. Hill, «K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmosphere», *Fuel*, vol. 117, n.º PARTB, pp. 1181-1189, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.030.

- [112] S. G. Chen y R. T. Yang, «The active surface species in alkali-catalyzed carbon gasification: Phenolate (COM) groups vs clusters (particles)», *Journal of Catalysis*, vol. 141, n.º 1, pp. 102-113, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1122.
- [113] L. Jiang *et al.*, «Formation, fates and roles of catalytic precursors generated from the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-carbon interactions in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of coal char», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 124, pp. 384-392, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.11.006.
- [114] X. Lv, J. Xiao, L. Shen, y Y. Zhou, «Experimental study on the optimization of parameters during biomass pyrolysis and char gasification for hydrogen-rich gas», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n.º 47, pp. 21913-21925, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.200.
- [115] T. Adschiri y T. Furusawa, «Relation between CO<sub>2</sub>-reactivity of coal char and BET surface area», *Fuel*, vol. 65, pp. 927-931, 1986.
- [116] L. S. Lobo, «Intrinsic kinetics in carbon gasification: Understanding linearity, “nanoworms” and alloy catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, pp. 136-143, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.048.
- [117] J. Zhong *et al.*, «The influence of simultaneous adsorption of potassium and sodium vapours on coke structure and performance», *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 44, n.º 1, pp. 36-41, 2017, doi: 10.1080/03019233.2016.1217114.
- [118] R. Li, Q. Chen, y H. Zhang, «Detailed investigation on sodium (Na) species release and transformation mechanism during pyrolysis and char gasification of high-Na Zhundong», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 6, pp. 5902-5912, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00410.
- [119] Y. Xiang, R. Wang, J. Liu, J. Zhu, J. Zhou, y K. Cen, «Gasification property of coal-oilfield wastewater-slurry and microscopic mechanism analysis», *Petroleum Science and Technology*, vol. 34, n.º 11-12, pp. 1068-1074, 2016, doi: 10.1080/10916466.2016.1179320.
- [120] S.-E. Chun y J. Whitacre, «Formation of micro/mesopores during chemical activation in tailor-made nongraphitic carbons», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 251, pp. 34-41, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.05.038.
- [121] A. Funke *et al.*, «Fast pyrolysis char - Assessment of alternative uses within the bioliq® concept», *Bioresource Technology*, vol. 200, pp. 905-913, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.012.
- [122] V. Narayan, P. Jensen, U. Henriksen, H. Egsgaard, R. Nielsen, y P. Glarborg, «Behavior of alkali metals and ash in a low-temperature circulating fluidized bed (LTCFB) gasifier», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 2, pp. 1050-1061, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02464.
- [123] T. Hanaoka y Y. Okmura, «Dispersion state of catalytic metal supported on bio-char elucidated using energy dispersive X-ray spectroscopy: Effects of catalyst type and heating process», *Journal of the Japan Institute of Energy*, vol. 96, n.º 3, pp. 73-85, 2017, doi: 10.3775/jie.96.73.
- [124] H. B. Zhao, Q. Song, X. Y. Wu, y Q. Yao, «Transformation of alkali and alkaline earth metallic species during pyrolysis and {CO<sub>2</sub>} gasification of rice straw char», *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 46, n.º 1, pp. 27-33, 2018, doi: 10.1016/s1872-5813(18)30002-1.
- [125] V. Satyam Naidu, P. Aghalayam, y S. Jayanti, «Synergetic and inhibition effects in carbon dioxide gasification of blends of coals and biomass fuels of Indian origin», *Bioresource Technology*, vol. 209, pp. 157-165, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.02.137.

- [126] S. G. Chen y R. T. Yang, «Unified mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O», *Energy and Fuels*, vol. 11, n.º 2, pp. 421-427, 1997, doi: 10.1021/ef960099o.
- [127] M. Kajita, T. Kimura, K. Norinaga, C.-Z. Li, y J. Hayashi, «Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass», *Energy & Fuels*, vol. 24, n.º 1, pp. 108-116, 2010.
- [128] Y. Bai, S. Zhu, K. Luo, M. Gao, L. Yan, y F. Li, «Coal char gasification in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>: Release of alkali and alkaline earth metallic species and their effects on reactivity», *Applied Thermal Engineering*, vol. 112, pp. 156-163, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.10.044.
- [129] Y. Hawangchu, D. Atong, y V. Sricharoenchaikul, «The effect of alkali on the product distribution from black liquor conversion under supercritical water», *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 38, n.º 13-14, pp. 1742-1750, 2017, doi: 10.1080/09593330.2017.1323954.
- [130] D. W. Kim *et al.*, «Highly graphitized carbon from non-graphitizable raw material and its formation mechanism based on domain theory», *Carbon*, vol. 121, pp. 301-308, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.05.086.
- [131] W. Song, G. Song, X. Qi, S. Yang, Q. Lu, y W. Nowak, «Speciation and distribution of sodium during Zhundong coal gasification in a circulating fluidized bed», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 2, pp. 1889-1895, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01610.
- [132] X. Liu *et al.*, «Effect of catalysts on char structural evolution during hydrogasification under high pressure», *Fuel*, vol. 188, pp. 474-482, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.053.
- [133] J. Lang y C. Neavel, «Behaviour of calcium as a steam gasification catalyst», *Fuel*, vol. 61, pp. 620-626, 1982.
- [134] L. Radović, P. Walker, y R. Jenkins, «Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars», *Fuel*, vol. 62, n.º 7, pp. 849-856, 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90041-8.
- [135] P. Parthasarathy, K. Narayanan, S. Ceylan, y N. Pambudi, «Optimization of parameters for the generation of hydrogen in combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 12, pp. 13692-13704, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02429.
- [136] L. Wei, S. Xu, J. Liu, C. Liu, y S. Liu, «Hydrogen production in steam gasification of biomass with CaO as a CO<sub>2</sub> absorbent», *Energy and Fuels*, vol. 22, n.º 3, pp. 1997-2004, 2008, doi: 10.1021/ef700744a.
- [137] F. Benedikt, J. Fuchs, J. C. Schmid, S. Müller, y H. Hofbauer, «Advanced dual fluidized bed steam gasification of wood and lignite with calcite as bed material», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, n.º 9, pp. 2548-2558, 2017, doi: 10.1007/s11814-017-0141-y.
- [138] J. González, «Efecto del calcio en los mecanismos de la reacción de gasificación de materiales carbonosos con CO<sub>2</sub>», Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2012.
- [139] T. Detchusananard, P. Ponpesh, D. Saebea, S. Authayanun, y A. Arpornwichanop, «Modeling and analysis of sorption enhanced chemical looping biomass gasification», *Chemical Engineering Transactions*, vol. 57, pp. 103-108, 2017, doi: 10.3303/CET1757018.
- [140] C. H. Zhang *et al.*, «Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper», *Journal of Catalysis*, vol. 237, n.º 2, pp. 405-415, 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2005.11.004.

- [141] A. Abad, M. de las Obras-Loscertales, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, y J. Adánez, «In situ gasification chemical-looping combustion of coal using limestone as oxygen carrier precursor and sulphur sorbent», *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 226-239, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.113.
- [142] S. Goel, A. Morihara, C. J. Tullin, y A. F. Sarofim, «Effect of NO and O<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor: Modeling results», *Symposium (International) on Combustion*, vol. 25, n.º 1, pp. 1051-1059, 1994.
- [143] M. Kuba *et al.*, «Mechanism of layer formation on olivine bed particles in industrial-scale dual fluid bed gasification of wood», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 9, pp. 7410-7418, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01522.
- [144] N. Alarcón, X. García, M. Centeno, P. Ruiz, y A. Gordon, «Catalytic cooperation at the interface of physical mixtures of CaO and MgO catalysts during steam gasification of naphthalene», *Surface and Interface Analysis*, vol. 31, n.º 11, pp. 1031-1041, 2001, doi: 10.1002/sia.1137.
- [145] Z. F. Zahara *et al.*, «CO<sub>2</sub> gasification of sugar cane bagasse: quantitative understanding of kinetics and catalytic roles of inherent metallic species», *Energy and Fuels*, vol. 32, n.º 4, pp. 4255-4268, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03147.
- [146] A. I. Mabuda, N. S. Mamphweli, y E. L. Meyer, «Model free kinetic analysis of biomass/sorbent blends for gasification purposes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, pp. 1656-1664, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.038.
- [147] V. Narayan, P. A. Jensen, U. B. Henriksen, P. Glarborg, W. Lin, y R. G. Nielsen, «Defluidization in fluidized bed gasifiers using high-alkali content fuels», *Biomass and Bioenergy*, vol. 91, pp. 160-174, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.05.009.
- [148] K. Otto, L. Bartosiewicz, y M. Shelef, «Effects of calcium, strontium, and barium as catalysts and sulphur scavengers in the steam gasification of coal chars», *Fuel*, vol. 58, n.º 8, pp. 565-572, 1979, doi: 10.1016/0016-2361(79)90004-8.
- [149] Y. Nishiyama, T. Haga, O. Tamura, y N. Sonehara, «A kinetic feature of catalytic gasification of carbons-Activation of nickel and iron catalysts during gasification», *Carbon*, vol. 28, n.º 1, pp. 185-191, 1990, doi: 10.1016/0008-6223(90)90112-C.
- [150] W. J. Lee y S. D. Kim, «Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification», *Fuel*, vol. 74, n.º 9, pp. 1387-1393, 1995, doi: 10.1016/0016-2361(95)00081-F.
- [151] X. Zhang *et al.*, «Stoichiometric synthesis of Fe/Ca<sub>x</sub>O catalysts from tailored layered double hydroxide precursors for syngas production and tar removal in biomass gasification», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 120, pp. 371-378, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.06.005.
- [152] C. Xu, S. Chen, A. Soomro, Z. Sun, y W. Xiang, «Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized {Fe}/{CaO} active catalysts», *Journal of the Energy Institute*, vol. 91, n.º 6, pp. 805-816, 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.014.
- [153] H. Liu, T. Chen, X. Zhang, J. Li, D. Chang, y L. Song, «Effect of additives on catalytic cracking of biomass gasification tar over nickel-based catalyst», *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 31, n.º 4, pp. 409-414, 2010, doi: 10.1016/S1872-2067(09)60061-9.
- [154] S. Sliang *et al.*, «Hydrogen-rich syngas production via catalytic gasification of sewage sludge and wheat straw using corn stalk char-supported catalysts», *BioResources*, vol. 15, n.º 2, pp. 4294-4313, 2020, doi: 10.15376/biores.15.2.4294-4313.
- [155] S. Adamu, Q. Xiong, I. Bakare, y M. Hossain, «Ni/Ce–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for optimum hydrogen production from biomass/tar model compounds: Role of support type and ceria

- modification on desorption kinetics», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 30, pp. 15811-15822, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.136.
- [156] C. Gai, N. Zhu, S. K. Hoekman, Z. Liu, W. Jiao, y N. Peng, «Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass», *Energy Conversion and Management*, vol. 183, n.º January, pp. 474-484, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.121.
- [157] S. Tanaka *et al.*, «CO<sub>2</sub> Gasification of Iron-Loaded Carbons: Activation of the Iron Catalyst with CO», *Energy and Fuels*, vol. 9, n.º 1, pp. 45-52, 1995, doi: 10.1021/ef00049a007.
- [158] S. C. Liew y J. M. Hill, «Impacts of vanadium and coke deposits on the CO<sub>2</sub> gasification of nickel catalysts supported on activated carbon from petroleum coke», *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 420-428, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.006.
- [159] H. Gulab, K. Hussain, S. Malik, Z. Hussain, y Z. Shah, «Catalytic co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and CaCO<sub>3</sub> catalysts», *International Journal of Energy Research*, vol. 40, n.º 7, pp. 940-951, 2016, doi: 10.1002/er.3489.
- [160] E. Lorenc-Grabowska y P. Rutkowski, «Tailoring mesoporosity of poly(furfuryl alcohol)-based activated carbons and their ability to adsorb organic compounds from water», *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 20, n.º 3, pp. 1638-1647, 2018, doi: 10.1007/s10163-018-0733-6.
- [161] X. Guo, W. Zhang, L. Wang, y J. Hao, «Comparative study of nitrogen migration among the products from catalytic pyrolysis and gasification of waste rigid polyurethane foam», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 120, pp. 144-153, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.04.018.
- [162] I. Zamboni, C. Courson, y A. Kiennemann, «Fe-Ca interactions in Fe-based/CaO catalyst/sorbent for CO<sub>2</sub> sorption and hydrogen production from toluene steam reforming», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 203, pp. 154-165, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.024.
- [163] J. Riley, R. Siriwardane, H. Tian, W. Benincosa, y J. Poston, «Kinetic analysis of the interactions between calcium ferrite and coal char for chemical looping gasification applications: Identifying reduction routes and modes of oxygen transfer», *Applied Energy*, vol. 201, pp. 94-110, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.101.
- [164] G. Domazetis, B. D. James, y J. Liesegang, «High-level computer molecular modeling for low-rank coal containing metal complexes and iron-catalyzed steam gasification», *Energy and Fuels*, vol. 22, n.º 6, pp. 3994-4005, 2008, doi: 10.1021/ef800457t.
- [165] M. Said, L. Cassayre, J. L. Dirion, A. Nzihou, y X. Joulia, «Influence of Nickel on Biomass Pyro-Gasification: Coupled Thermodynamic and Experimental Investigations», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, n.º 30, pp. 9788-9797, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b05201.
- [166] S. Yan, J. Bi, y X. Qu, «The behavior of catalysts in hydrogasification of sub-bituminous coal in pressured fluidized bed», *Applied Energy*, vol. 206, n.º June, pp. 401-412, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.189.
- [167] R. Tang, S. Wang, Y. Che, Y. Tian, Y. Qiao, y G. Zhao, «Adjustment of the Product Distribution over a Bifunctional Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>-Supported MnO<sub>x</sub> Catalyst from Cracking Gasification of the Petroleum Residue», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 6, pp. 5995-6003, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00600.
- [168] E. Sada, H. Kumazawa, y M. Kudsy, «Pyrolysis of lignins in molten salt media», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, n.º 2, pp. 612-616, feb. 1992, doi: 10.1021/ie00002a025.

- [169] Y. Nishiyama, «Catalytic gasification of coals - Features and possibilities», *Fuel Processing Technology*, vol. 29, n.º 1-2, pp. 31-42, 1991, doi: 10.1016/0378-3820(91)90015-5.
- [170] V. Claude, C. Courson, M. Köhler, y S. D. Lambert, «Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 11, pp. 8791-8814, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01642.
- [171] W. F. DeGroot y F. Shafizadeh, «Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide», *Fuel*, vol. 63, n.º 2, pp. 210-216, 1984, doi: 10.1016/0016-2361(84)90039-5.
- [172] J. Udomsirichakorn, P. Basu, P. Abdul Salam, y B. Acharya, «CaO-based chemical looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in situ CO<sub>2</sub> capture and tar reduction», *Fuel Processing Technology*, vol. 127, pp. 7-12, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.06.007.
- [173] B. Olanders y B. M. Steenari, «Characterization of ashes from wood and straw», *Biomass and Bioenergy*, vol. 8, n.º 2, pp. 105-115, 1995, doi: 10.1016/0961-9534(95)00004-Q.
- [174] T. Ahmed, S. Xiu, L. Wang, y A. Shahbazi, «Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound», *Fuel*, vol. 211, n.º June 2017, pp. 566-571, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.051.
- [175] H. Yuan, S. Wu, X. Yin, Y. Huang, D. Guo, y C. Wu, «Adjustment of biomass product gas to raise {H<sub>2</sub>}/{CO} ratio and remove tar over sodium titanate catalysts», *Renewable Energy*, vol. 115, pp. 288-298, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.08.025.
- [176] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 3.<sup>a</sup> ed. London: Academic Press Elsevier, 2018. Accedido: 25 de septiembre de 2021. [En línea]. Disponible en: <http://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=5434894>
- [177] J. Delgado, M. P. Aznar, y J. Corella, «Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n.º 5, pp. 1535-1543, 1997, doi: 10.1021/ie960273w.
- [178] L. Cao *et al.*, «Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects», *Environmental Research*, vol. 186, p. 109547, jul. 2020, doi: 10.1016/j.envres.2020.109547.
- [179] T. Nordgreen, T. Liliedahl, y K. Sjöström, «Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass», *Fuel*, vol. 85, n.º 5-6, pp. 689-694, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2005.08.026.
- [180] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, y P. U. Foscolo, «Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles», *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, n.º 3, pp. 187-197, 2000, doi: 10.1016/S0961-9534(00)00031-3.
- [181] G. Wang, S. Xu, C. Wang, J. Zhang, y Z. Fang, «Desulfurization and tar reforming of biogenous syngas over Ni/olivine in a decoupled dual loop gasifier», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 23, pp. 15471-15478, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.041.
- [182] Y. Tian, X. Zhou, S. Lin, X. Ji, J. Bai, y M. Xu, «Syngas production from air-steam gasification of biomass with natural catalysts», *Science of the Total Environment*, vol. 645, pp. 518-523, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.071.
- [183] Y. Tursun, S. Xu, A. Abulikemu, y T. Dilinuer, «Biomass gasification for hydrogen rich gas in a decoupled triple bed gasifier with olivine and NiO/olivine», *Bioresour*

- Technology*, vol. 272, n.º August 2018, pp. 241-248, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.10.008.
- [184] F. Jin *et al.*, «Effect of calcium addition on Mg-AlO<sub>x</sub> supported Ni catalysts for hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass», *Catalysis Today*, vol. 309, n.º January, pp. 2-10, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.01.004.
- [185] K. Tomishige, T. Miyazawa, M. Asadullah, S. ichi Ito, y K. Kunimori, «Syngas Production from Gasification of Biomass over Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst: Pyrogasification, Steam Reforming and CO<sub>2</sub> Reforming», *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 46, n.º 5, pp. 322-327, 2003, doi: 10.1627/jpi.46.322.
- [186] W. Li, J. Ren, X. Y. Zhao, y T. Takarada, «H<sub>2</sub> and Syngas Production from Catalytic Cracking of Pig Manure and Compost Pyrolysis Vapor over Ni-Based Catalysts», *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 20, n.º 3, pp. 8-14, 2018, doi: 10.2478/pjct-2018-0032.
- [187] X. Y. Zhao *et al.*, «Catalytic Reforming of Volatiles from Biomass Pyrolysis for Hydrogen-Rich Gas Production over Limonite Ore», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 4, pp. 4054-4060, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00005.
- [188] D. Yao *et al.*, «Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 27, pp. 14642-14652, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.077.
- [189] P. Fu *et al.*, «Investigation on hydrogen production by catalytic steam reforming of maize stalk fast pyrolysis bio-oil», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 26, pp. 13962-13971, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.165.
- [190] Q. Xu, P. Lan, B. Zhang, Z. Ren, y Y. Yan, «Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a fluidized-bed reactor», *Energy and Fuels*, vol. 24, n.º 12, pp. 6456-6462, 2010, doi: 10.1021/ef1010995.
- [191] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, y R. Yan, «Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 22, pp. 9108-9115, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.030.
- [192] Q. M. K. Waheed, C. Wu, y P. T. Williams, «Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char», vol. 89, pp. 222-230, 2016.
- [193] M. Limlamthong y A. C. K. Yip, «Recent advances in zeolite-encapsulated metal catalysts: A suitable catalyst design for catalytic biomass conversion», *Bioresource Technology*, vol. 297, p. 122488, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122488.
- [194] D. J. Mihalcik, C. A. Mullen, y A. A. Boateng, «Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, n.º 1, pp. 224-232, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.06.001.
- [195] J. W. Kim *et al.*, «Catalytic pyrolysis of mandarin residue from the mandarin juice processing industry», *Bioresource Technology*, vol. 136, n.º x, pp. 431-436, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.062.
- [196] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, y I. Takahara, «Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites», *Energy Fuels*, vol. 20, n.º 2, pp. 432-438, mar. 2006, doi: 10.1021/ef050283m.
- [197] Z. Miao, Z. Hu, E. Jiang, y X. Ma, «Hydrogen-rich syngas production by chemical looping reforming on crude wood vinegar using Ni-modified HY zeolite oxygen carrier», *Fuel*, vol. 279, n.º February, p. 118547, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118547.
- [198] J. Grams, R. Ryczkowski, K. Chałupka, I. Sobczak, I. Rzeznicka, y K. Przybysz, «Impact of Support (MCF, ZrO<sub>2</sub>, ZSM-5) on the Efficiency of Ni Catalyst in High-

- Temperature Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrogen-Rich Gas», *Materials*, vol. 12, n.º 3792, pp. 1-15, 2019, doi: 10.3390/ma12223792.
- [199] P. Corte, C. Lacoste, y J. P. Traverse, «Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 7, n.º 4, pp. 323-335, jul. 1985, doi: 10.1016/0165-2370(85)80104-2.
- [200] M. J. Antal, «Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1—Carbohydrate Pyrolysis», en *Advances in Solar Energy*, K. W. Böer y J. A. Duffie, Eds. Boston, MA: Springer New York, 1983, pp. 61-111. doi: 10.1007/978-1-4684-8992-7\_3.
- [201] J. Waluyo *et al.*, «Utilization of Modified Zeolite as Catalyst for Steam Gasification of Palm Kernel Shell», *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 16, n.º 3, Art. n.º 3, sep. 2021, doi: 10.9767/bcrec.16.3.10837.623-631.
- [202] J. D. Adjaye y N. N. Bakhshi, «Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts», *Fuel Processing Technology*, vol. 45, n.º 3, pp. 161-183, dic. 1995, doi: 10.1016/0378-3820(95)00034-5.
- [203] M. Mohamad, A. Ramli, S. Misi, y S. Yusup, «Steam Gasification of Palm Kernel Shell (PKS): Effect of Fe/BEA and Ni/BEA Catalysts and Steam to Biomass Ratio on Composition of Gaseous Products», *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 5, n.º 12, pp. 1085-1090, 2011.
- [204] A. Hassan, S. Ahmed, M. A. Ali, H. Hamid, y T. Inui, «A comparison between  $\beta$ - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, n.º 1-2, pp. 59-68, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00705-0.
- [205] D. Yao, H. Yang, H. Chen, y P. T. Williams, «Investigation of nickel-impregnated zeolite catalysts for hydrogen/syngas production from the catalytic reforming of waste polyethylene», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 227, n.º January, pp. 477-487, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.050.
- [206] P. R. Buchireddy, R. M. Bricka, J. Rodriguez, y W. Holmes, «Biomass gasification: Catalytic removal of tars over zeolites and nickel supported zeolites», *Energy and Fuels*, vol. 24, n.º 4, pp. 2707-2715, 2010, doi: 10.1021/ef901529d.
- [207] G. Y. Chen, C. Liu, W. C. Ma, B. B. Yan, y N. Ji, «Catalytic Cracking of Tar from Biomass Gasification over a HZSM-5-Supported Ni-MgO Catalyst», *Energy and Fuels*, vol. 29, n.º 12, pp. 7969-7974, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00830.
- [208] G. Chen *et al.*, «Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed», *Bioresource Technology*, vol. 166, pp. 500-507, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.090.
- [209] B. L. F. Chin, A. Gorin, H. B. Chua, y F. Twaiq, «Experimental investigation on tar produced from palm shells derived syngas using zeolite HZSM-5 catalyst», *Journal of the Energy Institute*, vol. 89, n.º 4, pp. 713-724, 2016, doi: 10.1016/j.joei.2015.04.005.
- [210] J. Corella, J. M. Toledo, y R. Padilla, «Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 1. Their Effectiveness for Tar Elimination», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, n.º 10, pp. 2433-2445, 2004, doi: 10.1021/ie0307683.
- [211] J. Qin, B. Li, W. Zhang, W. Lv, C. Han, y J. Liu, «Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 208, n.º 3, pp. 181-187, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.02.009.
- [212] R. Bai, Y. Song, Y. Li, y J. Yu, «Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts», *Trends in Chemistry*, vol. 1, n.º 6, pp. 601-611, 2019, doi: 10.1016/j.trechm.2019.05.010.

- [213] L. I. Gurevich Messina, P. R. Bonelli, y A. L. Cukierman, «In-situ catalytic pyrolysis of peanut shells using modified natural zeolite», *Fuel Processing Technology*, vol. 159, pp. 160-167, 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2017.01.032.
- [214] J. C. Acevedo-Páez, J. M. Durán, F. Posso, y E. Arenas, «Hydrogen production from palm kernel shell: Kinetic modeling and simulation», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n.º 47, pp. 25689-25697, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.146.
- [215] H. K. Ju, S. Giddey, y S. P. S. Badwal, «Role of iron species as mediator in a PEM based carbon-water co-electrolysis for cost-effective hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n.º 19, pp. 9144-9152, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.195.
- [216] R. S. El-Emam y H. Özcan, «Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production», *Journal of Cleaner Production*, vol. 220, pp. 593-609, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.309.
- [217] J. Ren, J.-P. Cao, X.-Y. Zhao, F.-L. Yang, y X.-Y. Wei, «Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 116, p. 109426, dic. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109426.

## CAPÍTULO II. POTENCIAL ENERGÉTICO Y CATALÍTICO DEL CUESCO DE PALMA EN NORTE DE SANTANDER

La biomasa puede provenir de diferentes fuentes: residuos agroindustriales, residuos forestales y residuos sólidos urbanos, entre otros [1]. En el primer tipo se ubica la biomasa del procesamiento de la palma de aceite, la cual, por su disponibilidad, propiedades químicas y energéticas, y competitividad respecto a los métodos tradicionales de producción de  $H_2$  se considera atractiva para tal fin [2]. Dentro de la biomasa de palma, el cuesco se caracteriza por tener un bajo contenido de humedad, alto contenido de carbono fijo y alto poder calorífico, proyectándolo como una materia prima apropiada para la producción de  $H_2$  [3]. Al respecto Kotowicz *et al.* señalan que el cuesco de palma ofrece un mayor rendimiento en la producción de  $H_2$  comparado con el rendimiento obtenido con el bagazo de caña, la cascarilla de arroz y la cáscara de coco [4].

La producción de  $H_2$  a partir de cuesco de palma se lleva a cabo principalmente mediante procesos de gasificación [5]. Existen diferentes variables de operación que afectan el proceso y por ende la composición final del gas de síntesis. Dentro de las variables más relevantes se encuentran la temperatura y la relación vapor/biomasa [6], [7]. La temperatura afecta los rendimientos de los productos y por ende la eficiencia del proceso, así como la calidad del gas, todo debido al comportamiento termodinámico de las reacciones y al equilibrio entre las reacciones endotérmicas y exotérmicas [8]. El uso de vapor de agua en el proceso permite obtener un gas de síntesis con menos contenido de  $N_2$ , con aumento de  $H_2$  y un gas con poder calorífico aceptable (entre 9 y 13 MJ/Nm<sup>3</sup>), en comparación con los gases combustibles tradicionales [9].

Por otra parte, la utilización de simuladores comerciales, como Aspen Plus®, para comprender, predecir y optimizar el comportamiento de las principales variables operativas del proceso de producción de  $H_2$  por gasificación de biomasa, es un enfoque metodológico cada vez más utilizado por sus ventajas y funcionalidades. Hussain *et al.* utilizaron este software para estudiar el comportamiento en estado estacionario de la gasificación de cuesco de palma, logrando predecir la composición del gas de síntesis obtenido en un gasificador de lecho fluidizado, en la simulación utilizaron un reactor R-STOIC, que se basa en la estequiometría de reacción y no en la cinética de gasificación [3]. En otro trabajo, Hussain *et al.* [10] modelan y simulan la cinética de gasificación del cuesco de palma en un gasificador de lecho fluidizado circulante, evaluando los efectos de la temperatura y la relación vapor/biomasa en el rendimiento de la producción de  $H_2$ , para la construcción del modelo utilizaron un reactor CFB (Circulating Fluidized Bed), donde simularon las reacciones homogéneas en equilibrio químico y las reacciones heterogéneas a partir de los parámetros cinéticos reportados por otros autores, los cuales pueden variar con el proceso o las condiciones de la materia prima en estudio. Por último, cabe mencionar el estudio de la gasificación de cuesco de palma con la captura de  $CO_2$  en un medio adsorbente (CaO), basado en la simulación en Aspen Plus®, realizada por Shahbaz *et al.* [11], los autores

utilizaron la minimización de la energía libre de Gibbs del proceso como criterio de decisión, que se basa en un principio termodinámico y no tiene en cuenta los parámetros cinéticos. En este contexto, este trabajo presenta una contribución a la producción de hidrógeno a partir de cuesco de palma, basada en la construcción de un modelo en Aspen Plus®, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos de la gasificación experimental de cuesco de palma en un análisis termogravimétrico para la especificación del reactor. Estos parámetros se evaluaron utilizando tres modelos semiempíricos para interpretar los resultados experimentales y determinar el modelo con el mejor ajuste con estos resultados (Tabla 4.3).

Este capítulo se enfoca en determinar el potencial del cuesco de palma como materia prima en la producción de hidrógeno mediante un proceso de gasificación. Inicialmente se define la metodología aplicada para conocer el uso y disponibilidad de la biomasa de palma en Norte de Santander, luego se describen las técnicas desarrolladas para la caracterización físico-química y mineralógica del cuesco de palma, posteriormente se describe el modelo de simulación del proceso de gasificación del cuesco de palma ejecutado en Aspen Plus. En la sección de discusión y resultados se muestra la cantidad de biomasa generada, utilizada y disponible en el Departamento, seguidamente se presenta el análisis próximo, último y mineral del cuesco de palma. Por último, se analiza el efecto de la temperatura y la relación vapor/biomasa en el proceso de gasificación de cuesco de palma simulado, así como la estimación teórica de la producción de H<sub>2</sub> a partir del cuesco disponible en Norte de Santander.

## **2.1 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1.1 Análisis de la disponibilidad y uso de la biomasa de palma**

El sector agroindustrial de la palma de aceite se caracteriza por tener una alta producción de biomasa, generada durante el proceso de extracción de aceite crudo de palma. Con el fin de conocer el uso actual y la disponibilidad de la biomasa de palma en Norte de Santander, se llevó a cabo una investigación de campo en las tres plantas extractoras que se encontraban en operación, ubicadas en los municipios El Zulia y Tibú, realizando una entrevista semi-estructurada al personal técnico y directivo de cada empresa.

### **2.1.2 Caracterización físicoquímica del cuesco de palma**

Una muestra de 2 kg de cuesco de palma fue recolectada a la salida del proceso de extracción de aceite crudo de palma, en una planta extractora de aceite de palma ubicada en el departamento Norte de Santander. Esta muestra fue caracterizada por su análisis próximo y último, con el fin de determinar el potencial energético con vista a su aprovechamiento como materia prima en el proceso de gasificación. En el análisis próximo el cuesco de palma fue sometido a un proceso de molienda para alcanzar un tamaño aproximado de 250 µm, posteriormente se determinó el porcentaje de humedad (ASTM

D3173-17a), cenizas (ASTM D3174-12), materia volátil (ISO 562-10), carbono fijo (ASTM D3172-13) y poder calorífico superior (ASTM D5865-13). Respecto a la composición elemental del cuesco de palma (CHN), se utilizó un analizador elemental EXETER CE-440 bajo el estándar ASTM D5373-14, el contenido de azufre fue determinado a través del procedimiento ASTM D4239-17 Método A y el contenido de oxígeno fue calculado por diferencia ( $O = C - N - H - S - \text{Cenizas}$ ).

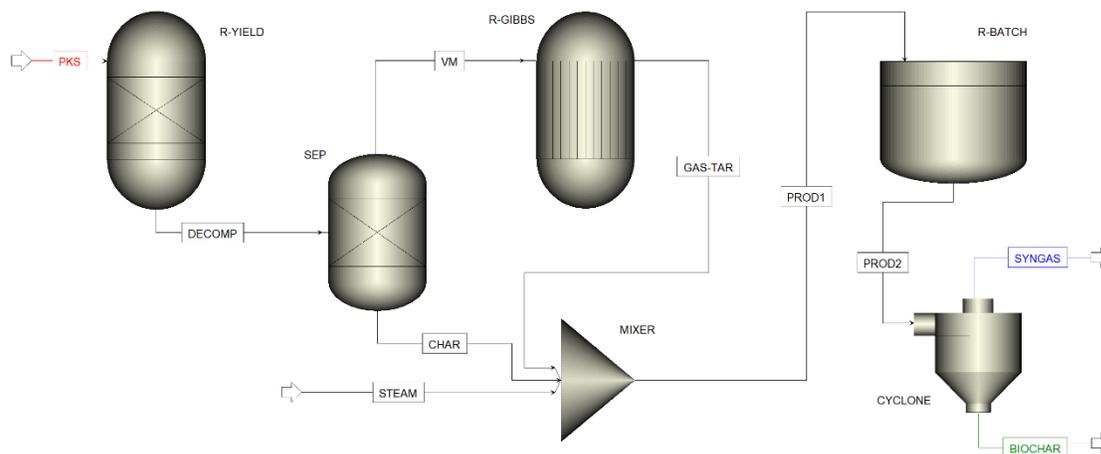
Para determinar la composición mineralógica del cuesco de palma, se llevó a cabo un análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF) mediante un espectrómetro ARL Optim'X WDFRX de marca Thermo Fisher Scientific, cuyo calculo se realizó mediante un análisis semicuantitativo utilizando el software UniQuant. Las condiciones de análisis fueron 43% de humedad y 23.1 °C de temperatura.

### 2.1.3 Simulación del proceso de gasificación del cuesco de palma

Como valor agregado del proyecto se llevó a cabo la estimación de la producción de hidrógeno a partir del cuesco de palma disponible en Norte de Santander, mediante la simulación del proceso de gasificación en el software Aspen Plus. La gasificación del cuesco de palma se desarrolló en estado estacionario, para ello se ingresó la materia prima (PKS) en el reactor R-YIELD (Figura 2.1), en el cual se realiza el fraccionamiento del cuesco en componentes más simples y es convertido de componentes no convencionales a componentes convencionales (e.g.  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ). En este reactor se calcula el rendimiento de los productos a partir del análisis próximo y último. La corriente de salida del reactor, DECOMP, se separa en una columna (SEP), dividiendo el material volátil (VM) del carbono fijo y la ceniza (CHAR). El VM ingresa al reactor R-GIBBS, en el cual suceden las reacciones en fase gaseosa aplicando el principio de minimización de energía libre de Gibbs [12].

La corriente GAS-TAR se mezcla con vapor de agua en un mezclador (MIXER) a diferentes relaciones vapor:biomasa (0 a 2.5) p/p, con el fin de determinar su efecto en la producción de  $H_2$ . La corriente PROD1 se conduce a un reactor R-BATCH, en donde se simula la gasificación del PKS, en términos de las reacciones heterogéneas: carbonizado-vapor de agua ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ) y *boudouard* ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) definidas en el modelamiento cinético de la gasificación del cuesco de palma con vapor de agua y  $CO_2$ , respectivamente (Sección 4.2.1). Para la especificación de dichas reacciones se utilizaron los parámetros cinéticos Energía de activación ( $E$ ) y Factor pre-exponencial ( $A$ ) que presentaron el mejor coeficiente de determinación ( $R^2$ ) según la Tabla 4.3. El equipo R-BATCH opera a una presión de 1 atm y a diferentes temperaturas (750 a 950 °C), con el fin de evaluar su efecto en la producción de  $H_2$  presente en la corriente SYNGAS, la cual se obtiene de la separación del material sólido (BIOCHAR) del gas de síntesis en el CYCLONE. Las condiciones de operación (temperatura y relación vapor:biomasa) se seleccionaron teniendo en cuenta los

resultados positivos de otros estudios en la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante procesos de gasificación [13]–[15].



**Figura 2.1** Diagrama de flujo del proceso de gasificación simulado en Aspen Plus

## 2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.2.1 Disponibilidad y uso actual de la biomasa de palma en Norte de Santander

En el 2020 la producción de racimos de fruta fresca (RFF) en el mundo alcanzó un total de 322.5 millones de toneladas, siendo Indonesia el principal productor con un 57.5%, y Colombia ocupando el cuarto lugar con una producción aproximada de 7.2 millones de toneladas. En el mismo año, a nivel mundial la generación de biomasa de palma estimada fue de 132.3 millones de toneladas y a nivel nacional de 2.9 millones de toneladas [16]. En promedio se genera un 41% de biomasa por cada tonelada de RFF, distribuida principalmente en ráquis, fibra y cuesco [17].

En el caso de Norte de Santander, la agroindustria de la palma de aceite también presenta una producción importante de racimos de fruta fresca y por ende de biomasa. Según el estudio realizado, mensualmente se procesan alrededor de 35,968 toneladas de RFF, de los cuales se obtienen en promedio 8,175 toneladas de aceite y 1,820 toneladas de almendra de palma [18]. Asimismo, en la Tabla 2.1 se puede identificar que se generan mensualmente 14,082 toneladas de biomasa de palma, de las cuales el 58.5% son utilizadas y el 41.5% restante, que equivalen a 5,844 toneladas se encuentran disponibles para su aprovechamiento.

**Tabla 2.1** Biomasa de palma en Norte de Santander (t/mes) [18]

Tipo de biomasa	Generada	Utilizada	Disponible
Ráquis de palma	7,800	4,171	3,629
Cuesco de palma	1,705	455	1,250
Fibra de palma	4,578	3,613	965
Total	14,082	8,239	5,844

El ráquis de palma representa la mayor cantidad de biomasa generada, alrededor de 7,800 toneladas mensuales, del cual el 53.5% es utilizado como materia prima en procesos de compostaje, y las 3,629 toneladas restantes son dispuestas a cielo abierto como se refleja en la Figura 2.2, usualmente se lleva al cultivo de palma como acondicionador de suelos por su contenido de material orgánico. No obstante, esta práctica puede conllevar a problemas de tipo fitosanitario [19], debido a que la disposición de la tusa en las plantaciones genera la proliferación de la mosca de los establos (*Stomoxys calcitrans*), por lo que el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) emitió la Resolución 2828 de 1995, para regular el manejo y disposición de la tusa en las plantaciones, con el fin de evitar la presencia de esta especie de mosca [17].

De otra parte, la biomasa con el mayor índice de utilización es la fibra de palma (i.e. 78.9% respecto al total de fibra de palma generada), su uso se enfoca principalmente como combustible de caldera para la generación de vapor requerido en el proceso y en procesos de compostaje. Similar a lo reportado por [17] en su estudio a nivel nacional sobre el uso de la biomasa de palma, realizado a 27 plantas extractoras en todo el país, quienes encontraron que el principal uso de la fibra fue como combustible para calderas con el 73.9% equivalente a 363,703 toneladas, seguido del uso en campo y para compost.

Finalmente, el cuesco de palma, biomasa de interés en el presente estudio presenta una producción mensual de 1,705 toneladas, siendo utilizado solo el 26.7% como combustible de caldera, que equivalen a 455 toneladas. El material restante (1,250 ton/mes) es llevado al campo como acondicionador de vías en los cultivos de palma (ver Figura 2.2). No obstante, por el largo período requerido para su degradación puede conllevar a la generación de gases de efecto invernadero (e.g. CH<sub>4</sub> y CO) [20]. De allí que se hace necesario direccionar esfuerzos para el aprovechamiento del cuesco de palma residual, y lograr así dar un valor agregado a la industria de la palma de aceite, mitigando a su vez el impacto negativo al medio ambiente generado por la incorrecta disposición.



**Figura 2.2** Biomasa de palma dispuesta en campo, a) Ráquis, b) Cuesco

## 2.2.2 Composición físico-química y mineralógica del cuesco de palma

### 2.2.2.1 Análisis próximo

En la Tabla 2.2 se muestra el poder calorífico del cuesco de palma (19.53 MJ/kg), siendo un valor alto comparado con otras biomásas agroindustriales, como la cascarilla de café (16.54 MJ/kg) y el ráquis de plátano (13.47 MJ/kg) [21]. Este parámetro se conoce como la medida de energía disponible de un combustible, el cual depende de la proporción y calidad de la fracción orgánica de la muestra [22], en el cuesco de palma es producto del alto contenido de carbono fijo y bajo contenido de humedad que posee, dichas características contribuyen a que el proceso de gasificación sea más eficiente, proyectándolo como una materia prima viable técnicamente para fines energéticos. De hecho, varios estudios han utilizado el cuesco de palma como materia prima para la producción de energía por gasificación [23] y pirólisis [24], y algunas de sus propiedades lo hacen similar a un carbón de bajo rango [25].

De otra parte, el contenido de materia volátil del cuesco de palma (69.82%) es superior a la materia volátil del ráquis de plátano (58.49%) y cascarilla de arroz (58.30%) [21]. Esto es importante porque la materia volátil es la fracción de biomasa que se volatiliza durante la pirólisis, haciendo que la matriz carbonosa esté más expuesta por la liberación de material, lo que puede facilitar el proceso de gasificación [15]. El contenido de carbono fijo es de especial interés porque indica el potencial de generación de *char* una vez que el cuesco de palma ha sido desvolatilizado. Por lo tanto, en virtud de su alto contenido (21.68%) con relación al contenido de carbono fijo del bagazo de caña y cascarilla de café (8.30 y 14.30%), respectivamente [15], el rendimiento del *char* del cuesco será superior, siendo el *char* unos de los principales promotores de las reacciones heterogéneas, *Boudouard* y reacción agua-gas en la etapa de gasificación, que maximizan la conversión de hidrocarburos en gases con bajo peso molecular como H<sub>2</sub> y CO [26].

Se observa que el cuesco de palma posee un bajo contenido de humedad (7.43%) comparado con las mismas biomásas de la palma de aceite como el ráquis y la fibra, que poseen contenidos de humedad de 12.55% [27] y 11.10% [28], respectivamente, lo cual es favorable porque la cantidad de energía utilizada en el proceso de secado será menor y se podrá destinar a las demás fases de la gasificación [29]. Otro parámetro positivo, es el bajo contenido de cenizas (1.07%), comparado con la fibra y ráquis de palma, con 8.44% y 7.87%, respectivamente [30], beneficiando el proceso de gasificación debido a que las cenizas se consideran un material inerte que no reaccionan durante el proceso y que al finalizar se convierten en biochar [9]. Aunque también se ha identificado que el contenido inorgánico inherente de la biomasa puede tener efectos catalíticos en la reactividad de la gasificación, especialmente K, y en menor medida, Ca y Mg [31], [32].

**Tabla 2.2** Análisis próximo del cuesco de palma

Parámetro	Materia volátil	Carbono fijo	Humedad	Cenizas	Poder calorífico <sup>a</sup>
% (p/p)	69.82	21.68	7.43	1.07	19.53

<sup>a</sup> Poder calorífico superior expresado en MJ/kg

#### 2.2.2.2 Análisis último

Respecto al contenido elemental del cuesco de palma (Tabla 2.3), se identifica que el contenido de carbono es 49.98% y el oxígeno es 43.63%, estos valores son característicos de la biomasa lignocelulósica debido a la presencia de grupos altamente oxigenados dentro de su estructura [15]. El contenido de carbono fijo y a su vez el contenido de carbono elemental, son un resultado del alto contenido de lignina del cuesco (58.30%, p/p) [21], componente fundamental en la etapa de gasificación que conlleva al aumento de la temperatura del proceso para su degradación, puesto que la lignina puede formar estructuras recalcitrantes cuando se calienta [33]. El bajo contenido de azufre (0.04%) se encuentra entre el rango típico de las biomásas reportado en la literatura [34], siendo un parámetro favorable porque se presume que habrá una producción mínima de un gas inflamable y tóxico como el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) durante el proceso de gasificación [22]. Similar al valor reportado para el nitrógeno (0.41%, p/p), su bajo contenido supone que la formación de moléculas de amoníaco y cianuro de hidrógeno en la etapa de gasificación serán bajas, un aspecto positivo teniendo en cuenta que dichos gases son altamente contaminantes [29].

El contenido de carbono del cuesco de palma es superior al de otras biomásas agroindustriales como la cascarilla de arroz (33.8%) y el ráquis de plátano (45.7%) [21], lo cual es muy favorable para promover las reacciones intervinientes durante la gasificación, tales como: *boudouard*, oxidación, hidrogasificación y char-vapor [26].

**Tabla 2.3** Análisis elemental del cuesco de palma

Parámetro	C	H	N	O	S
% (p/p)	49.98	4.87	0.41	43.63	0.04

### 2.2.2.3 Análisis mineralógico

El contenido de material mineral varía según el tipo de biomasa, comúnmente está compuesto de minerales de origen alcalino y alcalinotérreo como Na, K, Ca, Mg, Mn, Co, Zn, Cu, Si, formando óxidos o sales como cloruros, carbonatos, fosfatos y sulfatos [33]. Estos minerales juegan un papel fundamental en los tratamientos térmicos de las biomásas al actuar como catalizadores de algunas reacciones, como la deshidratación de la biomasa para favorecer la producción de *char* y el craqueo catalítico de los volátiles pesados generados durante la etapa de desvolatilización. Además, son importantes en los procesos termoquímicos, por promover fenómenos de ensuciamiento (*escoriación* o *slagging*) en las cámaras de reacción, tanto en la gasificación como en la combustión de biomásas. De hecho, la composición mineralógica es un factor determinante en la utilización energética de las biomásas, ya que limita la temperatura del proceso según la temperatura de fusibilidad de las cenizas [9].

En la Tabla 2.4 se muestra el contenido mineral total del cuesco de palma (1.60%). Los minerales que se encuentran en mayor proporción son SiO<sub>2</sub> (1.05%), K<sub>2</sub>O (0.19%) y MgO (0.09%) y en menor proporción CaO (0.08%) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.03%). Las sales de potasio actúan como catalizadores en la degradación térmica de la celulosa, reduciendo la temperatura a la que se produce dicha descomposición, lo que disminuye el rendimiento del levoglucosán y aumenta tanto la velocidad de reacción global, como el rendimiento del *char* [36]. Otro elemento importante es el calcio, conocido como un catalizador en la etapa de pirólisis para la transformación de la hemicelulosa, además, puede ser un eficaz absorbente para capturar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas [37]. Asimismo, García-Nuñez atribuyó ciertos efectos catalíticos en la gasificación del cuesco de palma a la concentración de Al, Fe, Ni y Cu presente en la biomasa, concluyendo que la presencia de extractivos y metales en la biomasa cruda puede modificar considerablemente el comportamiento térmico de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina [36].

**Tabla 2.4** Análisis mineralógico del cuesco de palma

Composición	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
% (p/p)	1.05	0.19	0.09	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02	1.60

## 2.2.3 Estimación de la producción de hidrógeno a partir del cuesco de palma

### 2.2.3.1 Validación del proceso simulado en Aspen Plus®

Los resultados de la simulación han sido validados con los resultados experimentales de la investigación de Lv *et al.* [39], que estudiaron el efecto de la temperatura y la relación V/B en la gasificación de cuesco de palma. Se calculó la raíz del error cuadrático medio (RMSE) de la composición de hidrógeno en el syngas. El RMSE fue hallado mediante la Ec. 2-1.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_{ie} - y_{ip}}{y_{ie}} \right)^2} \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde  $y_{ie}$  y  $y_{ip}$  son las composiciones experimentales y simuladas del hidrógeno presente en el syngas, respectivamente. En la Tabla 2.5 se observan los resultados de la validación del modelo, encontrando que el modelo propuesto en la simulación presenta un RMSE de 0.1828 y 0.0865 respecto a la relación V/B y la temperatura, respectivamente, (i.e. RMSE promedio 0.135). Lo cual infiere que el modelo simulado predice con un buen ajuste los datos experimentales, comparando dicho valor con el RSME promedio (0.282) obtenido por Nikoo and Mahinpey, quienes estudiaron la gasificación de biomasa en un proceso simulado en Aspen Plus, en condiciones operativas similares, temperatura entre 700 y 950 °C, relación vapor/biomasa entre 0 y 4 [12].

**Tabla 2.5** Resultados de validación del modelo

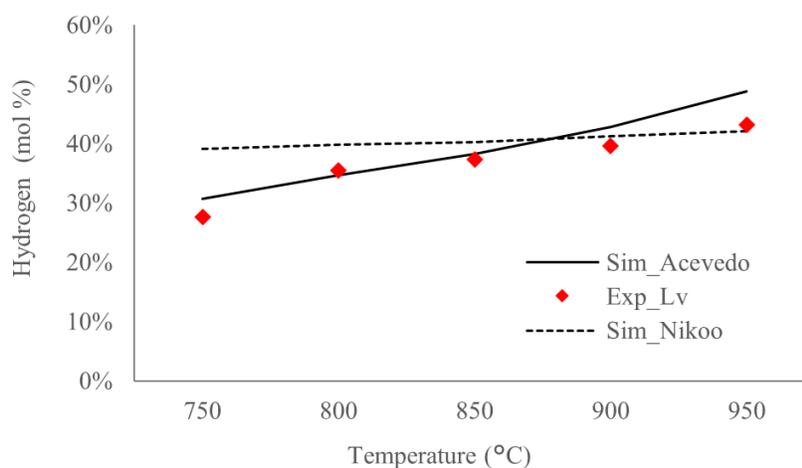
Relación V/B (Temperatura: 900 °C)				Temperatura (Relación V/B: 1.5)			
Relación	H <sub>2</sub> _Sim	H <sub>2</sub> _Exp	Error cuadrático	°C	H <sub>2</sub> _Sim	H <sub>2</sub> _Exp	Error cuadrático
0	32.8%	33.5%	0.0005	750	30.7%	27.6%	0.0130
0.5	29.0%	30.8%	0.0033	800	34.7%	35.4%	0.0004
1	26.1%	31.5%	0.0297	850	38.2%	37.3%	0.0006
1.5	23.7%	29.8%	0.0421	900	42.8%	39.6%	0.0063
2	21.7%	28.5%	0.0574	950	48.7%	43.1%	0.0171
2.5	20.0%	27.0%	0.0675	-	-	-	-
<b>RMSE</b>			<b>0.1828</b>	<b>RMSE</b>			<b>0.0865</b>

### 2.2.3.2 Efecto de la temperatura

En el proceso de gasificación simulado se evaluó el efecto de dos variables, temperatura y relación V/B. En el primer caso, se varió la temperatura del reactor R-BATCH entre 750 y

950 °C, para una relación V/B de 1.5, con el fin de determinar la influencia de tal variación en la cantidad de H<sub>2</sub> en el syngas. En la Figura 2.3 se aprecia que la producción de H<sub>2</sub> es directamente proporcional al incremento de la temperatura, debido a que a una mayor temperatura, la reacción *char*-vapor de agua aumenta, maximizando la producción de H<sub>2</sub> [20]. Similar a lo reportado por Turn *et al.* quienes encontraron la misma tendencia al aumentar la temperatura, lo cual puede atribuirse a que las temperaturas elevadas promueven el craqueo térmico del hidrocarburo y el reformado con vapor [40]. Este resultado corresponde con lo evidenciado en la Sección 5.2.3, en la gasificación experimental del char de cuesco de palma, donde la temperatura más alta (900 °C) promovió la mayor formación de H<sub>2</sub> en el gas (72.9 %mol), contrario al biochar gasificado a 700 °C, que alcanzó una producción de H<sub>2</sub> de 37.1 %mol.

Este comportamiento se explica porque las altas temperaturas favorecen a los reactivos en las reacciones exotérmicas y a los productos en las reacciones endotérmicas, según lo expuesto en el principio de Le Chatelier [7]. Por lo tanto, el incremento de la temperatura promovió las reacciones endotérmicas de reformado de metano ( $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ ) y la reacción *char*-vapor de agua, y la reacción exotérmica de hidrogasificación ( $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ ); dando como resultado un aumento de la concentración de H<sub>2</sub> debido a la entalpía de cada reacción. Otro estudios que utilizaron biomasa como materia prima también reportaron un incremento de la producción de hidrógeno al aumentar la temperatura de gasificación [14], [15]. Aydin *et al.* investigaron la gasificación de char de pino y pellets de madera a escala piloto utilizando aire como agente gasificante, encontrando que la producción de H<sub>2</sub> y CO aumentaba a medida que incrementaba la temperatura del reactor en un rango entre 701 y 1,046 °C [14]. Asimismo, Khan *et al.* estudiaron el efecto de la temperatura (600-750 °C) sobre la gasificación con adsorción catalítica integrada (ICA) de cuesco de palma, concluyendo que el rendimiento máximo de H<sub>2</sub> de 150 g/kg de biomasa se observó a una temperatura de 750 °C [41].

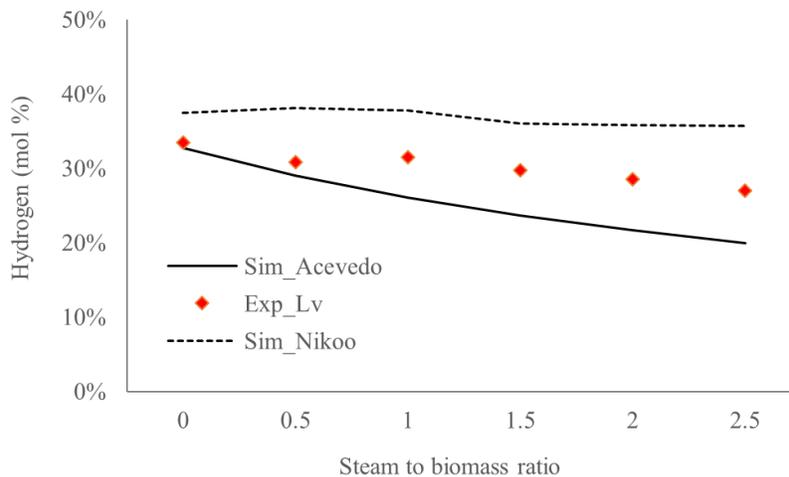


**Figura 2.3** Efecto de la temperatura sobre la producción de H<sub>2</sub>

### 2.2.3.3 Efecto de la relación vapor:biomasa

Otra variable estudiada fue la relación vapor/biomasa (V/B), ésta se aumentó desde 0 a 2.5 (p/p) a una temperatura de 900 °C. En la Figura 2.4 se muestra que la producción de H<sub>2</sub> disminuye levemente al aumentar la cantidad de vapor en el proceso, similar a lo reportado por Lv *et al.* [39]. Dicho resultado es probable porque la corriente PROD1 presenta una menor temperatura (352 °C) comparada con la temperatura en el reactor R-BATCH, lo cual hace que se disminuya la temperatura de la reacción y se aumente la cantidad de alquitrán [12].

El estudio de gasificación de biomasa a una temperatura de 800 °C realizado por Lv *et al.* evidenció que en el rango V/B de 1.35 a 4.04, el rendimiento del gas, el poder calorífico inferior del gas y la eficiencia de conversión de carbono mostraron tendencias decrecientes, lo que puede explicarse por la cantidad excesiva de vapor de baja temperatura que reduce la temperatura de reacción, ocasionando a su vez la degradación de la calidad del gas [39].



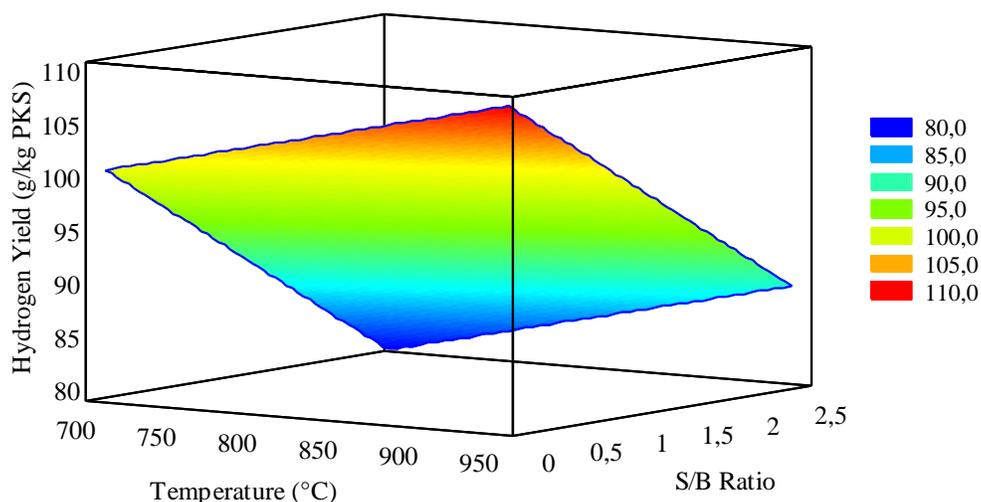
**Figura 2.4** Efecto de la relación V/B sobre la producción de H<sub>2</sub>

### 2.2.3.4 Rendimiento de la producción de H<sub>2</sub>

Para estudiar el rendimiento de la producción de hidrógeno a partir de cuesco de palma en función de las variables: temperatura y relación vapor:biomasa, se desarrolló un modelo de regresión lineal múltiple (Ec. 2-2) para describir la relación entre la producción de H<sub>2</sub> (g/kg PKS) y las variables independientes mencionadas anteriormente.

$$H_2 \text{ yield (g/kg PKS)} = 75,4798 + 0,0361192X - 8,49139Y \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde la variable X corresponde a la temperatura y la variable Y a la relación vapor/biomasa. Para visualizar el efecto de la combinación de estas variables de proceso, se estudia el diagrama tridimensional de superficie (Figura 2.5). Se observa que en correspondencia con los resultados anteriores, la producción de H<sub>2</sub> aumenta en la medida en que incrementa la temperatura y se disminuye la relación V/B. Esta producción oscila entre 80 y 109 g de H<sub>2</sub> por cada kg de cuesco de palma, alcanzando su pico máximo a 950 °C y una relación V/B de 0. La producción mínima de hidrógeno se obtiene a una temperatura de 700 °C y una relación V/B de 2.5. El rango de producción de H<sub>2</sub> obtenido, corresponde con los resultados reportados por Yosef *et al.*, quienes alcanzaron una producción entre 84 y 137 g H<sub>2</sub>/kg de cuesco de palma a diferentes condiciones operativas de temperatura (650-900 °C) y relación V/B (0.5-3) [42]. De igual forma, Yusup *et al.* estudiaron el efecto de la temperatura (600-750 °C) y la relación vapor/biomasa (1.7-2.5) encontrando una producción de hidrógeno que osciló entre 70 y 160 g de H<sub>2</sub> por kg de cuesco de palma [43].



**Figura 2.5** Efecto de la temperatura y la relación V/B sobre el rendimiento del H<sub>2</sub>

#### 2.2.4 Potencial teórico de la producción de H<sub>2</sub>

Con el fin de estimar la producción teórica de hidrógeno a partir del cuesco de palma disponible en Norte de Santander, se ingresaron 1,250 toneladas/mes de materia prima al reactor R-Yield para dar inicio al proceso de gasificación, manteniendo las condiciones operativas que permitieron alcanzar el mayor rendimiento de H<sub>2</sub> según la Figura 2.5. Con base en los resultados obtenidos en la simulación, en el Departamento se podrían producir mensualmente 51,563 kg (51.6 t) de hidrógeno que equivalen a 26,602.2 kmoles. Por lo tanto, se resalta el potencial de Norte de Santander para la producción de energía limpia y renovable mediante el aprovechamiento de los subproductos de la cadena productiva de la palma de aceite, lo cual permite también diversificar la canasta energética y aportar al

desarrollo económico, social y ambiental de la región. Se torna importante en futuras investigaciones estudiar el costo de producción de hidrógeno a partir de cuesco de palma mediante procesos de gasificación en Norte de Santander, con el fin de determinar la viabilidad económica de dicha alternativa energética, teniendo en cuenta que estos costos están fuertemente influenciados por la economía de escala, la densidad de energía aprovechable para un sitio específico y el tiempo de vida de la tecnología utilizada [44].

Algunos estudios han estimado los costos para la producción de hidrógeno, Kumar *et al.* determinaron que el costo de producción de H<sub>2</sub> para una planta de capacidad de 2,000 t/día utilizando como materia prima algas secas mediante gasificación con agua supercrítica y gasificación térmica, es US\$ 4.59/kg y US\$ 5.66/kg de H<sub>2</sub>, respectivamente [45]. Sarkar *et al.* estudiaron un gasificador para la producción de biohidrógeno usando residuos forestales y paja de trigo y reportaron US\$ 1.17/kg y US\$1.29/kg de H<sub>2</sub> a una capacidad de la planta de 2,000 toneladas secas/día [46].

## 2.3 CONCLUSIONES

En Norte de Santander se generan mensualmente 14,082 toneladas de biomasa de palma, de las cuales el 58.5% son utilizadas y el 41.5% restantes se encuentran disponibles para su aprovechamiento. Respecto al cuesco de palma se generan 1,705 t/mes, siendo utilizado el 26.7% como combustible de caldera, lo cual sugiere una disponibilidad de 1,250 t/mes que puede ser utilizado como materia prima para la producción de hidrógeno. De otra parte, el contenido de carbono fijo (21.68%), humedad (7.43%) y poder calorífico (19.53 MJ/kg), demuestran que el cuesco de palma es una biomasa potencial para gasificación, debido a que el contenido de carbono fijo supone que se promoverán las reacciones heterogéneas en la última etapa del proceso, el bajo contenido de humedad hace que la etapa de secado del cuesco de palma requiera menos energía, y el alto poder calorífico denota la cantidad de energía disponible en el biocombustible.

Asimismo, el cuesco de palma en virtud de su alto contenido de carbono elemental (49.98%), comparado con otras biomásas agroindustriales como la cascarilla de arroz y el ráquis de plátano, lo perfilan como un material prominente para promover las reacciones intervinientes durante la gasificación, tales como: *boudouard*, oxidación, hidrogasificación y char-vapor, que permiten la obtención de diferentes gases (e.g. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>), a partir de la interacción del agente gasificante con el char disponible en la biomasa.

El proceso de gasificación simulado con base en los parámetros cinéticos de las reacciones con vapor y CO<sub>2</sub> permitió alcanzar un buen ajuste con los datos experimentales (RMSE promedio 0.135) y con mayor precisión comparado con otro modelo simulado en Aspen Plus (RSME promedio 0.282). Se encontró que la producción de H<sub>2</sub> se favorece con el aumento de la temperatura, debido a que las temperaturas elevadas promueven a los reactivos en las reacciones exotérmicas y a los productos en las reacciones endotérmicas.

Sin embargo, el vapor de agua tiene un efecto contrario, ya que al aumentar su proporción se disminuye el contenido de H<sub>2</sub> en el syngas, puesto que el ingreso de una mayor cantidad de vapor disminuye la temperatura de la reacción y aumenta la cantidad de alquitrán, ocasionando una degradación de la calidad del gas.

Según el modelo de regresión lineal, el rendimiento de la producción de H<sub>2</sub> oscila entre 80 y 109 g H<sub>2</sub>/kg PKS, alcanzando su pico máximo a 950 °C y una relación V/B de 0, y la producción mínima a una temperatura de 700 °C y una relación V/B de 2.5. A partir del cuesco de palma disponible en el Departamento, se podrían obtener 51.6 t/mes de H<sub>2</sub>, lo cual denota el potencial de Norte de Santander para la producción de energía limpia y renovable mediante el aprovechamiento de los subproductos de la cadena agroindustrial del aceite de palma, con el fin de aportar al desarrollo económico, social y ambiental de la región.

## 2.4 REFERENCIAS

- [1] M. A. Salam, K. Ahmed, N. Akter, T. Hossain, y B. Abdullah, «A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n.º 32, pp. 14944-14973, ago. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.043.
- [2] A. Hossain, J. Jewaratnam, y P. Ganesan, «Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process: A review», *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 16637-16655, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.104.
- [3] M. Hussain, L. D. Tufa, R. N. Azlan, S. Yusup, y H. Zabiri, «Steady State Simulation Studies of Gasification System using Palm Kernel Shell», *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 1015-1021, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.523.
- [4] J. Kotowicz, A. Sobolewski, y T. Iluk, «Energetic analysis of a system integrated with biomass gasification», *Energy*, vol. 52, pp. 265-278, abr. 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.02.048.
- [5] C. A. García, J. Moncada, V. Aristizábal, y C. A. Cardona, «Techno-economic and energetic assessment of hydrogen production through gasification in the Colombian context: Coffee Cut-Stems case», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 9, pp. 5849-5864, mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.073.
- [6] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 3.<sup>a</sup> ed. London: Academic Press Elsevier, 2018.
- [7] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, y R. Yan, «Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 22, pp. 9108-9115, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.030.
- [8] L. Emami Taba, M. F. Irfan, W. A. M. Wan Daud, y M. H. Chakrabarti, «The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and Co-gasification: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 8, pp. 5584-5596, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.06.015.
- [9] F. Chejne, *La gasificación, alternativa de generación de energía y productos con alto valor agregado para la industria*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2017. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01342.

- [10] M. Hussain, L. D. Tufa, S. Yusup, y H. Zabiri, «A kinetic-based simulation model of palm kernel shell steam gasification in a circulating fluidized bed using Aspen Plus®: A case study», *Biofuels*, vol. 9, n.º 5, pp. 635-646, sep. 2018, doi: 10.1080/17597269.2018.1461510.
- [11] M. Shahbaz *et al.*, «Syngas Production from Steam Gasification of Palm Kernel Shell with Subsequent CO<sub>2</sub> Capture Using CaO Sorbent: An Aspen Plus Modeling», *Energy Fuels*, vol. 31, n.º 11, pp. 12350-12357, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02670.
- [12] M. B. Nikoo y N. Mahinpey, «Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS», *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, n.º 12, pp. 1245-1254, 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.02.020.
- [13] M. Asadullah, T. Miyazawa, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, y K. Tomishige, «Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency», *Applied Catalysis A: General*, vol. 267, n.º 1-2, pp. 95-102, jul. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.02.028.
- [14] E. S. Aydin, O. Yucel, y H. Sadikoglu, «Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 32, pp. 17389-17396, jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.175.
- [15] G. Marrugo, C. F. Valdés, y F. Chejne, «Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 9, pp. 9408-9421, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665.
- [16] Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, «Anuario Estadístico 2021», Fondo de Fomento Palmero, Bogotá, Colombia, 2021.
- [17] N. E. Ramirez, A. Arevalo, y J. Garcia-Nunez, «Inventario de la biomasa disponible en plantas de beneficio para su aprovechamiento y caracterización fisicoquímica de la tusa en Colombia», *Revista Palmas*, vol. 36, n.º 4, pp. 41-54, 2015.
- [18] J. C. Acevedo, S. P. Solano, J. M. Durán, F. R. Posso, y E. Arenas, «Estimation of potential hydrogen production from palm kernel shell in Norte de Santander, Colombia», *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1386, n.º 1, p. 012093, nov. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1386/1/012093.
- [19] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, «Evolution of palm oil mills into bio-refineries: Literature review on current and potential uses of residual biomass and effluents», *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 110, pp. 99-114, 2016, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.03.022.
- [20] S. Yusoff, «Renewable energy from palm oil – innovation on effective utilization of waste», *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, n.º 1, pp. 87-93, ene. 2006, doi: 10.1016/j.jclepro.2004.07.005.
- [21] G. Marrugo, C. F. Valdés, y F. Chejne, «Characterization of Colombian Agroindustrial Biomass Residues as Energy Resources», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 10, pp. 8386-8398, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01596.
- [22] G. Marrugo, «Efectos de los cambios estructurales de diferentes biomazas pirolizadas sobre las características de gas de síntesis obtenido a través de la gasificación de biochar», Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2015.
- [23] S. S. Abdullah y S. Yusup, «Method for Screening of Malaysian Biomass Based on Aggregated Matrix for Hydrogen Production through Gasification», *J. of Applied Sciences*, vol. 10, n.º 24, pp. 3301-3306, dic. 2010, doi: 10.3923/jas.2010.3301.3306.

- [24] M. Asadullah, N. S. Ab Rasid, S. A. S. A. Kadir, y A. Azdarpour, «Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell», *Biomass and Bioenergy*, vol. 59, pp. 316-324, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.037.
- [25] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. I. Montoya, y C. A. Gómez, «Pilot-Scale Fluidized-Bed Co-gasification of Palm Kernel Shell with Sub-bituminous Coal», *Energy Fuels*, vol. 29, n.º 9, pp. 5894-5901, sep. 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01342.
- [26] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Burlington: Elsevier, 2010.
- [27] C. F. Valdés, J. I. Montoya, C. A. Gómez, H. Chaquea, M. B. Pecha, y F. Chejne, «Influence of Pelletization and Moisture Content of Oil Palm Empty Fruit Bunches (EFBs) on Dynamic Gasification Performance», *Energy Fuels*, vol. 35, n.º 10, pp. 8807-8818, may 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00456.
- [28] U. P. Onochie, A. I. Obonor, S. A. Aliu, y O. Igbodaro, «Proximate and ultimate analysis of fuel pellets from oil palm residues», *Nigerian Journal of Technology*, vol. 36, pp. 987-990, 2017.
- [29] F. Mushtaq, T. A. T. Abdullah, R. Mat, y F. N. Ani, «Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palm shell waste biomass with microwave absorber», *Bioresource Technology*, vol. 190, pp. 442-450, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.055.
- [30] J. A. Garcia-Nunez, M. Garcia-Perez, y K.C. Das, «Determination of Kinetic Parameters of Thermal Degradation of Palm Oil Mill by Products Using Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry», presentado en 2006 Portland, Oregon, July 9-12, 2006. doi: 10.13031/2013.21519.
- [31] A. Karimi y M. R. Gray, «Effectiveness and mobility of catalysts for gasification of bitumen coke», *Fuel*, vol. 90, n.º 1, pp. 120-125, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.032.
- [32] P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, y M. Mohammadi, «Co-gasification of tire and biomass for enhancement of tire-char reactivity in CO<sub>2</sub> gasification process», *Bioresource Technology*, vol. 138, pp. 124-130, jun. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.179.
- [33] A. Dufour *et al.*, «In Situ Analysis of Biomass Pyrolysis by High Temperature Rheology in Relations with 1H NMR», *Energy Fuels*, vol. 26, n.º 10, pp. 6432-6441, oct. 2012, doi: 10.1021/ef301310x.
- [34] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, y C. G. Vassileva, «An overview of the chemical composition of biomass», *Fuel*, vol. 89, n.º 5, pp. 913-933, may 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [35] B. B. Buchanan, W. Gruissem, y R. L. Jones, Eds., *Biochemistry & molecular biology of plants*, Second edition. Chichester, West Sussex; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc, 2015.
- [36] P. Szabó, G. Várhegyi, F. Till, y O. Faix, «Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 36, n.º 2, pp. 179-190, jun. 1996, doi: 10.1016/0165-2370(96)00931-X.
- [37] G. S. Grasa y J. C. Abanades, «CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n.º 26, pp. 8846-8851, dic. 2006, doi: 10.1021/ie0606946.
- [38] J. A. Garcia-Nuñez, «Determination of Kinetic Constants and Thermal Modeling of Pyrolysis of Palm Oil Mill Solid Wastes», Master Thesis, University of Georgia, Athens, USA, 2005.

- [39] P. M. Lv, Z. H. Xiong, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Chen, y J. X. Zhu, «An experimental study on biomass air – steam gasification in a fluidized bed», *Bioresource Technology*, vol. 95, pp. 95-101, 2004, doi: 10.1016/j.biortech.2004.02.003.
- [40] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura, y J. Zhou, «An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, n.º 8, pp. 641-648, ago. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00118-3.
- [41] Z. Khan, S. Yusup, M. M. Ahmad, y B. L. F. Chin, «Hydrogen production from palm kernel shell via integrated catalytic adsorption (ICA) steam gasification», *Energy Conversion and Management*, vol. 87, pp. 1224-1230, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.024.
- [42] T. Yosef, A. Murni, y M. Ahmad, «Hydrogen from renewable palm kernel shell via enhanced gasification with low carbon dioxide emission», pp. 513-523, 2013, doi: 10.1007/s10098-013-0606-6.
- [43] S. Yusup, Z. Khan, M. M. Ahmad, y N. A. Rashidi, «Optimization of hydrogen production in in-situ catalytic adsorption (ICA) steam gasification based on response surface methodology», *Biomass and Bioenergy*, vol. 60, pp. 98-107, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.11.007.
- [44] F. Posso, J. Acevedo, y J. A. Hernández, «El impacto económico de las energías renovables», *Revista en Administración e Ingeniería*, vol. 2, n.º 2, pp. 49-54, 2014.
- [45] M. Kumar, A. O. Oyedun, y A. Kumar, «A comparative analysis of hydrogen production from the thermochemical conversion of algal biomass», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 21, pp. 10384-10397, abr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.220.
- [46] S. Sarkar, A. Kumar, y A. Sultana, «Biofuels and biochemicals production from forest biomass in Western Canada», *Energy*, vol. 36, n.º 10, pp. 6251-6262, oct. 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.07.024.

### **CAPÍTULO III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA MORDENITA**

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los catalizadores soportados en una zeolita tipo mordenita, los cuales son sujeto de estudio en la investigación. Inicialmente, se muestra el proceso de limpieza de la mordenita natural importada de la provincia de Guayas, Ecuador. Luego se presentan los diferentes pasos para la jerarquización de la zeolita mediante el lavado ácido utilizando HCl. Como etapa final en el proceso de síntesis, se ilustra la metodología experimental empleada para la incorporación de los metales (Ni, Ca, K) en la mordenita natural y modificada; aplicando la técnica de impregnación húmeda para la adición de la fase activa (Ni) y co-impregnación húmeda para la adición de los promotores (Ca, K). También se describen otras técnicas implementadas tales como: intercambio iónico en estado líquido e intercambio iónico en estado sólido, que aunque no lograron la carga esperada de los metales en el soporte zeolítico, podrían ser unas técnicas con alto potencial de aplicación para disminuir el tiempo y el consumo de agua durante la síntesis, por lo cual se presentan en este documento como un paso inicial para futuras investigaciones. El proceso de síntesis de la mordenita con los metales propuestos, busca obtener un catalizador que posea características importantes para mejorar el proceso de gasificación de biomasa, como: alta eficiencia en la eliminación de alquitrán, promotor de las reacciones de hidrógeno, estable térmicamente, con buen área superficial, amigable con el medio ambiente (sin contaminación secundaria), bajo costo, alta disponibilidad, fácil regeneración y que no se desactive rápidamente. Sin embargo, según lo expuesto en la sección 1.2.4 cada metal presenta propiedades y beneficios diferentes, y no permiten reunir dichas características en uno solo. Por lo tanto, se pretende sintetizar un catalizador que permita agrupar dos o más metales para mejorar el rendimiento y estabilidad del mismo en los procesos termoquímicos.

Posteriormente se detallan las condiciones operativas de las técnicas bajo las cuales se caracterizaron los catalizadores (i.e. XRF, XRD, SEM-EDX, Fisisorción de N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>-TPD, FTIR-Py, TGA). En la sección siguiente se estudian los resultados obtenidos en cada técnica para determinar la composición y las propiedades químicas, así como las propiedades texturales, morfológicas y térmicas de los catalizadores, con el fin de investigar su viabilidad técnica como elementos catalíticos en la gasificación de biomasa. Finalmente, se incluyen las conclusiones parciales del capítulo.

#### **3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS**

El proceso general de síntesis se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en un tratamiento ácido de la zeolita y posteriormente se llevó a cabo la incorporación del níquel mediante la técnica de impregnación húmeda, y la co-impregnación húmeda del calcio y potasio sobre la zeolita natural y modificada. Para ello se siguieron los métodos reportados

por [1]–[4], dicha síntesis se realizó en el laboratorio del grupo de investigación de Catálisis Ambiental de la Universidad de Antioquia.

### 3.1.1 Limpieza y lavado ácido de la mordenita

En esta primera etapa del proceso, se adquirió una zeolita natural en polvo importada desde la provincia de Guayas, Ecuador, la cual es distribuida por la empresa ZEOCOL S.A.S. Esta zeolita es utilizada en diferentes aplicaciones como nutrición de suelos, alimentación animal y tratamiento de aguas [5]. Inicialmente se homogenizó el tamaño de las partículas a 250  $\mu\text{m}$  mediante un proceso de tamizaje de 50 g de zeolita, luego se realizó un lavado con agua desionizada, aplicando 5 ciclos de lavado mediante agitación a 800 RPM durante 30 minutos, usando una relación de 10 ml  $\text{H}_2\text{O}/1$  g zeolita, hasta eliminar las impurezas adheridas al agitador magnético y remanentes en el papel filtro. Posteriormente, la zeolita lavada fue sometida durante la noche a un proceso de secado en un horno convencional a 105  $^{\circ}\text{C}$ .

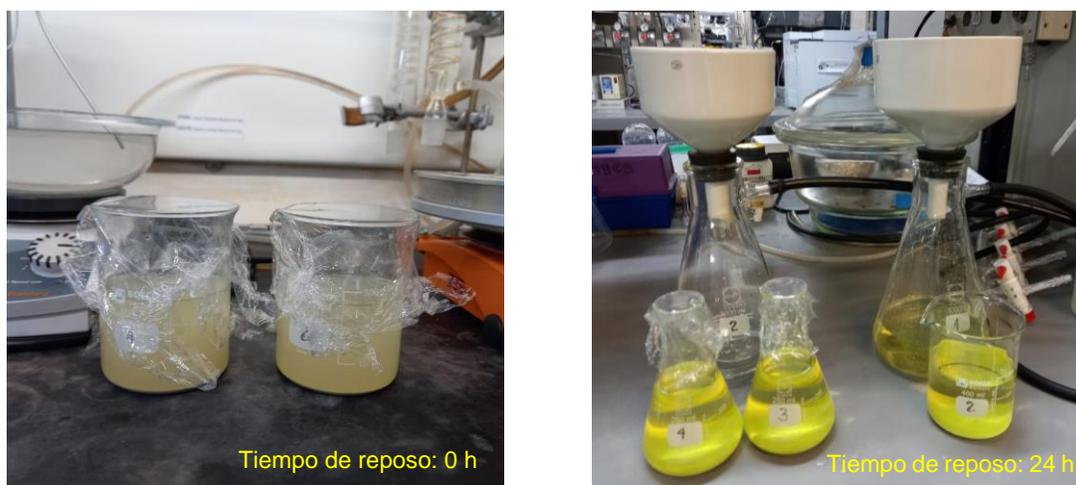
El soporte catalítico se dividió en dos tipos: Mordenita Natural (MN) y Mordenita Modificada (MM), la MN obtenida luego del proceso de secado, se somete a un proceso de activación mediante calcinación en una mufla a 500  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas a una tasa de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire. En la Figura 3.1 se describe el proceso general de limpieza y activación de la mordenita natural.



**Figura 3.1** Proceso general de mordenita natural (MN)

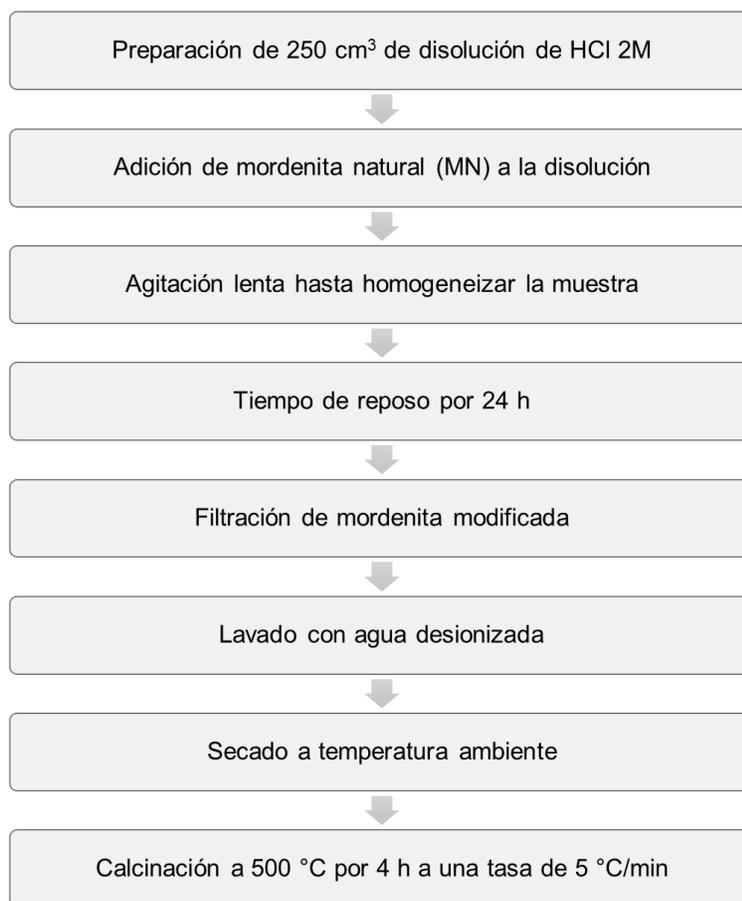
Respecto a la MM, se obtiene a partir de la MN al realizarle un lavado ácido, con el fin de mejorar las propiedades texturales y adsorbentes del soporte catalítico, como área superficial específica y cristalinidad, mediante el intercambio de los cationes de aluminio o sodio que pueden ubicarse en los poros de la zeolita bloqueando el ingreso a los meso y microporos, y también al disolver los fragmentos de la sílice amorfa que generan el mismo efecto en los canales [1], [6]. Para el proceso de lavado ácido se siguió el método reportado por [1], [2], que consistió en la preparación de 250 ml de solución de HCl 2M, para ello se utilizó HCl de marca Merck con una concentración de 37.2% v/v, teniendo en cuenta la densidad y la masa del HCl se adicionaron 41.3 ml de HCl y 208.7 ml de agua desionizada. A la disolución preparada, se agregaron 10 g de la mordenita natural obtenida según el proceso descrito anteriormente.

Posteriormente se realizó una agitación lenta hasta dispersar la mordenita en la solución y se mantuvo en reposo por 24 h (Figura 3.2), luego se filtró y lavó con agua desionizada hasta eliminar los iones de cloro presentes (se aplicó el método de precipitación de solución de nitrato de plata al 1% p/p) [2].



**Figura 3.2** Mordenita en la disolución de HCl

Finalmente, la mordenita lavada con la disolución de HCl fue secada a temperatura ambiente durante la noche y como etapa final se realizó una calcinación a 500 °C durante 4 horas a una tasa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire. En la Figura 3.3 se describe el proceso general de lavado ácido de la mordenita, la cual se denomina mordenita modificada (MM).



**Figura 3.3** Proceso general de mordenita modificada (MM)

### 3.1.2 Incorporación de metales en el soporte catalítico

Una vez obtenido el soporte del catalizador configurado en dos tipos: Mordenita Natural y Mordenita Modificada se procedió con la incorporación de los metales (Ni, K, Ca) sobre el mismo, con el fin de lograr la carga esperada según la Tabla 3.1. Como precursores de los metales se utilizaron  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KNO}_3$ , todos los reactivos de grado analítico (pureza superior al 99.95%) marca Merck.

Para el proceso de incorporación de los metales se aplicaron diferentes métodos según lo expuesto en la sección 1.2.3, inicialmente se aplicó un intercambio iónico en estado líquido siguiendo el método reportado por [7], [8]. Sin embargo, según los resultados del análisis de composición elemental mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF) no se alcanzó la carga esperada de los metales sobre el soporte zeolítico, el único elemento que logró incorporarse fue el potasio, principalmente porque, aunque la zeolita tiene una alta capacidad de intercambio [9], al intentar intercambiar varios metales en un solo paso, es probable que se presente una competencia entre ellos y la zeolita presente una mayor

selectividad hacia alguno de ellos, como en este caso el K; dicha selectividad está asociada a diferentes parámetros como: temperatura, pH de la solución, propiedades del disolvente, entre otras [9]. Por tanto, para alcanzar un equilibrio en el intercambio de cationes con la zeolita estas variables deben ser estrictamente controladas y ajustadas a los requerimientos de cada metal a intercambiar, este método es viable cuando se busca incorporar un solo metal sobre la zeolita, o en su defecto desarrollar el proceso de intercambio por etapas.

**Tabla 3.1** Composición esperada del catalizador

Descripción	Código catalizador	Carga esperada (% p/p)			
		Mordenita	Níquel	Calcio	Potasio
Mordenita natural (Mn)	T1-C1	100	0	0	0
Mn10Ni	T1-C2	90	10	0	0
Mn10Ni5Ca	T1-C3	85	10	5	0
Mn10Ni5K	T1-C4	85	10	0	5
Mn10Ni5Ca5K	T1-C5	80	10	5	5
Mordenita modificada (Mm)	T2-C1	100	0	0	0
Mm10Ni	T2-C2	90	10	0	0
Mm10Ni5Ca	T2-C3	85	10	5	0
Mm10Ni5K	T2-C4	85	10	0	5
Mm10Ni5Ca5K	T2-C5	80	10	5	5

En el estudio de Berber-Mendoza *et al.* [10] encontraron que al incrementar el pH en la solución, aumentó la carga negativa de la superficie de la zeolita, lo cual promovió las interacciones electrostáticas entre los cationes en la solución ( $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) y la superficie de la zeolita. Asimismo, concluyeron que al incrementar la temperatura se favorece el intercambio de los cationes con la zeolita, puesto que el intercambio de iones es una reacción química endotérmica. Otro método evaluado, fue el intercambio iónico en estado sólido realizado en dos equipos, un rotoevaporador y un molino de bolas marca RETSCH® PM 100, con el fin de promover la incorporación de todos los metales en una sola etapa [7], y buscando evaluar un método seco o con menos humedad que redujera el gasto energético en la etapa de secado del material. No obstante, este proceso no fue eficiente dado que se perdía aproximadamente un 50% del material catalítico, adherido a las paredes del recipiente de mezclado.

Finalmente, para realizar la síntesis del catalizador se aplicó un proceso de impregnación húmeda de la fase activa y co-impregnación húmeda de los promotores [3], [4]. El proceso sigue un esquema general, solo varían los reactivos y su peso de acuerdo al tipo de catalizador a sintetizar. En la Figura 3.4 se describe el proceso para la obtención del catalizador T2-C5 (Mm10Ni5Ca5K). Inicialmente se realizó la impregnación del níquel sobre la mordenita modificada, para ello se preparó una mezcla de 2 ml de agua desionizada y

2.48 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , luego se agregaron 5.5 g de mordenita modificada, se mantuvo durante 60 min para lograr la impregnación de la fase activa sobre el soporte, posteriormente se realizó un secado en un horno convencional a 105 °C durante 7 h, por último se realizó la calcinación en una mufla a 500 °C por 4 h a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez impregnado el níquel, se procedió a la co-impregnación del calcio y el potasio, en 2 ml de agua desionizada se agregaron 1.48 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 0.65 g de  $\text{KNO}_3$ , se mezclaron lentamente, luego se agregó la zeolita modificada con el níquel impregnado, y se mantuvieron por 60 min para lograr la co-impregnación. Finalmente, para eliminar el agua y activar el catalizador, se realizó un secado y calcinación bajo las mismas condiciones que en la etapa de impregnación del Ni.



**Figura 3.4** Proceso para la síntesis del catalizador T2-C5

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN APLICADAS

Existen múltiples técnicas que permiten determinar la composición y propiedades de un catalizador, usualmente cada una analiza un aspecto en particular del material, por lo tanto, es importante una combinación de métodos que permita obtener una descripción completa del material catalítico. En la Tabla 3.2 se resumen las técnicas analíticas empleadas para identificar la idoneidad del catalizador en las reacciones de gasificación para la producción de hidrógeno a partir del cuesco de palma. Generalmente, la caracterización de un catalizador proporciona información sobre: estructura y morfología, composición química, estabilidad térmica, capacidad para absorber y retener moléculas, y capacidad química para promover reacciones [11].

**Tabla 3.2** Técnicas analíticas empleadas

Técnica analítica	Equipo	Aplicación
Fluorescencia de rayos X	Thermo Scientific ARL Optim'X WDFRX	Composición química
Difracción de Rayos X	Malvern-PANalytical Empyeen	Análisis químico y estructural
Microscopía electrónica de barrido	Microscopio JEOL JSM-6490LV	Propiedades texturales
Fisisorción de nitrógeno	Micromeritics ASAP2020 Plus	Propiedades texturales
Desorción a temperatura programada de NH <sub>3</sub>	Micromeritics Autochem II 2920	Propiedades químicas
Espectroscopia infrarroja con adsorción de piridina	Thermo Scientific Nicolet IS50 FT-IR	Propiedades químicas
Análisis termogravimétrico	Mettler Toledo - TGA SDTA 851E	Propiedades térmicas

### 3.2.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La muestra se expone a radiación de rayos X de alta energía, lo que provoca la excitación de electrones de un orbital central del elemento que se está analizando. El principal mecanismo de relajación es que los electrones de un orbital energéticamente más alto llenan la vacante, lo que resulta en la generación de radiación (fluorescencia de rayos X). La energía y la intensidad de la radiación de fluorescencia de rayos X son características del tipo y concentración de los átomos emisores y, por lo tanto, se pueden utilizar para análisis químicos cualitativos y cuantitativos [12].

Para determinar la composición química de los catalizadores y evaluar el grado de eficacia del método de síntesis aplicado, se llevó a cabo un análisis XRF mediante un espectrómetro ARL Optim'X WDFRX de marca Thermo Fisher Scientific, cuya valoración se realizó mediante un análisis semicuantitativo utilizando el software UniQuant. Las condiciones de análisis fueron 43% de humedad y 23.1 °C de temperatura.

### 3.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Un análisis esencial para establecer la identidad de la zeolita natural y los catalizadores sintetizados es la difracción de rayos X. Esta técnica permite obtener información en escala atómica, tanto de materiales cristalinos como no cristalinos (amorfos), usándose principalmente para la identificación de las fases del material y obtener información sobre las dimensiones de las celdas unitarias [13], [14]. El análisis XRD se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigirlos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento de red en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados se detectan, se procesan y se cuantifican [15].

Los ensayos se realizaron en un Difractómetro de Rayos X Malvern-PANalytical Modelo Empeyan 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ( $\lambda=1.541874$ ) a 45kV y 40mA; Goniómetro: Omega/2 theta y configuración de la plataforma: Reflexión Transmisión Spinner con giros de 4s. Los patrones se registraron en el modo de reflexión en un ángulo  $2\theta$  entre un rango de  $5^\circ$  y  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.01^\circ$  y un tiempo por paso de 52 s. Para determinar el tipo de zeolita y las fases incorporadas en el soporte, los patrones cristalinos se compararon con los patrones de línea estándar de la base de datos de archivos de difracción de polvo (ICSD)[16] mediante el software PANalytical X'Pert Highscore Plus. El tamaño de cristalito promedio de cada catalizador se calculó aplicando la ecuación de Scherrer (Ec. 3-1) [12].

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 3-1}$$

Donde,  $K$  es el factor de forma de la partícula (tomado como 0.9 asumiendo una forma esférica);  $\lambda$  es la longitud de onda de Cu  $K_{\alpha 1}$  (1.5418 Å);  $\beta$  es el ancho total a la mitad del pico máximo y  $\theta_{hkl}$  es el ángulo de Bragg. Otro parámetro estudiado fue el grado de cristalinidad de cada catalizador, para ello se aplicó la Ec. 3-2. Allí el  $I_{hkl}$  corresponde al área de la integral de cada pico y  $I_t$  corresponde al área de la integral total del difractograma [17].

$$\%C = \frac{I_{hkl}}{I_t + I_{hkl}} \times 100 \quad \text{Ec. 3-2}$$

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La textura y estructura de las fases presentes en los catalizadores heterogéneos es compleja. La microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) es una herramienta que permite observar directamente la estructura química, la textura de la superficie, la morfología y el tamaño cristalino de los materiales catalíticos en un amplio rango de resoluciones de tamaño que van desde dimensiones atómicas (0.2 – 0.3 nm) hasta varios cientos de micras [18].

Las muestras se fijaron en una cinta de grafito, se les realizó un recubrimiento delgado en oro (Au) aprox. 25 nm, (equipo DENTON VACUUM Desk IV) y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6490 LV en alto vacío, con el fin de obtener imágenes en alta resolución. Se empleó el detector de electrones secundarios para evaluar la morfología y topografía de las muestras. El análisis elemental se realizó mediante una microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments), el voltaje usado fue 20 kV, con un tiempo de conteo de 120 s (puntual) 520 s (mapping) y una distancia de trabajo de 10 mm. Se manejaron tres niveles de magnificación X (1,000, 5,000, 10,000) asociados a tres cotas en  $\mu\text{m}$  (10, 5, 1), respectivamente.

### 3.2.4 Fisisorción de nitrógeno

El área superficial específica y la porosidad son propiedades fisicoquímicas de gran interés en la caracterización de catalizadores, puesto que permiten estimar la viabilidad del material como soporte catalítico o promotor de las reacciones gas-sólido en sus poros o superficie externa [19]. La determinación del área superficial específica se basó en la teoría desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, a lo cual denominaron método BET [20]. Esta teoría consistió esencialmente en una extensión multicapa del tratamiento cinético de Langmuir de la adsorción en monocapa en una variedad de sitios idénticos [21]. Una isoterma de adsorción muestra cómo la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante [22].

El análisis de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  se realizó en un analizador Micromeritics ASAP2020 Plus. Previamente, 250 mg de muestra fueron desgasificados a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  bajo vacío (50 mmHg) durante 8 h a una tasa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para eliminar la humedad y cualquier otro material volátil que pueda interferir con el experimento de adsorción. La distribución de tamaño de poro se analizó siguiendo dos métodos sugeridos en la literatura en función del ancho de poro, los cuales han demostrado una buena precisión en sus resultados a partir de las isotermas de adsorción. Para los mesoporos (2 - 50 nm) se aplicó el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), está basado en dos supuestos fundamentales: la forma del poro es cilíndrica, y la cantidad adsorbida resulta tanto de la adsorción física en las paredes de los poros como de la condensación capilar en los mesoporos [23], [24]. Para el estudio de los microporos ( $< 2\text{ nm}$ ) se utilizó la Teoría

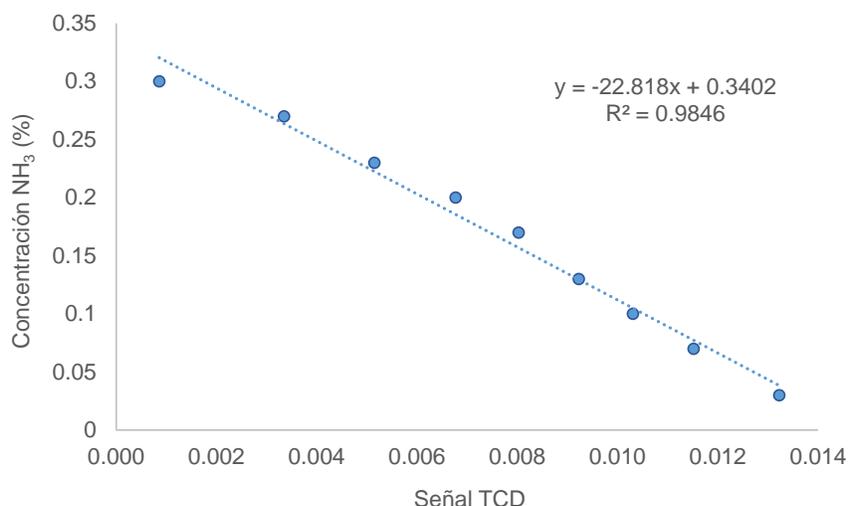
Funcional de la Densidad (DFT), debido a que el método BJH presenta ciertas restricciones que no describe ni el diámetro de los microporos, ni el de los mesoporos estrechos [25], asociado a efectos físicos durante la adsorción, como la resistencia a la tracción y los efectos de la red de poros, que conducen a estimaciones incorrectas del tamaño de los micro y los mesoporos de la rama de desorción [26]. Esta teoría permite calcular las isothermas de un solo poro y, a partir de ellas, calculadas para poros de diferente anchura, es posible estimar las distribuciones del tamaño de los poros [27]. La DFT asume que los poros tienen forma de rejilla sin conexiones de red, pero con paredes gráficas ideales [28] [29].

### **3.2.5 Desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD)**

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) ha sido desarrollada especialmente en el campo de la catálisis, permite estudiar la interacción de diferentes moléculas de prueba con las superficies sólidas [30], determinando los sitios activos en los catalizadores, incluyendo su cantidad, fuerza y distribución de la fuerza [31]. Teniendo en cuenta las características ácidas de la zeolita natural [32], se utilizó como molécula de sonda el NH<sub>3</sub>, puesto que, se ha convertido en una molécula convencional para estudiar la acidez en materiales catalíticos, por su tamaño y la afinidad con los sitios ácidos al ser una base fuerte [33].

Los análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD) se llevaron a cabo en un equipo de quimisorción Micromeritics Autochem 2920. Para realizar el análisis, una cantidad conocida de la muestra (aproximadamente 50 mg) se ubicó en un reactor de cuarzo entre dos capas de lana de cuarzo. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico, calentando la muestra hasta 500 °C en un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de He a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, y manteniendo la temperatura por 30 min. Luego la muestra se enfrió por convección a 50 °C y se realizó la adsorción del amoníaco, utilizando un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub> en He (3,000 ppm NH<sub>3</sub>, Airgas) durante 90 min. Se purgó el exceso de NH<sub>3</sub>, haciendo fluir a través de la muestra 50 mL min<sup>-1</sup> de He, durante 60 min. Seguidamente, se midió la concentración de NH<sub>3</sub> adsorbido, mediante un detector de conductividad térmica (TCD), con una frecuencia de medición por segundo. Se realizó el calentamiento con una rampa de temperatura de 5 °C min<sup>-1</sup>, iniciando en 50 °C y terminando en 750 °C. Después de alcanzar la temperatura deseada de 750 °C, se detuvo la medición y se enfrió la muestra a temperatura ambiente.

Para determinar la concentración del amoníaco desorbido, se utilizó una curva de calibración realizada previamente en el laboratorio, con su correspondiente regresión lineal como se muestra en la Figura 3.5, el área de los picos se calculó mediante procesamiento de las señales obtenidas en la caracterización con TPD.



**Figura 3.5** Curva de calibración NH<sub>3</sub>-TPD

Asimismo, para la cuantificación de la acidez de los catalizadores se aplicó la Ec. 3-3, donde  $n_{Des}$  son las milimoles desorbidas de amoníaco,  $\dot{V}_{He}$  es el flujo volumétrico del gas de arrastre en mL min<sup>-1</sup>,  $V_m$  es el volumen molar en mL de 1 mol de gas a condiciones estándar (1 atm y 273.15 K),  $\beta$  es la velocidad de calentamiento en °C min<sup>-1</sup> y  $C_i$  es la concentración en ppm de amoníaco.

$$n_{Des} = 10^{-3} \frac{\dot{V}_{He}}{V_m} \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} C_i dT \quad \text{Ec. 3-3}$$

### 3.2.6 Análisis por infrarrojo con adsorción de piridina (FTIR-Py)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, dicha radiación abarca la región del espectro electromagnético con longitudes de onda de 0.78 a 1,000  $\mu\text{m}$ . Su aplicación es muy amplia, dado que es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula y/o material, lo que permite identificar dichas especies para comprender mejor el compuesto de estudio [34]. Cada especie química presenta una absorción característica en la región del IR, la cual se manifiesta a su vez en el espectro a un número de onda e intensidad específicas, a través de la intensidad de las bandas se puede realizar una cuantificación de la concentración de las especies en el material [35].

Cuando se emplea la técnica sobre materiales sólidos, es posible realizar previamente la adsorción de moléculas de prueba, las cuales permiten evidenciar la naturaleza química de la superficie del material. Particularmente, las moléculas como el NH<sub>3</sub>, CO y la piridina, al ser adsorbidas por el material, permiten evidenciar los sitios ácidos del mismo, siendo la

más usada la piridina, dado que posee mayor selectividad hacia los sitios ácidos y es mucho más sensible en la discriminación de sitios Bronsted y Lewis [36]. De esta manera, al conocer no solo la cantidad total de sitios ácidos que posee un catalizador, sino su tipo, es posible comprender mejor cómo interactúa éste en una reacción química, dando explicación a la formación de productos determinados y a su actividad catalítica en general.

En este caso, las muestras se empastillaron con una prensa hidráulica bajo una carga de 2 ton por 1 min. Las muestras se introdujeron en una celda de vidrio para realizar la adsorción de piridina y hacer un análisis posterior por FTIR, las ventanas son de ZnSe. Inicialmente, las muestras se sometieron a un vacío de  $4 \times 10^{-6}$  mbar y a un tratamiento térmico de desgasificación que consistió en calentar a 350 °C por 6 h con el objetivo de eliminar humedad del material analizado. Posteriormente, se grabaron los espectros IR de los materiales desgasificados, los cuales se tomaron como referencia. La adsorción de piridina se realizó a 150 °C. Para ello, se expusieron las muestras a vapores de piridina por 15 min. Seguidamente, se evacuaron los vapores remanentes y se removió la piridina fisisorbida de las muestras evacuando la celda con un vacío de  $2.5 \times 10^{-5}$  mbar. Luego se procedió a grabar espectros consecutivos de las muestras realizando un calentamiento a 150 °C, 250 °C y 350 °C, con rampas de calentamiento de 10 °C/min.

Para la cuantificación de la concentración de sitios ácidos Bronsted y Lewis (B/L), inicialmente se realizó una normalización de los espectros, tomando como referencia la máxima intensidad alcanzada en la región  $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ , y luego realizando una integración de las bandas asociadas a ácidos tipo Bronsted ( $1548 \text{ cm}^{-1}$ ) y tipo Lewis ( $1445 \text{ cm}^{-1}$ ) [36]–[38]. Posteriormente se emplearon las Ec. 3-4 y Ec. 3-5.

$$C_B = IA(B)\pi R^2 / (w\epsilon_i) \quad \text{Ec. 3-4}$$

$$C_L = IA(L)\pi R^2 / (w\epsilon_i) \quad \text{Ec. 3-5}$$

Donde  $C_B$  y  $C_L$  son las concentraciones de sitios ácidos Bronsted y Lewis (mmol/g), respectivamente;  $IA(B)$  es la absorbancia integrada de la banda Bronsted (banda alrededor de  $1548 \text{ cm}^{-1}$ ), y  $IA(L)$  la correspondiente a la banda Lewis (banda alrededor de  $1445 \text{ cm}^{-1}$ ),  $R$  es el radio del sedimento de muestras, cuyo valor es de 1.27 cm para este caso,  $w$  es el peso de la muestra (mg) y  $\epsilon_i$  es el coeficiente de extinción que para acidez Bronsted tiene un valor de  $1.67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$  y en el caso de acidez Lewis toma el valor de  $2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ . Finalmente, mediante la división de estas ecuaciones, se obtiene la relación de concentraciones de sitios ácidos Bronsted y Lewis ( $C_B/C_L$ ).

### **3.2.7 Análisis termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría es una técnica en la cual la masa de la muestra es monitoreada respecto al tiempo o temperatura a través de una termobalanza [39]. Los cambios de peso en la muestra conllevan a la formación de productos volátiles o productos de reacción que generan el cambio de peso en la muestra [40]. Esta técnica es muy popular en la investigación de catalizadores, en particular para estudiar la estabilidad térmica de ellos en condiciones reales y para identificar la temperatura donde se dan las principales descomposiciones. Es posible obtener un concepto rápido de dicha estabilidad midiendo su masa con un TGA en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante, es decir, experimentos no isotérmicos [39].

El análisis se realizó en un equipo Mettler Toledo - TGA SDTA 851E. En este equipo 10 mg de catalizador fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 1,000 °C en un flujo de aire de 50 mL min<sup>-1</sup> a una tasa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Se realizó en atmósfera de aire con el fin de evaluar el comportamiento del catalizador en condiciones similares al proceso de gasificación, al cual será sometido en la fase experimental.

## **3.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES**

### **3.3.1 Análisis de composición y propiedades químicas**

Inicialmente se determinó la composición química de los catalizadores para evaluar la efectividad del proceso de síntesis aplicado de acuerdo a la composición esperada según lo expuesto en la Tabla 3.1. De igual forma, se estudió el efecto del lavado ácido en la composición de la zeolita. Mediante el análisis de fluorescencia de rayos X se identificaron los elementos presentes en el catalizador y se cuantificaron a partir de sus óxidos, en la Tabla 3.3 se puede observar que el catalizador T1-C1 (Mordenita natural) está compuesto principalmente por Si y Al con una relación 4.9, característico de este tipo de zeolitas que oscila entre 4.2 y 5.9 [6] [41], [42]. También se identifica que todos los catalizadores presentan el contenido de metal esperado, por ejemplo, el catalizador T1-C5 que se esperaba una carga mínima de Ni: 10%, Ca: 5%, K: 5%, presenta una composición de los elementos incorporados en su estado metálico de 13.1%, 9.1% y 5.0%, respectivamente, (Los valores de cada elemento en su estado metálico fueron calculados a partir de la eliminación del contenido del óxido presente). Es importante resaltar que la mordenita posee en su estructura natural un contenido inicial de calcio y potasio como se puede observar en el catalizador T1-C1, lo que hace que el contenido final luego del proceso de impregnación de estos metales supere ampliamente el valor esperado, como en el caso del catalizador T1-C3 donde el contenido final de CaO es 12.7%.

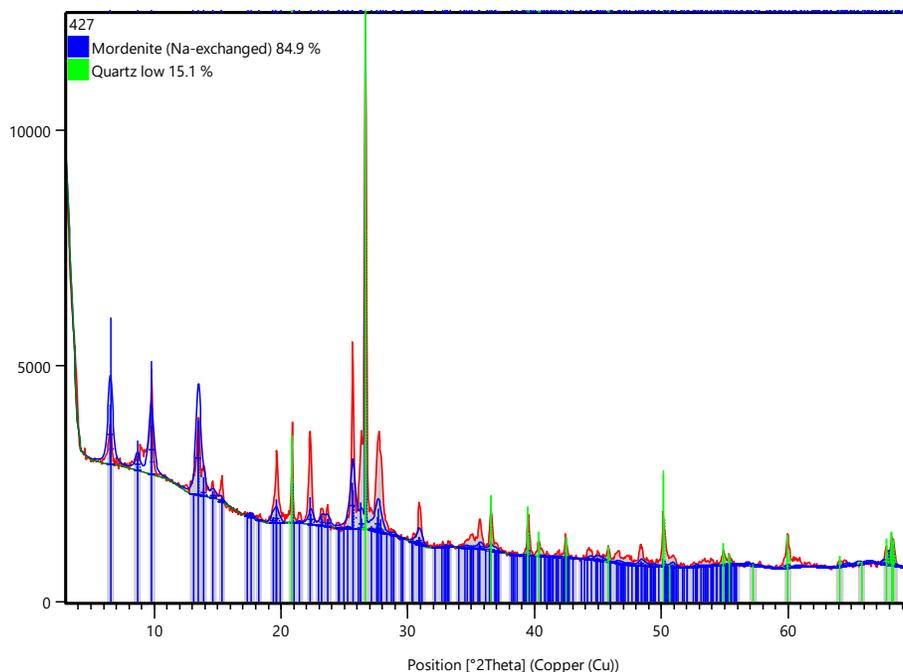
**Tabla 3.3** Composición química del catalizador

Catalizador	Composición (% p/p)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
T1-C1	70.7	14.5	0.0	5.3	0.7	1.4	2.4	4.5
T1-C2	58.7	12.0	16.4	4.7	0.7	1.1	1.7	4.1
T1-C3	53.0	11.0	16.0	12.7	0.6	1.0	1.6	3.8
T1-C4	57.1	11.6	15.6	4.8	7.2	1.1	2.2	2.3
T1-C5	48.4	10.0	16.7	12.7	6.0	0.8	1.3	3.6
T2-C1	77.0	13.2	0.0	3.8	0.8	0.7	0.5	3.5
T2-C2	64.1	11.1	16.5	3.4	0.7	0.5	0.3	3.0
T2-C3	57.1	9.8	16.4	12.3	0.6	0.4	0.1	2.8
T2-C4	59.7	10.5	16.0	3.2	7.1	0.4	0.0	2.8
T2-C5	53.0	9.1	16.2	11.6	6.4	0.5	0.2	2.6

Respecto al proceso de lavado del catalizador, se identificó que se disminuyó el contenido de Na<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un 1.9% y 1.3%, respectivamente, lo cual está asociado al proceso de desaluminización y descationización que se da durante el tratamiento con HCl [2], [43], de ello se puede inferir que el Al<sup>+3</sup> y el Na<sup>+</sup> se comportaron como los cationes de compensación intercambiándose con H<sup>+</sup> para ubicarse en las posiciones vacantes [6]. Similar a lo ocurrido en el estudio realizado por Wang *et al.* quienes encontraron que los iones de Na y Al se intercambiaron con iones de La y Ce, hasta alcanzar el equilibrio de la carga general de la zeolita [44]. De igual forma, se puede observar que el CaO y el MgO también redujeron su contenido después del proceso de lavado ácido, en un 1.5% y 0.7%, respectivamente, debido posiblemente a que el Ca y Mg pueden lixiviarse en medio ácido, dado que este medio permite romper los enlaces y extraer estos elementos de la zeolita en forma de CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>. Finalmente, se puede observar que la reducción en el contenido de Al y el aumento en el contenido de Si incrementa levemente la relación Si/Al a 5.8, lo cual puede conllevar a un incremento en la acidez del catalizador [45].

Una vez identificada la composición química de los catalizadores, se procedió a identificar las fases presentes en el mismo para determinar el tipo de zeolita natural utilizada como soporte, la cristalinidad y el tamaño del cristalito de los catalizadores sintetizados. Mediante el software PAnalytical X'Pert Highscore Plus se compararon los patrones cristalinos con los patrones de línea estándar de la base de datos de archivos de difracción de polvo (ICSD)[16]. Encontrando una alta correspondencia (Match-Score: 82%) del difractograma reportado por el catalizador T1-C1 con el patrón de referencia 98-003-4891 del ICSD, asociado a una mordenita intercambiada con Na (AlNaO<sub>12</sub>Si<sub>5</sub>). A partir del análisis semicuantitativo, se evidencia que el 84.9% corresponde a la fase de esta zeolita y el 15.1% restante a una fase de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), presentando en su estructura el sodio como catión de

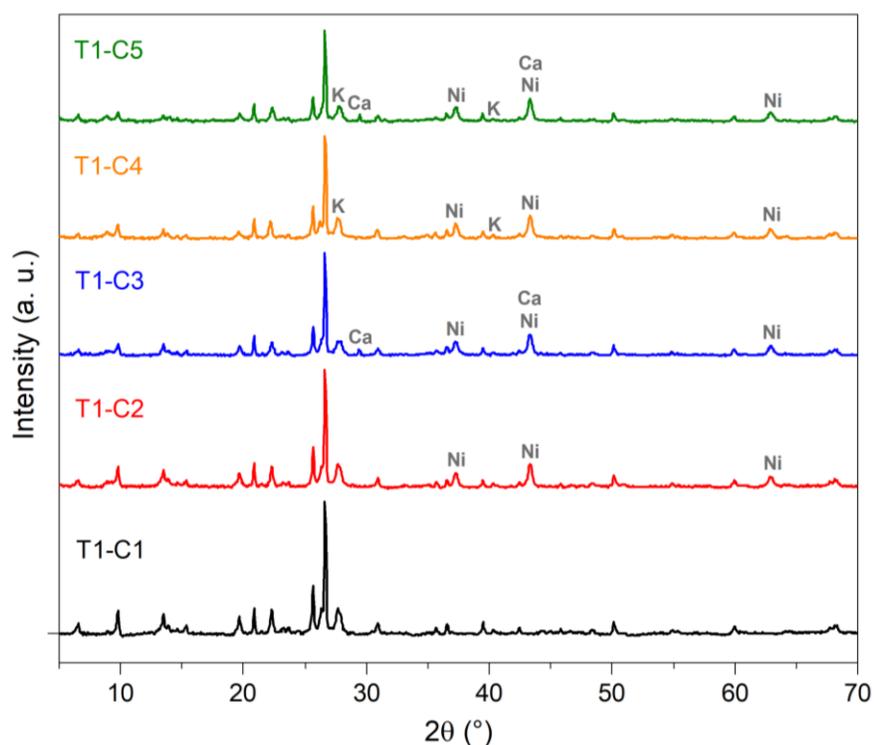
compensación, lo cual se confirma mediante el análisis XRF donde el contenido de Na se redujo en 1.9% luego del lavado ácido. En la Figura 3.6 se observa que los principales picos de difracción para la fase mordenita se encuentra en  $2\theta = 6.50^\circ$ ,  $9.74^\circ$  y  $13.45^\circ$ , que representan los planos (1 1 0), (2 0 0) y (1 1 1), respectivamente, que se relacionan con un sistema cristalino ortorrómbico. Estos hallazgos están de acuerdo con lo reportado en estudios previos para la identificación y clasificación de este tipo de zeolita natural [41], [46]–[48].



**Figura 3.6** Identificación de zeolita por XRD

El difractograma obtenido por la zeolita natural se tomó como línea base para identificar la aparición o eliminación de picos de difracción producto del tratamiento ácido de la zeolita y la incorporación de metales en el catalizador. En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados en la mordenita natural, allí se evidencia la aparición de nuevos picos en el catalizador T1-C2 en la posición  $2\theta = 37.25^\circ$ ,  $43.29^\circ$  y  $62.93^\circ$ , asociados a reflexiones de Bragg (1 1 0), (1 1 -1) y (3 1 -1), respectivamente, de acuerdo al patrón de referencia del NiO (ICSD: 98-007-6670), que corresponde a una estructura monoclinica, esto confirma los resultados del análisis XRF respecto a la incorporación de níquel en el catalizador. Asimismo, se evidencian nuevos picos de difracción que corroboran la incorporación de los metales de interés en el catalizador, en el caso del calcio, en los resultados del difractograma para los catalizadores T1-C3 y T1-C5, un pico se solapa sobre el pico reportado para el níquel en  $43.19^\circ$  ( $2\theta$ ), no obstante, se evidencia un nuevo pico de difracción pequeño en  $2\theta = 29.36^\circ$  (1 0 4), estos picos corresponden con el patrón de referencia para la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) con código 98-004-0112,

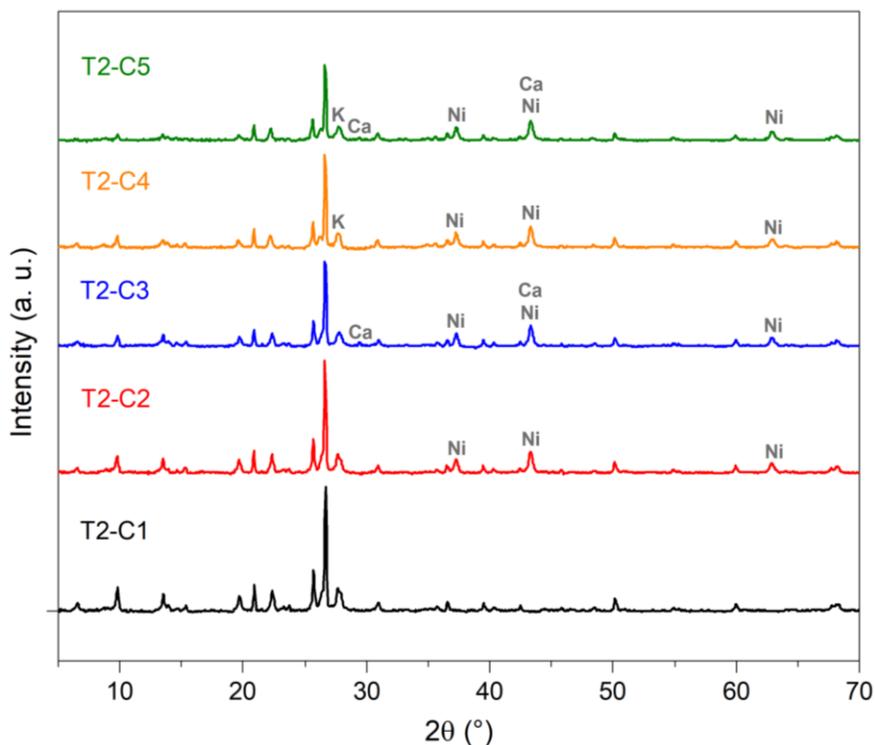
lo cual es característico de materiales con arreglo hexagonal [49], y corresponde con estudios recientes donde han encontrado calcita en muestras de mordenita natural [41], [50]. Finalmente, respecto al potasio, dado que la composición másica en el catalizador es baja (<10%), los picos de difracción no son significativos, se observa un pico solapado con el pico difractado por la mordenita en la posición 27.49° y otro pico de baja intensidad en 39.29° (2θ), producto de los planos (2 0 0) y (2 2 0) del material K<sub>2</sub>O, respectivamente. Lo anterior, permite validar la efectividad del proceso de síntesis del catalizador, mediante la aparición de nuevas fases relacionadas con cada precursor del metal deseado.



**Figura 3.7** Patrones XRD de catalizadores soportados en mordenita natural

De otra parte, en el difractograma T2-C1 (Figura 3.8) se puede evidenciar que la mordenita conserva su cristalinidad luego del lavado ácido. Además, al comparar este difractograma con el reportado por el catalizador T1-C1 se observa como incrementa levemente la intensidad de los picos en 20.92° y 26.70° y se reduce la amorficidad en la zona entre 22 – 25° (2θ), lo cual se atribuye a la eliminación de impurezas y material amorfo luego del tratamiento de la zeolita, similar a lo reportado por Korkuna *et al.* [6]. Respecto, a la incorporación de los metales en el soporte zeolítico modificado, se evidencia un comportamiento muy similar en los difractogramas de los catalizadores soportados en la mordenita natural (Figura 3.7), donde los picos de difracción relacionados con los precursores del níquel y calcio aparecen manteniendo su localización e intensidad. Sin

embargo, el potasio solo presenta el pico solapado con el pico difractado por la mordenita en la posición 27.49°, el pico de baja intensidad en 39.29° (2θ) no se muestra.



**Figura 3.8** Patrones XRD de catalizadores soportados en mordenita modificada

Finalmente, en la Tabla 3.4 se consolidan los cálculos de la determinación de la cristalinidad aplicando la Ec. 3-2 y el tamaño del cristalito mediante la Ec. 3-1, allí se puede identificar que la cristalinidad aumenta levemente (3.3%) luego del lavado ácido de la zeolita con HCl, lo cual corresponde con lo reportado por el difractograma del catalizador T2-C1 donde se evidencia un aumento en la intensidad de los picos difractados a 20.92° y 26.70° y se reduce la amorficidad en la zona entre 22 – 25° (2θ), conllevando a un incremento en el valor del parámetro  $I_{hkl}$  y una reducción del área de la integral total del difractograma ( $I_t$ ), respectivamente. De igual manera, se observa que al incorporar las especies metálicas en el soporte zeolítico se incrementa la cristalinidad, aumentando de 74.0% a 83.3% para el catalizador sin metales impregnados y el catalizador con todos los metales presentes, respectivamente.

El efecto es similar tanto para los catalizadores soportados en la mordenita natural, como para los catalizadores soportados la mordenita modificada, donde la cristalinidad aumentó en un 8.56%. Lo anterior obedece principalmente a que la incorporación de la especies metálicas trae consigo la aparición de nuevos picos que incrementan el área de la integral de cada pico ( $I_{hkl}$ ) [17]. En general, se evidencia que los catalizadores presentan una alta

crystalinidad (>74%), lo cual es muy positivo para garantizar una estructura homogénea que permita la presencia de sitios activos que promuevan las reacciones de gasificación. Respecto, al tamaño del cristalito no se evidencia una diferencia significativa entre la mordenita natural y la mordenita modificada, si se observa una tendencia a disminuir levemente su tamaño al incorporar los metales en el catalizador en 4.0 y 1.1 nm para los catalizadores de la serie T1 y T2, respectivamente, lo cual corresponde con lo reportado por Arroyave [11], donde no encontró cambios significativos en el tamaño del cristalito en la zeolita ZSM-5 antes y después del lavado, así como después de la incorporación de Cr y P en su estructura.

**Tabla 3.4** Análisis de cristalinidad y tamaño de cristalito

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)	Cristalinidad (%)	Diferencia (% Crist.)
T1-C1	40.88	74.01	--
T1-C2	40.71	77.74	3.73
T1-C3	36.92	82.59	8.58
T1-C4	37.83	81.38	7.38
T1-C5	36.88	83.27	9.26
T2-C1	40.14	77.27	--
T2-C2	37.30	81.51	4.24
T2-C3	39.34	83.79	6.52
T2-C4	37.89	84.61	7.35
T2-C5	39.03	85.83	8.56

Un análisis de gran importancia para determinar las propiedades químicas de los catalizadores, es la desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD), dado que es de interés conocer la disponibilidad y características de los sitios activos que promoverán las reacciones de gasificación. Por ejemplo, un objetivo en la industria del petróleo es encontrar una correlación entre el número, el tipo y la fuerza de los sitios ácidos en las zeolitas y su actividad catalítica. Si bien tal objetivo aún no se ha logrado por completo, se han realizado avances considerables en el área de cuantificar y caracterizar los sitios ácidos activos en zeolitas, así como correlacionar los datos con el rendimiento catalítico [51]. Por lo tanto, se torna relevante en esta investigación analizar el efecto de las propiedades ácidas del catalizador en la producción de hidrógeno a partir de cuesco de palma.

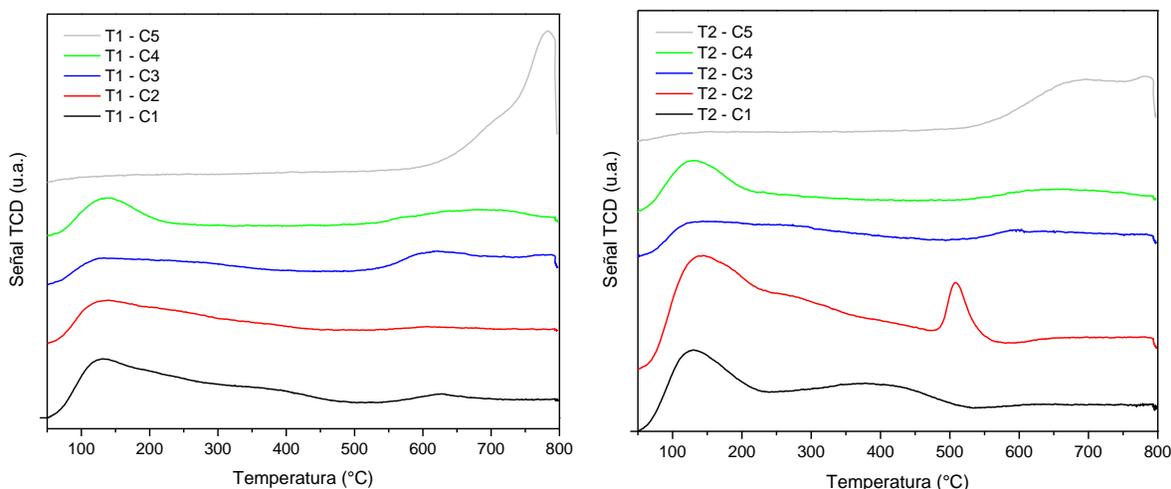
El interés por las propiedades ácidas de los catalizadores se centra en que diferentes reacciones están determinadas por la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos implicados, las tres más importantes son: ruptura del enlace carbono-carbono, isomerización y transferencia de hidrógeno [52], [53]. También promueven otras reacciones, tales como:

alquilación y condensación, junto con algunas reacciones reversibles como la polimerización, desalquilación y deshidrogenación [54]. Uno de los mecanismos planteados en la reacción de craqueo, es la formación de un átomo de carbono cargado positivamente, o carbocatión, es así que las aplicaciones catalíticas se han relacionado principalmente con aquellas en las que la zeolita se usa como un ácido sólido [52]. En consecuencia, en el campo del craqueo catalítico de hidrocarburos mediante catalizadores que contienen zeolita, los términos "sitio activo" y "sitio ácido" son sinónimos [51].

Los perfiles de  $\text{NH}_3$ -TPD reportados en la Figura 3.9 se dividieron en tres regiones de acuerdo a la fuerza ácida: débil, media y fuerte, en los rangos 110 – 250, 280 – 520 y 550 – 780 °C, respectivamente [55]. Las señales por debajo de 150 °C de todos los catalizadores impregnados con sales metálicas se asignan a la fisisorción de amoníaco en sitios ácidos muy débiles [56], excepto para los catalizadores que solo presentan la estructura zeolítica (T1-C1 y T2-C1). Por otra parte, las bandas de desorción amplias, empezando alrededor de 600 °C se asocian con la deshidroxilación de los grupos silanol en la mordenita natural y modificada [57].

Entre las limitaciones del método está que puede distinguir los sitios ácidos solo por la fuerza de sorción, pero no por su naturaleza (i.e. sitios Lewis o Brønsted). Además, la desorción puede proceder simultáneamente de sitios de diferentes tipos, dando como resultado algunos picos de TPD superpuestos [58]. Los picos presentes en la región de alta temperatura pueden ser atribuidos a la desorción de  $\text{NH}_3$  a partir de los sitios Brønsted y Lewis fuertes, los cuales son de importancia catalítica [59]. De igual forma, los picos reportados en la región de baja temperatura provienen esencialmente de la descomposición de las asociaciones de amoníaco protonado [58].

Como se puede apreciar en la Figura 3.9, los perfiles de los catalizadores son complejos y están compuestos por lo menos por 2 picos superpuestos, especialmente en la zona de baja temperatura, lo cual es una muestra de la heterogeneidad de los sitios accesibles por la molécula de sonda. Similar a lo reportado por Dondur *et al.* quienes encontraron 2 picos a 120 y 200 °C en un espectro de zeolitas HZSM-(80) y HZSM-(120), respectivamente [60]. Se resalta que el tratamiento ácido de la zeolita no trae consigo cambios significativos en el espectro, sin embargo, la adición de metales como el níquel si incrementa la intensidad del pico en la región de acidez media, lo cual corresponde con los valores obtenidos en la Tabla 3.5, demostrando una buena interacción del Ni con la zeolita para comportarse como un sitio activo en el proceso catalítico, similar a la interacción del amoníaco con los sitios ácidos de la zeolita Y impregnada con Cu [60]. Un cambio importante en los espectros ocurre para los catalizadores T1-C5 y T2-C5, donde se evidencia que el pico tiende hacia la zona de alta temperatura, lo cual se relaciona con los resultados de la cuantificación de los sitios ácidos (Tabla 3.5), disminuyendo la acidez débil y media, e incrementando la acidez fuerte, debido esencialmente a los procesos de deshidroxilación y desamonización que se realizan en sitios ácidos muy fuertes [33].



**Figura 3.9** Termogramas de NH<sub>3</sub>-TPD de los catalizadores

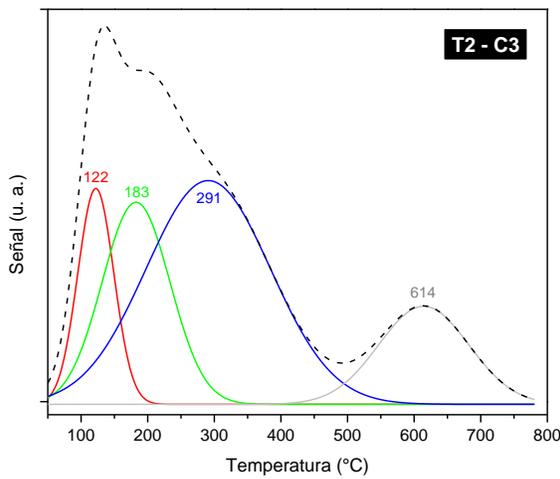
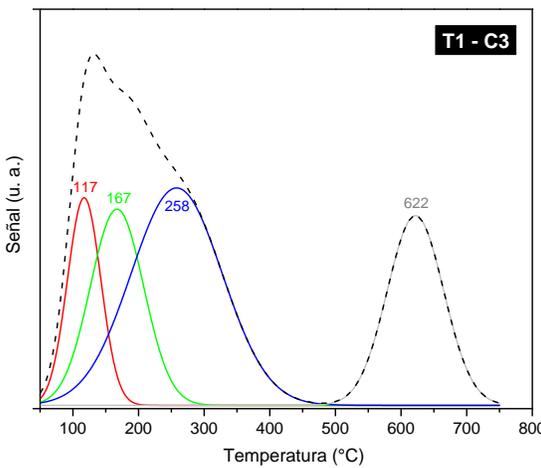
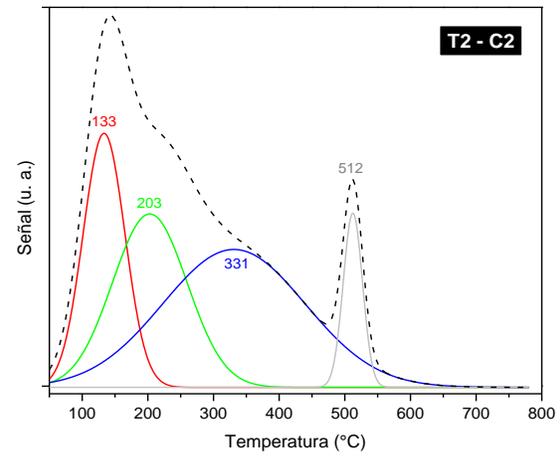
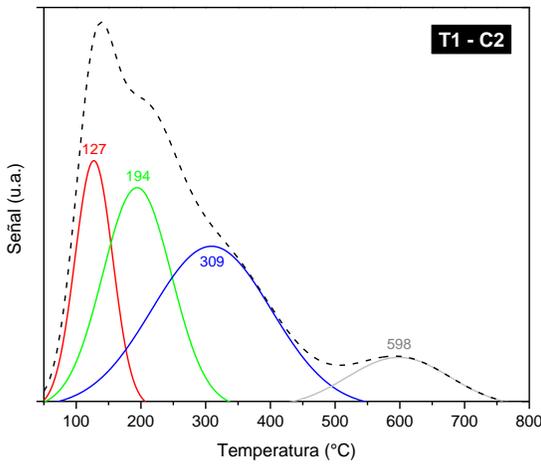
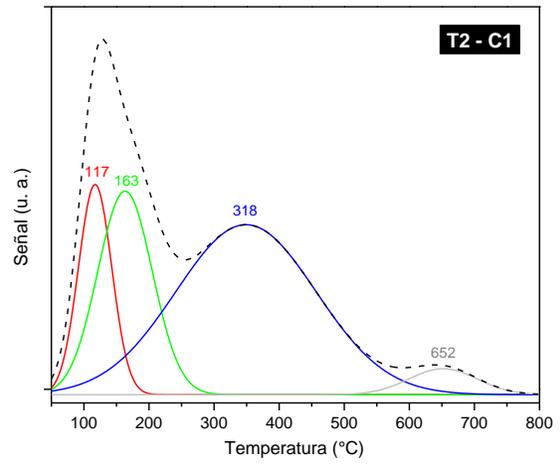
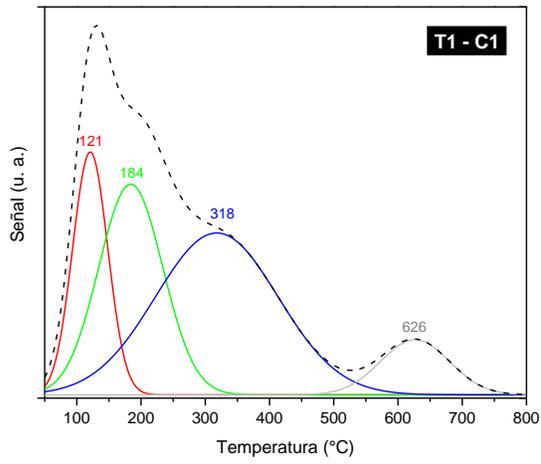
Para estimar cuantitativamente la distribución de los sitios ácidos (i.e. débil, medio, fuerte), se realizó la deconvolución de los espectros de TPD a través de un software de procesamiento de datos, se utilizaron las líneas de forma Gaussiana para obtener un buen ajuste de las señales TPD ( $R^2 > 0.95$ ). Se debe resaltar que, aunque el área total de un catalizador sea mayor a otro, no implica que la acidez total sea mayor.

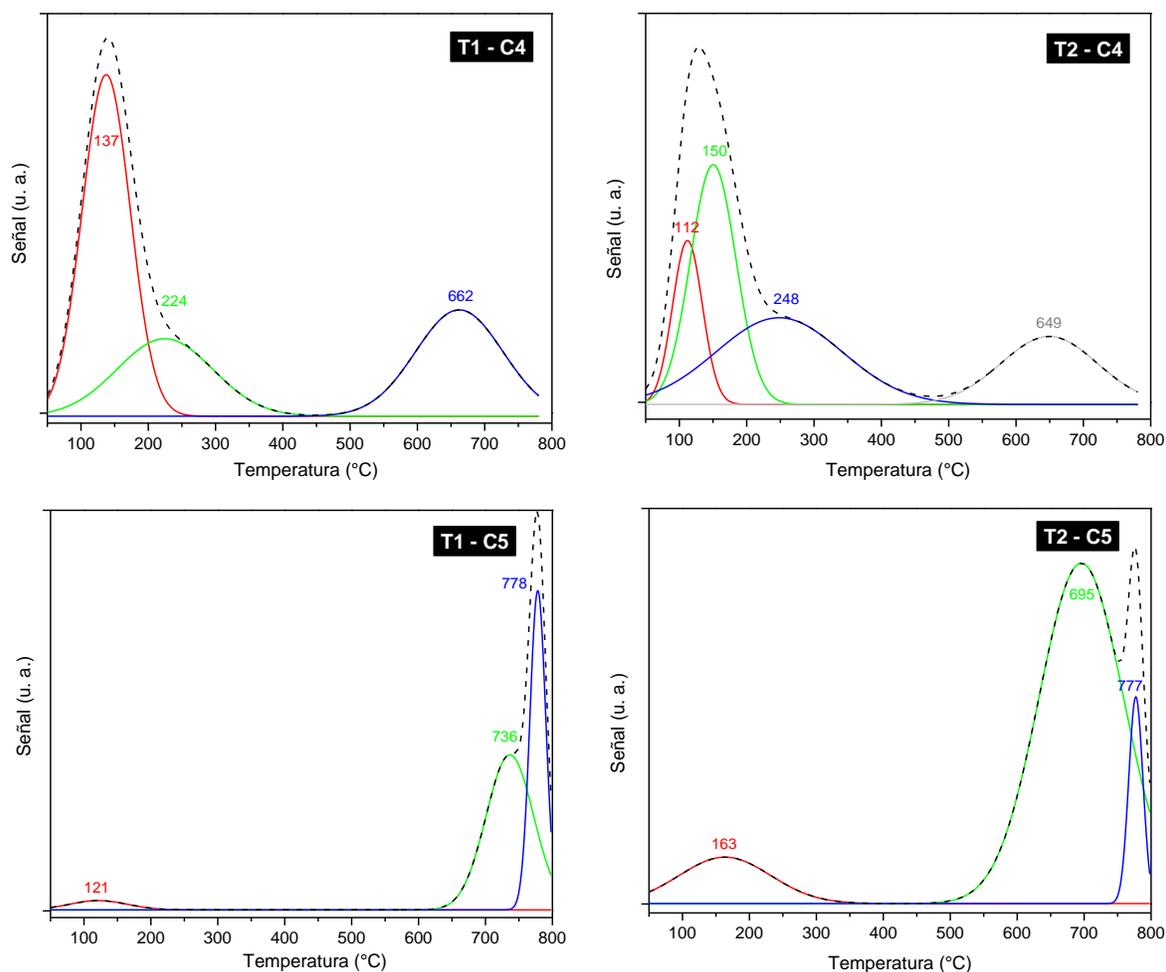
Respecto a la fuerza de los sitios ácidos, los perfiles de deconvolución de la Figura 3.10 dejan ver la existencia tanto de sitios débiles como fuertes en todos los catalizadores. Sin embargo, es claro que el proceso de lavado ácido de la zeolita y la incorporación de los diferentes metales traen consigo cambios en la distribución y cantidad de los sitios ácidos. Se evidencia que el tratamiento de la mordenita conlleva a una modificación en los espectros en la región de baja temperatura, en el catalizador T2-C1 se reduce el hombro, que aparece en el espectro del catalizador T1-C1 sobre los 184 °C, este pico está asociado a los sitios de acidez débil. No obstante, los otros dos picos presentes en esta zona no muestran cambios significativos, estos picos se asocian con sitios de acidez muy débil y media. La presencia de estos tres picos obedece a la interacción del amoníaco con los grupos silanol libres, geminales y enlazados, en los sitios de acidez muy débil (amoníaco fisisorbido), débil y media, respectivamente [25], lo cual permite inferir que el lavado ácido de la zeolita afecta la formación de grupos silanol geminales [61], disminuyendo levemente el número de sitios ácidos débiles (Tabla 3.5). De otra parte, en la región de alta temperatura se observa una reducción en el tamaño del pico en la muestra T2-C1 respecto a la muestra T1-C1, lo cual corresponde con la disminución de acidez fuerte reportada en la Tabla 3.5, siendo coherente con lo expuesto en la literatura que refiere que la población de los sitios ácidos más fuertes disminuye con el aumento del grado de desaluminación del material [33], alcanzado con el tratamiento ácido del catalizador.

En cuanto a los cambios que genera la incorporación de los metales en la zeolita, inicialmente se debe resaltar que los perfiles de TPD por debajo de los 400 °C son complejos por la presencia de picos superpuestos. Por lo tanto, la asignación de centros activos particulares a partir de los resultados de TPD es difícil. Como se puede observar en la Figura 3.10 la adición del níquel sobre la mordenita modificada (T2-C2) conllevó a la generación de un pico simétrico e intenso a los 512 °C, esto demuestra una interacción específica del NH<sub>3</sub> con sitios ácidos fuertes en el catalizador, contrario a lo reportado por el espectro del catalizador T1-C2, donde se observa un pico aplanado y pequeño a los 598 °C. Así como el caso anterior, la impregnación del calcio sobre la mordenita natural (T1-C3) trae consigo la formación de un pico simétrico y definido a los 622 °C, diferente al pico obtenido en esta zona en la mordenita modificada (T2-C3), generando a su vez un aumento en los sitios ácidos fuertes, similar a lo obtenido por Gelves en la zeolita tipo Heulandita luego de la impregnación con calcio [62].

Respecto al potasio, su incorporación presenta un pequeño cambio en la región de baja temperatura, con la aparición de un hombro a los 150 °C en la muestra T2-C4. Sin embargo, como se refirió anteriormente, este pico no se puede asociar a un sitio ácido específicamente, sino probablemente al amoníaco fisisorbido en la superficie de la zeolita. En la región de alta temperatura se observa en la muestra T1-C4 un pico a una temperatura mayor (662 °C), que el pico reportado por la muestra T2-C4 (649 °C). Este hallazgo sugiere que la molécula de sonda establece enlaces más fuertes con los sitios activos presentes en la mordenita natural, que con la mordenita modificada [58], conllevando a un incremento en la acidez fuerte del catalizador.

Los catalizadores que fueron impregnados con todos los metales (Ni, Ca, K) en la mordenita natural (T1-C5) y la mordenita modificada (T2-C5), exhibieron cambios significativos en los espectros TPD, respecto a los espectros de los demás catalizadores. En las dos muestras no se observa el pico asociado a los sitios de acidez media, y los picos relacionados con los sitios de acidez débil redujeron su altura y área, ocasionando una disminución en la acidez débil y media en los catalizadores (Tabla 3.5). Por otra parte, en la región de alta temperatura se realizó la deconvolución del pico asimétrico en dos picos simétricos. Esta señal es obtenida por dos procesos de desorción paralelos: la deshidroxilación y la desamonización, que tienen lugar en los sitios ácidos muy fuertes [33]. Similar a lo ocurrido con las zeolitas HY y HDY que evidenciaron procesos de deshidroxilación a altas temperaturas [63]. Este comportamiento conlleva a la obtención de la acidez fuerte más alta, tanto para los catalizadores soportados en la mordenita natural, como en la mordenita modificada (Tabla 3.5).





**Figura 3.10** Deconvolución de las curvas obtenidas por NH<sub>3</sub>-TPD para los catalizadores

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados de la aplicación de la Ec. 3-3, que permitió desarrollar un análisis cuantitativo de la deconvolución de los espectros TPD de las muestras. Se encontró el siguiente orden de acidez total de los catalizadores, acorde con la capacidad de adsorción de la molécula sonda sobre los sitios ácidos: T2-C2 > T2-C3 > T1-C2 > T2-C4 > T2-C5 > T1-C3 > T2-C1 > T1-C4 > T1-C1 > T1-C5. No obstante, este orden puede variar si se analiza la acidez por cada tipo de sitio, por ejemplo, el catalizador que presenta la acidez más alta para los sitios fuertes es el T2-C5. La variación en la acidez se debe a diferentes razones: i) cambio en la electronegatividad del sistema, ocasionado por el reemplazo de los cationes de intercambio, elementos con mayor electronegatividad como los metales incorporados, contribuyen a un incremento en la acidez del material [64]. ii) capacidad de los cationes de intercambio para formar grupos hidroxilos puente (Al-OH-Si), responsables de la acidez Brønsted en la superficie de zeolitas. H<sup>+</sup> presenta una alta capacidad de intercambio, dado que puede formar directamente el grupo hidroxilo [65]. iii) la ubicación preferencial, concentración y tamaño de los cationes de compensación en la

estructura de la zeolita, los cuales pueden bloquear o permitir el ingreso de la molécula sonda hacia los sitios ácidos de la mordenita [66].

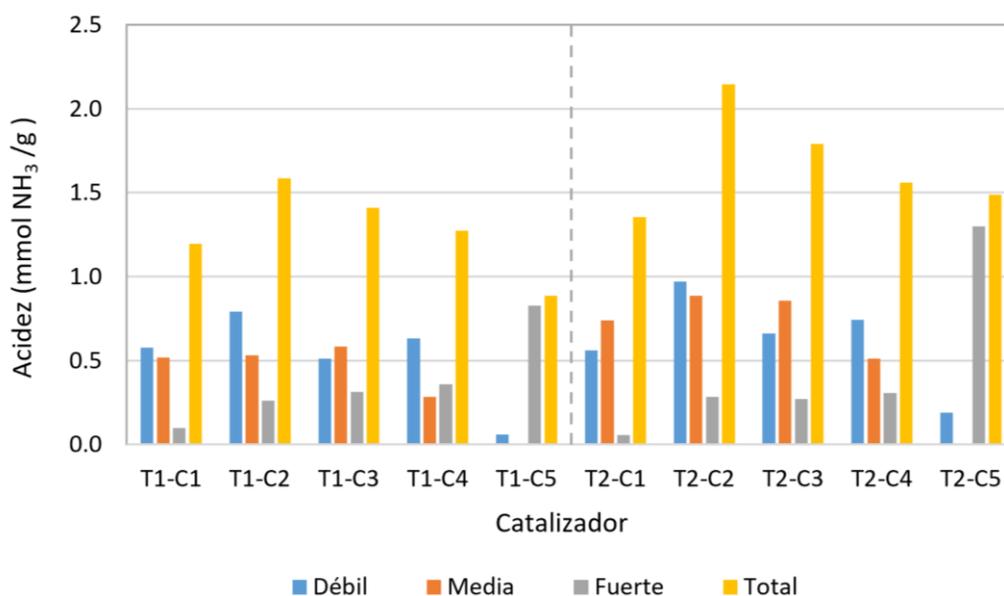
La última razón permite inferir que el níquel intercambiado, se ubica preferencialmente en un área que facilita la difusión de la molécula sonda hacia los sitios activos al interior de la zeolita, lo cual le permite obtener los valores más altos de acidez débil (0.97 mmol NH<sub>3</sub>/g) y media (0.89 mmol NH<sub>3</sub>/g) en la mordenita modificada, mostrando las barras más altas en la Figura 3.11. También podría estar asociado a la electronegatividad del níquel (1.91, escala de Pauling), la cual es mayor que la electronegatividad del calcio (1.0) y el potasio (0.8) [67], afectando positivamente la acidez del material. En general, en la Figura 3.11 se puede observar que la acidez total aumenta al incorporar los metales en la zeolita, lo cual corresponde con lo reportado en la literatura [56], [68], [69]. Excepto para el catalizador T1-C5 que presenta todos los metales impregnados y muestra el valor más bajo en la acidez total (0.89 mmol NH<sub>3</sub>/g), debido probablemente a que algunos de ellos se ubican en los poros de la zeolita, impidiendo el ingreso de la molécula sonda hacia los sitios activos. Contrario a lo ocurrido con el catalizador T2-C5, que exhibe el valor más alto de acidez fuerte (1.30 mmol NH<sub>3</sub>/g) ver Tabla 3.5, lo cual se puede explicar porque los diferentes estados de coordinación de los metales son los responsables de los sitios ácidos medios y fuertes [70]. Respecto a los sitios ácidos débiles, en la Figura 3.11 se observa una tendencia a incrementar levemente la cantidad al impregnar los metales, relacionado con el enlace de los cationes metálicos con un grupo hidroxilo [68].

**Tabla 3.5** Cuantificación de acidez de los catalizadores

Catalizador	Acidez (mmol NH <sub>3</sub> desorbido/g material)			
	Débil	Media	Fuerte	Total
T1-C1	0.58	0.52	0.10	1.19
T1-C2	0.79	0.53	0.26	1.58
T1-C3	0.51	0.58	0.31	1.41
T1-C4	0.63	0.29	0.36	1.27
T1-C5	0.06	0.00	0.83	0.89
T2-C1	0.56	0.74	0.05	1.35
T2-C2	0.97	0.89	0.29	2.14
T2-C3	0.66	0.86	0.27	1.79
T2-C4	0.74	0.51	0.31	1.56
T2-C5	0.19	0.00	1.30	1.49

Respecto al tratamiento ácido de la zeolita, en la Figura 3.11 se puede observar que el catalizador T2-C1 presenta una mayor acidez total comparada con el catalizador T1-C1 (1.35 y 1.19 mmol NH<sub>3</sub>/g, respectivamente). Este incremento se debe probablemente a la

eliminación de impurezas o elementos que obstruyen los poros o interactúan con los sitios ácidos, permitiendo recuperar sitios activos en la mordenita modificada [32]. Sin embargo, se muestra una leve disminución de la acidez fuerte, lo cual está relacionado con la desaluminización del material. Similar a lo ocurrido con la zeolita Y que redujo casi 5 veces la cantidad de sitios ácidos fuertes luego del proceso de desaluminización [33]. Finalmente, de acuerdo al análisis de acidez, se puede sugerir que el proceso de síntesis aplicado, fue útil para la obtención de un agente catalítico, dado que en la mayoría de los materiales se evidencia un incremento en la acidez total, parámetro importante para promover sitios activos que catalicen las reacciones de gasificación.



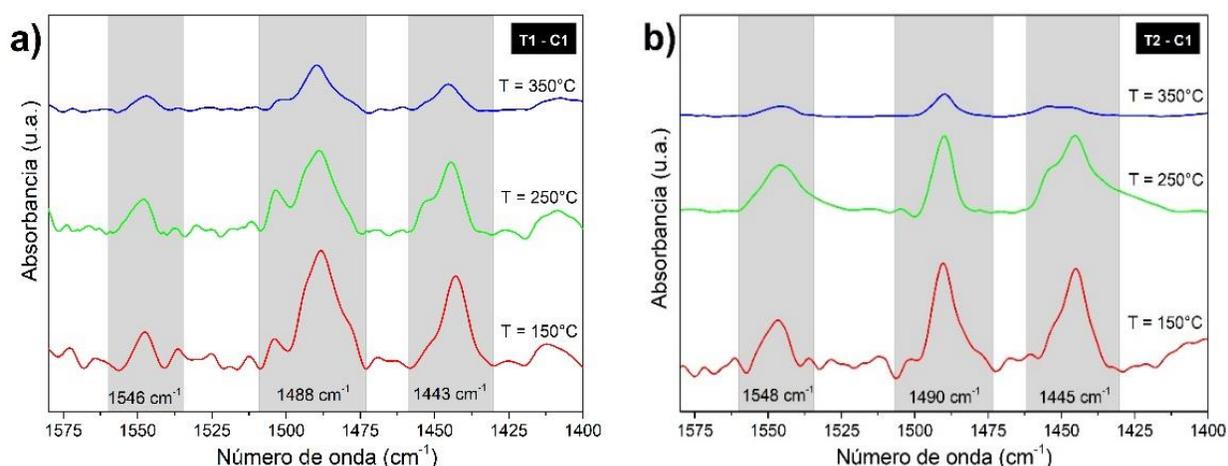
**Figura 3.11** Análisis comparativo de la acidez de los catalizadores

La determinación de la distribución de tipos de sitios ácidos juega un papel importante a la hora de comprender la actividad catalítica y comportamiento del catalizador en una reacción química. Al emplearse la piridina como molécula de prueba, es posible identificar más fácilmente si los sitios ácidos presentes en la superficie de los materiales son tipo Bronsted (dadores de protones) o tipo Lewis (receptores de electrones) [71].

En la Figura 3.12 se observan los espectros IR de las muestras T1-C1 (Figura 3.12a) y T2-C2 (Figura 3.12b), después de la adsorción de piridina, analizadas a diferentes temperaturas. En la región de 1400-1600 cm<sup>-1</sup>, ambas muestras exhiben tres bandas a 1445 cm<sup>-1</sup>, 1490 cm<sup>-1</sup> y 1548 cm<sup>-1</sup>, la primera está asociada a la vibración del enlace coordinado entre la piridina y los sitios ácidos tipo Lewis, la banda a 1548 cm<sup>-1</sup> a la interacción entre el ion piridinio (PyH<sup>+</sup>) y los sitios ácidos tipo Bronsted. Por último, la banda alrededor de 1490 cm<sup>-1</sup> se relaciona con la interacción entre el ion piridinio y los sitios Bronsted y Lewis (B/L)

en conjunto [36], [72]. La muestra T1-C1 presenta un corrimiento de alrededor de  $2\text{ cm}^{-1}$  hacia menor número de onda frente a la muestra T2-C1, que se asocia a la interacción entre la piridina y los cationes de sodio ( $\text{Na}^+$ ) presentes en el material [73].

De manera cualitativa se puede observar la disminución de la intensidad de las bandas con el aumento en la temperatura de desorción de la piridina, siendo más significativo el cambio entre  $250$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual es consecuente con los resultados de  $\text{NH}_3$ -TPD. También se puede identificar que en la región de acidez débil reportada en el análisis  $\text{NH}_3$ -TPD (a temperaturas por debajo de los  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) se presentan en mayor proporción sitios Lewis y una mezcla de sitios Bronsted/Lewis (banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$ ) según lo obtenido en el análisis IR-piridina. En cuanto a la región de acidez media y fuerte (Figura 3.10) esta predominada por sitios B/L, y en el caso del catalizador T1-C1 se evidencia también la presencia de sitios Lewis. Finalmente, las bandas en la muestra T2-C1 presentan menor cantidad de ruido, según lo reportado por Patrylak *et al.*, esto puede estar ligado al tratamiento ácido empleado [38].



**Figura 3.12** Espectros de IR a diferentes temperaturas de a) T1-C1 y b) T2-C1

En la Tabla 3.6 se presenta la distribución de tipos de sitios ácidos en las muestras, donde se puede observar que la muestra T2-C1 presenta una concentración de sitios ácidos total mayor a la de la muestra T1-C1. Tanto el número de sitios tipo Bronsted como tipo Lewis aumentó, siendo más significativo el aumento en el tipo Bronsted, lo cual se evidencia desde la relación de concentraciones, donde para el material T1-C1 se encuentra en el rango 0.25-0.44 y para la muestra T2-C1 alrededor de 0.46-0.63, lo cual se asocia al tratamiento ácido que se realizó sobre esta última. Si bien no son directamente comparables, se puede observar que la concentración total de sitios ácidos en ambas muestras es menor a la obtenida mediante  $\text{NH}_3$ -TPD, lo cual se debe a que generalmente al emplear amoníaco se tiende a sobrecuantificar los sitios ácidos, debido a una menor selectividad de la molécula de prueba en la superficie de los materiales, respecto a la piridina, como se mencionó previamente.

Según lo reportado en la literatura, para la mordenita sintética se obtienen relaciones B/L mayores a la unidad, indicando una mayor cantidad de sitios Bronsted que Lewis [74], [75], pero en el caso de las zeolitas naturales, es común encontrar investigaciones donde se invierte esta relación. La inversión en la relación B/L en la mordenita natural se debe por una parte a la cantidad de impurezas que presenta la zeolita natural, que pueden tener una naturaleza de acidez tipo Lewis [71], [76], y por otra parte, a que, como se vio por XRD, el material presenta un porcentaje significativo de fases amorfas (aproximadamente 25%), entre las cuales se pueden encontrar óxidos de aluminio extrarred ( $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$  o  $\text{AlO(OH)}$ ), que por fuera de la red de la zeolita, se comportan como sitios ácidos Lewis [74], [77], [78].

De la misma manera, al realizar tratamientos ácidos sobre zeolitas sintéticas, comúnmente se aumenta el número de sitios ácidos tipo Lewis (disminuye la relación B/L), lo cual se asocia a la generación de especies de aluminio extrarred con acidez tipo Lewis [79], [80]. En el caso de las zeolitas naturales modificadas mediante tratamientos ácidos, se ha reportado el aumento en la relación B/L de los materiales con bajas concentraciones de HCl (menores al 5 M). La explicación para este fenómeno está relacionada a que, como se mencionó previamente, el tratamiento ácido es capaz de eliminar impurezas del material, como las fases amorfas presentes, aumentando el área específica y desbloqueando canales de la zeolita, que en términos de la acidez del material, implica una disminución de la cantidad de sitios ácidos débiles y tipo Lewis [76], y por otra parte, se da un intercambio iónico entre los cationes de compensación  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  y  $\text{Mg}^+$  en la red de la zeolita, con el  $\text{H}^+$ , lo que permite recuperar los sitios ácidos tipo Bronsted del material [37], [81], [82]. Además, cabe la posibilidad de que al realizarse la desaluminación parcial en la muestra, se generen grupos silanoles superficiales (Si-O-H), los cuales poseen naturaleza de acidez tipo Bronsted débil [83].

**Tabla 3.6** Concentración de sitios ácidos (mmol/g) y relación B/L

Catalizador	T = 150°C			T = 250°C			T = 350°C			Total
	C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>B</sub> /C <sub>L</sub>	C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>B</sub> /C <sub>L</sub>	C <sub>L</sub>	C <sub>B</sub>	C <sub>B</sub> /C <sub>L</sub>	
T1-C1	0.08	0.02	0.25	0.08	0.03	0.38	0.09	0.04	0.44	0.34
T2-C1	0.13	0.06	0.46	0.20	0.10	0.50	0.08	0.05	0.63	0.62

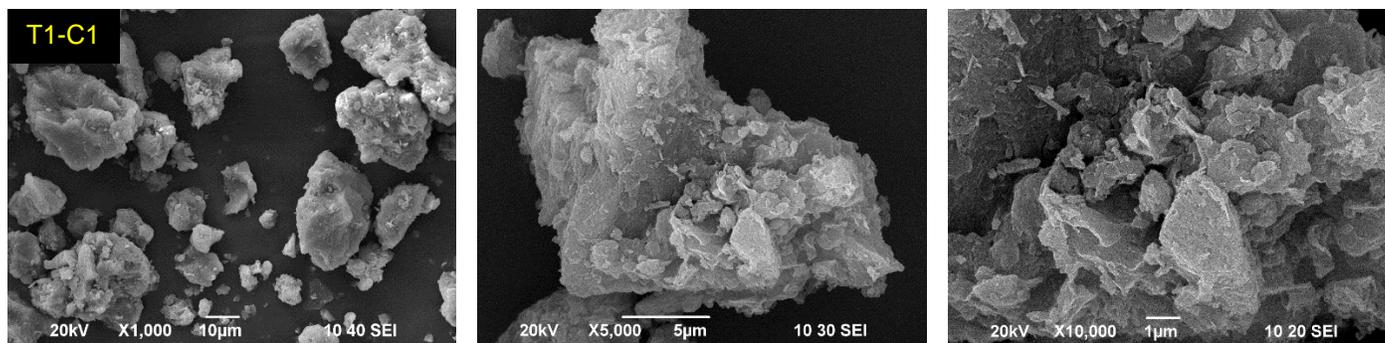
La cantidad y fuerza ácida de las zeolitas naturales es menor que su contraparte sintética, y es por esto que surge la necesidad de realizar tratamientos ácidos, que permiten activar y mejorar tanto las propiedades texturales y químicas de los materiales, acercándolos así a los valores obtenidos para las zeolitas sintéticas [76]. Los resultados muestran que el tratamiento ácido es beneficioso para mejorar no solo la relación Si/Al, propiedades texturales, cantidad de sitios ácidos, sino también la relación B/L de la zeolita natural, lo

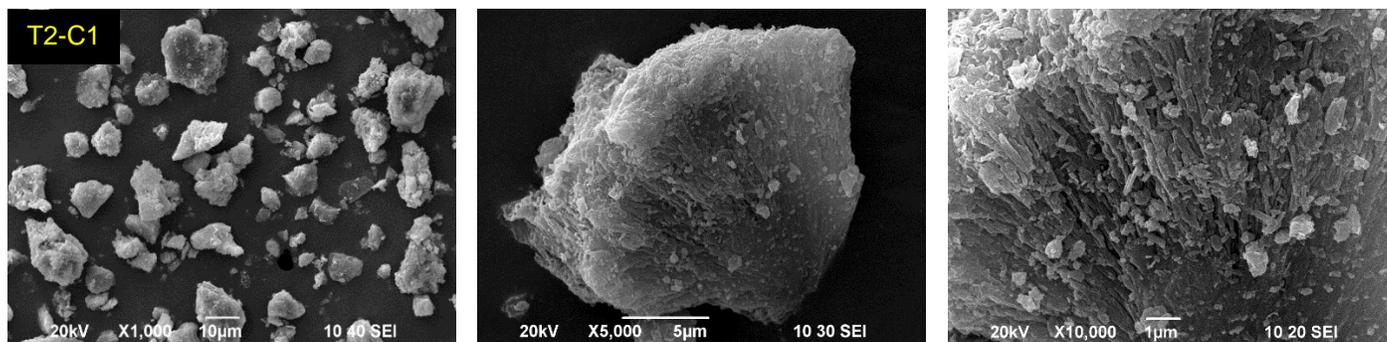
cual puede mejorar su actividad en la reacción de gasificación de biomasa, la cual se tiene como aplicación en esta investigación.

### 3.3.2 Análisis de propiedades texturales y morfológicas

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy importante para elucidar la morfología y estructura superficial de los catalizadores. En la Figura 3.13 se puede apreciar el efecto del tratamiento ácido en la morfología de la zeolita. En las imágenes SEM de la mordenita natural (T1-C1) se observan partículas polidispersas, de forma irregular, de grano fino que muestran una notable propensión a la aglomeración, producto de que sus paredes silíceas no presentan ningún ordenamiento, pareciéndose a las paredes de las sílices y aluminosilicatos amorfos, que suelen presentar muchos defectos estructurales dado que son materiales prístinos [84], [85].

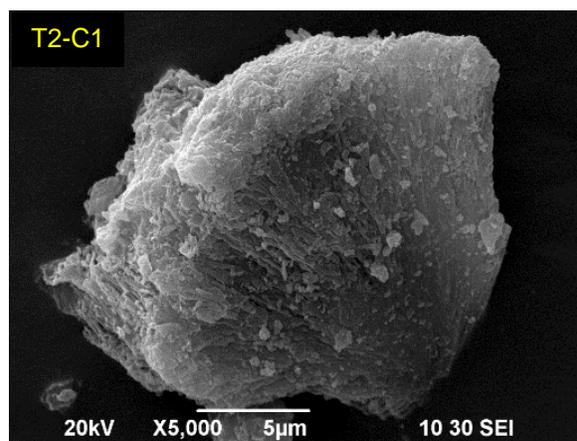
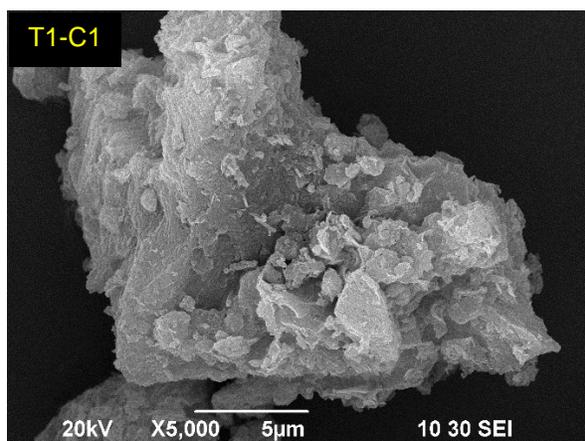
En la mordenita modificada (T2-C1) se puede observar que el lavado ácido conllevó a un alisamiento de la superficie, lo cual puede explicarse por la elución de los cationes de intercambio (Na) e incluso parcialmente de aluminio, similar a lo ocurrido en el tratamiento realizado por Korkuna *et al.* a la mordenita natural proveniente de Ucrania, ellos encontraron que para la mordenita lavada con  $\text{HClO}_4$  se observó erosión del contorno de la superficie y como resultado de esto las muestras se volvieron más homogéneas [6]. De otra parte, después del tratamiento no se observa una variación significativa del tamaño de los cristales, si hay cambios respecto a su forma, tomando un aspecto laminar por capas pequeñas y delgadas que no presentan agregación, apareciendo independientes una de otras [86], lo cual promueve la formación de mesoporos, bien sea por la generación de los mismos por el lavado ácido, o por la limpieza de los canales de la mordenita natural [32].

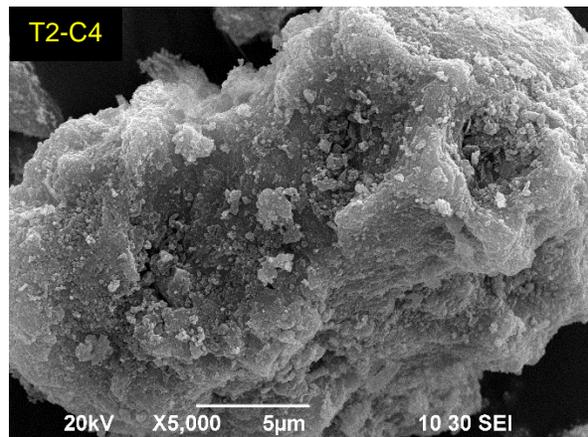
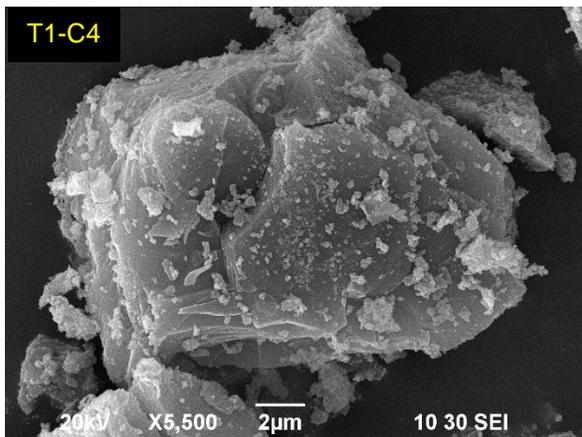
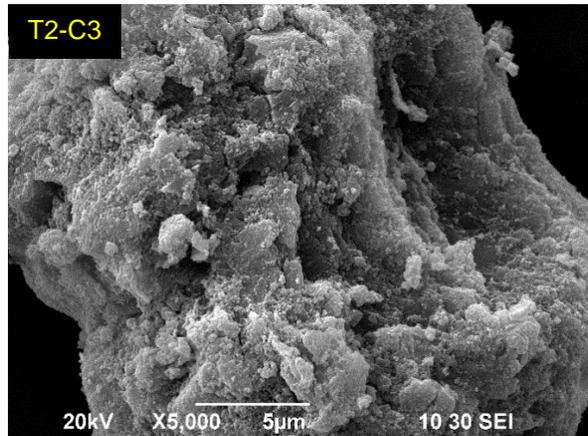
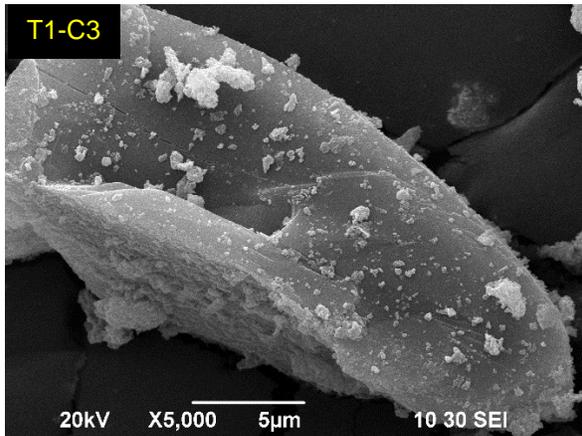
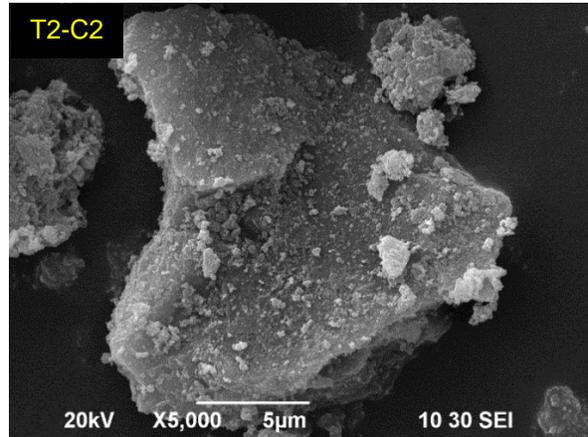
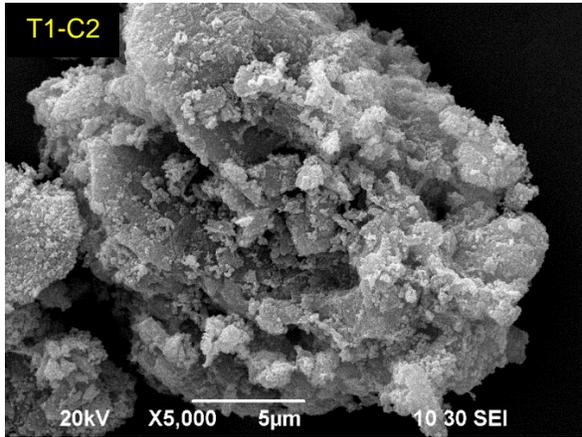


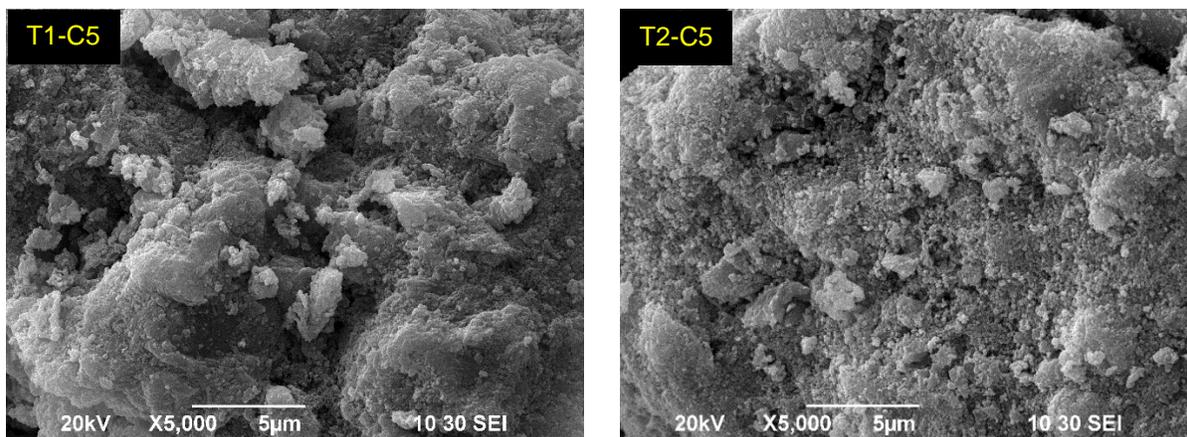


**Figura 3.13** Imágenes SEM de mordenita natural (T1-C1) y mordenita modificada (T2-C1)

De otra parte, en las imágenes SEM de la Figura 3.14 se puede evidenciar los cambios que trae la incorporación de los metales en el soporte zeolítico, se aprecia la conformación de agregados sobre la superficie, el cual va incrementando en la medida en que aumenta el tipo de metal impregnado (i.e. Ni, Ca, K). También se observa que estos metales se depositan sobre los mesoporos del catalizador, generando consigo una posible reducción en el área superficial específica [2], aunque en los catalizadores T1-C5 y T2-C5 que presentan la mayor composición de metales incorporados se pueden apreciar ciertos canales en la estructura de la zeolita que no han sido bloqueados. En la imagen del catalizador T2-C5 se puede identificar que los metales añadidos presentan una mejor dispersión y mayor homogeneidad en la superficie, debido al alisamiento de la misma en la mordenita modificada, comparado con el catalizador T1-C5 que presenta conglomerados de material en algunas zonas.

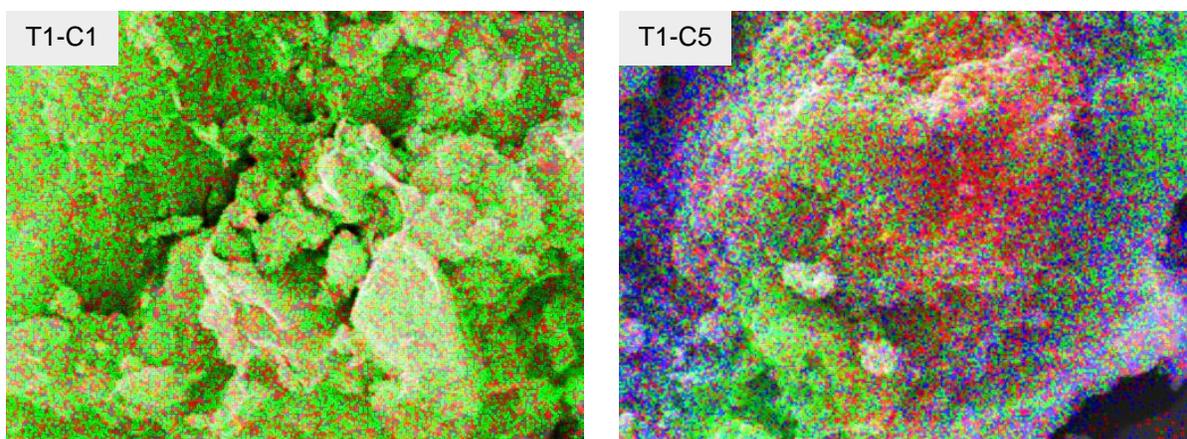


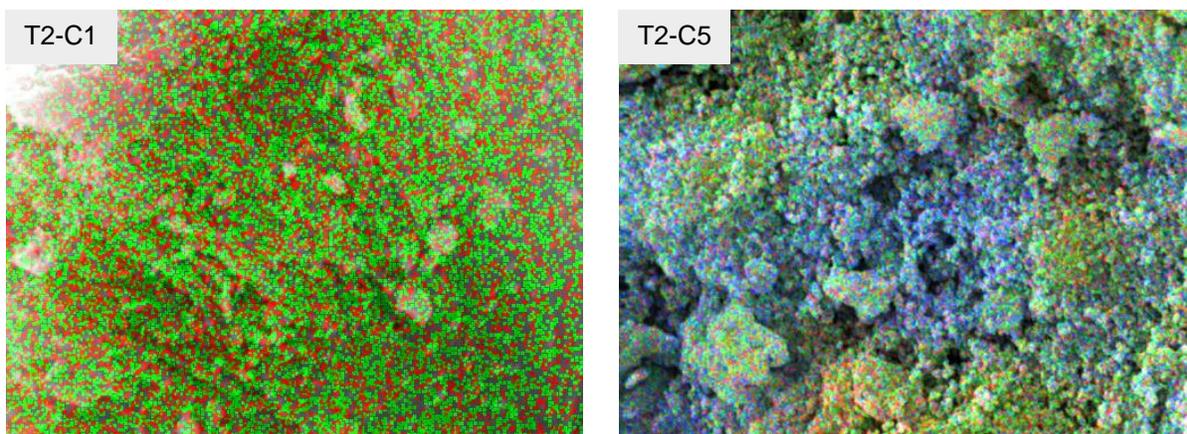




**Figura 3.14** Imágenes SEM de catalizadores soportados en mordenita natural (T1) y mordenita modificada (T2)

La Figura 3.15 muestra las regiones analizadas por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX, por sus siglas en inglés) con el fin de identificar los cambios ocasionados por la incorporación de Ni, Ca y K en la mordenita natural y modificada. Los mapas EDS de los catalizadores T1-C1 y T2-C1 validan los resultados reportados por las imágenes SEM de los mismos, encontrando una superficie homogénea y una mejor distribución de los elementos silíceos en la superficie del catalizador T2-C2 producto del tratamiento ácido. De igual forma, se puede identificar en el mapeo de las regiones analizadas en los catalizadores T1-C5 y T2-C5, la presencia de los elementos incorporados a través de la aparición de los colores asociados a cada elemento, lo cual corresponde con los resultados obtenidos mediante el análisis XRF (Tabla 3.3). Estos resultados son similares a lo reportado por Li *et al.* [87] quienes encontraron cambios en el mapeo elemental por EDS del catalizador por la presencia de elementos como O, Bi, Br y Pd en el compuesto sintetizado, los cuales presentaron una distribución homogénea sobre la superficie del soporte catalítico.





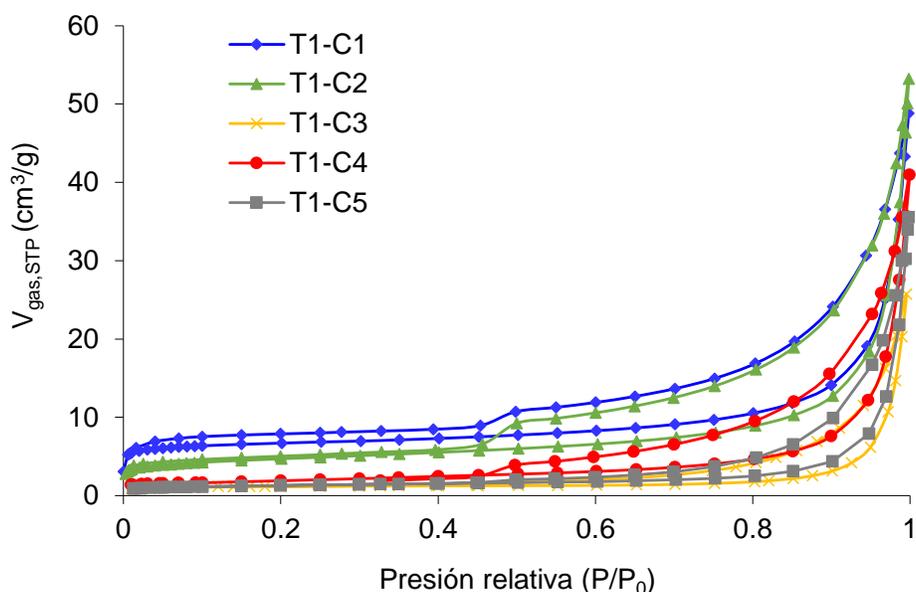
**Figura 3.15** Mapas EDS de Ni, Ca y K en los catalizadores

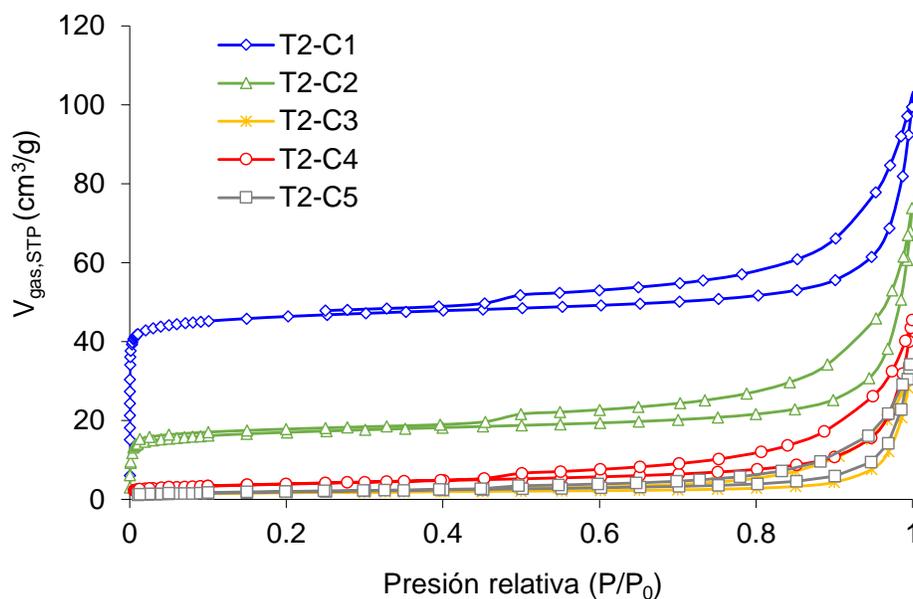
De otra parte, el análisis de adsorción–desorción de nitrógeno es una técnica muy valiosa para determinar las propiedades texturales de los catalizadores. En la Figura 3.16 se pueden observar las isotermas obtenidas por el material catalítico, identificando un cambio importante en la zona de presión relativa baja, entre la isoterma del catalizador T1-C1 y el catalizador T2-C1, relacionado con el incremento de la microporosidad debido al tratamiento ácido aplicado. Las isotermas de los catalizadores T2-C1 y T2-C2 presentan un comportamiento similar a la isoterma tipo I(a) en la zona de presión relativa baja ( $< 0.1$ ) y tipo IV(a) en la zona de presión relativa mayor a 0.1, según la clasificación IUPAC [88]. En la primera zona, el perfil corresponde al llenado de los microporos, donde se dan dos procesos de adsorción diferentes, inicialmente a presiones relativas muy bajas hasta un valor de 0.01 ocurre la acomodación de una o dos capas de moléculas de nitrógeno en los ultramicroporos (ancho de poro inferior a 0.7 nm). El proceso secundario tiene lugar en los supermicroporos (ancho de poro entre 0.7 y 2 nm) a presiones relativas entre 0.01 y 0.1, donde se pueden acomodar hasta cinco capas de moléculas de nitrógeno adsorbidas [6]. Las isotermas de tipo I(a) vienen dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho  $< \sim 1$  nm) y son características de algunos sólidos microporosos que poseen superficies externas relativamente pequeñas (e.g. algunos carbones activados, zeolitas de tamiz molecular y ciertos óxidos porosos) [88]. Lo anterior corresponde con el área superficial específica en los microporos (170.27 y 45.45  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y el tamaño promedio de poro (0.75 y 1.25 nm) para los catalizadores T2-C1 y T2-C2, respectivamente, reportada en la Tabla 3.7.

Respecto a la zona de presión relativa mayor a 0.1, teniendo en cuenta el lazo de histéresis formado, los materiales presentan una isoterma pseudo-tipo IV(a), por lo que se puede inferir que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido [19]. El ciclo de histéresis puede estar relacionado con el llenado de poros interpartícula, de acuerdo a lo reportado

por Wahab *et al.* [89] y Yang *et al.* [90]. Dichos poros se formaron en los intersticios entre las partículas constituyentes del material [19], y no necesariamente a la porosidad intrapartícula característica de un material mesoporoso. Estos resultados son similares a los reportados por Smail *et al.* [91] quienes analizaron una mordenita sintetizada y obtuvieron una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H3.

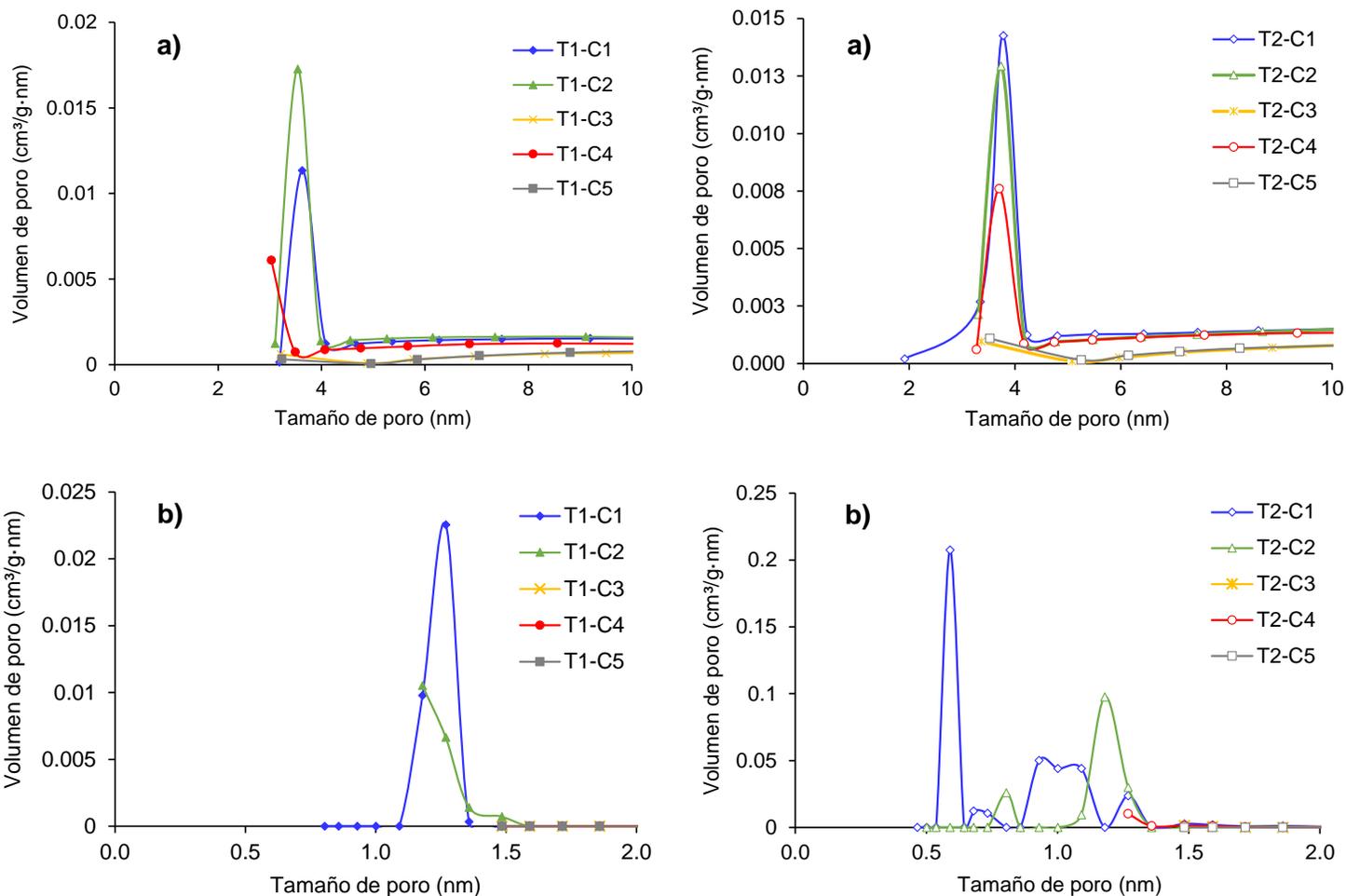
Durante el llenado y evacuación de nitrógeno en los materiales, puede ocurrir que la condensación capilar se dé a una presión diferente a la que se produce la evaporación dentro del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción. El origen de la histéresis se debe a dos factores principales: la geometría del poro y al efecto de bloqueo de poros [92]. Existen otros menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis, tales como: la aparición de estados metaestables en la fase líquida [93], cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, efecto de la tensión superficial del líquido, rugosidad, deformación del sólido, etc. [19]. En general todos los catalizadores de esta investigación presentan un ciclo de histéresis tipo H3, el cual está relacionado con agregados no rígidos de partículas en forma de placa paralelas [19] o laminares [29], o también por el llenado parcial de los macroporos con el condensado de nitrógeno [88]. Este resultado corresponde con las imágenes obtenidas en el análisis SEM (Figura 3.13), donde la mordenita modificada presenta una estructura laminar por capas pequeñas y delgadas.





**Figura 3.16** Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores

Otro análisis realizado fue la estimación de la distribución de tamaño de poro (Figura 3.17), encontrando que al aplicar el método BJH se evidencia la presencia de mesoporos en un rango aproximado de 3 a 4 nm para los catalizadores T1-C1, T1-C2, T2-C1, T2-C2 y T2-C4, para el T2-C1 el rango es de 2 a 4 nm. Esta mesoporosidad puede estar relacionada con lo expuesto anteriormente sobre la aparición de poros interpartícula. También se puede apreciar que para el catalizador T1-C4 existe una distribución abierta, sugiriendo una gran dispersión en los tamaños de poros del material [32]. De igual forma, al aplicar el método DFT se puede observar que el catalizador T2-C1 presenta un tamaño de poros entre 0.5 – 0.7 nm principalmente, lo cual corresponde con la microporosidad identificada en la isoterma de sorción de N<sub>2</sub> y en el tamaño de poro reportado en la Tabla 3.7. También se identifica que los catalizadores T1-C1 y T2-C2 presentan un distribución de poro aproximada entre 1.1 – 1.4 nm, y para el caso del catalizador T1-C2 muestra una distribución abierta.



**Figura 3.17** Distribución de tamaño de poro aplicando: a) método BJH; b) método DFT

En la Tabla 3.7 se puede apreciar el cambio significativo en el área superficial específica de los catalizadores debido al tratamiento ácido, incrementando de 25.28 a 183.34 m<sup>2</sup>/g en el catalizador T1-C1 y T2-C1, respectivamente, puesto que en el proceso de desaluminización y descationización el anión ácido atrae los iones metálicos, lo cual resulta en la formación de sales, que luego son removidas de los canales por el lavado con agua, y de la misma manera, se eliminan también algunas impurezas que posee la zeolita natural [41], permitiendo el ingreso de moléculas de nitrógeno a la estructura porosa del catalizador. Esta remoción de material de los poros conlleva también en un aumento significativo del área superficial de los microporos incrementando en 153.52 m<sup>2</sup>/g entre la mordenita natural y la mordenita modificada. El crecimiento del área superficial específica también fue obtenido por otros autores debido al proceso de desaluminización del material zeolítico [41] [94]. Respecto al área superficial específica de la mordenita natural (25.28 m<sup>2</sup>/g) es consistente con los estudios publicados que informan un área en el rango de 14-30 m<sup>2</sup>/g [95-97].

No obstante, también se puede evidenciar que al incorporar los metales en el soporte, el área superficial específica de los catalizadores se reduce considerablemente, disminuyendo de 25.28 a 4.52 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T1-C1 y T1-C5, y de 183.34 a 6.79 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T2-C1 y T2-C5, respectivamente. Esta reducción en el área superficial total obedece esencialmente a la obstrucción de los poros, tanto de la mordenita natural como la modificada, por la distribución aleatoria de los metales sobre la superficie de la zeolita, que se puede identificar en el análisis SEM (Figura 3.14). También se puede apreciar que el volumen total de poro presenta un comportamiento similar al área superficial total, aumentando luego del lavado ácido de la mordenita y disminuyendo por la impregnación de metales en el soporte zeolítico. En el caso particular del calcio, se puede identificar que en los catalizadores impregnados con este metal (T1-C3, T1-C5, T2-C3, T2-C5), el área total BET disminuye, comparado con los catalizadores impregnados con potasio (T1-C4, T2-C4); principalmente se reduce el área externa, lo cual puede estar asociado con la sinterización del calcio durante la etapa de calcinación [98], formando partículas más grandes aglomeradas [99], y con ello una superficie externa menor.

Respecto al diámetro de poro promedio, al aplicar el modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) [27] se puede identificar una pequeña diferencia entre los catalizadores que no presentan metales incorporados (T1-C1, T2-C1) con un tamaño de poro menor a 0.8 nm, y aquellos que incorporan metales en su estructura con un tamaño de poro entre 1.2 – 1.6 nm. Se puede inferir que los valores obtenidos se correlacionan mejor con la distribución de tamaño de poro reportada según el método DFT, puesto que, en el método BJH se presenta una distribución mesoporosa (~ 4 nm) que no se evidencia bajo el modelo DR.

A pesar de que el valor obtenido en el área superficial específica de la mayoría de los catalizadores es bajo (< 30 m<sup>2</sup>/g), comparado con los valores de área de muchas zeolitas sintéticas, las cuales pueden estar por encima de 500 m<sup>2</sup>/g [100], [101]. Es importante resaltar que en la literatura se destacan catalizadores que, pese a tener un área superficial específica baja, han demostrado ser activos en el proceso catalítico [102], debido a que las reacciones se pueden dar en diferentes regiones de la zeolita, como en los microporos, la superficie externa o en la boca de los poros [103], por ejemplo, en el craqueo de moléculas grandes como el polietileno y el hexadecano [104], la condensación de moléculas grandes y la alquilación de compuestos aromáticos [105].

De otra parte, no se evidencia una correlación constante entre el área superficial específica y la acidez total del catalizador, puesto que, el catalizador T2-C1 que demostró el área total BET más alta (183.34 m<sup>2</sup>/g), no reportó la acidez total más alta. No obstante, el catalizador T1-C5 que obtuvo la acidez total más baja (0.89 mmol NH<sub>3</sub>/g), si presentó el área total BET menor respecto a los demás catalizadores, lo cual podría estar relacionado, como se explicó anteriormente, con la obstrucción de los poros por los metales incorporados, impidiendo así el ingreso de las moléculas de sonda al interior del soporte zeolítico. Por lo anterior, en el

último capítulo se analiza el efecto del catalizador con mayor área superficial específica (T2-C1) y con mayor acidez total (T2-C2) sobre el rendimiento de la producción de H<sub>2</sub>, con el fin de determinar el parámetro más preponderante en la maximización del contenido de hidrógeno en el gas de síntesis. Cabe resaltar que, además de estos dos parámetros, existen otros factores internos o propiedades que pueden afectar la actividad catalítica y el rendimiento en la producción de H<sub>2</sub> como la interacción metal-soporte, presencia de los dopantes, cristalinidad y homogeneidad de la superficie, entre otros.

**Tabla 3.7** Parámetros texturales de los catalizadores

Catalizador	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)			Volumen de poro (x 10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> /g)			Diámetro de poro promedio (nm)
	Total <sub>BET</sub>	Ext <sub>t-plot</sub>	Micro <sub>t-plot</sub>	V <sub>total</sub> *	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	
T1-C1	25.28	8.52	16.75	5.00	0.87	4.13	0.74
T1-C2	16.79	10.02	6.77	6.57	0.62	5.95	1.39
T1-C3	4.53	1.09	3.44	2.08	0.17	1.91	1.52
T1-C4	6.60	6.36	0.23	3.91	0.24	3.67	1.26
T1-C5	4.52	2.69	1.83	3.09	0.17	2.92	1.48
T2-C1	183.34	13.07	170.27	11.62	6.81	4.81	0.75
T2-C2	64.37	18.92	45.45	7.19	2.43	4.76	1.25
T2-C3	6.42	3.93	2.49	2.94	0.24	2.70	1.53
T2-C4	13.62	9.29	4.32	4.52	0.47	4.05	1.46
T2-C5	6.79	4.68	2.11	3.23	0.23	3.00	1.60

\* Volumen total de poro obtenido a  $P/P_0 = 0.98$

### 3.3.3 Análisis de propiedades térmicas

La resistencia a altas temperaturas es un parámetro fundamental para evitar la desactivación del catalizador durante el proceso de gasificación, el cual es desarrollado usualmente a temperaturas que superan los 800 °C [106]. Por lo tanto, el análisis termogravimétrico permitió conocer la estabilidad térmica de los catalizadores sintetizados, en la Figura 3.18 se evidencia que en general todos los catalizadores T1 y T2 presentan una buena estabilidad térmica, puesto que a 1,000 °C la pérdida máxima de peso es 8.4% reportado por el catalizador T2-C2. Se destaca que no existen diferencias estadísticamente significativas entre la pérdida de peso de los catalizadores soportados en mordenita natural y mordenita modificada. Por ejemplo, los catalizadores T1-C1 y T2-C1 la masa perdida es 7.5% y 8.1%, respectivamente. De otra parte, los catalizadores que presentan mayor resistencia a altas temperaturas son T1-C4 y T2-C3, quienes solo pierden un 3.5% y 4.7% de su masa total, respectivamente, lo cual puede estar asociado al alto punto de fusión de los precursores del potasio y el calcio [107]. Estos resultados corresponden con los hallazgos reportados por Sprynskyy *et al.* que obtuvieron durante el análisis termogravimétrico una pérdida en la masa de la zeolita (clinoptilolita) entre 3 y 7% [1].

Respecto al comportamiento de las curvas TG/DTG se observan dos zonas importantes de descomposición de la mayoría de los catalizadores, la primera en el rango entre 100-150 °C, debido a la eliminación del agua no ligada a la estructura de la zeolita, lo cual se asocia con la falta de cationes extra-estructurales, que tienen el efecto de unir fuertemente las moléculas de agua dentro de los poros [108]. La segunda zona entre 600-800 °C, siendo más pronunciado el pico DTG para los catalizadores T1-C5 y T2-C5, producto de dos factores principalmente, la pérdida del agua estructural (grupos hidroxilo) que ocurre después de los 360 °C [109], o la descomposición del cuarzo que ocurre sobre los 570 °C [62]. Sin embargo, todos los catalizadores estabilizan las pérdidas de masa en torno a los 800 °C. Esto ratifica el buen desempeño térmico que posee la mordenita que soporta temperaturas cercanas a los 700 °C, comparada con otras zeolitas que pierden su estructura y cristalinidad sobre los 500 °C, como la phillipsita y la heulandita [62].

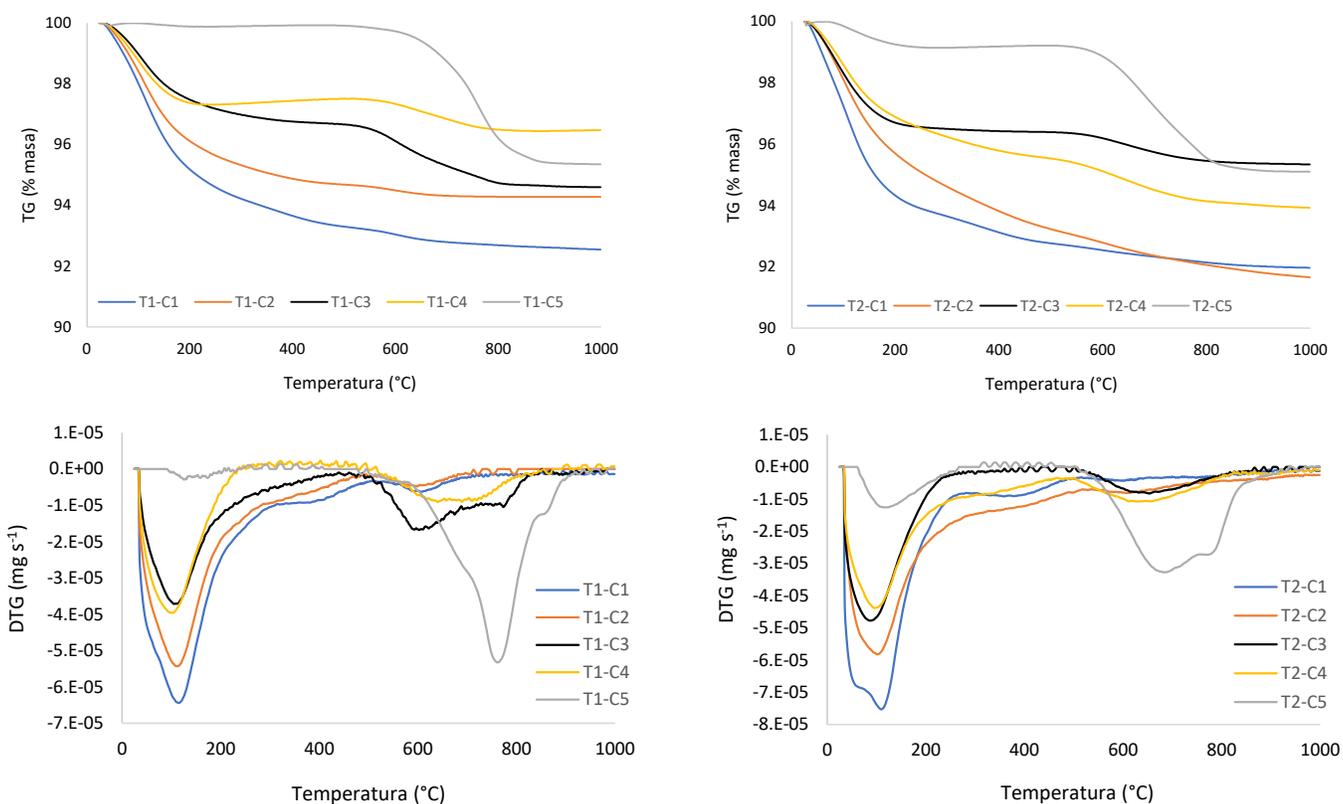


Figura 3.18 Curvas TG/DTG de los diferentes catalizadores

### 3.4 CONCLUSIONES

El análisis de composición química permitió determinar la efectividad del método de impregnación húmeda del níquel y co-impregnación del calcio y potasio, puesto que, se alcanzó la carga esperada de los metales sobre el soporte zeolítico, también se encontró que la mordenita natural está compuesta principalmente por Si y Al en una relación 4.9,

característico de este tipo de zeolitas que oscila entre 4.2 y 5.9. Asimismo, se identificó que el lavado ácido redujo el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un 1.9% y 1.3%, respectivamente, presente en la zeolita natural, lo cual está asociado al proceso de desaluminización y descationización, sugiriendo que el  $\text{Al}^{+3}$  y el  $\text{Na}^{+1}$  se comportan como los cationes de compensación intercambiándose con  $\text{H}^+$  para ubicarse en las posiciones vacantes.

En cuanto al análisis XRD se evidenció un ajuste alto (82%) entre el difractograma reportado por la zeolita natural con el patrón de referencia del ICSD de la mordenita intercambiada con Na ( $\text{AlNaO}_{12}\text{Si}_5$ ). Además, el análisis semicuantitativo confirmó la presencia de esta fase zeolítica en un 84.9% y el 15.1% restante a una fase de cuarzo. Mediante esta técnica también se pudo corroborar la incorporación de los metales en el material de soporte, por ejemplo, en el catalizador impregnado con níquel (T1-C2) se identificaron los picos característicos del NiO (ICSD: 98-007-6670) en la posición  $2\theta = 37.25^\circ$ ,  $43.29^\circ$  y  $62.93^\circ$ , asociados a reflexiones de Bragg (1 1 0), (1 1 -1) y (3 1 -1). Respecto a la cristalinidad de los catalizadores, se evidenció que aumenta levemente (3.3%) luego del lavado ácido de la zeolita, debido al incremento en la intensidad de los picos difractados ( $2\theta = 20.92^\circ$  y  $26.70^\circ$ ) y reducción de la amorficidad en la zona entre  $22 - 25^\circ$  ( $2\theta$ ). De igual manera, se observó que al incorporar las especies metálicas en el soporte zeolítico se incrementó la cristalinidad, aumentando de 74.0% a 83.3% para el catalizador sin metales impregnados y el catalizador con todos los metales presentes, respectivamente, asociado a la aparición de nuevos picos en el difractograma característicos de cada metal impregnado. En general, se evidencia que los catalizadores presentan una alta cristalinidad (>74%), lo cual es muy positivo para garantizar una estructura homogénea que permita la presencia de sitios activos que promuevan las reacciones de gasificación.

Respecto a la cantidad y fuerza de los sitios ácidos, todos los catalizadores presentaron tanto sitios débiles como fuertes. Sin embargo, es claro que el proceso de lavado ácido de la zeolita y la incorporación de los diferentes metales traen consigo cambios en la distribución y cantidad de los sitios ácidos. La variación en la acidez se debe a diferentes razones: i) cambio en la electronegatividad del sistema, ii) capacidad de los cationes de intercambio para formar grupos hidroxilos, iii) la ubicación preferencial, concentración y tamaño de los cationes de compensación en la estructura de la zeolita. La acidez total aumenta al incorporar los metales en la zeolita. Excepto para el catalizador T1-C5 que presenta todos los metales impregnados y muestra el valor más bajo en la acidez total (0.89 mmol  $\text{NH}_3/\text{g}$ ), debido probablemente a que algunos de ellos se ubican en los poros de la zeolita, impidiendo el ingreso de la molécula sonda hacia los sitios activos. Contrario a lo ocurrido con el catalizador T2-C5, que exhibe el valor más alto de acidez fuerte (1.30 mmol  $\text{NH}_3/\text{g}$ ), lo cual se puede explicar porque los diferentes estados de coordinación de los metales son los responsables de los sitios ácidos medios y fuertes. De acuerdo al análisis de acidez, se puede sugerir que el proceso de síntesis aplicado, fue útil para la obtención de un agente catalítico, dado que en la mayoría de los materiales se evidencia un

incremento en la acidez total, parámetro importante para promover sitios activos que catalicen las reacciones de gasificación.

Mediante el análisis SEM se identificó que la mordenita natural presenta partículas polidispersas, de forma irregular, de grano fino que muestran una notable propensión a la aglomeración, relacionado con defectos estructurales muy comunes en materiales prístinos. En la mordenita modificada se evidenció que el lavado ácido conllevó a un alisamiento de la superficie, producto de la elución de los cationes de intercambio, tomando un aspecto laminar por capas pequeñas y delgadas que no presentan agregación, promoviendo la formación de mesoporos por la generación de los mismos durante el tratamiento o por la limpieza de los canales de la mordenita natural. También se pudo apreciar la conformación de agregados sobre la superficie, debido a la deposición de los metales en el soporte zeolítico, generando consigo una posible reducción en el área superficial específica.

En línea con lo anterior, se pudo apreciar el cambio significativo en el área superficial específica de los catalizadores debido al tratamiento ácido, incrementando de 25.28 a 183.34 m<sup>2</sup>/g en la mordenita natural y la mordenita modificada, respectivamente, asociado con la eliminación de algunos elementos o impurezas orgánicas que bloquean los poros del catalizador. También se obtuvo que al incorporar los metales en el soporte, el área BET de los catalizadores se reduce considerablemente, disminuyendo de 25.28 a 4.52 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T1-C1 y T1-C5, y de 183.34 a 6.79 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T2-C1 y T2-C5, respectivamente. Esta reducción obedece esencialmente a la obstrucción de los poros por la distribución aleatoria de los metales sobre la superficie de la zeolita. El volumen total de poro presenta un comportamiento similar al área BET, aumentando luego del lavado ácido de la mordenita y disminuyendo por la impregnación de metales en el soporte zeolítico. No obstante, aunque el área superficial específica de la mayoría de los catalizadores es baja (<30 m<sup>2</sup>/g), diferentes autores han encontrado que algunos catalizadores pese a tener un área BET baja han demostrado ser activos en el proceso catalítico, debido a que las reacciones se pueden dar en diferentes regiones de la zeolita como en los microporos, en las bocas de los poros o en la superficie externa.

Finalmente, se puede inferir que en general todos los catalizadores presentan una buena estabilidad térmica, puesto que a 1,000 °C la pérdida máxima de peso es 8.4%. Se destaca que no existen diferencias estadísticamente significativas entre la pérdida de peso de los catalizadores soportados en mordenita natural y mordenita modificada. En las curvas TG/DTG se observan dos zonas importantes de descomposición de la mayoría de los catalizadores, la primera en el rango entre 100-150 °C, debido a la eliminación del agua no ligada a la estructura de la zeolita. La segunda zona entre 600-800 °C relacionado con la pérdida del agua estructural (grupos hidroxilo) o la descomposición del cuarzo presente en el material zeolítico. Sin embargo, todos los catalizadores estabilizan las pérdidas de masa

en torno a los 800 °C. Esto ratifica el buen desempeño térmico que podrá tener el catalizador durante la producción de syngas a partir de biomasa a temperaturas elevadas.

### 3.5 REFERENCIAS

- [1] M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, y B. Buszewski, «Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, n.º 9, pp. 1269-1277, 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2010.05.006.
- [2] N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. A. Panahi, F. Atabi, y B. K. Shahraki, «Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent», *Environment Protection Engineering*, vol. 39, n.º 1, pp. 139-152, 2013, doi: 10.37190/epe130111.
- [3] M. S. Mastuli, N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, S. Sivasangar, M. I. Saiman, y Y. H. Taufiq-Yap, «Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 16, pp. 11215-11228, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.174.
- [4] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, y I. Takahara, «Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites», *Energy Fuels*, vol. 20, n.º 2, pp. 432-438, mar. 2006, doi: 10.1021/ef050283m.
- [5] ZEOCOL S.A.S, «Aplicaciones de las zeolitas», 2020. <https://www.zeocol.com/> (accedido 3 de septiembre de 2021).
- [6] O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V. M. Gun'ko, y J. Ryczkowski, «Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 87, n.º 3, pp. 243-254, ene. 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.08.002.
- [7] Y. Ganjkhanelou, E. Groppo, S. Bordiga, M. A. Volkova, y G. Berlier, «Incorporation of Ni into HZSM-5 zeolites: Effects of zeolite morphology and incorporation procedure», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 229, pp. 76-82, jul. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.04.002.
- [8] F. Azzolina Jury, I. Polaert, L. Estel, y L. B. Pierella, «Synthesis and characterization of MEL and FAU zeolites doped with transition metals for their application to the fine chemistry under microwave irradiation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 453, pp. 92-101, feb. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.11.046.
- [9] R. P. Townsend y E. N. Coker, «Ion exchange in zeolites», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, pp. 467-524, 2001. doi: 10.1016/S0167-2991(01)80253-6.
- [10] M. S. Berber-Mendoza, R. Leyva-Ramos, P. Alonso-Davila, J. Mendoza-Barron, y P. E. Diaz-Flores, «Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, n.º 6, pp. 966-973, jun. 2006, doi: 10.1002/jctb.1483.
- [11] J. C. Arroyave Manco, «Preparation of catalysts for olefin oligomerization reaction», Doctoral Thesis, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2017.
- [12] A. Jentys y J. A. Lercher, «Techniques of zeolite characterization», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, Elsevier, pp. 345-386, 2001. doi: 10.1016/S0167-2991(01)80250-0.
- [13] M. Jurczyk, Ed., *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*, 1.<sup>a</sup> ed. Jenny Stanford Publishing, 2017. doi: 10.1201/9781315364445.

- [14] Y. Leng, *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Singapore ; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2008.
- [15] B. L. Dutrow y C. M. Clark, «X-ray Powder Diffraction (XRD)», *Geochemical Instrumentation and Analysis*. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) (accedido 8 de septiembre de 2021).
- [16] T. Fawcett, J. Faber, S. Kabbekodu, F. Mcclune, y D. Rafaja, «PDF-4+, the material identification database», en *Microstructure Analysis in Materials Science*, Freiberg, Germany, jun. 2005, pp. 1-3.
- [17] K. K. Shah y J. Saikia, «Ca-modified MFI zeolite: A study on its synthesis, characterization and catalytic activity», *Iranian Journal of Catalysis*, vol. 9, n.º 4, pp. 273-280, 2019.
- [18] C. H. Bartholomew y R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. doi: 10.1002/9780471730071.
- [19] R. H. López, «Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte», Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina, 2004.
- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett, y E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n.º 2, pp. 309-319, feb. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [21] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, y J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. doi: 10.1002/9783527610044.
- [22] J. M. Thomas y W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. Weinheim; New York: VCH, 1997.
- [23] R. Bardestani, G. S. Patience, y S. Kaliaguine, «Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, n.º 11, pp. 2781-2791, nov. 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [24] E. P. Barrett, L. G. Joyner, y P. P. Halenda, «The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n.º 1, pp. 373-380, ene. 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [25] M. L. Ojeda, J. M. Esparza, A. Campero, S. Cordero, I. Kornhauser, y F. Rojas, «On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N<sub>2</sub> sorption on SBA-15 substrata», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n.º 9, pp. 1859-1866, abr. 2003, doi: 10.1039/B300821E.
- [26] J. C. Groen, L. A. Peffer, y J. Pérez-Ramírez, «Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, n.º 1, pp. 1-17, jun. 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [27] P. J. Carrott, M. M. Ribeiro Carrott, y Suhas, «Comparison of the Dubinin–Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins», *Carbon*, vol. 48, n.º 14, pp. 4162-4169, nov. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.07.031.
- [28] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, y M. Thommes, «Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons», *Carbon*, vol. 47, n.º 7, pp. 1617-1628, jun. 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.01.050.

- [29] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. Sing, P. L. Llewellyn, y G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Second edition. Amsterdam: Elsevier/AP, 2014.
- [30] L. A. Gallego V., «Efecto de las características de las materias primas nacionales en la eficiencia de la producción de nopol», Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2020.
- [31] T. Ishii y T. Kyotani, «Temperature Programmed Desorption», en *Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, pp. 287-305, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3.
- [32] C. F. Imbachi, «Evaluación de las condiciones de los tratamientos post-síntesis en la obtención de la zeolita jerárquica Y», Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2020.
- [33] V. M. Rakić, V. T. Dondur, R. V. Hercigonja, y V. Andrić, «The investigation of strong active sites of dealuminated y-type zeolite by TPD of carbon monoxide», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 72, n.º 3, pp. 761-767, jun. 2003, doi: 10.1023/A:1025049727731.
- [34] M. Faraldos y C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2da ed. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [35] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004.
- [36] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, y L. Pasupulety, «In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 190, n.º 3, pp. 261-274, oct. 2001, doi: 10.1016/S0927-7757(01)00690-2.
- [37] M. Lefrancois y G. Malbois, «The nature of the acidic sites on mordenite. Characterization of adsorbed pyridine and water by infrared study», *Journal of Catalysis*, vol. 20, n.º 3, pp. 350-358, 1971, doi: 10.1016/0021-9517(71)90097-2.
- [38] L. K. Patrylak, O. P. Pertko, A. V. Yakovenko, Y. G. Voloshyna, V. A. Povazhnyi, y M. M. Kurmach, «Isomerization of linear hexane over acid-modified nanosized nickel-containing natural Ukrainian zeolites», *Applied Nanoscience*, n.º 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s13204-021-01682-1.
- [39] W. M. Groenewoud, «Thermogravimetry», en *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, 2001. doi: 10.1016/B978-0-444-50604-7.X5000-6.
- [40] L. M. Martínez, «Oxidación Catalítica de Diclorometano y Clorobenceno con Pd o Ni Soportados en Óxidos Sol - Gel e Hidrotalcitas Ni/Mg/Al y Pd/Mg/Al», Tesis Doctoral, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2004.
- [41] S. K. Wahono, J. Stalin, J. Addai-Mensah, W. Skinner, A. Vinu, y K. Vasilev, «Physico-chemical modification of natural mordenite-clinoptilolite zeolites and their enhanced CO<sub>2</sub> adsorption capacity», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 294, p. 109871, mar. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109871.
- [42] G. A. Nasser *et al.*, «Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 61, pp. 20-25, abr. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.11.025.
- [43] S. M. Yakout y E. H. Borai, «Adsorption behavior of cadmium onto natural chabazite: batch and column investigations», *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, n.º 22-24, pp. 4212-4222, jul. 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.803938.

- [44] Y. Wang, H. Jia, P. Chen, X. Fang, y T. Du, «Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n.º 3, pp. 4368-4378, may 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.061.
- [45] L. F. Cortes Henao, *Zeolitas I*. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, pp. 101-112, 2001.
- [46] G. Yuan, H. Seyama, M. Soma, B. K. Theng, y A. Tanaka, «Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies», *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 34, n.º 3, pp. 625-648, may 1999, doi: 10.1080/10934529909376856.
- [47] V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, y T. M. Bernats'ka, «Adsorption of Copper on Transcarpathian Mordenite», *Adsorption Science & Technology*, vol. 14, n.º 5, pp. 267-277, oct. 1996, doi: 10.1177/026361749601400501.
- [48] M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos, y P. A. Jacobs, «Pd-Zeolites as Heterogeneous Catalysts in Heck Chemistry», *Journal of Catalysis*, vol. 209, n.º 1, pp. 225-236, jul. 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3630.
- [49] J. Sanchez, «Valorization of biomass towards isomerization of monoterpenes epoxides with heterogeneous materials», Doctoral Thesis, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2020.
- [50] S. K. Wahono, J. Skinner, J. Addai-Mensah, y K. Vasilev, «Preliminary study: Combination of amine and natural zeolite as new adsorbent material for CO<sub>2</sub> capture», en *Chemeca 2016: Chemical Engineering - Regeneration, Recovery and Reinvention*, Melbourne, Vic., pp. 900-910, 2016.
- [51] A. Humphries, D. H. Harris, y P. O'connor, «Chapter 2 The Nature of Active Sites in Zeolites: Influence on Catalyst Performance», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, J. S. Magee y M. M. Mitchell, Eds. Elsevier, pp. 41-82, 1993. doi: 10.1016/S0167-2991(08)63825-2.
- [52] M. L. Occelli, *Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining*, vol. 375. Washington, DC: American Chemical Society, 1988. doi: 10.1021/bk-1988-0375.
- [53] A. Corma, «Application of Zeolites in Fluid Catalytic Cracking and Related Processes», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 49, P. A. Jacobs y R. A. van Santen, Eds. Elsevier, pp. 49-67, 1989. doi: 10.1016/S0167-2991(08)61708-5.
- [54] P. H. Emmett, «Catalysis», *Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific ed.)*, vol. 44, n.º 5, p. 320, may 1955, doi: 10.1002/jps.3030440531.
- [55] F. Arena, R. Dario, y A. Parmaliana, «A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods», *Applied Catalysis A: General*, vol. 170, n.º 1, pp. 127-137, may 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00041-6.
- [56] E. Alarcón, A. L. Villa, y C. Montes de Correa, «Efecto de las condiciones de síntesis hidrotérmica de Sn-MCM-41 en la producción de nopol», *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n.º 49, pp. 19-29, sep. 2009.
- [57] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, y H. Y. Zhu, «Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA», *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n.º 33, pp. 6525-6531, ago. 1997, doi: 10.1021/jp971366+.
- [58] F. Lónyi y J. Valyon, «On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 47, n.º 2-3, pp. 293-301, oct. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00389-4.

- [59]H. G. Karge, «Comparative Measurements on Acidity of Zeolites», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 65, G. Öhlmann, H. Pfeifer, y R. Fricke, Eds. Elsevier, pp. 133-156, 1991. doi: 10.1016/S0167-2991(08)62903-1.
- [60]V. Dondur, V. Rakic, L. Damjanovic, y A. Auroux, «Comparative study of the active sites in zeolites by different probe molecules», *J Serb Chem Soc*, vol. 70, n.º 3, pp. 457-474, 2005, doi: 10.2298/JSC0503457D.
- [61]C. F. Poole, «Chapter 2 - High-Performance Precoated Stationary Phases», en *Instrumental Thin-Layer Chromatography*, Boston: Elsevier, 2015, pp. 31-51. doi: 10.1016/B978-0-12-417223-4.00002-9.
- [62]J. F. Gelves, «Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones», Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2017.
- [63]H. G. Karge, V. Dondur, y J. Weitkamp, «Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites», *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n.º 1, pp. 283-288, ene. 1991, doi: 10.1021/j100154a053.
- [64]E. G. Derouane *et al.*, «The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity», *Catalysis Reviews*, vol. 55, n.º 4, pp. 454-515, oct. 2013, doi: 10.1080/01614940.2013.822266.
- [65]M. Boronat y A. Corma, «Factors Controlling the Acidity of Zeolites», *Catal Lett*, vol. 145, n.º 1, pp. 162-172, ene. 2015, doi: 10.1007/s10562-014-1438-7.
- [66]J. M. Rodríguez, J. O. Prieto, P. J. Villegas, A. Curbelo, B. Bucki, y Á. Mollineda, «Zeolita sódica como intercambiador de iones plomo (II)», *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 8, n.º 1, pp. 83-86, 2004.
- [67]L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3.<sup>a</sup> ed. New York, USA: Cornell University Press, 1960.
- [68]E. A. Alarcón, A. L. Villa, y C. M. de Correa, «Characterization of Sn- and Zn-loaded MCM-41 catalysts for nopol synthesis», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 122, n.º 1-3, pp. 208-215, jun. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.03.003.
- [69]X. Chu *et al.*, «Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde to nopol», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 230, pp. 166-176, ago. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.05.010.
- [70]V. V. Kovalenko *et al.*, «Surface chemistry of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: Effect of thermal treatment and additives», *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, n.º 1, pp. 52-55, sep. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.10.047.
- [71]P. Djinović *et al.*, «Natural aluminosilicates for catalytic depolymerization of polyethylene to produce liquid fuel-grade hydrocarbons and low olefins», *Catalysis Today*, vol. 258, pp. 648-659, dic. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.12.047.
- [72]M. Tamura, K. I. Shimizu, y A. Satsuma, «Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides», *Applied Catalysis A: General*, vol. 433-434, pp. 135-145, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.05.008.
- [73]J. Zhao, G. Wang, L. Qin, H. Li, Y. Chen, y B. Liu, «Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite Y», *CATCOM*, vol. 73, pp. 98-102, 2016, doi: 10.1016/j.catcom.2015.10.020.
- [74]M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, y J. E. Sueiras, «Effect of microwaves in the dealumination of mordenite on its surface and acidic properties»,

- Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 118, n.º 1-3, pp. 341-347, 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.09.005.
- [75] P. Tamizhdurai, A. Ramesh, P. S. Krishnan, S. Narayanan, K. Shanthi, y S. Sivasanker, «Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 287, pp. 192-202, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.06.012.
- [76] T. Kurniawan, O. Muraza, I. A. Bakare, M. A. Sanhoob, y A. M. Al-Amer, «Isomerization of n-Butane over Cost-Effective Mordenite Catalysts Fabricated via Recrystallization of Natural Zeolites», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, n.º 6, pp. 1894-1902, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04040.
- [77] W. Li, C. Tu, J. Zheng, Y. Luo, y Z. Da, «Influence of Acid Wash on the Structural and Catalytic Properties of the Hierarchical Zeolite Y», *Chemistry Select*, vol. 1, n.º 5, pp. 934-939, abr. 2016, doi: 10.1002/slct.201600089.
- [78] X. Pu, N. W. Liu, y L. Shi, «Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 201, pp. 17-23, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.056.
- [79] X. S. Wang, R. J. Li, C. C. Yu, Y. X. Liu, C. M. Xu, y C. X. Lu, «Enhanced activity and stability over hierarchical porous mordenite (MOR) for carbonylation of dimethyl ether: Influence of mesopores», *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 48, n.º 8, pp. 960-969, 2020, doi: 10.1016/s1872-5813(20)30067-0.
- [80] H. Zhang *et al.*, «Synthesis of micro-mesoporous materials ZSM-5/FDU-12 and the performance of dibenzothiophene hydrodesulfurization», *RSC Advances*, vol. 7, n.º 45, pp. 28038-28047, 2017, doi: 10.1039/c7ra03679e.
- [81] P. Intarapong, S. Iangthanasarat, P. Phanthong, A. Luengnaruemitchai, y S. Jai-In, «Activity and basic properties of KOH/mordenite for transesterification of palm oil», *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, n.º 5, pp. 690-700, 2013, doi: 10.1016/S2095-4956(13)60092-3.
- [82] A. Ates y C. Hardacre, «The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 372, n.º 1, pp. 130-140, abr. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.01.017.
- [83] C. Wang *et al.*, «Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment», *Applied Surface Science*, vol. 498, p. 143874, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143874.
- [84] M. D. Esquivel, «Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos», Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2011.
- [85] A. Nieto, «Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y carbón», Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2011.
- [86] M. D. González, Y. Cesteros, y P. Salagre, «Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 144, n.º 1-3, pp. 162-170, oct. 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.04.009.
- [87] N. Li *et al.*, «Pd nanoparticle-decorated Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of Bisphenol A», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 356, pp. 440-450, abr. 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.01.029.
- [88] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

- [89] M. Wahab, F. Darain, A. Karim, y J. Beltramini, «Nano-confined synthesis of highly ordered mesoporous carbon and its performance as electrode material for electrochemical behavior of riboflavin (vitamin B2) and dopamine», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 10, n.º 9, Art. n.º 9, 2015.
- [90] C. M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mayanna, y F. Schüth, «Facile Template Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon with Polypyrrole as Carbon Precursor», *Chem. Mater.*, vol. 17, n.º 2, pp. 355-358, ene. 2005, doi: 10.1021/cm049164v.
- [91] H. Smail, K. Shareef, y Z. Ramli, «Synthesis of Mesoporous Mordenite Zeolite by Different Natural Raw Materials», *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 11, n.º 1, pp. 27-34, 2017.
- [92] M. M. Haring, «Treatise on Physical Chemistry», *J. Chem. Educ.*, vol. 8, n.º 4, p. 772, abr. 1931, doi: 10.1021/ed008p772.1.
- [93] K. S. Page y P. A. Monson, «Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material», *Phys. Rev. E*, vol. 54, n.º 6, pp. 6557-6564, dic. 1996, doi: 10.1103/PhysRevE.54.6557.
- [94] T. K. Katranas, A. G. Vlessidis, V. A. Tsiatouras, K. S. Triantafyllidis, y N. P. Evmiridis, «Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 61, n.º 1-3, pp. 189-198, jul. 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00367-6.
- [95] A. Dzedzicka, B. Sulikowski, y M. Ruggiero-Mikołajczyk, «Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite», *Catalysis Today*, vol. 259, pp. 50-58, ene. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.04.039.
- [96] Hernawan, S. K. Wahono, R. Maryana, y D. Pratiwi, «Modification of Gunungkidul Natural Zeolite as Bioethanol Dehydrating Agents», *Energy Procedia*, vol. 65, pp. 116-120, ene. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.01.042.
- [97] E. P. Favvas, C. G. Tsanaktsidis, A. A. Sapalidis, G. T. Tzilantonis, S. K. Papageorgiou, y A. C. Mitropoulos, «Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. C, n.º 225, pp. 385-391, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.021.
- [98] L. R. Radović, P. L. Walker, y R. G. Jenkins, «Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars», *Fuel*, vol. 62, n.º 7, pp. 849-856, jul. 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90041-8.
- [99] D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. S.-M. de Lecea, y J. P. Joly, «Calcium-carbon interaction study: Its importance in the carbon-gas reactions», *Carbon*, vol. 29, n.º 3, pp. 361-369, ene. 1991, doi: 10.1016/0008-6223(91)90205-W.
- [100] A. Sayari, E. Crusson, S. Kaliaguine, y J. R. Brown, «External surface areas of H-ZSM 5 zeolites», *Langmuir*, vol. 7, n.º 2, pp. 314-317, feb. 1991, doi: 10.1021/la00050a019.
- [101] X. Du y E. Wu, «Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 9, n.º 68, pp. 1692-1699, 2007, doi: 10.1016/j.jpics.2007.04.013.
- [102] E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki, y K. Aika, «Importance of the specific surface area of the catalyst in oxidative dimerization of methane over promoted magnesium oxide», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.º 1, pp. 19-20, ene. 1987, doi: 10.1039/C39870000019.
- [103] M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, y C. H. Christensen, «Catalysis with hierarchical zeolites», *Catalysis Today*, vol. 168, n.º 1, pp. 3-16, jun. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.007.

- [104] C. H. Christensen, I. Schmidt, y C. H. Christensen, «Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of n-hexadecane», *Catalysis Communications*, vol. 9, n.º 5, pp. 543-546, 2004, doi: 10.1016/j.catcom.2004.07.003.
- [105] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, y R. Ryoo, «Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity», *Nat Mater*, vol. 5, n.º 9, pp. 718-723, sep. 2006, doi: 10.1038/nmat1705.
- [106] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 3.<sup>a</sup> ed. London: Academic Press Elsevier, 2018.
- [107] R. A. Arnold y J. M. Hill, «Catalysts for gasification: a review», *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, n.º 3, pp. 656-672, 2019, doi: 10.1039/C8SE00614H.
- [108] M. A. Klunk *et al.*, «Synthesis and characterization of mordenite zeolite from metakaolin and rice husk ash as a source of aluminium and silicon», *Chem. Pap.*, vol. 74, n.º 8, pp. 2481-2489, ago. 2020, doi: 10.1007/s11696-020-01095-4.
- [109] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. New York, USA: Wiley, 1974.

## CAPÍTULO IV. CINÉTICA DE LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA DEL CUESCO DE PALMA

Una estimación adecuada de los parámetros cinéticos es esencial para el diseño, escalado y optimización del proceso de gasificación [1], [2]. El método más común para estudios cinéticos es el análisis termogravimétrico (TGA), ya que puede controlar con mejor precisión las condiciones de reacción, así como controlar la pérdida de peso con respecto al tiempo, proporcionando datos importantes para determinar algunas características cinéticas como el orden de reacción, energía de activación y velocidad de reacción [3]–[5]. La reactividad del char depende de tres características principales de la muestra: estructura química, constituyentes inorgánicos y porosidad [6]. Diferentes modelos cinéticos han sido estudiados para determinar la reactividad del char a partir de los resultados experimentales en el TGA, tales como: modelo lineal, modelo de núcleo de decreciente, modelo de poro aleatorio, modelo volumétrico y modelo de grano, entre otros [7], [8]. La elección de un buen modelo cinético se basa en su capacidad para hacer coincidir estrechamente los datos experimentales con complejidades matemáticas limitadas [6].

En el proceso de gasificación controlado por la cinética química, la reacción del carbono y el agente gasificante es la etapa más lenta [7]. Por lo tanto, diferentes catalizadores han sido evaluados para aumentar la velocidad de reacción. Meng *et al.* estudiaron el efecto catalítico de los carbonatos de metales alcalinos en la gasificación de carbón con CO<sub>2</sub>, y encontraron que los tres catalizadores (Li, Na, K) conducen a una mayor actividad siendo el litio el más alto [9]. Asimismo, Irfan *et al.* en su revisión citan una serie de estudios que utilizan catalizadores metálicos para mejorar la reactividad de la gasificación de carbón con dióxido de carbono [10]. Otra investigación realizada por Huley *et al.* encontraron que la cantidad de alquitrán se redujo y el rendimiento de gas de síntesis aumentó significativamente, al incorporar Fe, Co, Ni y Ru en la gasificación de biomasa leñosa con CO<sub>2</sub> [11]. Es por ello que el estudio de la cinética intrínseca en la gasificación de cuesco de palma y la identificación del catalizador apropiado para acelerar la conversión podría ser un hito en el uso de este proceso a mayor escala.

Este capítulo se centra en determinar el efecto de los catalizadores soportados en la mordenita natural y el agente gasificante en el modelamiento cinético de la gasificación del cuesco de palma. Inicialmente se describe el procedimiento aplicado para el análisis termogravimétrico sin catalizadores y con catalizadores, luego se definen los modelos evaluados (lineal, grano y volumétrico) para determinar la cinética intrínseca de la gasificación. Posteriormente se identifican y comparan las etapas de descomposición del cuesco de palma sin y con catalizadores. Seguidamente se analizan los parámetros cinéticos obtenidos de la gasificación del cuesco de palma con CO<sub>2</sub> y vapor sin catalizadores. En la siguiente sección se evalúa el efecto de los catalizadores T1-C1, T1-C2 y T1-C5 en la tasa de descomposición del cuesco de palma a diferentes temperaturas, y se determina el efecto de los mismos catalizadores en el modelamiento cinético de la

gasificación del cuesco de palma con CO<sub>2</sub>. Finalmente, se presentan las conclusiones parciales del capítulo.

## 4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1.1 Análisis termogravimétrico del cuesco de palma sin catalizadores

Los estudios de descomposición térmica del cuesco de palma sin catalizadores se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA), Linseis STA PT1600, en el Laboratorio de Ciencias de la Energía de la Universidad Nacional de Colombia. El cuesco de palma fue secado en un horno convencional por 12 horas a 105 °C, antes de llevar a cabo el análisis termogravimétrico. La descomposición térmica se llevó a cabo en dos zonas: la zona de pirólisis a una tasa de calentamiento de 15 °C/min y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min; y la zona de gasificación isotérmica. En el proceso de gasificación se aplicó un diseño factorial de (2) factores: Temperatura (T) y Agente gasificante (A), a diferentes niveles cada uno según se muestra en la Tabla 4.1. En total se realizaron seis tratamientos ( $k = 6$ ), cada tratamiento se realizó por duplicado ( $r = 2$ ). De otra parte, para cada experimento el tamaño de muestra aproximada fue 20 mg, con un tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$  y el tiempo en la zona de gasificación fue 60 min.

**Tabla 4.1** Matriz de diseño de tratamientos de TGA sin catalizadores

Temperatura [T] (°C)	Agente gasificante [A]	
	A <sub>1</sub> = CO <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> = Vapor
T <sub>1</sub> = 750	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
T <sub>2</sub> = 850	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>
T <sub>3</sub> = 950	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>

### 4.1.2 Análisis termogravimétrico del cuesco de palma con catalizadores

Los estudios de descomposición térmica del cuesco de palma con catalizadores (T1-C1, T1-C2, T1-C5) se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA), Shimadzu TGA-50/50H, en el “Bioenergy and Biofuels Research Laboratory” de la Universidad de Auburn (U.S.A.) El cuesco de palma fue secado en un horno convencional por 12 horas a 105 °C, antes de llevar a cabo el análisis termogravimétrico. La descomposición térmica se llevó a cabo en dos zonas: la zona de pirólisis a una tasa de calentamiento de 15 °C/min y un flujo de nitrógeno de 20 ml/min; y la zona de gasificación isotérmica. En el proceso de gasificación se aplicó un diseño factorial de (2) factores: Temperatura (T) y Catalizador (C), a diferentes niveles cada uno según se muestra en la Tabla 4.2. En total se realizaron nueve tratamientos ( $k = 9$ ), cada tratamiento se realizó por duplicado ( $r = 2$ ). De otra parte, para

cada experimento el tamaño de muestra aproximada fue 10 mg (i.e. 9 mg de cuesco de palma, 1 mg de catalizador), con un tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$ , el tiempo en la zona de gasificación fue 60 min y el agente gasificante  $\text{CO}_2$  con un flujo de 20 ml/min.

Los catalizadores utilizados fueron seleccionados con el fin de estudiar la interacción de la mordenita natural (T1-C1), con los metales: Ni (T1-C2), Ca y K (T1-C5) en la cinética de la gasificación catalítica del cuesco de palma, lo cual es muy valioso para predecir el posible comportamiento de los demás catalizadores en la reacción con el *char* de cuesco de palma durante el proceso de gasificación.

**Tabla 4.2** Matriz de diseño de tratamientos de TGA con catalizadores

Temperatura [T] (°C)	Catalizador [C]		
	C <sub>1</sub> = T1-C1	C <sub>2</sub> = T1-C2	C <sub>3</sub> = T1-C5
T <sub>1</sub> = 700	$k_1$	$k_2$	$k_3$
T <sub>2</sub> = 800	$k_4$	$k_5$	$k_6$
T <sub>3</sub> = 850	$k_7$	$k_8$	$k_9$

#### 4.1.3 Modelamiento cinético aplicado

La conversión de una partícula de *char* resulta de la interacción de varios procesos físicos, como la transferencia de masa a través de los poros dentro de la partícula, la transferencia de masa de los reactivos gaseosos al exterior de la partícula, y la cinética intrínseca de la reacción [12]. Para evaluar la cinética química intrínseca, la conversión debe ocurrir en el régimen I y así separar las contribuciones de los fenómenos químicos y de transporte, para ello se deben garantizar ciertas condiciones como baja temperatura de reacción, alto flujo del reactivo gaseoso, poca cantidad de muestra y tamaño de partícula pequeño [13], [14]. En el estudio actual se plantea que la reacción de la gasificación del cuesco de palma se desarrolla en el régimen cinético intrínseco, puesto que se siguieron las recomendaciones de diferentes autores respecto a las condiciones de operación del análisis termogravimétrico (peso de muestra, tamaño de partícula, temperatura, flujo de gas), que permitan suprimir las limitaciones por transferencia de calor y masa [15]–[17].

El modelamiento se basó en la última zona según la Figura 4.4 para determinar la cinética intrínseca de la gasificación de cuesco de palma sin y con catalizadores, con el fin de calcular los parámetros cinéticos como energía de activación (E), factor pre-exponencial (A), velocidad de reacción (k) y orden de reacción (n). Inicialmente se determinó la conversión de la biomasa durante la gasificación, la cual está dada por la Ec. 4-1 [18], [23].

$$dX/dt = k(T)f(X)$$

Ec. 4-1

Donde  $(dX/dt)$  es la velocidad de la reacción de gasificación;  $k(T)$  es la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura ( $T$ );  $f(X)$  es una función dependiente del modelo cinético, que expresa el cambio en las propiedades físicas y químicas de la biomasa durante la reacción. Respecto a la constante  $k(T)$ , se puede expresar con la ecuación de Arrhenius (Ec. 4-2) donde  $k_0$  es el factor pre-exponencial;  $E$  es la energía de activación y  $R$  es la constante universal del gas.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad \text{Ec. 4-2}$$

Un parámetro importante para determinar la conversión de la biomasa y por ende la cinética de la gasificación es  $f(X)$ , la cual se relaciona con el modelo cinético utilizado, en el estudio se implementaron tres modelos para interpretar y modelar los resultados experimentales obtenidos en el TGA: el modelo lineal (ML), el modelo de grano (MG) y el modelo volumétrico (MV). El modelo lineal considera que la reacción de gasificación solo depende de la temperatura de reacción, con una dependencia lineal de conversión en el tiempo ( $t$ ), se representa por la Ec. 4-3 [6].

$$X = k_{ML}t \quad \text{Ec. 4-3}$$

El modelo de grano o el modelo de núcleo sin reaccionar fue propuesto por Szekely y Evans [19], el modelo asume que un pellet sólido está formado por una cantidad de partículas pequeñas o grano y que el pellet se convierte en un material poroso durante la reacción. En este modelo, el poro rodea el grano y la reacción se produce en la superficie del grano. Por lo tanto, el agente gasificante para reaccionar con el grano debe desactivarse a través del poro para alcanzar la superficie del grano. La reacción ocurre inicialmente en la superficie externa de los granos y se mueve gradualmente hacia adentro, una capa de producto se formará en la superficie del grano a lo largo del tiempo, así una vez formada la región del producto, comenzará a resistir la reacción entre el agente gasificante y el grano. La reacción general se describe según la Ec. 4-4.

$$X = 1 - (k_{MG}t)^{2/3} \quad \text{Ec. 4-4}$$

El modelo volumétrico asume que se produce una reacción homogénea en toda la muestra, lo que significa que no considera los cambios en la estructura de la partícula durante la reacción. Los agentes gasificantes reaccionan con la muestra en todos los sitios activos, la reacción se distribuye uniformemente tanto en el exterior como en el interior de la biomasa, se define por la Ec. 4-5 [20].

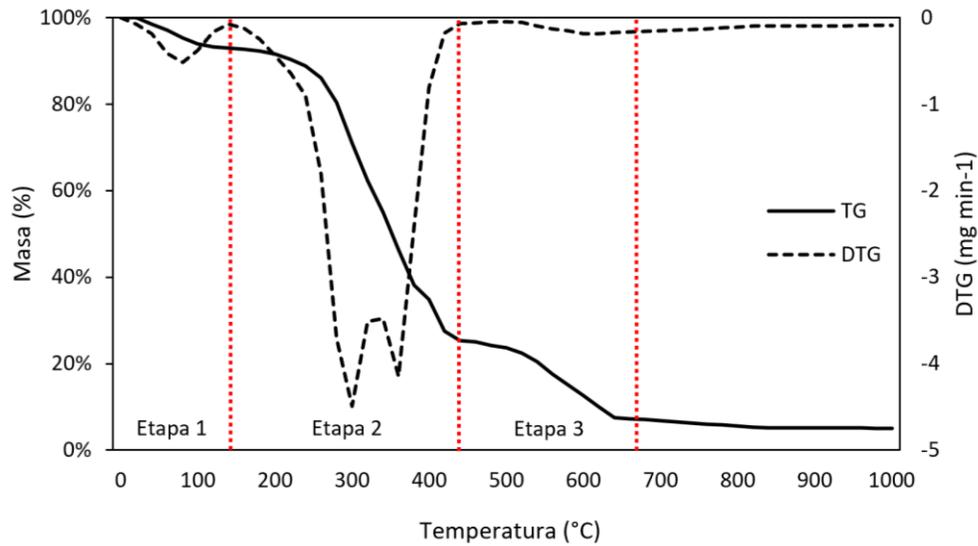
$$X = 1 - \exp(-k_{MV}t) \quad \text{Ec. 4-5}$$

## 4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.2.1 Efecto del agente gasificante en la cinética de gasificación del cuesco de palma

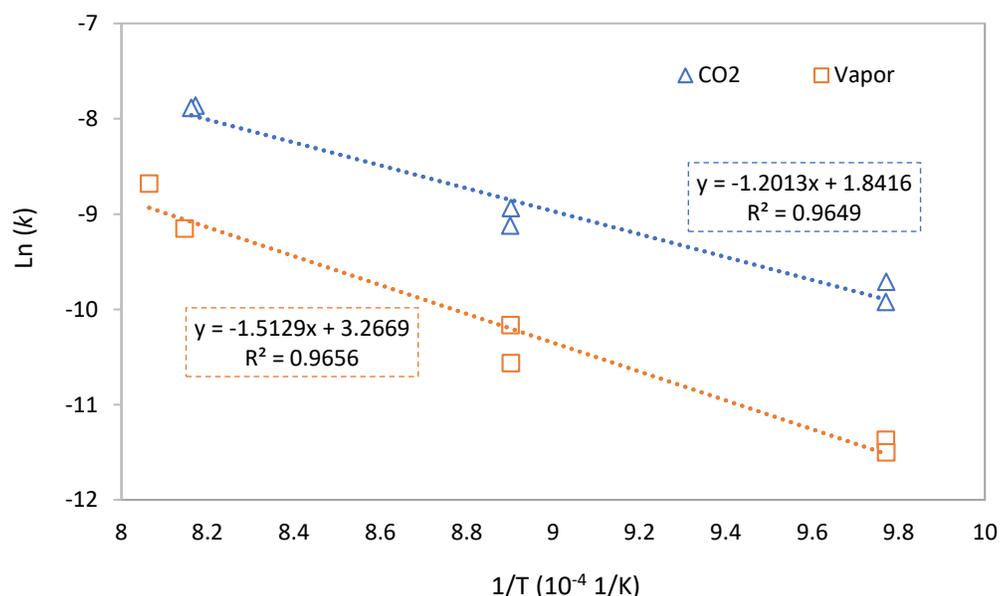
Inicialmente se analizó la reactividad térmica del cuesco de palma durante la gasificación no catalizada, utilizando dos tipos de agentes gasificantes (i.e. vapor y CO<sub>2</sub>). Se encontró que el cuesco de palma está compuesto principalmente de hemicelulosa, celulosa, lignina, minerales y algunos extractos de biopolímeros que son componentes menores [21], [22]. La proporción de estos componentes afectan la textura, las propiedades físicas (e.g. densidad, dureza) y, lo más importante, la reactividad térmica y su combustión. La descomposición térmica del cuesco de palma se desarrolla en diferentes etapas, en la Figura 4.1 se muestran los resultados del análisis TG/DTG a una tasa de calentamiento de 15 °C min<sup>-1</sup>, temperatura de gasificación de 950 °C, CO<sub>2</sub> como agente gasificante y sin utilizar catalizadores.

En la etapa 1, a temperaturas entre 30 y 140 °C se evidencia una reducción de masa correspondiente a la humedad del material [23]. En la etapa 2 que oscila entre 140 y 435 °C ocurre la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, se puede observar que la curva DTG presenta dos picos, el primero asociado a la volatilización de la hemicelulosa que generalmente ocurre entre 160-360 °C y el segundo pico correspondiente a la degradación de la celulosa que se da entre 240 y 410 °C aproximadamente [3], [24]. En la última etapa, la degradación térmica ocurre entre 435 y 670 °C correspondiente a la descomposición de la lignina y la oxidación del char [25]. El pico de DTG que aparece alrededor de 600 °C es indicativo de la descomposición de la lignina, mientras que la leve curvatura observada sobre los 780 °C se puede atribuir a la combustión del carbón, que generalmente ocurre entre 700 y 900 °C [26]. La interpretación de estos resultados es fundamental para conocer el comportamiento cinético (i.e. velocidad de la reacción, energía de activación, factor preexponencial) del cuesco de palma durante la gasificación catalítica y no catalítica.



**Figura 4.1** Identificación de etapas de descomposición del cuesco de palma

Una vez conocido el comportamiento térmico del cuesco de palma durante el proceso de gasificación no catalizado. Se procedió a estimar mediante la gráfica de Arrhenius (Figura 4.2) los parámetros cinéticos en función del agente gasificante utilizado, para ello el valor obtenido de  $\ln(k)$  se graficó contra  $(1/T)$ , donde se alcanzó una correlación lineal entre las diferentes temperaturas evaluadas (i.e. 750, 850, 950 °C), tanto para la gasificación con vapor como con  $\text{CO}_2$ . Este procedimiento fue aplicado para cada uno de los modelos evaluados (ML, MG, MV), en la Figura 4.2 se muestran los resultados de los modelos que demostraron el mejor coeficiente de determinación ( $R^2$ ) con los resultados experimentales, el modelo lineal (ML) con un ajuste del 0.966 y el modelo de grano (MG) con un ajuste del 0.965 para la gasificación del cuesco de palma con vapor y  $\text{CO}_2$ , respectivamente. Lo anterior permite inferir que los modelos analizados pueden satisfacer en alto grado el comportamiento de los datos experimentales.



**Figura 4.2** Gráfico de Arrhenius para la gasificación del cuesco de palma

Teniendo en cuenta que la energía de activación determina la barrera energética que se debe superar para dar a inicio a la reacción, un valor bajo de energía sugiere que hay un mejor escenario para que ocurran las reacciones [27]. Con base en lo anterior, se puede inferir que la gasificación con vapor tiene una mayor reactividad, puesto que la energía de activación ( $E = 95.71$  KJ/mol), para iniciar las reacciones heterogéneas es menor comparado con el  $\text{CO}_2$  ( $E = 105.60$  KJ/mol), teniendo en cuenta los datos obtenidos para los modelos que presentaron el coeficiente de determinación más alto (Tabla 4.3). Este resultado corresponde con los estudios cinéticos realizados por Zhang *et al.*, donde la reactividad de gasificación de los carbones de antracita con vapor fue unas 10 veces mayor que la de los carbones con  $\text{CO}_2$  [28]; y por Ahmed y Gupta, quienes concluyeron que la gasificación de *char* de madera con  $\text{CO}_2$  duró aproximadamente 60 minutos, mientras que la gasificación con vapor duró aproximadamente 22 minutos. La velocidad de reacción promedio para la gasificación con vapor fue casi el doble que la del  $\text{CO}_2$  [29]. Asimismo, Shahabuddin y Bhattacharya investigaron el comportamiento de la gasificación del carbón bituminoso usando diferentes reactivos de  $\text{CO}_2$ , vapor y una mezcla de  $\text{CO}_2$  y vapor, en un reactor de flujo arrastrado a temperaturas de 1,000 y 1,200 °C. Logrando una conversión de carbono máxima del 86% con gasificación con vapor a una temperatura de 1,200 °C en comparación con el 74% de la gasificación con  $\text{CO}_2$ . La mayor conversión de carbono de la gasificación con vapor se debe a la mayor reactividad que la gasificación con  $\text{CO}_2$  [30].

De otra parte, la reacción con  $\text{CO}_2$  presenta un factor de frecuencia ( $k_0$ ) un poco superior ( $A = 7.21$  min<sup>-1</sup>), comparado con la reacción con vapor ( $A = 5.83$  min<sup>-1</sup>), lo cual sugiere un mayor nivel de colisiones moleculares durante la gasificación, favoreciendo a su vez la

interacción entre el carbono, agente gasificante y moléculas formadas durante el proceso [31]. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos para la constante  $k$ , se denota que el modelo volumétrico (MV) presenta la mayor velocidad de reacción, tanto para la gasificación con vapor como con  $\text{CO}_2$ , que corresponden a  $1.53 \times 10^{-3}$  y  $1.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. No obstante, se evidencia un bajo coeficiente de determinación ( $R^2 < 0.8$ ), lo cual significa que el modelo no explica con buena precisión lo que ocurre a nivel experimental. Por lo tanto, no es posible atribuir la velocidad de reacción del modelo a la velocidad de reacción de gasificación del cuesco de palma.

**Tabla 4.3** Modelamiento cinético de la gasificación del cuesco de palma

Parámetro	Vapor			$\text{CO}_2$		
	ML	MG	MV	ML	MG	MV
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1.71 \times 10^{-4}$	$3.06 \times 10^{-4}$	$1.53 \times 10^{-3}$	$4.72 \times 10^{-5}$	$7.68 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-3}$
$E \text{ (KJ/mol)}$	95.71	86.42	62.49	112.18	105.60	77.62
$A \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5.83	3.92	1.58	8.62	7.21	5.15
$n$	0.45	0.6	0.99	0.05	0.20	0.90
$R^2$	0.916	0.881	0.661	0.951	0.962	0.790

Respecto a los tres modelos analizados en la Tabla 4.3, se considera el modelo lineal como el mejor modelo para describir la reactividad de la gasificación del cuesco de palma con vapor, teniendo en cuenta que presenta el coeficiente de determinación más alto ( $R^2 = 0.916$ ), sugiriendo que la conversión de la biomasa depende directamente de la temperatura de reacción con una dependencia lineal en el tiempo, sin tener en cuenta los cambios físicos y químicos del biochar durante la gasificación [6]. En la investigación de Reddy *et al.*, el modelo lineal también describió con mejor precisión la gasificación del char de cuesco de palma, puesto que presentó el error cuadrático medio más bajo (0.009) respecto al modelo volumétrico (0.017) y modelo de núcleo decreciente (0.015) [6]. En cuanto a la gasificación con  $\text{CO}_2$ , el modelo de grano demostró expresar con mayor precisión el mecanismo de reacción, planteando que el cuesco de palma cuenta con un núcleo inicial sin reaccionar, la reacción comienza fuera del gránulo y luego avanza hacia el núcleo, a medida que el agente gasificante se desactiva [18]. Un fenómeno similar encontró Lerkkasemsan en el modelamiento cinético de la gasificación de cuesco de palma con  $\text{CO}_2$ , concluyendo que el modelo de grano presentó un mayor ajuste con los datos experimentales comparado con los otros modelos evaluados: modelo volumétrico y modelo de poro aleatorio (“Random Pore Model – RPM”) [18].

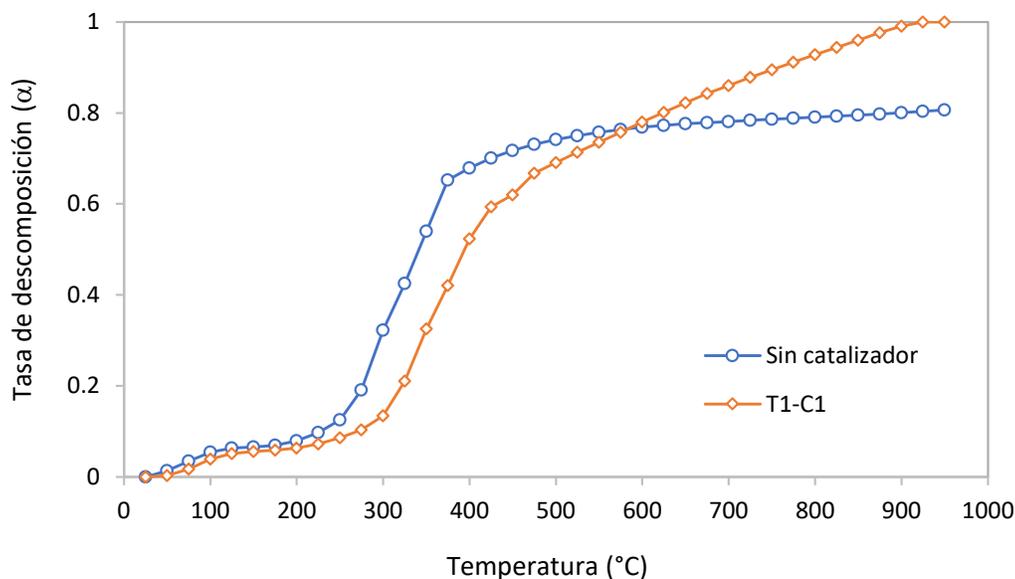
#### 4.2.2 Efecto de los catalizadores en la cinética de gasificación del cuesco de palma

En el análisis termogravimétrico del cuesco de palma sin catalizadores se utilizaron tres temperaturas de gasificación (750, 850, 950 °C). Sin embargo, al incorporar los

catalizadores en el análisis se encontró que la tasa de descomposición de la biomasa ( $\alpha$ ) se incrementó al aumentar la temperatura de la reacción. Por lo tanto, para estimar el efecto de la temperatura y el catalizador en la descomposición del cuesco de palma, se llevó a cabo un TGA preliminar con el catalizador T1-C1, llevando el equipo desde temperatura ambiente hasta 950 °C a una tasa de calentamiento de 15 °C/min, mediante un flujo de nitrógeno de 20 ml/min, con un peso de muestra aproximada de 10 mg (i.e. 9 mg de cuesco de palma, 1 mg de catalizador). La tasa de descomposición de la biomasa ( $\alpha$ ) se representa como un parámetro relacionado con la temperatura en forma adimensional según la Ec. 4-6, donde  $W_i$ ,  $W$ , y  $W_f$  es el peso inicial, actual y final de la muestra durante el experimento.

$$\alpha = \frac{(W_i - W)}{W_i - W_f} \quad \text{Ec. 4-6}$$

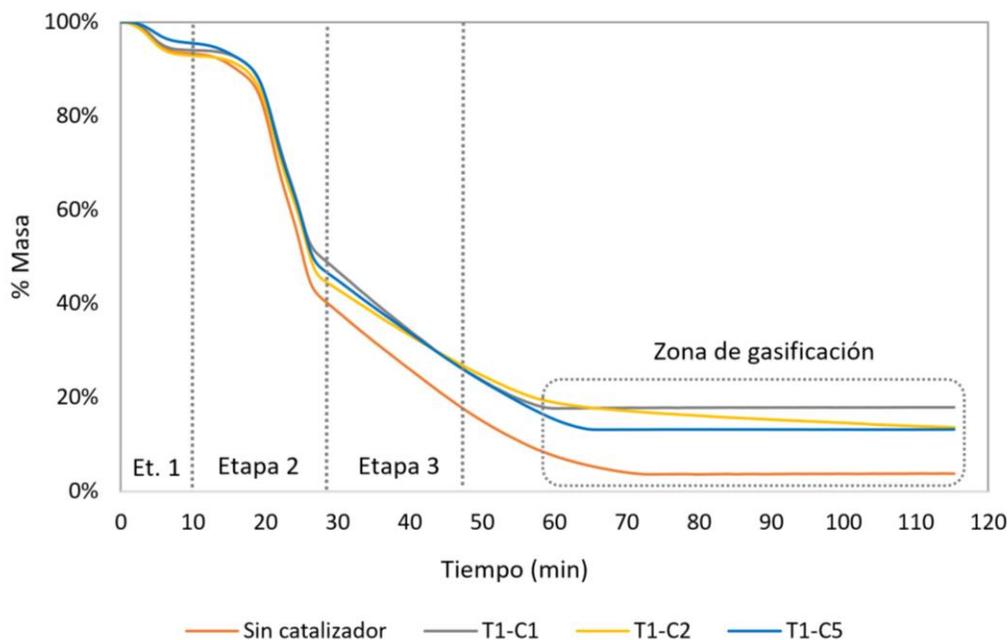
En la Figura 4.3 se puede identificar que la tasa de descomposición del cuesco de palma incrementa significativamente después de los 600 °C cuando se utiliza el catalizador T1-C1 en el análisis termogravimétrico, para el caso del proceso que no utiliza catalizador se alcanza una tasa de descomposición máxima de 0.81 (i.e. 81%) al llegar a los 950 °C, contrario a lo que ocurre cuando se incorpora el catalizador T1-C1 que la tasa máxima de 1.0 (i.e. 100%) se alcanza al llegar a los 925 °C, lo anterior obedece probablemente a que el catalizador mejora la reactividad del proceso haciendo que la descomposición del cuesco de palma se acelere [23], lo cual corresponde con lo observado en la zona de gasificación (Figura 4.4), donde la temperatura redujo el tiempo de descomposición del cuesco de palma, cumpliendo así la función de catalizar las reacciones intervinientes en la conversión de la biomasa.



**Figura 4.3** Comportamiento de la tasa de descomposición del cuesco de palma

Con base en lo anterior, las temperaturas de análisis para la gasificación del cuesco de palma con catalizadores se modificaron a 750, 800 y 850 °C, debido a que el modelamiento cinético se desarrolla en la zona de gasificación según la Figura 4.4. Por lo tanto, es necesario contar con un masa del biochar suficiente que permita evaluar su reacción con el agente gasificante y el catalizador durante el tiempo de gasificación.

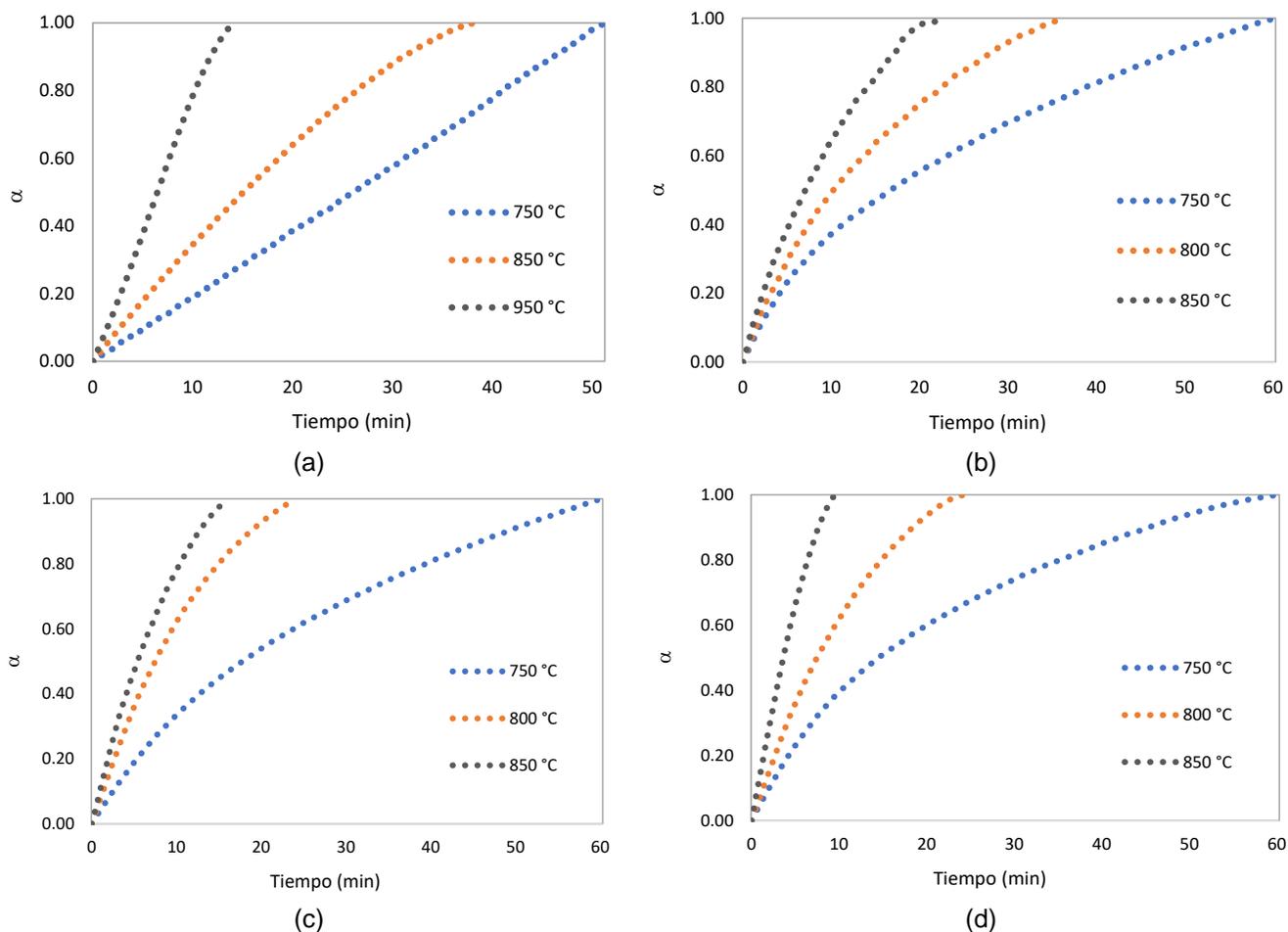
Similar a lo ocurrido en la Figura 4.1 también se puede evidenciar que la descomposición térmica del cuesco de palma con catalizadores sigue las mismas etapas: i) eliminación de la humedad, ii) descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, iii) degradación de la lignina [23]. En la Figura 4.4 se observa que las dos primeras etapas son similares, tanto para el proceso sin catalizador como para el proceso con catalizadores. En la etapa 3 y en la zona de gasificación se evidencia un cambio entre el proceso catalizado y no catalizado, relacionado principalmente con la masa del catalizador que no se descompone en este rango de temperatura, debido a la estabilidad térmica de los catalizadores de acuerdo a la Figura 3.18, por ello se evidencia una diferencia en la masa restante (biomasa + catalizador) entre el proceso catalizado y no catalizado que oscila entre 10% y 15%, aproximadamente. También es posible identificar que el catalizador T1-C5 permite obtener el mayor grado de degradación de la biomasa (86.9%), sugiriendo que la incorporación de los metales en el soporte aumenta la reactividad del proceso de gasificación del cuesco de palma, lo cual corresponde con la Tabla 4.4, donde la energía de activación más baja (81.22 KJ/mol) fue obtenida por el catalizador T1-C5.



**Figura 4.4** Descomposición térmica del cuesco de palma a 850 °C

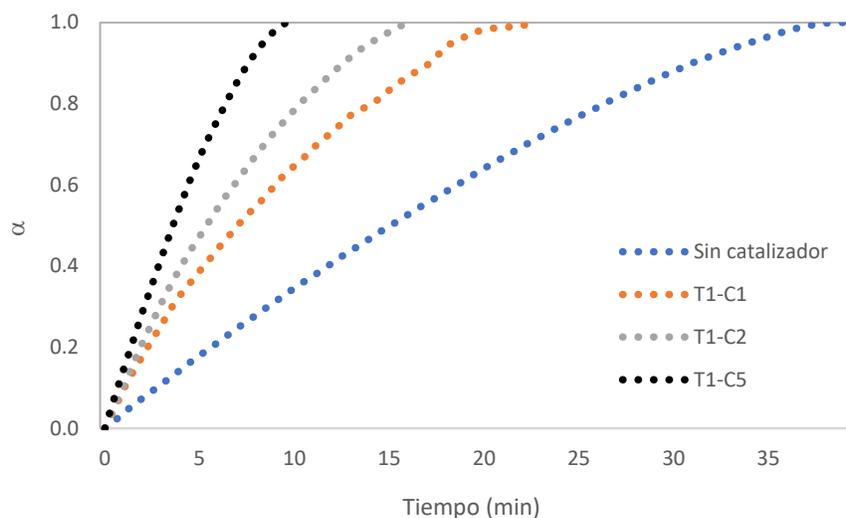
Como es bien conocido, la temperatura de gasificación es uno de los parámetros más influyentes en la velocidad de la reacción de gasificación [32], [33]. Por lo tanto, en el estudio cinético de la gasificación del cuesco de palma sin y con catalizadores, se varió el rango de temperatura entre 750-950 °C y 750-850 °C, respectivamente. En la Figura 4.5 se muestran los resultados de la tasa de descomposición del biochar versus el tiempo, aplicando la Ec. 4-6 en la zona de gasificación. Según lo esperado, la conversión de carbono fue sensible a la temperatura de reacción, donde las altas temperaturas mejoraron la tasa de conversión del biochar, puesto que las reacciones de gasificación son endotérmicas y el aumento de la temperatura promueve su desarrollo. Para la gasificación sin catalizador con CO<sub>2</sub> el tiempo requerido para lograr la conversión completa fue alrededor de 51 minutos a 750 °C, mientras que este tiempo se acortó a 39 y 14 minutos a temperaturas de 850 y 950°C, respectivamente. Similar a lo ocurrido en la gasificación con catalizadores con CO<sub>2</sub>, para el caso del catalizador T1-C2 se observa que el tiempo requerido para alcanzar la conversión total se reduce de 60 a 16 minutos al aumentar la temperatura de gasificación de 750 a 850 °C.

Diferentes autores también han encontrado resultados similares, Lahijani *et al.* reportaron que para la gasificación de char de neumáticos con CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (850, 900, 950 y 1,000 °C), la conversión total de carbono se dio a los 700 minutos a 850 °C, lo cual se redujo a 36 minutos a 1,000 °C [34]. Del mismo modo, Lahijani *et al.* confirmaron el efecto significativo de la temperatura en la promoción de la reactividad del char, en el estudio de gasificación de la cáscara de nuez con CO<sub>2</sub>, alcanzaron el 100% de conversión del carbono en casi 18 min a 1,000 °C, mientras que este tiempo se prolongó a 210 min a 800 °C [17]. Aunque evidentemente el uso de altas temperaturas mejora la velocidad de reacción de la gasificación, desde el punto de vista económico y operativo del proceso, no resultaría muy conveniente manejar temperaturas elevadas. Además, es posible a temperaturas muy altas la reacción podría cambiar al régimen controlado por difusión de poro, donde se requiere una buena comprensión de la morfología del char y su microestructura, para estudiar el rendimiento general de la gasificación [35].



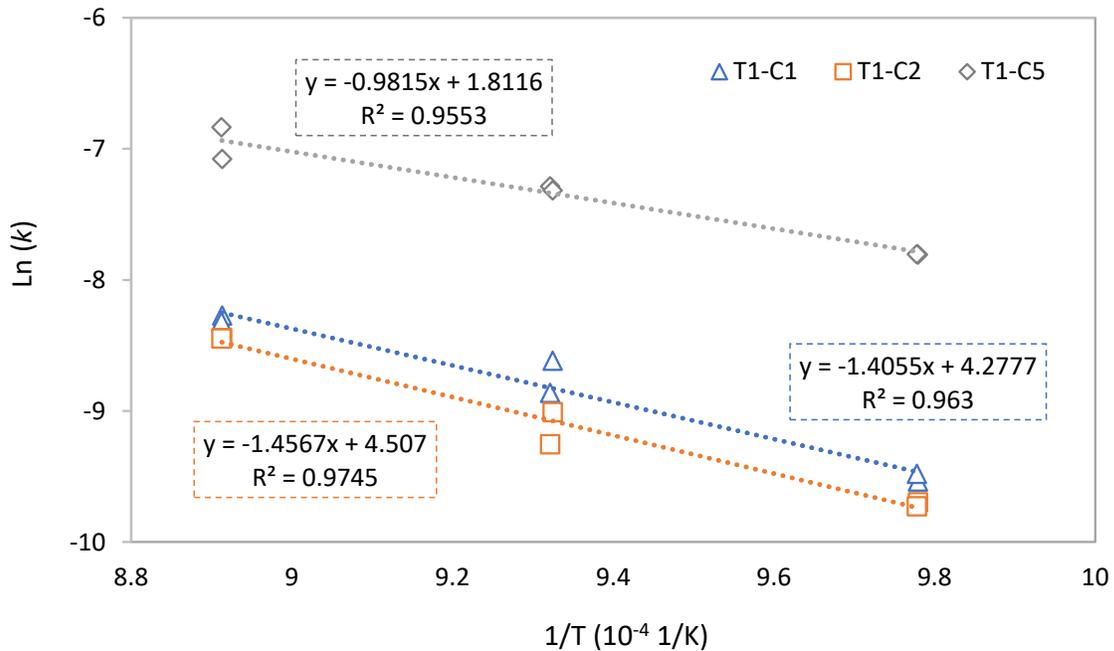
**Figura 4.5** Tasa de descomposición del cuesco de palma en la gasificación, a) sin catalizador, b) T1-C1, c) T1-C2, d) T1-C5

En línea con lo anterior, en la Figura 4.6 se puede observar que la incorporación de catalizadores también aumenta la velocidad de la reacción de gasificación y por ende disminuye el tiempo de conversión del carbono. Para la gasificación del cuesco de palma a 850 °C con el catalizador T1-C5, T1-C2 y T1-C1 el tiempo total de conversión del biochar es aproximadamente de 10, 15 y 23 min, respectivamente, por debajo de lo registrado para la gasificación sin catalizador a la misma temperatura, donde el tiempo aumenta a 39 min. Lo cual está relacionado con la menor barrera energética que impone la gasificación con catalizadores para iniciar las reacciones del proceso, como se puede apreciar en la Tabla 4.4 la energía de activación para la gasificación con catalizadores es menor respecto a la gasificación sin catalizador. Huang *et al.* también concluyeron que los catalizadores utilizados en la gasificación de biochar de madera con  $\text{CO}_2$  disminuyeron el tiempo de conversión del carbono total, mostrando el siguiente orden de efectividad  $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg}$  [36].



**Figura 4.6** Efecto de catalizadores en el tiempo de conversión del biochar a 850 °C

De otra parte, similar al método aplicado para estimar los parámetros cinéticos de la gasificación sin catalizador, mediante la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) obtenida para cada temperatura en los diferentes modelos evaluados, el logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción ( $\ln k$ ) se graficó versus el inverso de la temperatura ( $1/T$ ) para determinar los parámetros cinéticos de la gasificación del cuesco de palma catalizada. En la Figura 4.7 se muestran los resultados de los modelos que demostraron el mejor coeficiente de determinación ( $R^2$ ) con los resultados experimentales, el modelo lineal (ML) con un ajuste del 0.963 para la gasificación con T1-C1, el modelo volumétrico (MV) con un ajuste del 0.975 para la gasificación con T1-C2, y el modelo de grano con un ajuste del 0.955 para la gasificación con T1-C5. El alto coeficiente de determinación ( $> 0.95$ ) sugiere que los modelos evaluados explican en buena medida el proceso de gasificación del cuesco de palma. Se observó que existe una correlación lineal en el gráfico de Arrhenius a las temperaturas evaluadas, lo cual supone que la reacción se mantuvo en el régimen controlado cinética o químicamente, similar a lo reportado por Lahijani *et al.*, no obstante, los mismos autores identificaron que al incrementar la temperatura por encima de 900 °C, el mecanismo de reacción fue controlado por la difusión de poro [17]. Por lo anterior, el estudio cinético y los experimentos de gasificación en el reactor de lecho fijo se mantuvieron por debajo de esta temperatura.



**Figura 4.7** Gráfico de Arrhenius para la gasificación catalítica del cuesco de palma

Se determinó que la incorporación de metales en el soporte catalítico trae consigo cambios en los parámetros cinéticos, en la Tabla 4.4 se observa que en línea con lo expuesto anteriormente, el catalizador T1-C5 presentó mayor reactividad, a partir de una energía de activación más baja (81.22 KJ/mol) y una mayor velocidad de reacción ( $9.59 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) comparado con los otros catalizadores y la gasificación no catalizada. El mejor desempeño del catalizador T1-C5 podría estar asociado a la presencia de K, Ca y Ni en su composición. El potasio ha mostrado una buena actividad catalítica debido a la propiedad de formar compuestos de intercalación con el carbono, como K-C-K, que aumentan la distancia entre capas y causan expansión de volumen, facilitando así la penetración de moléculas [37]–[39]. Los enlaces C-C existentes entre las capas se debilitan y se mejora la reacción de gasificación [37]. No obstante, la principal causa de desactivación del potasio es la interacción con el material mineral presente en la biomasa [40]. Por lo tanto, una estrategia es la adición de un material que inhiba esta interacción, Jiang *et al.* utilizaron el calcio para evitar la inactivación del potasio, encontrando una sinergia entre el Ca y K, logrando que las especies de Ca actuaran como un elemento disuasorio de las reacciones de desactivación del potasio con la materia mineral del cuesco de palma, lo cual conllevó a que el K se mantuviera por más tiempo catalíticamente activo durante la gasificación y así mejorara la tasa de reacción [41]. Otro beneficio de la incorporación de Ca es la posibilidad de formar grupos oxigenados C(O) en la superficie del biochar [42], debido a la capacidad del calcio de formar carbonatos con el CO<sub>2</sub> producido durante la reacción (e.g. CaCO<sub>3</sub>), lo que conduce a una mayor reactividad del carbono [43].

Diferentes estudios han evidenciado el efecto positivo de los metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición en la reactividad de la gasificación de biomásas. Sadhwani *et al.* informaron que los cuatro catalizadores utilizados en la gasificación del char de pino con CO<sub>2</sub> disminuyeron la energía de activación del proceso, el potasio reportó el mejor efecto catalítico con una energía de activación de 114 kJ/mol, seguido por el calcio (102 kJ/mol), sodio (75 kJ/mol) y magnesio (74 kJ/mol) [7]. Lahijani *et al.* informaron que la energía de activación del char de cuesco de palma en el proceso de gasificación de CO<sub>2</sub> se redujo de 298 a 253 kJ/mol en presencia de 5% de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [35]. Zhang *et al.* estudiaron la reactividad de gasificación de varias biomásas catalizadas por metales, reportaron que la reactividad de la gasificación se mejoró en presencia de metales alcalinos (K y Na) seguidos de metales alcalinotérreos (Ca y Mg) [44]. En otra investigación llevada a cabo por Huang *et al.*, se examinó la influencia de varios compuestos metálicos en la reactividad de gasificación de CO<sub>2</sub> del char de madera. Los resultados revelaron el efecto promotor de la carga del catalizador en la mejora de la reactividad del carbono en el orden de K > Na > Ca > Fe > Mg [36].

**Tabla 4.4** Modelamiento cinético de la gasificación catalítica del cuesco de palma con CO<sub>2</sub>

Catalizador	Modelo	Parámetro				
		k (s <sup>-1</sup> )	E (KJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>
Sin catalizador	Lineal	4.72x10 <sup>-5</sup>	112.18	8.62	0.05	0.951
	Grano	7.68x10 <sup>-5</sup>	105.60	7.21	0.20	0.962
	Volumétrico	1.09x10 <sup>-3</sup>	77.62	5.15	0.90	0.790
T1-C1	Lineal	1.11x10 <sup>-4</sup>	97.77	4.16	0.00	0.963
	Grano	2.50x10 <sup>-4</sup>	116.86	72.08	0.20	0.946
	Volumétrico	1.66x10 <sup>-4</sup>	107.34	17.32	0.10	0.956
T1-C2	Lineal	2.15x10 <sup>-4</sup>	121.10	90.65	0.15	0.964
	Grano	1.70x10 <sup>-4</sup>	113.18	31.03	0.10	0.974
	Volumétrico	1.08x10 <sup>-4</sup>	97.37	3.66	0.00	0.975
T1-C5	Lineal	2.49x10 <sup>-3</sup>	100.46	119.52	0.95	0.950
	Grano	9.59x10 <sup>-3</sup>	81.22	5.85	0.75	0.955
	Volumétrico	1.72x10 <sup>-3</sup>	92.34	34.69	0.88	0.951

En el estudio actual se puede evidenciar que los catalizadores mostraron el siguiente desempeño en la reducción de la energía de activación T1-C5 > T1-C2 > T1-C1. Respecto al factor pre-exponencial (A) se encuentra en el rango reportado por otros estudios, por ejemplo, la investigación realizada por Ninduangdee *et al.* para la gasificación de cuesco de palma y ráquis de palma, presentaron un A entre 2.82 – 44.83 y 62.2 – 208 min<sup>-1</sup>, respectivamente [3]. De igual forma, en el estudio de Reddy *et al.* en la gasificación de

cuesco de palma con  $\text{CO}_2$  en un rango de temperatura entre 800 a 1000 °C, reportaron un factor preexponencial ( $\text{min}^{-1}$ ) para los diferentes modelos cinéticos evaluados: lineal (1.59), volumétrico (6.58), grano (4.18) y poro aleatorio (4.49) [6].

Se describe de manera general la reacción a la cual se determina la cinética. La reacción Boudouard ( $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ ) que usa  $\text{CO}_2$  como agente gasificante consiste en tres pasos según el mecanismo propuesto por Rao *et al.*, que constituyen una secuencia cíclica, donde el metal (Ni, Ca, K) actúa como un sitio activo. En el primer paso, el metal reacciona con el  $\text{CO}_2$  para oxidarse y formar CO, luego ese metal oxidado reacciona con más  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos, seguidamente los carbonatos interactúan con el C de la biomasa, se reduce de nuevo el metal y forma CO [45]. Respecto a los modelos aplicados para describir el proceso de gasificación catalizada del cuesco de palma, se identificó que no existe un modelo único que defina la reacción del biochar con los diferentes catalizadores, planteando que su comportamiento varía de acuerdo al catalizador incorporado. Con base en el coeficiente de determinación de cada modelo, es posible sugerir que la reacción del biochar con los catalizadores T1-C1, T1-C2 y T1-C5 sigue el mecanismo definido en el modelo lineal, volumétrico y de grano, respectivamente. Es válido resaltar que la gasificación del cuesco de palma sin catalizador presenta una energía de activación baja (105.60 KJ/mol), lo cual podría atribuirse al contenido inorgánico presente en la biomasa, especialmente al potasio que ocupa el segundo lugar en la composición total, es decir, 0.19% p/p (Tabla 2.4). Similar a lo ocurrido en el estudio de Dupont *et al.*, donde analizaron diecinueve *chars* de biomasa gasificadas en condiciones isotérmicas en una termobalanza, encontrando que la variación en la reactividad en un factor de más de treinta parecía estar correlacionada con los elementos inorgánicos de la biomasa. En particular, se destacó el efecto catalítico del potasio (K), así como el efecto inhibitor del silicio (Si) y el fósforo (P) [15].

### 4.3 CONCLUSIONES

La gasificación no catalizada del cuesco de palma con vapor presenta una mayor reactividad, puesto que la energía de activación es menor, comparada con la gasificación con  $\text{CO}_2$ . No obstante, la reacción con  $\text{CO}_2$  promueve con mayor facilidad la interacción entre el carbono, el agente gasificante y las moléculas formadas durante el proceso, debido a que posee un mayor factor de frecuencia que la reacción con vapor. Se considera que el modelo de grano describe de una mejor manera la reactividad de la gasificación del cuesco de palma con  $\text{CO}_2$ , teniendo en cuenta que presenta el coeficiente de determinación más alto, así como el modelo lineal demostró expresar con mayor precisión el mecanismo de reacción de la gasificación con vapor.

El uso del catalizador mejora la reactividad del proceso haciendo que la descomposición del cuesco de palma se acelere, la conversión del char se incrementa significativamente después de los 600 °C cuando se utiliza el catalizador T1-C1. El proceso de gasificación sin catalizador alcanza una tasa máxima de 0.81 al llegar a los 950 °C, contrario a lo que

ocurre cuando se incorpora el catalizador T1-C1 que la tasa máxima (1.0) se alcanza a los 925 °C, cumpliendo así la función de catalizar las reacciones intervinientes en la conversión de la biomasa. Se puede evidenciar que la descomposición térmica del cuesco de palma sin y con catalizadores sigue las mismas etapas: eliminación de la humedad, descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, y degradación de la lignina. Las dos primeras etapas son similares, sin embargo, en la etapa 3 y en la zona de gasificación se evidencia un cambio entre el proceso catalizado y no catalizado, relacionado principalmente con la masa del catalizador que no se descompone por su estabilidad térmica.

La incorporación de catalizadores aumenta la velocidad de la reacción de gasificación y por ende disminuye el tiempo de conversión del carbono. Para la gasificación del cuesco de palma con el catalizador T1-C5 el tiempo total de conversión del biochar es aproximadamente 10 min a 850 °C, y para la gasificación sin catalizador a esta temperatura el tiempo aumenta a 39 min. Lo cual está relacionado con la menor barrera energética que impone la gasificación con catalizadores para iniciar las reacciones del proceso. De igual forma, las altas temperaturas mejoran la tasa de conversión del biochar, en la gasificación sin catalizador con CO<sub>2</sub> el tiempo requerido para lograr la conversión completa fue de 51 minutos a 750 °C, mientras que este tiempo se acortó a 39 y 14 minutos a temperaturas de 850 y 950°C, respectivamente, lo cual se atribuye a que las reacciones de gasificación son endotérmicas y el aumento de la temperatura promueve su desarrollo.

Los metales impregnados en el soporte catalítico generaron cambios en los parámetros cinéticos, el catalizador T1-C5 presentó la energía de activación más baja y la mayor velocidad de reacción. El desempeño del catalizador T1-C5 podría estar asociado a la presencia de K, Ca y Ni en su composición, es posible que el calcio y el potasio desarrollaron un efecto sinérgico, evitando la desactivación del potasio por su interacción con el material mineral de la biomasa, promoviendo así una mayor actividad catalítica. El siguiente orden se sugiere por el desempeño de los catalizadores en la reducción de la energía de activación T1-C5 > T1-C2 > T1-C1. Finalmente, se determinó que no existe un modelo único que defina la reacción del biochar con los diferentes catalizadores, planteando que su comportamiento varía de acuerdo al catalizador incorporado. Con base en el coeficiente de determinación de cada modelo, es posible suponer que la reacción del biochar con los catalizadores T1-C1, T1-C2 y T1-C5 sigue el mecanismo definido en el modelo lineal, modelo volumétrico y modelo de grano, respectivamente.

#### 4.4 REFERENCIAS

- [1] B. Das, A. Bhattacharya, y A. Datta, «Kinetic modeling of biomass gasification and tar formation in a fluidized bed gasifier using equivalent reactor network (ERN)», *Fuel*, vol. 280, p. 118582, nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118582.
- [2] A. M. Salem y M. C. Paul, «An integrated kinetic model for downdraft gasifier based on a novel approach that optimises the reduction zone of gasifier», *Biomass and Bioenergy*, vol. 109, pp. 172-181, feb. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.12.030.

- [3] P. Ninduangdee, V. I. Kuprianov, E. Y. Cha, R. Kaewrath, P. Youngyuen, y W. Atthawethworawuth, «Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling», *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 453-458, nov. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.518.
- [4] B. Wang *et al.*, «Thermogravimetric and Kinetic Analysis of High-Temperature Thermal Conversion of Pine Wood Sawdust under CO<sub>2</sub>/Ar», *Energies*, vol. 14, n.º 17, p. 5328, ago. 2021, doi: 10.3390/en14175328.
- [5] X. Wang *et al.*, «Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics», *Bioresource Technology*, vol. 219, pp. 510-520, nov. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.136.
- [6] K. Suresh, A. S. Ahmed, y C. Srinivasakannan, «Gasification kinetics of date palm seed using carbon dioxide», *International Journal of Environmental Research*, vol. 7, n.º 1, pp. 97-104, 2013.
- [7] N. Sadhwani, S. Adhikari, M. R. Eden, Z. Wang, y R. Baker, «Southern pines char gasification with CO<sub>2</sub>—Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals», *Fuel Processing Technology*, vol. 150, pp. 64-70, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.04.037.
- [8] I. Sircar, A. Sane, W. Wang, y J. P. Gore, «Experimental and modeling study of pinewood char gasification with CO<sub>2</sub>», *Fuel*, vol. 119, pp. 38-46, mar. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.11.026.
- [9] L. Meng, M. Wang, H. Yang, H. Ying, y L. Chang, «Catalytic effect of alkali carbonates on CO<sub>2</sub> gasification of Pingshuo coal», *Mining Science and Technology*, vol. 21, n.º 4, pp. 587-590, jul. 2011, doi: 10.1016/j.mstc.2011.01.001.
- [10] M. F. Irfan, M. R. Usman, y K. Kusakabe, «Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review», *Energy*, vol. 36, n.º 1, pp. 12-40, ene. 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.10.034.
- [11] S. Hurley, H. Li, y C. Xu, «Effects of impregnated metal ions on air/CO<sub>2</sub>-gasification of woody biomass», *Bioresource Technology*, vol. 101, n.º 23, pp. 9301-9307, dic. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.123.
- [12] C. Di Blasi, «Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, n.º 2, pp. 121-140, 2009, doi: 10.1016/j.peccs.2008.08.001.
- [13] L. Lin y M. Strand, «Investigation of the intrinsic CO<sub>2</sub> gasification kinetics of biomass char at medium to high temperatures», *Applied Energy*, vol. 109, pp. 220-228, sep. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.027.
- [14] A. Zoulalian, R. Bounaceur, y A. Dufour, «Kinetic modelling of char gasification by accounting for the evolution of the reactive surface area», *Chemical Engineering Science*, vol. 138, pp. 281-290, dic. 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.07.035.
- [15] C. Dupont *et al.*, «How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics», *Energy*, vol. 109, pp. 430-435, ago. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.04.094.
- [16] J. A. Garcia-Nunez *et al.*, «Evaluation of alternatives for the evolution of palm oil mills into biorefineries», *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, pp. 310-329, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.05.020.
- [17] P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, y M. Mohammadi, «CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts», *Bioresource Technology*, vol. 144, pp. 288-295, sep. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.059.
- [18] N. Lerkkasemsan, «Kinetic Modeling of CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity of Palm Kernel Shell (PKS)», *MSF*, vol. 886, pp. 122-127, mar. 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.886.122.

- [19] J. Szekely y J. W. Evans, «A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary», *Chemical Engineering Science*, vol. 25, n.º 6, pp. 1091-1107, 1970, doi: 10.1016/0009-2509(70)85053-9.
- [20] D. K. Seo, S. K. Lee, M. W. Kang, J. Hwang, y T. U. Yu, «Gasification reactivity of biomass chars with CO<sub>2</sub>», *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, n.º 12, pp. 1946-1953, dic. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.08.008.
- [21] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, y S. Kucukbayrak, «Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis», *Fuel Processing Technology*, vol. 91, n.º 7, pp. 759-764, jul. 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.02.009.
- [22] P. McKendry, «Energy production from biomass (part 1): overview of biomass», *Bioresource Technology*, vol. 83, n.º 1, pp. 37-46, may 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [23] M. Hussain, L. Dendena Tufa, S. Yusup, y H. Zabiri, «Thermochemical behavior and characterization of palm kernel shell via TGA/DTG technique», *Materials Today: Proceedings*, vol. 16, pp. 1901-1908, ene. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.067.
- [24] M. Varol, A. T. Atimtay, B. Bay, y H. Olgun, «Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis», *Thermochimica Acta*, vol. 510, n.º 1, pp. 195-201, oct. 2010, doi: 10.1016/j.tca.2010.07.014.
- [25] M. Lapuerta, J. J. Hernández, y J. Rodríguez, «Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis», *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, n.º 4, pp. 385-391, oct. 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2003.11.010.
- [26] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. Azlina, y M. S. M. Amran, «Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study», *Bioresource Technology*, vol. 110, pp. 628-636, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.056.
- [27] G. Marrugo, «Efectos de los cambios estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características de gas de síntesis obtenido a través de la gasificación de biochar», Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2015.
- [28] L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, y Y. Wang, «Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification-Comparison of reactivity between steam and CO<sub>2</sub> gasification», *Journal of fuel chemistry and technology*, vol. 34, n.º 3, pp. 265-269, 2006.
- [29] I. I. Ahmed y A. K. Gupta, «Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide», *Applied Energy*, vol. 88, n.º 5, pp. 1613-1619, 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.11.007.
- [30] M. Shahabuddin y S. Bhattacharya, «Effect of reactant types (steam, CO<sub>2</sub> and steam + CO<sub>2</sub>) on the gasification performance of coal using entrained flow gasifier», *International Journal of Energy Research*, vol. 45, n.º 6, pp. 9492-9501, 2021, doi: 10.1002/er.6475.
- [31] A. K. Galwey, «Melting and thermal decompositions of solids: An appraisal of mechanistic interpretations of thermal processes in crystals», *J Therm Anal Calorim*, vol. 87, n.º 2, pp. 601-615, ene. 2007, doi: 10.1007/s10973-006-7529-y.
- [32] J. Fuchs, J. C. Schmid, S. Müller, A. M. Mauerhofer, F. Benedikt, y H. Hofbauer, «The impact of gasification temperature on the process characteristics of sorption enhanced reforming of biomass», *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 10, n.º 4, pp. 925-936, dic. 2020, doi: 10.1007/s13399-019-00439-9.
- [33] J. M. Bermudez y B. Fidalgo, «15 - Production of bio-syngas and bio-hydrogen via gasification», en *Handbook of Biofuels Production (Second Edition)*, R. Luque, C. S. K. Lin, K. Wilson, y J. Clark, Eds. Woodhead Publishing, 2016, pp. 431-494. doi: 10.1016/B978-0-08-100455-5.00015-1.

- [34] P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, y M. Mohammadi, «Co-gasification of tire and biomass for enhancement of tire-char reactivity in CO<sub>2</sub> gasification process», *Bioresource Technology*, vol. 138, pp. 124-130, jun. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.179.
- [35] P. Lahijani, Z. A. Zainal, y A. R. Mohamed, «Catalytic effect of iron species on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of oil palm shell char», *Thermochimica Acta*, vol. 546, pp. 24-31, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.07.023.
- [36] Y. Huang *et al.*, «Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char», *Biotechnol Adv*, vol. 27, n.º 5, pp. 568-572, oct. 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.013.
- [37] R. A. Arnold y J. M. Hill, «Catalysts for gasification: a review», *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, n.º 3, pp. 656-672, 2019, doi: 10.1039/C8SE00614H.
- [38] T. Berdugo Vilches, J. Maric, H. Thunman, y M. Seemann, «Mapping the Effects of Potassium on Fuel Conversion in Industrial-Scale Fluidized Bed Gasifiers and Combustors», *Catalysts*, vol. 11, n.º 11, p. 1380, nov. 2021, doi: 10.3390/catal11111380.
- [39] J. Yu, Q. Guo, Y. Gong, L. Ding, J. Wang, y G. Yu, «A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification», *Fuel Processing Technology*, vol. 214, p. 106723, abr. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106723.
- [40] L. R. Radovic, P. L. Walker, y R. G. Jenkins, «Catalytic coal gasification: use of calcium versus potassium», *Fuel*, vol. 63, n.º 7, pp. 1028-1030, jul. 1984, doi: 10.1016/0016-2361(84)90329-6.
- [41] M.-Q. Jiang, R. Zhou, J. Hu, F.-C. Wang, y J. Wang, «Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Influences of calcium species», *Fuel*, vol. 99, pp. 64-71, sep. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.04.007.
- [42] K. Miura, K. Hashimoto, y P. L. Silveston, «Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity», *Fuel*, vol. 68, n.º 11, pp. 1461-1475, nov. 1989, doi: 10.1016/0016-2361(89)90046-X.
- [43] J. Wang, Y. Yao, J. Cao, y M. Jiang, «Enhanced catalysis of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for steam gasification of coal char by using Ca(OH)<sub>2</sub> in char preparation», *Fuel*, vol. 89, n.º 2, pp. 310-317, feb. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.09.001.
- [44] Y. Zhang, M. Ashizawa, S. Kajitani, y K. Miura, «Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars», *Fuel*, vol. 87, n.º 4-5, pp. 475-481, abr. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.04.026.
- [45] Y. K. Rao, A. Adjorlolo, y J. H. Haberman, «On the mechanism of catalysis of the Boudouard reaction by alkali-metal compounds», *Carbon*, vol. 20, n.o 3, pp. 207-212, 1982, doi: 10.1016/0008-6223(82)90022-7.

## **CAPÍTULO V. EFECTO DE LOS CATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE GASIFICACIÓN EN LECHO FIJO**

El uso de catalizadores en la gasificación de la biomasa y el carbón ha mostrado un interés sostenido de los investigadores de todo el mundo, debido a las ventajas de la baja temperatura de funcionamiento, la alta eficiencia de la conversión de energía, la baja inversión de capital y la selectividad en el gas producido [1], [2]. Los estudios realizados sobre el potencial de la gasificación de biomasa para la producción de gas de síntesis se pueden clasificar principalmente así: según el tipo de biomasa utilizada, el tipo de reactor, el tipo y la adición de catalizador, los productos finales y el agente gasificante [3]–[5]. Los tipos de biomasa que se han analizado incluyen desechos sólidos municipales, residuos de madera, licor negro y residuos agrícolas [6]. Se han estudiado diferentes tipos de reactores, como gasificadores de lecho fijo, gasificadores de tiro descendente, gasificadores de tiro ascendente, gasificador Texaco, gasificadores de lecho dual y gasificadores de lecho fluidizado [7]. Se ha empleado una amplia variedad de catalizadores en los procesos de gasificación, como la dolomita y zeolita, metales como potasio, calcio, y los compuestos a base de níquel [3]. Uno de los principales desafíos para el proceso de gasificación es aplicar un catalizador que pueda mejorar efectivamente el proceso, aumentar la cantidad y calidad de la producción de gas de síntesis a bajo costo. En cuanto al agente gasificante se ha utilizado vapor, aire, oxígeno y CO<sub>2</sub>. La selección depende de la economía del mismo y del gas de interés a obtener [8].

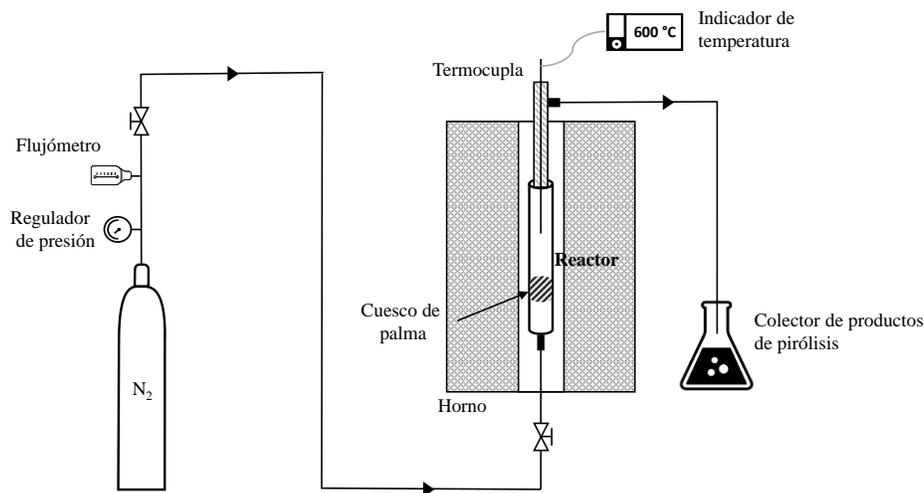
Este capítulo busca determinar el efecto de los catalizadores sintetizados en la presente investigación en la producción de hidrógeno, mediante un proceso de gasificación del char de cuesco de palma. Así como la influencia de la temperatura y el agente gasificante en el rendimiento del H<sub>2</sub> y la composición del gas de síntesis. Inicialmente se describe el montaje experimental implementado para el proceso de pirólisis y gasificación del cuesco de palma, y se describen las técnicas desarrolladas para la caracterización físico-química del char de cuesco de palma y el gas obtenido. En la sección de discusión y resultados se muestran las características físico-químicas y energéticas del biochar de cuesco de palma, así como el rendimiento alcanzado en el proceso de pirólisis, seguidamente se analiza el efecto de los diferentes catalizadores sintetizados en la producción de hidrógeno y la composición del gas obtenido en el proceso de gasificación. Por último, también se analiza el efecto de la temperatura y el agente gasificante en la producción de hidrógeno y la composición del gas obtenido en un reactor de lecho fijo.

### **5.1 MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **5.1.1 Producción de biochar de cuesco de palma**

El cuesco de palma recolectado en una planta extractora de Norte de Santander fue sometido a un proceso de pirólisis, con el fin de eliminar el material volátil y promover que

los catalizadores reaccionaran directamente con el carbono (*char*). Inicialmente el cuesco de palma fue llevado a un proceso de molienda en un molino de cuchillas, hasta alcanzar un rango de tamaño de partícula aproximado de 1-2 mm. Luego 30 g de cuesco de palma molido fueron puestos en un reactor tubular de 300 mm de alto y 25.4 mm de diámetro, para alcanzar una altura de lecho de 95 mm. El reactor se calentó mediante un horno eléctrico (Thermo scientific, Lindberg BlueM) a una tasa de calentamiento de 5 °C/min, incrementando desde 25 a 600 °C, una vez se alcanzó la temperatura de pirólisis se mantuvo por 60 minutos. Durante todo el proceso se suministró un flujo de nitrógeno de 100 mL/min para garantizar una atmósfera inerte. Como se muestra en la Figura 5.1 en la parte superior del reactor se acopló un sistema para la recolección de los productos de la pirólisis diferentes al biochar.



**Figura 5.1** Esquema del proceso de pirólisis de cuesco de palma

Después de 19 corridas equivalentes al total de cuesco de palma crudo (aprox. 566 g), se obtuvo el biochar, que luego fue mezclado y almacenado en un recipiente cerrado. Se tomaron unas muestras para caracterizar el biochar mediante análisis próximo y último siguiendo las normas ASTM. Se utilizó un analizador elemental CHNS/O (Elementar, Vario MICRO Select) para realizar el análisis último. El poder calorífico superior del biochar se determinó utilizando una bomba calorimétrica de oxígeno (IKA, Modelo C-200, Wilmington, NC). El rendimiento global del biochar ( $RG_{biochar}$ ) fue calculado según la Ec. 5-1, donde  $W_c$  hace referencia al peso total del cuesco de palma que fue pirolizado y  $W_b$  corresponde al peso total del biochar obtenido.

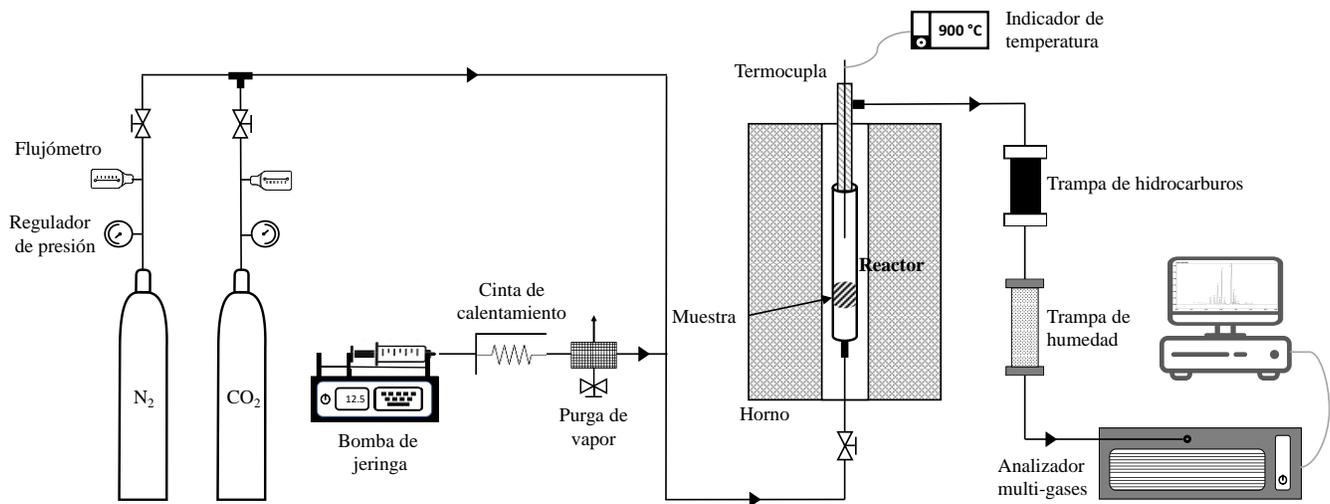
$$RG_{biochar}(\%) = \frac{W_b}{W_c} \times 100 \quad \text{Ec. 5-1}$$

### 5.1.2 Montaje experimental de gasificación de biochar

El biochar obtenido del proceso de pirólisis del cuesco de palma fue sometido a un proceso de molienda en un molino de bolas horizontal, en todas las pruebas se utilizó un tamaño de partícula inferior a 0.5 mm, con el fin de suprimir las limitaciones por transferencia de calor y masa al interior de la partícula durante el proceso. La Figura 5.2 muestra la configuración experimental utilizada para la gasificación del biochar de cuesco de palma. Para la gasificación catalítica, 2 g de biochar se mezclaron con cada catalizador soportado en mordenita natural (T1) y mordenita modificada (T2) en un 10% p/p, respecto al cuesco de palma crudo. La cantidad de catalizador se determinó con base en el rendimiento obtenido por el biochar durante el proceso de pirólisis, equivalente a 32.03% (ver sección 5.2.1), lo cual significa que 2 g de biochar se obtienen a partir de 6.25 g de cuesco de palma, por ende la cantidad de catalizador requerida es 0.62 g. Asimismo, se definió un 10% p/p de catalizador sobre el cuesco de palma, teniendo en cuenta los resultados positivos obtenidos por diferentes investigadores en la producción de hidrógeno a partir de biomasa utilizando gasificación catalítica [9], [10].

La mezcla de biochar y catalizador se ubicaron dentro de un reactor tubular de acero inoxidable (altura: 200 mm; diámetro: 12.7 mm), el cual está montado verticalmente dentro de un horno (Thermo scientific, Lindberg BlueM). El biochar se colocó entre dos tapones de lana de cuarzo dentro del reactor para hacer un lecho de fibra. El reactor se calentó a través del horno desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min, una termocupla conectada en la parte superior permite medir la temperatura en el reactor. Se inyecta un flujo de 100 ml/min de N<sub>2</sub> al reactor mientras se realiza el calentamiento del horno para promover un atmósfera inerte. Una vez alcanzada la temperatura de gasificación se introduce el agente gasificante (vapor) al reactor durante 60 minutos, mediante una bomba de jeringa que inyecta un flujo de agua líquida de 12.5 ml/h (Vapor/biomasa: 2 p/p), el agua se evapora a través de una cinta de calentamiento eléctrica. El contenido de vapor se determinó siguiendo las recomendaciones de diferentes estudios, que refieren la importancia del mismo en la producción de H<sub>2</sub> mediante las reacciones *water-gas shift* y reformado de metano. No obstante, la cantidad excesiva de vapor de baja temperatura puede reducir la temperatura de reacción, ocasionando a su vez la degradación de la calidad del gas.

Posteriormente, los gases obtenidos pasan a través de dos dispositivos para eliminación de hidrocarburos y humedad para evitar que cualquier compuesto no deseado entre en el analizador de gases. La medición de los gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) se realiza mediante un analizador multi-gases (NOVA, Modelo 7905AQN4), el cual posee un detector infrarrojo para identificar el contenido de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y una celda de conductividad térmica para determinar la concentración de H<sub>2</sub>, el equipo analiza una muestra cada 30 segundos. El análisis de gases se hace en base libre de nitrógeno. El procedimiento para evaluar cada catalizador se hace por triplicado.



**Figura 5.2** Esquema de la gasificación de biochar de cuesco de palma

Para evaluar el efecto de la temperatura de gasificación, se siguió el procedimiento descrito anteriormente, utilizando el biochar y el catalizador que presentó el mejor desempeño (T2-C5) y vapor como agente gasificante, se estudiaron dos temperaturas de gasificación diferentes (700 - 800 °C). Respecto al análisis del agente gasificante, también se usó la mezcla biochar y catalizador T2-C5, temperatura de gasificación: 900 °C, se incorporaron dos tipos de agente gasificante: CO<sub>2</sub> puro y una mezcla de CO<sub>2</sub>/vapor. El flujo de CO<sub>2</sub> puro fue 100 ml/min, y mezclado con vapor fue 50 ml/min. El flujo de vapor se mantuvo similar (12.5 ml/h). En la Figura 5.3 se puede apreciar las diferentes variables y condiciones de operación en la gasificación del biochar de cuesco de palma a escala laboratorio. Todos los experimentos se hicieron por triplicado.

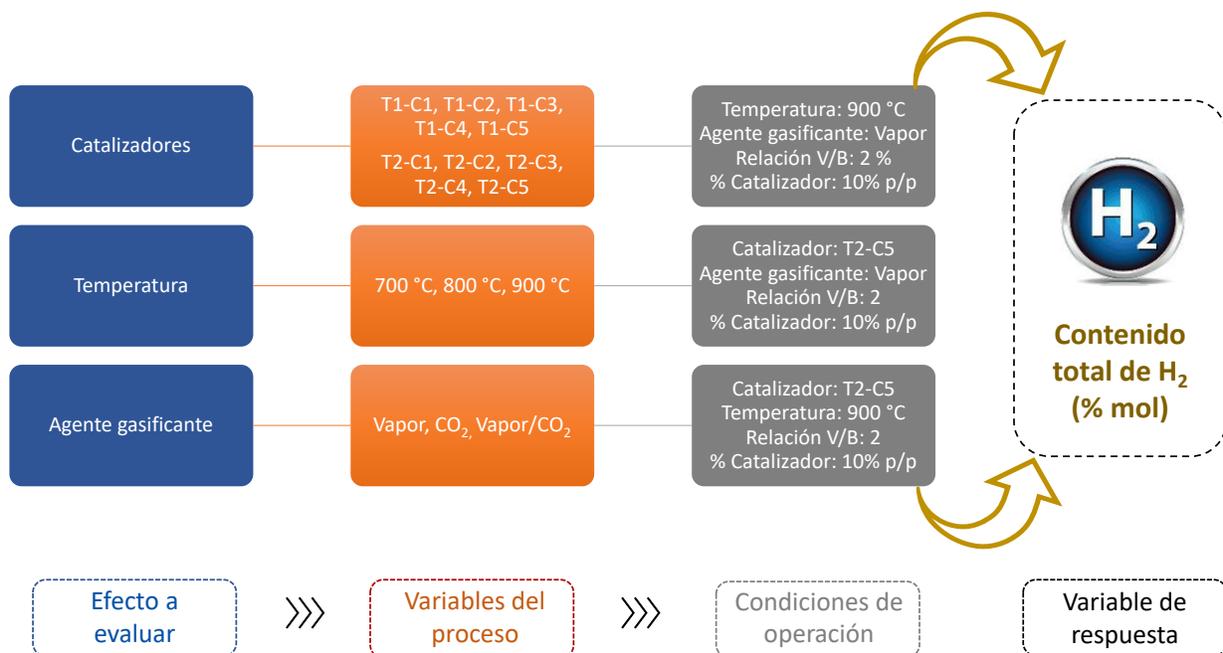


Figura 5.3 Diagrama sobre la experimentación realizada en laboratorio

## 5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2.1 Características del biochar de cuesco de palma

Para la pirólisis se procesaron 566.08 g de cuesco de palma. Según los resultados de la Ec. 5-1, el rendimiento global de biochar fue 32.03%. Este rendimiento se encuentra en el rango de los resultados de diferentes autores que han pirolizado cuesco de palma, Lee *et al.* obtuvieron un rendimiento másico de 32.2% en un proceso de pirólisis lenta a 500 °C durante 60 min [9]. Asimismo, Titiladunayo *et al.* reportaron un rendimiento de biochar de 31-39%, a temperaturas que oscilaron entre 400-800 °C y un tiempo de pirólisis de 55-167 min [10]. De igual forma, se resalta que el cuesco de palma presenta un rendimiento másico de biochar superior a otras biomásas lignocelulósicas como tallos de madera y bagazo que presentan rendimientos de 22.3% y 24.5%, respectivamente. Este rendimiento se asocia principalmente al alto contenido de lignina que posee el cuesco de palma entre 46-51% [9], [11], el cual se sitúa entre los valores más altos encontrados en la biomasa vegetal [12]. Aunque la cristalinidad de la celulosa también juega un papel importante, la lignina posee una estructura aromática más compleja que resiste la volatilización y, por lo tanto, favorece la formación de biochar [13].

Se conoce que la celulosa y la hemicelulosa están formadas por monómeros de azúcares simples que se descomponen a temperaturas inferiores a 450 °C, principalmente en compuestos de bajo peso molecular que se liberan como vapores pirolíticos. En cambio, la

lignina es un polímero amorfo e hidrofóbico con un enorme peso molecular superior a 10,000 g/mol, compuesto por numerosos grupos funcionales que contienen subestructuras aromáticas de carbono [9]. Durante la pirólisis, la lignina se descompone lentamente en un amplio rango de temperatura y contribuye más a la formación de biochar. Cagnon *et al.* informaron que el rendimiento del biochar se atribuye un 23.5% a la hemicelulosa, 19% a la celulosa y 45% a la lignina [14]. En el análisis termogravimétrico del cuesco de palma (Figura 4.1) se pudo identificar que a la temperatura de pirólisis seleccionada (600 °C) es suficiente para eliminar significativamente el material volátil y la humedad presente en el cuesco de palma. La temperatura de pirólisis se determinó con base en los resultados obtenidos por otros autores, quienes refieren que a 600 °C se logra la descomposición térmica de la celulosa y la hemicelulosa, conllevando al incremento del carbono fijo y elemental, el cual es el compuesto de interés en las reacciones de gasificación [9], [10], [13].

En la Tabla 5.1 se puede observar que el contenido de carbono fijo del biochar incrementa considerablemente respecto al cuesco de palma (57.93%), a expensas de la materia volátil que reduce su contenido en una proporción similar entre el biochar y el cuesco de palma (57.78%), lo cual favorece directamente el potencial energético del material debido al aumento del poder calorífico superior, de 19.53 MJ/kg a 33.17 MJ/kg, para el cuesco de palma y el biochar, respectivamente. Estas propiedades perfilan al biochar de cuesco de palma como un promisorio combustible sólido.

**Tabla 5.1** Análisis próximo del cuesco de palma crudo y biochar

Muestra	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	Humedad (%)	Cenizas (%)	PCS* (MJ/kg)
Biochar	12.04	79.61	2.96	5.39	33.17
Cuesco de palma	69.82	21.68	7.43	1.07	19.53
Diferencia	-57.78	57.93	-4.47	4.32	13.64

\* Poder calorífico superior

La reducción en el contenido de materia volátil en el biochar obedece a la descomposición de los diferentes componentes del cuesco de palma, como hemicelulosa, celulosa y lignina [15], lo cual también se puede corroborar en el análisis TGA del cuesco de palma (Figura 4.1), donde se evidencian las diferentes etapas de degradación de cada material a diferentes rangos de temperatura. Haryati *et al.* también observaron un comportamiento similar en el contenido de materia volátil y carbono fijo luego del proceso de pirólisis del cuesco de palma a condiciones similares (temperatura: 600 °C, tiempo de residencia: 60 min), la materia volátil disminuyó de 70.7% a 20% y el carbono fijo incrementó de 22.2% a 70.9%, en el cuesco de palma crudo y el biochar, respectivamente [13]. Asimismo, en la investigación de Lee *et al.* encontraron que el contenido de carbono fijo en el biochar

aumentó en un 62.9% y la materia volátil se redujo en un 54.51%, respecto al cuesco de palma crudo, el proceso de pirólisis a llevo a cabo a 500 °C por 1 hora [9].

En correspondencia con el incremento en el contenido de carbono fijo del biochar, en el análisis elemental (Tabla 5.2) se puede identificar que el contenido de carbono también incrementó de 49.55% en el cuesco de palma crudo a 84.71% en el biochar obtenido. Además, se puede apreciar que el contenido de H y O disminuyó en un 3.73% y 30.86%, respectivamente, entre el biochar y el cuesco de palma, causado posiblemente por las reacciones de deshidratación y descarboxilación que ocurren en el proceso de pirólisis [16]. Así como la aromatización y la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular que podrían también reducir el contenido de H [17]. Respecto al contenido de S y N no se observan cambios significativos durante el proceso de pirólisis, similar a lo ocurrido en el estudio de [13].

**Tabla 5.2** Análisis elemental del cuesco de palma crudo y biochar

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Biochar	84.71	2.52	0.70	0.48	11.60
Cuesco de palma	49.55	6.24	1.24	0.51	42.46
Diferencia	35.16	-3.73	-0.54	-0.03	-30.86

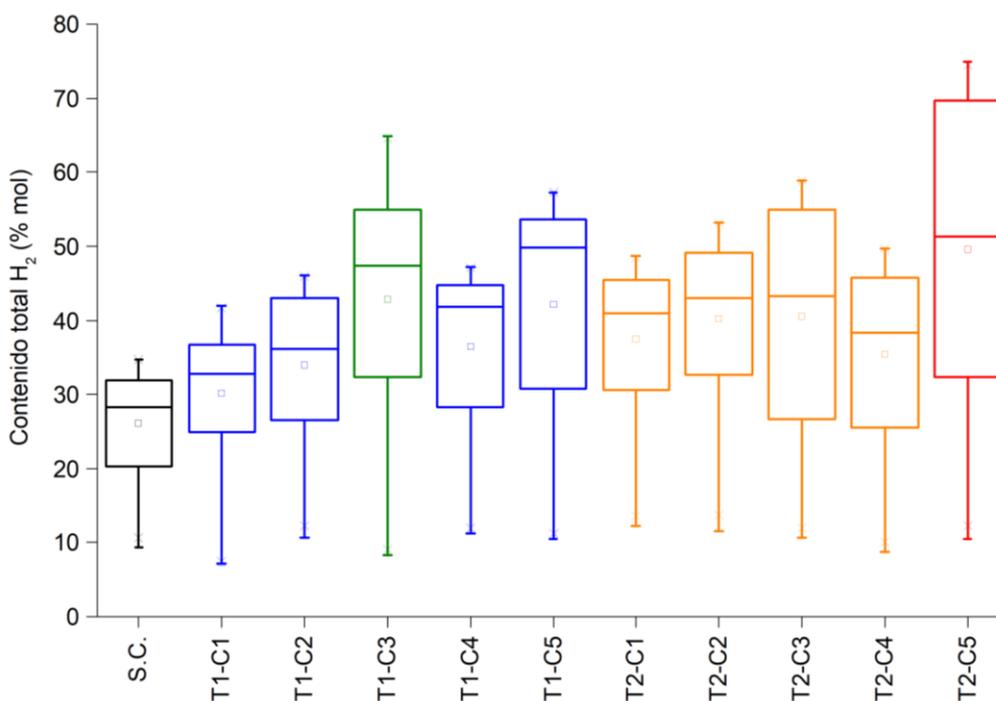
En la investigación de Haryati *et al.* reportaron que el contenido de carbono elemental incrementó de 49.2% a 74.2% entre el cuesco de palma y el biochar, respectivamente, en un proceso de pirólisis a 500 °C durante 30 min [13]. De igual forma, Lee et al. reportaron un aumento del 32.03% en el contenido de C entre el cuesco de palma y el biochar [9]. El mejoramiento en el contenido de carbono elemental corresponde con los resultados de la investigación actual, sugiriendo la importancia del biochar de cuesco de palma en procesos termoquímicos.

### 5.2.2 Efecto de catalizadores en la producción de hidrógeno

En la Figura 5.4 se muestra la distribución completa del contenido de H<sub>2</sub> en el gas obtenido, identificando los valores máximos y mínimos, así como los cuartiles donde se distribuyen los valores de concentración de hidrógeno. Para la construcción del gráfico se tuvo en cuenta los resultados reportados por el analizador de gases durante las 3 corridas desarrolladas por cada catalizador, y por el proceso no catalizado. Se puede identificar en los bigotes que el valor mínimo en el contenido de H<sub>2</sub> es similar en cada tratamiento, el cual oscila aproximadamente entre 7 y 12%, la diferencia radica en el valor máximo, el cual varía entre 33 y 72.9%. Lo anterior, permite determinar el rango de la composición molar del H<sub>2</sub> durante el proceso de gasificación del *char* de cuesco de palma, el cual es aproximadamente 66%. Estadísticamente se puede deducir que la mediana varía

significativamente de acuerdo a cada tratamiento. Por ejemplo, en la gasificación no catalizada la mediana de la producción de  $H_2$  es 28% aproximadamente, es decir, la mitad de los datos reportados por el equipo se encuentran por debajo de este valor y la otra mitad entre 28 y 33%. Contrario a lo que ocurre con el proceso que uso el catalizador T1-C3 y T2-C5, la mediana corresponde a 47 y 50.5%, respectivamente.

Respecto a las cajas, se evidencia que existe una heterogeneidad en su tamaño, en la gasificación que usa el catalizador T1-C1 es más estrecha comparada con la caja del catalizador T2-C5, en las cajas se ubican los datos que corresponden a los cuartiles 2 y 3, lo cual significa que el 50% del hidrógeno obtenido durante la gasificación se encuentra en este rango. Es decir, para el catalizador que refiere la menor producción de  $H_2$  (T1-C1) el 50% del contenido de hidrógeno se encuentra entre 25 y 36% aproximadamente. En el caso del catalizador T2-C5 la distribución es más amplia, la mitad del hidrógeno producido se encuentra entre 33.5 y 68% aproximadamente, la otra mitad se encuentra entre 10 - 33.5% y 68 - 72.9%. También se resalta que no se reportan valores atípicos “*outliers*” en el contenido de hidrógeno presente en el gas de síntesis en los diferentes tratamientos.



**Figura 5.4** Distribución del contenido total de  $H_2$  por tratamiento

El uso de catalizadores en el proceso de gasificación del *char* de cuesco de palma mejoró considerablemente la producción de hidrógeno. Asimismo, la incorporación de metales en la zeolita incrementó la selectividad del  $H_2$ , debido a las beneficios catalíticos y el efecto sinérgico de los metales impregnados que se describen posteriormente. En la Figura 5.5 se

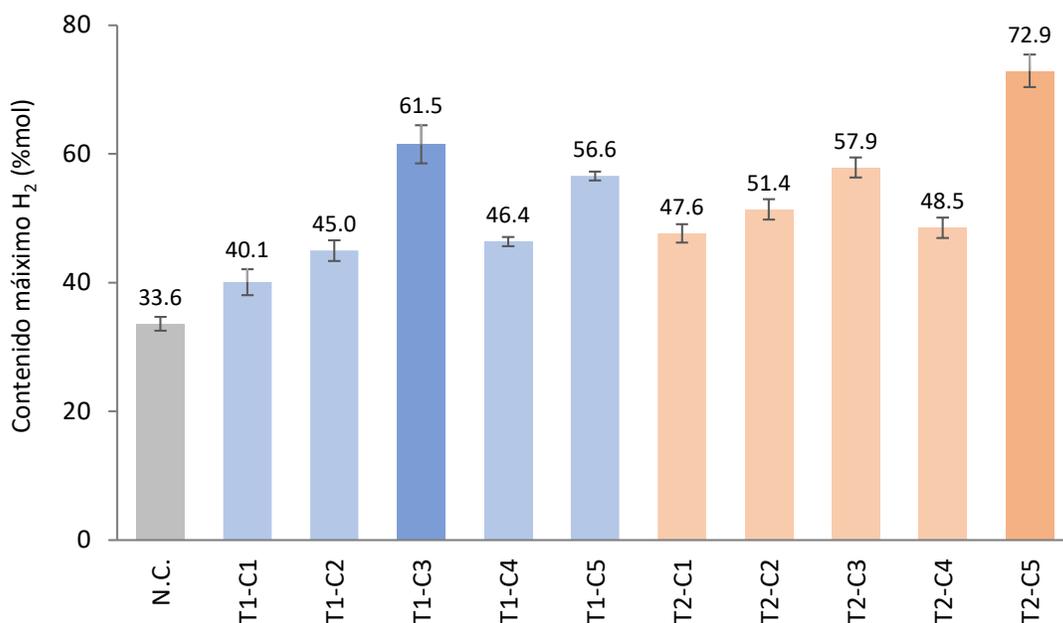
observa que el contenido máximo de H<sub>2</sub> en la gasificación no catalizada es 33.6 %mol, el cual es el valor más bajo comparado con los demás tratamientos que usan catalizadores, el cual oscila entre 40.1% y 72.9 %mol. De igual forma, los catalizadores T1-C1 y T2-C1 que corresponden a la mordenita natural y modificada sin metales impregnados, reportan el valor más bajo en el contenido máximo de H<sub>2</sub>, 40.1% y 47.6 %mol, respectivamente, comparado con los demás catalizadores que incorporan metales en su estructura, asociado con el efecto importante del Ni, Ca y K en la maximización del rendimiento de H<sub>2</sub> en la gasificación. De acuerdo al contenido máximo de H<sub>2</sub> presente en el syngas, el orden de desempeño de los catalizadores es T2-C5 > T1-C3 > T2-C3 > T1-C5 > T2-C2 > T2-C4 > T2-C1 > T1-C4 > T1-C2 > T1-C1.

En la serie de los catalizadores soportados en la mordenita natural (T1-C1, T1-C2, T1-C3, T1-C4, T1-C5), se identifica que el catalizador impregnado con Ni y Ca (T1-C3) reportó el mejor desempeño durante la gasificación, lo cual se debe posiblemente a que el calcio tiene la propiedad de adsorber el CO<sub>2</sub> para formar CaCO<sub>3</sub> [18], incrementa el número de complejos oxigenados en la superficie (aumentando la velocidad de la reacción) [19], promueve las reacciones *water-gas shift* y reformado de metano con vapor [20], así como la ruptura de cadenas orgánicas [21]. Asimismo, el níquel contribuye con el craqueo de los alquitranes [22], también promueve las reacciones de reformado de vapor, *water-gas shift* y descomposición del NH<sub>3</sub> [23]. Sin embargo, una de las desventajas del Ni es que no puede capturar el CO<sub>2</sub> producido durante la gasificación, una solución es mezclarlo con un adsorbente de CO<sub>2</sub> como el CaO [24]. Por lo tanto, se sugiere un efecto sinérgico entre los metales impregnados durante la gasificación. Diferentes estudios han reportado los beneficios catalíticos de calcio y níquel, Shuai *et al.* encontró que la concentración de H<sub>2</sub> fue mejorada notablemente debido al efecto catalítico de Ca(OH)<sub>2</sub> sobre la reacción *water-gas shift*, ellos refirieron que según los patrones de XRD la fase principal fue CaO, el cual es la forma más activa del calcio mineral que puede jugar un rol significativo durante la gasificación, los autores reportaron que el tamaño de la partícula de CaO se hizo más pequeña por la acción del vapor de agua, y se generaron poros en forma de panal en la superficie del *char* donde el CaO podía ingresar, logrando una mayor dispersión del CaO [25]. De igual forma, Khan *et al.* concluyeron que la adición de CaO incrementó el contenido de H<sub>2</sub> presente en el syngas, el cual aumentó de 65.52 a 82.11 %vol [26]. Asimismo, Yang *et al.* reportaron que el uso de CaO incrementó la concentración y el rendimiento de H<sub>2</sub>, correspondiente a 48.2 %vol y 10.4 mg/g biomasa [27].

Respecto al níquel, es uno de los catalizadores más utilizados en la gasificación de biomasa para mejorar el rendimiento de la producción de H<sub>2</sub>, se ha utilizado mezclado con otros minerales o metales para mejorar sus propiedades. Peng *et al.* utilizaron Ni soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> en la gasificación de residuos de madera alcanzando rendimientos en la producción de H<sub>2</sub> de 36.1 y 42.5 %mol, respectivamente [28]. Yao *et al.* combinaron Ni con Mg y Al en la gasificación de tallos de maíz obteniendo un 56.5 %vol en la producción de H<sub>2</sub> [29]. Li *et al.* utilizaron NiLaFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la gasificación de residuos de palma de aceite

alcanzando un rendimiento de H<sub>2</sub> de 53.6 %vol [30]. Waheed *et al.* gasificaron el bagazo de caña de azúcar usando níquel en diferentes soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dolomita, MgO), logrando un rendimiento importante en la producción de H<sub>2</sub> (76.8, 73.4, 61.2 %vol), respectivamente [31]. Gai *et al.* utilizaron catalizadores de Ni soportados en *char* para la gasificación de serrín de pino. La gasificación catalizada mostró una mayor selectividad que la gasificación sin Ni, debido a la alta dispersión del metal en el soporte. A bajas concentraciones de Ni, se alcanzaron los mayores valores de selectividad [32]. Esto se debe a que los componentes metálicos más pequeños quedan más firmemente retenidos en los poros, lo que provoca una mayor interacción con el soporte.

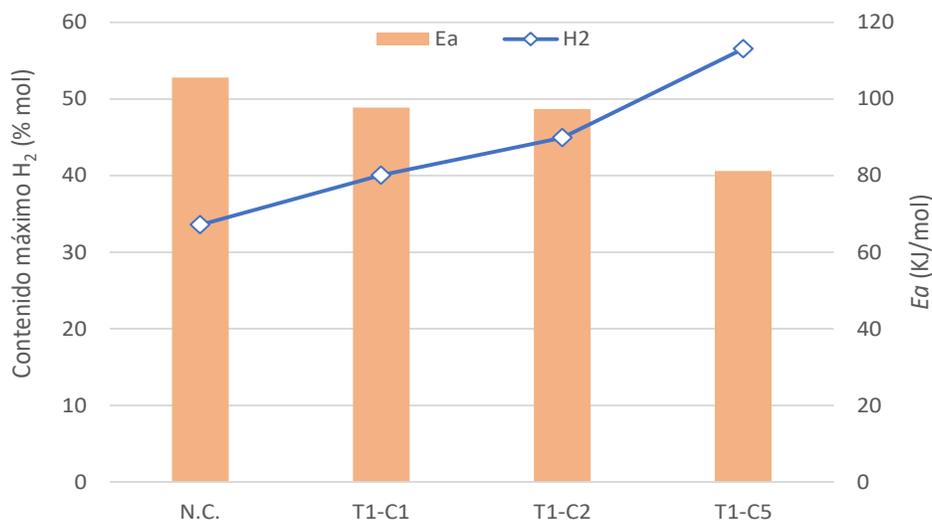
En cuanto a los catalizadores soportados en la mordenita modificada (T2-C1, T2-C2, T2-C3, T2-C4, T2-C5), el catalizador T2-C5 impregnado con todos los metales (Ni, Ca y K) presentó el mayor contenido de H<sub>2</sub> (Figura 5.5), lo cual está asociado a la interacción sinérgica de los metales Ca y K. Puesto que, se ha determinado que el calcio actúa como un disuasivo para la desactivación del potasio [33], debido a que el potasio presenta un grave problema y es la interacción con la materia mineral de la biomasa, que reduce su actividad catalítica y también dificulta la recuperación del catalizador [34]. Por lo tanto, el calcio se ha perfilado como un aditivo económico que ha demostrado ser eficaz para inhibir la interacción entre el potasio y el material mineral presente [35]. Pereira *et al.* confirmaron que el óxido bimetálico (CaKOx) tenía una mayor actividad catalítica para el carbono libre de cenizas que el óxido solo [36], concluyeron que el K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> podría ser un catalizador más activo que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, también identificaron que las especies formadas entre calcio y potasio fueron térmicamente insensibles al elevar la temperatura de 500 a 900 °C. Asimismo, Ramsurn *et al.* observaron la mejora de la gasificación catalizada por K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mediante la adición de Ca(OH)<sub>2</sub> al precursor del biochar, *switchgrass*, debido a los componentes inorgánicos pasivados [37]. El Ca(OH)<sub>2</sub> y Ca(Ac)<sub>2</sub> mostraron una mayor reactividad no solo para suprimir la desactivación de potasio, sino también para promover efectos sinérgicos entre ellos [33].



**Figura 5.5** Contenido máximo de hidrógeno por tratamiento

La mejora en la producción de hidrógeno también está relacionada con el cambio en la reactividad del proceso de gasificación. En la Figura 5.6 se observa una relación inversa entre la energía de activación ( $E_a$ ) y el contenido de H<sub>2</sub>, el uso de catalizadores reduce la  $E_a$  de 105.60 a 81.22 KJ/mol e incrementa el contenido de H<sub>2</sub> de 33.6 a 56.6 %mol, para la gasificación sin catalizador y la gasificación que utilizó el catalizador T1-C5, respectivamente. Lo cual significa que se disminuye la barrera energética que permite el inicio de las reacciones de gasificación intervinientes en el proceso, promoviendo así la formación de hidrógeno [38]. Dicho efecto puede estar relacionado con la capacidad del Ca de intercambiarse con iones de Fe o Mg, a través de una reacción de sustitución durante la gasificación, lo que conduce a un aumento de la velocidad de reacción resultado de la inserción de un metal más activo en la superficie [40]. Otro beneficio de la incorporación de Ca es la posibilidad de formar grupos oxigenados C(O) en la superficie del biochar, lo que conduce a una mayor reactividad del carbono [36], [41].

Por otra parte, el K se destaca por formar compuestos de intercalación con el carbono, como K-C-K, que aumentan la distancia entre capas facilitando la penetración de moléculas [42]. El K en el catalizador actúa como un ácido de Lewis, poniendo en contacto el carbono con el agente gasificante (e.g., CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) [43]. Así mismo, el catión de potasio presenta una alta movilidad, lo que permite su rápida difusión a través del carbono durante la gasificación [44]. La alta movilidad y capacidad de intercalación podría ser un factor clave en el incremento en la velocidad de reacción [45].



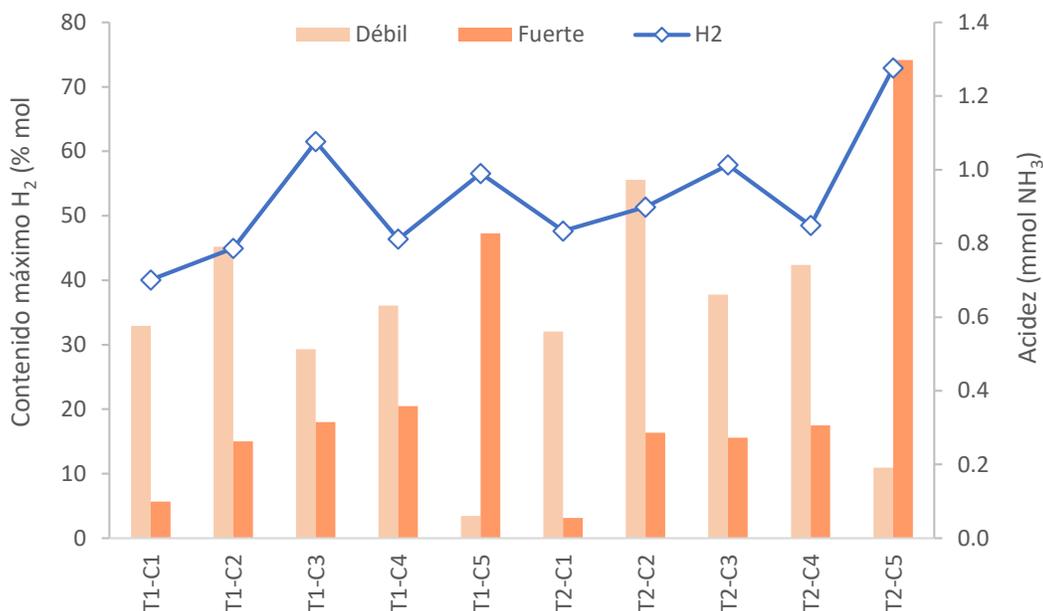
**Figura 5.6** Análisis comparativo entre *Ea* y contenido de H<sub>2</sub>

De igual manera, el alto desempeño del catalizador T2-C5 para incrementar la producción de hidrógeno en el proceso de gasificación del char de cuesco de palma, puede estar relacionado con sus propiedades químicas, morfológicas y texturales. La baja relación Si/Al de la mordenita implica una acidez relativamente alta, donde el enlace Al-O es susceptible a reacciones de hidrólisis que conducen a la ruptura de los enlaces Si-O-Al y la eliminación del aluminio de la posición de la red tetraédrica, lo que conlleva a defectos de red y, en última instancia, a la desestabilización de la estructura y al eventual colapso [46]. Asimismo, la adición o extracción de metales del catalizador puede cambiar la presencia de sitios ácidos Bronsted y Lewis [47]. Es conocido que la mayor acidez del catalizador aumenta la propensión del mismo a promover reacciones de craqueo de los alquitranes, lo que redundará en una mayor producción de gases, entre ellos el hidrógeno [48].

Lo anterior corresponde con lo reportado con la Tabla 3.5, donde los catalizadores soportados en la mordenita modificada (serie T2) presentaron una tendencia de mayor producción de H<sub>2</sub> con respecto a los catalizadores soportados en la mordenita natural. De igual forma, en la Figura 5.7 se observa que el incremento en la acidez fuerte del catalizador favorece la formación de H<sub>2</sub>, por ejemplo, el catalizador T2-C5 reportó la acidez fuerte más alta (1.30 mmol NH<sub>3</sub>) y el mayor contenido de H<sub>2</sub> (72.9 %mol), debido a que este tipo de acidez es producto de la desorción del NH<sub>3</sub> a temperaturas superiores a los 550 °C de los sitios Bronsted y Lewis fuertes, donde ocurren procesos de deshidroxilación y desamonización [49], siendo estos sitios altamente activos en las reacciones de gasificación [50]. Aunque este fenómeno no se evidenció en los catalizadores T1-C4 y T2-C4, donde se presentó un leve incremento de la acidez fuerte y el contenido de hidrógeno disminuyó, lo cual puede estar relacionado con el efecto de los metales incorporados. Estos catalizadores no contienen calcio, quien puede actuar como un elemento inhibitorio de la desactivación

del níquel debido a la sinterización [34], siendo esta una de las principales desventajas de este metal [51]. Por lo tanto, se sugiere un efecto sinérgico entre el Ca y Ni permitiendo que la gasificación catalítica continúe hasta la conversión completa [52].

Otra desventaja del níquel es su baja capacidad para capturar el CO<sub>2</sub> producido durante la gasificación [52], allí el Ca también juega un papel importante actuando como un adsorbente de CO<sub>2</sub> para formar CaCO<sub>3</sub>, promoviendo la concentración de H<sub>2</sub> y CO y reduciendo la necesidad de un proceso de limpieza posterior [53]. De otra parte, un problema en la gasificación catalizada por K es la desactivación del mismo, producto de la reacción del K con el Al y el Si para formar aluminosilicatos potásicos estables y no reactivos (e.g., KAlSiO<sub>4</sub>) [54]. Asimismo, algunos precursores del K, como el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el KOH se caracterizan por su alta volatilidad, afectando así su actividad catalítica [55].



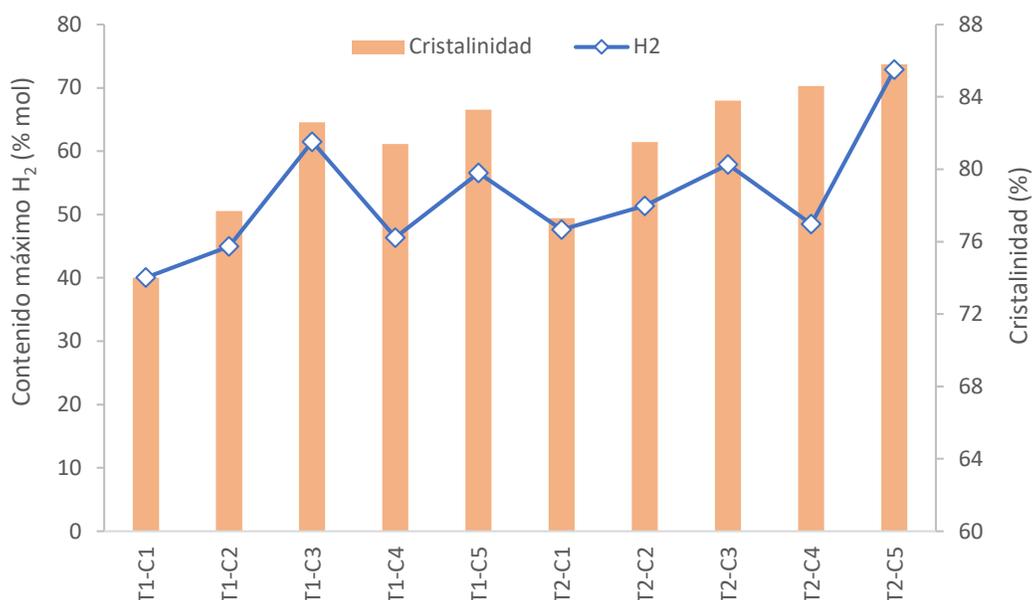
**Figura 5.7** Análisis comparativo entre la acidez y el contenido de H<sub>2</sub>

Finalmente, es importante resaltar que no es posible atribuir el desempeño catalítico y el rendimiento en la producción de H<sub>2</sub> a una propiedad específica del catalizador, en este caso la acidez. Puesto que, existen diferentes parámetros y propiedades que pueden afectar la actividad catalítica, como la interacción de los metales/soposte con el agente gasificante y los reactivos generados durante el proceso, velocidad de reacción, desactivación del catalizador, tipos de sitios ácidos, entre otros. En futuras investigaciones, sería importante valorar que tipos de sitios ácidos predominan en estos catalizadores (Bronsted o Lewis) al incorporar los metales, para determinar su efecto en las reacciones químicas que intervienen en la gasificación, en este trabajo solo se analizó esta propiedad en la mordenita natural y modificada, la cual puede variar al impregnar Ca, K y Ni. De igual forma, se podrían

complementar los análisis de reactividad del proceso de gasificación que usa los catalizadores C3 y C4, para determinar los cambios que conlleva la adición de calcio y potasio en los parámetros cinéticos.

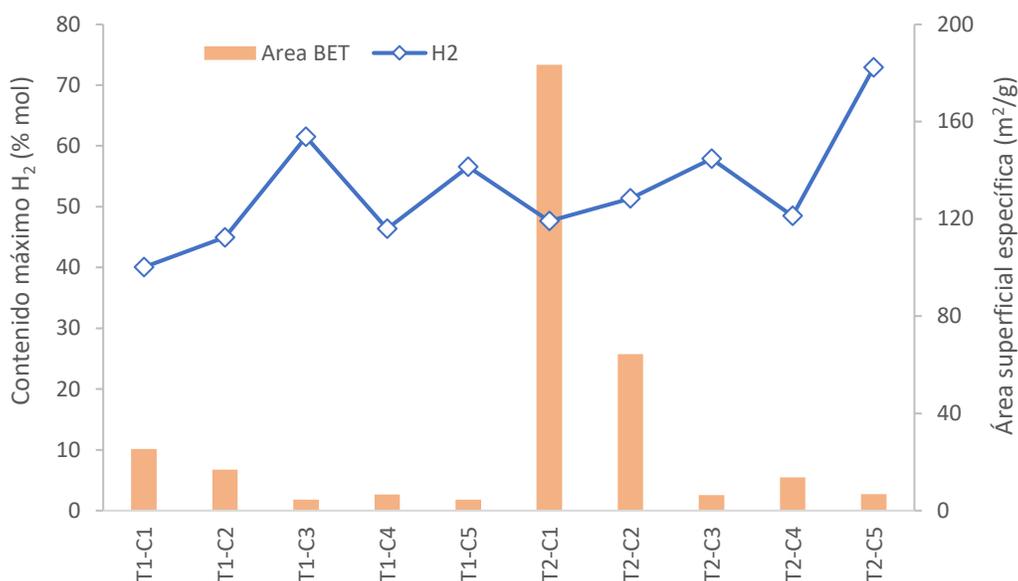
En el estudio realizado por Gelves [56], también encontró que la impregnación de metales en la zeolita tipo Heulandita aumentó la concentración de sitios ácidos fuertes. La cantidad y fuerza ácida de las zeolitas naturales es menor que su contraparte sintética, y es por esto que surge la necesidad de realizar tratamientos ácidos, que permiten activar y mejorar tanto las propiedades texturales y químicas de los materiales [57], con el fin de promover las reacciones de gasificación. En la Tabla 3.6 se puede identificar que los sitios ácidos predominantes son los sitios tipo Lewis tanto en los catalizadores T1 y T2, también se identifica que la acidez total casi se duplica luego del lavado ácido (0.34 a 0.62 mmol/g), sugiriendo que los sitios tipo Lewis son sitios altamente activos para llevar a cabo las reacciones de gasificación [50].

Respecto a la cristalinidad obtenida en los análisis de XRD, similar a lo ocurrido con la acidez, los catalizadores soportados en la mordenita modificada presentaron un leve incremento en la cristalinidad comparado con los catalizadores soportados en la mordenita natural (Figura 5.8). Siendo el catalizador T2-C5 el que presentó la mayor cristalinidad (85.8%) y el mayor contenido de H<sub>2</sub> (72.9 %mol), y el catalizador T1-C1 el que presentó la menor cristalinidad (74%) y el menor contenido de H<sub>2</sub> (40.1 %mol). Este comportamiento permite inferir que la alta cristalinidad ofrece una estructura homogénea que facilita la presencia de sitios activos que promueven las reacciones de gasificación. Este efecto también se evidenció en el análisis SEM, donde el lavado ácido generó un alisamiento de la superficie y una formación laminar por capas uniformes, permitiendo en el catalizador T2-C5 que los metales impregnados presentaran una mejor dispersión y mayor homogeneidad en la superficie, diferente al T1-C5 que presentó conglomerados de material en algunas zonas. Lo anterior corresponde con lo reportado por Inaba *et al.*, quienes encontraron que la cristalinidad alta del catalizador basado en níquel favoreció la formación de hidrógeno y la descomposición de alquitranes [58].



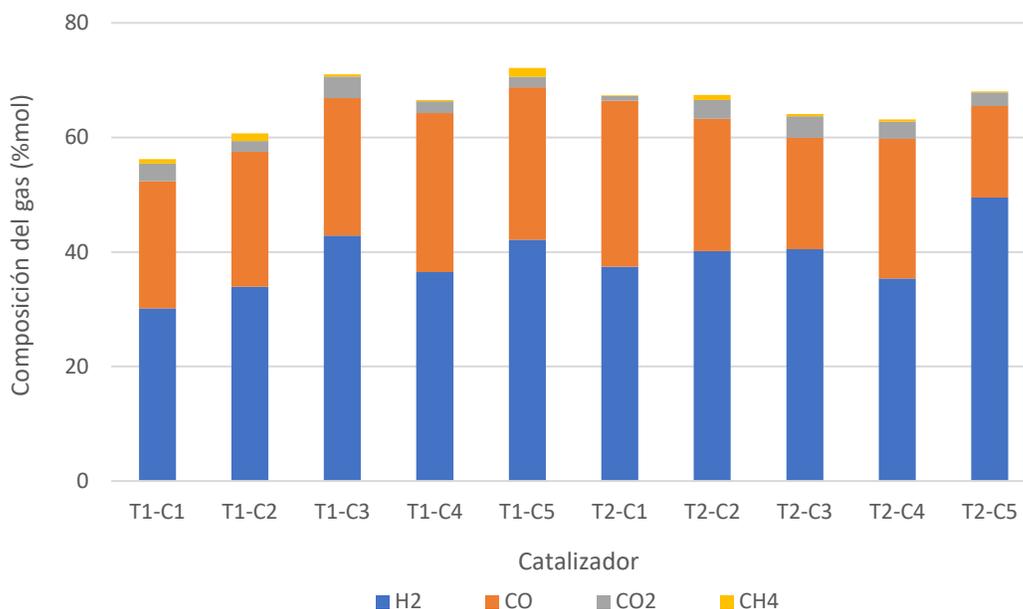
**Figura 5.8** Análisis comparativo entre la cristalinidad y el contenido de H<sub>2</sub>

En cuanto al área superficial específica, en la medida en que se incorporaron los metales a la zeolita se redujo el área BET, atribuido principalmente al bloqueo parcial de los poros del catalizador. Así que la producción de H<sub>2</sub> incrementó, mientras el área superficial específica se disminuyó (Figura 5.9). Para el caso del catalizador T2-C5 que alcanzó la mayor producción de H<sub>2</sub>, el área total BET fue 6.79 m<sup>2</sup>/g, sugiriendo que las reacciones de gasificación se pudieron dar en la superficie externa o en la boca de los poros de la zeolita [59]. En línea con ello, Fushimi *et al.* en su investigación identificaron que las reacciones de gasificación se llevaron a cabo principalmente en la superficie de poros grandes del *char* [60]. Asimismo, Mastuli *et al.* concluyeron que el área superficial específica más grande no condujo al rendimiento catalítico más alto en los catalizadores evaluados (Ni, Cu y Zn soportados en MgO) en la gasificación de hojas de palma de aceite con agua supercrítica. El catalizador 20ZnO/MgO que mostró el rendimiento de H<sub>2</sub> más alto (87.6 %v/v) presentó un área superficial específica baja de 13.1 m<sup>2</sup>/g [61].



**Figura 5.9** Análisis comparativo entre el área total BET y el contenido de H<sub>2</sub>

De otra parte, en la Figura 5.10 se puede identificar el contenido de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> presente en el gas obtenido a partir de la gasificación catalítica del cuesco de palma, no se tienen en cuenta otros tipos de gases derivados del nitrógeno, azufre o hidrocarburos livianos, ya que no son detectados por el equipo. En general, el contenido de metano en todas las muestras es muy bajo, solo se observa una cantidad poco significativa (<2 %mol) en los catalizadores T1-C2 y T1-C5, lo cual se debe posiblemente a que la presencia de níquel promueve las reacciones de metanación [58], [62]. De otra parte, se puede observar que la presencia de calcio en los catalizadores incrementó el contenido de H<sub>2</sub> a 42.9%, 42.2%, 40.5% y 49.5% para el proceso catalizado por T1-C3, T1-C5, T2-C3 y T2-C5, respectivamente. Este fenómeno obedece a la absorción de CO<sub>2</sub> *in-situ* a través de las reacciones de carbonatación y *water gas shift* (causando el cambio de equilibrio) [63], lo que conlleva a la reducción de CO y CO<sub>2</sub> [64]. Este efecto fue similar al reportado por Guoxin y Hao, quienes observaron un incremento en la producción de H<sub>2</sub> a expensas de la concentración de CO y CO<sub>2</sub>, al incorporar CaO en la reacción se promovió la reacción de reformado de metano, conllevando a un aumento importante en el contenido de H<sub>2</sub> en el gas producido [65].



**Figura 5.10** Composición del gas de síntesis por tratamiento

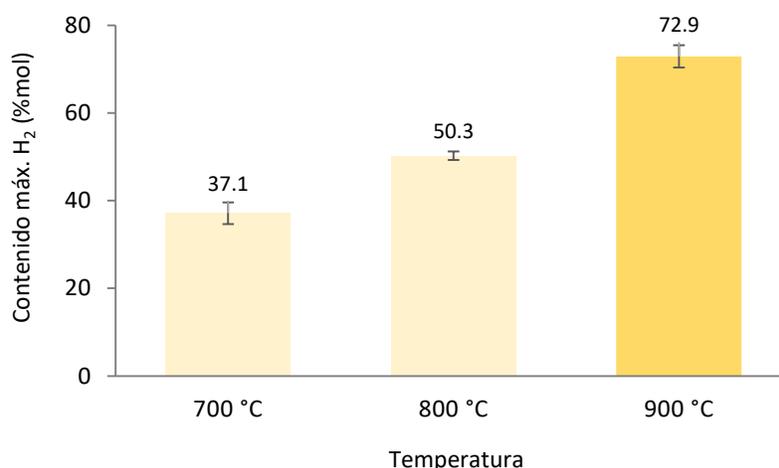
### 5.2.3 Efecto de la temperatura de gasificación

Es conocido que la temperatura es uno de los parámetros importantes en el proceso de gasificación, puesto que, afecta los rendimientos de los productos y por ende la eficiencia del proceso, así como la calidad del gas, todo debido al comportamiento termodinámico de las reacciones y al equilibrio entre las reacciones endotérmicas y exotérmicas [24], [66]. Por lo tanto, en la presente investigación se evaluó el efecto de tres temperaturas (700, 800, 900 °C), utilizando el catalizador que demostró el mejor desempeño en la producción de hidrógeno (T2-C5) y vapor como agente gasificante. En la Figura 5.11 se puede observar que la temperatura más alta promovió la mayor formación de H<sub>2</sub> en el gas (72.9 %mol), contrario al *char* de cuesco de palma gasificado a 700 °C, que alcanzó una producción de H<sub>2</sub> de 37.1 %mol. Este comportamiento puede explicarse por tres razones: los compuestos volátiles sin reaccionar se liberan a temperaturas elevadas, las altas temperaturas favorecen las reacciones como *Boudouard* y reformado de metano, ya que son reacciones endotérmicas, y por último, la alta temperatura promueve el craqueo y reformado del alquitrán [3]. En el mismo sentido, de acuerdo con el principio de *Le Chateliers*, las temperaturas más altas favorecen los reactivos en las reacciones exotérmicas y favorecen a los productos en reacciones endotérmicas. Dado que las principales reacciones para la producción de H<sub>2</sub> son endotérmicas (*char*-vapor primaria y secundaria, reformado de metano), se ven favorecidas por el aumento de la temperatura [3], [67].

De otra parte, en el estudio cinético de gasificación catalítica del cuesco de palma (Sección 4.2.2) se encontró que la conversión de carbono fue sensible a la temperatura de reacción,

donde las altas temperaturas mejoraron la tasa de conversión del biochar. Por ejemplo, para el catalizador T1-C2 el tiempo requerido para alcanzar la conversión total se redujo de 60 a 16 minutos al aumentar la temperatura de gasificación de 750 a 850 °C. Aunque evidentemente el uso de altas temperaturas mejora la velocidad de reacción de la gasificación, no es muy factible técnica y económicamente para escalar el proceso a nivel industrial [68].

De igual forma, este comportamiento corresponde con lo obtenido en la simulación del proceso de gasificación del cuesco de palma (Sección 2.2.3.2), donde se varió la temperatura del reactor entre 750 y 950 °C, con una relación Vapor/Biomasa de 1.5, identificando que la producción de H<sub>2</sub> es directamente proporcional al incremento de la temperatura, puesto que, el contenido de H<sub>2</sub> aumentó de 30.7 a 48.7 %mol al elevar la temperatura de 750 a 950 °C. Similar a lo reportado por Turn *et al.* quienes encontraron la misma tendencia al aumentar la temperatura, lo cual puede atribuirse a que las temperaturas elevadas promueven el craqueo térmico del hidrocarburo y el reformado con vapor [69].

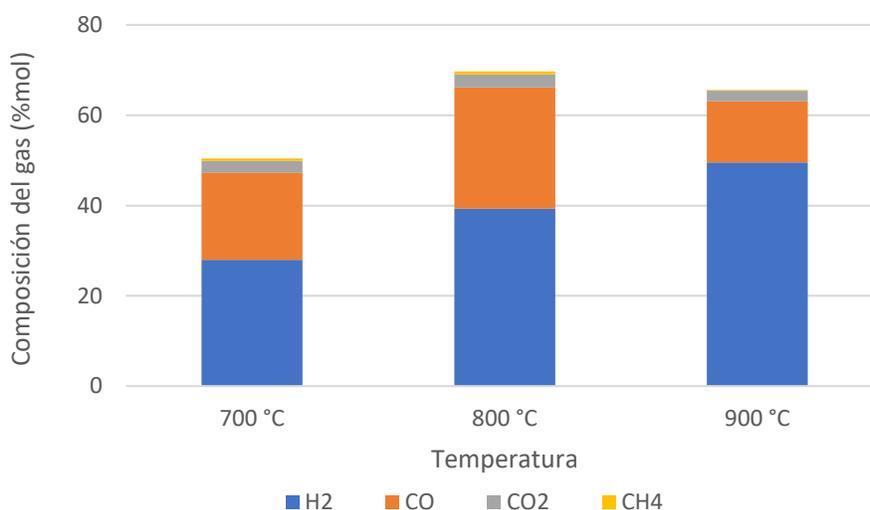


**Figura 5.11** Contenido máximo de hidrógeno por temperatura

Los resultados obtenidos en la Figura 5.11, corresponden con lo reportado por otros estudios que utilizaron biomasa como materia prima en procesos de gasificación, quienes concluyeron que el contenido de H<sub>2</sub> presente en el gas de síntesis incrementó al aumentar la temperatura del proceso [7], [62], [63]. Waheed *et al.* estudiaron la producción de hidrógeno a partir de la gasificación catalítica del bagazo de caña de azúcar a temperaturas entre 750 y 1,050 °C, caudal de vapor de 6 a 25 ml/h y diferentes catalizadores como: Nidolomita, Ni/MgO y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un 10% (p/p) de carga de níquel. La temperatura óptima para obtener el rendimiento de hidrógeno más alto (187.25 mmol/g de bagazo) fue de 950 °C [32]. Peng *et al.* analizaron la gasificación de residuos de madera en un lecho fluidizado

utilizando dos tipos de catalizadores metálicos ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con diferentes porcentajes (20, 30 y 40% p/p), tres tiempos de residencia (20, 40 y 60 min) y tres temperaturas de gasificación (750, 825 y 900 °C). Los resultados revelaron que la alta temperatura (900 °C) y la alta carga de catalizador (40% p/p) son favorables para el craqueo de alquitrán y la producción de hidrógeno de alta pureza [30].

Respecto al efecto de la temperatura en la variación de la composición de los gases presentes en el syngas, en la Figura 5.12 se muestra que el aumento de la temperatura favorece la producción de  $\text{H}_2$  a expensas de la producción de  $\text{CO}$ . Puesto que, el contenido de  $\text{CO}$  disminuye de 26.9 a 13.5 %mol al aumentar la temperatura de 800 a 900 °C, respectivamente. Contrario a lo que ocurre con el  $\text{H}_2$ , que aumenta de 39.3 a 49.5 %mol en ese mismo rango de temperatura. Esto podría explicarse porque se promueve la reacción *water-gas shift*, la cual favorece la producción de hidrógeno a partir de la conversión de  $\text{CO}$  [70]. Con relación a los demás gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ) no se observa una diferencia estadísticamente significativa en su composición al incrementar la temperatura del proceso.



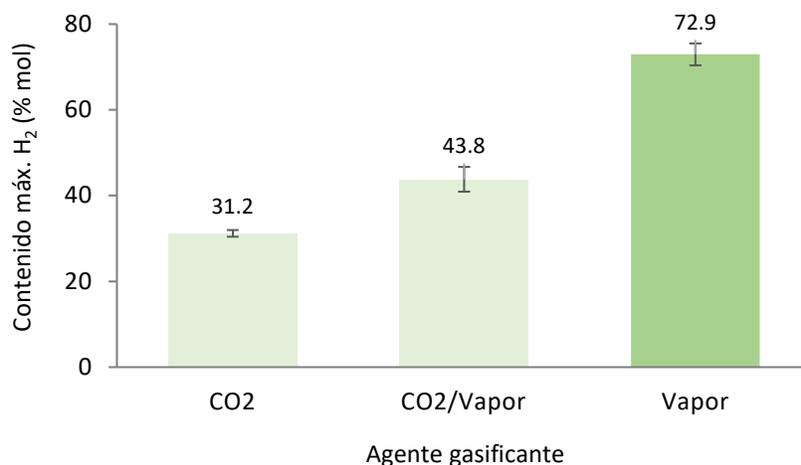
**Figura 5.12** Composición del gas de síntesis por temperatura

#### 5.2.4 Efecto del agente gasificante

Otro de los parámetros importantes para promover la producción de  $\text{H}_2$  a partir de la gasificación de biomasa u otras materias primas es el agente gasificante utilizado en el proceso [72]. Cuando el agente gasificante es vapor de agua, las reacciones char-vapor y *water-gas shift* son las principales reacciones heterogéneas y homogéneas de gasificación, respectivamente [39]. Diferente cuando el  $\text{CO}_2$  es el medio gasificante, la reacción *Boudouard* se convierte en la reacción dominante [73]. De otra parte, cuando se tiene oxígeno o aire como agente gasificante ocurren las reacciones de oxidación, que son de

carácter exotérmico y suministran la energía requerida, haciendo el proceso autotérmico [39].

En esta investigación se evaluó el efecto de dos agentes gasificantes: vapor de agua y  $\text{CO}_2$ , y una mezcla de ellos, en la gasificación de *char* de cuesco de palma a una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y usando el catalizador T2-C5. En la Figura 5.13 se observa que al utilizar vapor de agua en la gasificación, el contenido de  $\text{H}_2$  es 2.3 veces mayor que cuando se utiliza  $\text{CO}_2$ . Es decir, asciende de 31.2 a 72.9 %mol. Este efecto se puede atribuir a que la gasificación con vapor tiene una mayor reactividad, puesto que la energía de activación con vapor es menor que con  $\text{CO}_2$  (Tabla 4.3). Lo anterior sugiere que la barrera energética a alcanzar para iniciar las reacciones heterogéneas es más baja en el proceso gasificado con vapor, promoviendo a su vez un mejor escenario para que ocurran dichas reacciones [39]. Similar a lo reportado por Zhang *et al.*, donde la reactividad de gasificación de los carbones de antracita con vapor fue unas 10 veces mayor que la de los carbones con  $\text{CO}_2$  [74]. Ahmed y Gupta en su estudio concluyeron que la velocidad de reacción promedio para la gasificación con vapor fue casi el doble que la del  $\text{CO}_2$  [75]. Asimismo, Shahabuddin y Bhattacharya obtuvieron en la gasificación del carbón bituminoso en un reactor de flujo arrastrado, una conversión de carbono máxima del 86% en la gasificación con vapor en comparación con el 74% de la gasificación con  $\text{CO}_2$ , ésta mejor conversión de carbono se debe a la mayor reactividad de la gasificación con vapor que con  $\text{CO}_2$  [76].

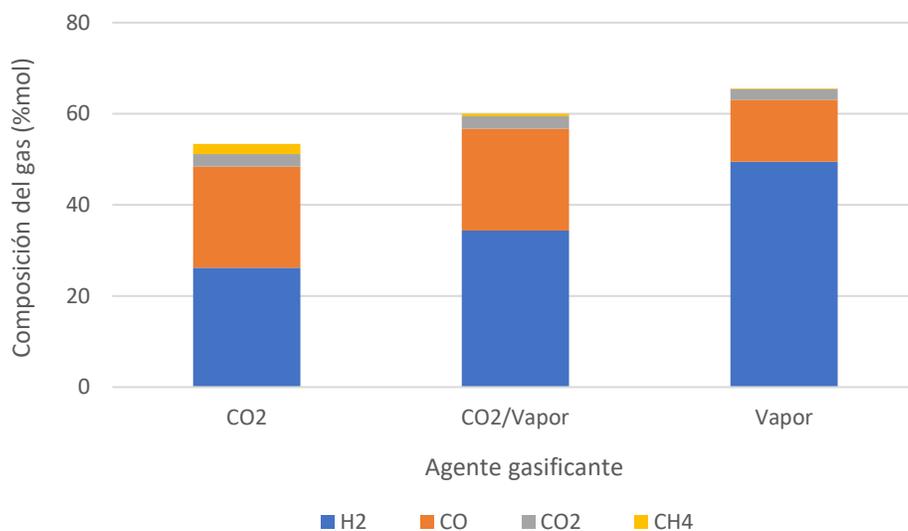


**Figura 5.13** Contenido máximo de hidrógeno por agente gasificante

Al usar la mezcla de vapor y  $\text{CO}_2$ , se puede encontrar un efecto sinérgico entre los dos gases, el uso de vapor puede disminuir el tamaño de las partículas de  $\text{CaO}$  y aumentar su dispersión, facilitando así la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre  $\text{CaO}$ . Además, con la participación de  $\text{CaO}$ , la interacción entre  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  puede permitir que ambos entren en los intersticios o poros del *char* más rápidamente, lo que acelera la velocidad de reacción y redundo en una

mayor producción de H<sub>2</sub> comparado con la gasificación que solo usa CO<sub>2</sub> [77]. En el estudio realizado por Shahabuddin y Bhattacharya refirieron dos fenómenos positivos al mezclar vapor y CO<sub>2</sub> con una relación estequiométrica de 50/50 en la gasificación de carbón bituminoso en un reactor de flujo arrastrado. En primer lugar, la caída de la temperatura del gasificador se disminuye debido a la menor concentración de vapor y, en segundo lugar; el vapor de la parte sustituida del CO<sub>2</sub> ayuda a aumentar la reactividad del proceso. Al utilizar agentes gasificantes mixtos no necesariamente compiten por un sitio activo particular en el *char* para la gasificación, sino que siguen un mecanismo de reacción único y, posteriormente, afectan la reactividad y la eficiencia de la conversión de carbono [78]. El rendimiento total de H<sub>2</sub> en el syngas fue 52.3, 25.6 y 16.1 %vol cuando se usó vapor, vapor/CO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como agente gasificante [76] .

Con respecto a la composición del gas de síntesis, en la Figura 5.14 se muestra que el uso de CO<sub>2</sub> incrementa levemente la cantidad de CH<sub>4</sub> presente, debido posiblemente a que el dióxido de carbono puede promover las reacciones de metanación, las cuales favorecen la formación de metano [79], [80]. El contenido de CO<sub>2</sub> no muestra diferencias estadísticamente significativas en el gas producido. En cuanto al CO se observa una reducción al usar solo vapor en el proceso comparado con el uso de CO<sub>2</sub>, variando de 22.3 a 13.5 %mol, lo cual incrementó el contenido de H<sub>2</sub> de 26.2 a 49.5 %mol. Este comportamiento corresponde con lo propuesto por Svoboda *et al.*, la gasificación con vapor produce gas de síntesis rico en H<sub>2</sub>, mientras que la gasificación con CO<sub>2</sub> produce gas de síntesis rico en CO [81]. Bajo la gasificación con vapor, la reacción C-vapor se vuelve dominante, mientras que en la gasificación con CO<sub>2</sub>, la reacción C-CO<sub>2</sub> se vuelve dominante, lo que resulta en la evolución de una mayor cantidad de H<sub>2</sub> y CO, respectivamente [82], [83].



**Figura 5.14** Composición del gas de síntesis por agente gasificante

Diferentes estudios han reportado los beneficios del vapor como agente gasificante, Waheed *et al.* estudiaron la gasificación del bagazo de caña de azúcar a temperaturas entre 750 y 1,050 °C, caudal de vapor de 6 a 25 ml/h y diferentes catalizadores como: Ni-dolomita, Ni/MgO y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La influencia del flujo de vapor mostró que con el aumento de 6 a 15 ml/h, el rendimiento de hidrógeno aumentó de 187.25 a 208.41 mmol/g de bagazo de caña [32]. De igual forma, Ning *et al.* evaluaron la producción de syngas rico en H<sub>2</sub> a partir de la gasificación de char de tusa de maíz, demostrando que al incrementar el flujo de vapor de 0.2 a 0.4 g/min a una temperatura de 900 °C y 6% de KOH, la concentración de H<sub>2</sub> aumentó de 59 a 61.3 %vol, mientras que la concentración de CO disminuyó de 33.6 a 25.5 %vol, respectivamente [84]. Asimismo, Shahabuddin y Bhattacharya definieron que el rendimiento de H<sub>2</sub> en la gasificación con vapor es 5 veces mayor, que el rendimiento en la gasificación con CO<sub>2</sub>. Por el contrario, el rendimiento de CO de la gasificación con CO<sub>2</sub> es el doble que el de la gasificación con vapor, utilizando carbón bituminoso como materia prima a una temperatura de 1,200 °C [76].

Aunque el vapor de agua permite obtener un gas de síntesis con un mayor contenido de H<sub>2</sub> y con un poder calorífico aceptable (entre 9 y 13 MJ/Nm<sup>3</sup>), en comparación con los gases combustibles tradicionales. La gasificación con vapor es un proceso considerablemente más difícil de escalar, por el suministro de calor en los reactores a gran escala [85]. De otra parte, el uso de CO<sub>2</sub> en la gasificación es prometedor por ser uno de los productos del proceso y por ser un contaminante de casi todos los grandes sectores industriales, siendo una de las principales causas del calentamiento global [86]. Un inconveniente importante de este proceso es que se requiere una fuente externa de calor para mantener la temperatura de gasificación, porque el calor no se suministra mediante la combustión parcial de la biomasa, como en el caso de la gasificación con aire y oxígeno [87]. Por lo tanto, se recomienda que su uso se haga de forma integrada, es decir, con una planta de energía o una unidad de gasificación convencional para utilizar el gas de combustión CO<sub>2</sub> [88], [89].

### 5.3 CONCLUSIONES

El biochar de cuesco de palma presenta un rendimiento másico superior a otras biomásas lignocelulósicas como tallos de madera y bagazo. Este rendimiento se asocia principalmente al alto contenido de lignina que posee el cuesco de palma, el cual se encuentra entre los valores más altos encontrados en la biomasa vegetal. Después del proceso de pirólisis del cuesco de palma el contenido de carbono fijo incrementó considerablemente en un 57.93%, a expensas de la materia volátil que reduce su contenido en una proporción similar (i.e. 57.78%) con respecto al cuesco de palma crudo, lo cual favorece el poder calorífico superior, de 19.53 MJ/kg a 33.17 MJ/kg, para el cuesco de palma y el biochar, respectivamente. En correspondencia con el incremento en el contenido de carbono fijo del biochar, en el análisis elemental se pudo identificar que el contenido de carbono también incrementó de 49.55% en el cuesco de palma crudo a 84.71% en el

biochar obtenido. Además, se puede apreciar que el contenido de H y O disminuyó en un 3.73% y 30.86%, respectivamente, entre el biochar y el cuesco de palma, causado posiblemente por las reacciones de deshidratación y descarboxilación que ocurren en el proceso de pirólisis. Estas propiedades perfilan al biochar de cuesco de palma como un promisorio combustible sólido para aplicación en procesos termoquímicos.

El uso de catalizadores en el proceso de gasificación del char de cuesco de palma mejoró considerablemente la producción de hidrógeno, asimismo, la incorporación de metales en la mordenita incrementó la selectividad del H<sub>2</sub>. El contenido máximo de H<sub>2</sub> en la gasificación no catalizada fue de 33.6 %mol, el cual es el valor más bajo comparado con los tratamientos que usaron catalizadores, el cual osciló entre 40.1 y 72.9 %mol. El catalizador T2-C5 impregnado con todos los metales (Ni, Ca y K) presentó el mayor contenido de H<sub>2</sub>, lo cual está asociado a la interacción sinérgica de los metales Ca y K. Puesto que, el calcio actúa como un disuasivo para la desactivación del potasio, ya que el potasio interactúa con la materia mineral de la biomasa, reduciendo su actividad catalítica y dificultando su recuperación; así que el calcio ha demostrado ser eficaz para inhibir la interacción entre el potasio y el material mineral. De igual forma, el uso de catalizadores mejoró la reactividad del proceso, alcanzando una reducción en la energía de activación de 105.60 a 81.22 KJ/mol para la gasificación sin catalizadores y la gasificación que utilizó el catalizador T1-C5, respectivamente, lo que conllevó a una disminución de la barrera energética que dio paso al inicio de las reacciones de gasificación.

De igual manera, el alto desempeño del catalizador T2-C5 puede estar relacionado con sus propiedades químicas, morfológicas y texturales. El catalizador T2-C5 reportó la acidez fuerte más alta (1.30 mmol NH<sub>3</sub>), esta acidez puede atribuirse a la adición de metales al catalizador, la mayor acidez del catalizador aumenta la propensión del mismo a promover reacciones de craqueo de los alquitranes, lo que redundaría en una mayor producción de gases, entre ellos el hidrógeno. También se pudo identificar que los sitios ácidos predominantes son los sitios tipo Lewis tanto en los catalizadores T1 y T2, sugiriendo que los sitios tipo Lewis son sitios altamente activos para llevar a cabo las reacciones de gasificación. Respecto a la cristalinidad, el catalizador T2-C5 también presentó la mayor cristalinidad (85.8%), lo cual permite inferir que la alta cristalinidad ofrece una estructura homogénea que permite la presencia de sitios activos que promueven las reacciones de gasificación. Este efecto también se evidenció en el análisis SEM, donde el lavado ácido generó un alisamiento de la superficie y una formación laminar por capas uniformes, permitiendo en el catalizador T2-C5 que los metales impregnados presentaran una mejor dispersión y mayor homogeneidad en la superficie. En cuanto al área superficial específica, en la medida en que se incorporaron los metales a la mordenita se redujo el área BET, atribuido principalmente al bloqueo parcial de los poros del catalizador. La producción de H<sub>2</sub> incrementó mientras el área superficial específica se disminuyó, para el caso del catalizador T2-C5 que alcanzó la mayor producción de H<sub>2</sub>, el área total BET fue 6.79 m<sup>2</sup>/g, sugiriendo que las reacciones de gasificación se pudieron dar en la superficie externa o en

la boca de los poros de la zeolita. De acuerdo al contenido máximo de H<sub>2</sub> presente en el syngas, el orden de desempeño de los catalizadores fue T2-C5 > T1-C3 > T2-C3 > T1-C5 > T2-C2 > T2-C4 > T2-C1 > T1-C4 > T1-C2 > T1-C1.

Respecto al efecto de la temperatura en la producción de H<sub>2</sub>, se pudo apreciar que la temperatura más alta promovió la mayor formación de H<sub>2</sub> en el gas (72.9 %mol), contrario a la gasificación a 700 °C, que alcanzó una producción de H<sub>2</sub> de 37.1 %mol. Este comportamiento puede explicarse por tres razones: los compuestos volátiles sin reaccionar se liberan a temperaturas elevadas, las altas temperaturas favorecen las reacciones como Boudouard y reformado de metano, ya que son reacciones endotérmicas, y por último, la alta temperatura promueve el craqueo y reformado del alquitrán. Asimismo, de acuerdo con el principio de *Le Chateliers*, las temperaturas más altas favorecen los reactivos en las reacciones exotérmicas y favorecen a los productos en las reacciones endotérmicas. Dado que las principales reacciones para la producción de H<sub>2</sub> son endotérmicas (char-vapor primaria y secundaria, reformado de metano), se ven favorecidas por el aumento de la temperatura.

Finalmente, el uso de vapor de agua en la gasificación incrementó 2.3 veces el contenido de H<sub>2</sub> en el syngas, comparado con la gasificación que utilizó CO<sub>2</sub>. Este efecto se puede atribuir a que la gasificación con vapor tiene una mayor reactividad, puesto que la energía de activación con vapor es menor que con CO<sub>2</sub>, lo que sugiere que la barrera energética a alcanzar para iniciar las reacciones heterogéneas es más baja en el proceso gasificado con vapor. Al usar la mezcla vapor/CO<sub>2</sub>, se puede encontrar un efecto sinérgico entre los dos gases, trayendo consigo efectos positivos, la caída de la temperatura del gasificador se vuelve menor debido a la menor concentración de vapor, y el vapor de la parte sustituida del CO<sub>2</sub> ayuda a aumentar la reactividad del proceso. Al utilizar agentes gasificantes mixtos no necesariamente compiten por un sitio activo particular en el char para la gasificación, sino que siguen un mecanismo de reacción único y, posteriormente, afectan la reactividad y la eficiencia de la conversión de carbono.

#### 5.4 REFERENCIAS

- [1] L. Devi, K. J. Ptasinski, y F. J. Janssen, «A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes», *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, n.º 2, pp. 125-140, feb. 2003, doi: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.
- [2] P. Ninduangdee, V. I. Kuprianov, E. Y. Cha, R. Kaewrath, P. Youngyuen, y W. Atthawethworawuth, «Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling», *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 453-458, nov. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.518.
- [3] M. A. Hamad, A. M. Radwan, D. A. Heggo, y T. Moustafa, «Hydrogen rich gas production from catalytic gasification of biomass», *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1290-1300, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.082.

- [4] M. He, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo, y S. Luo, «Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 3, pp. 1342-1348, feb. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.023.
- [5] P. Lv, Z. Yuan, C. Wu, L. Ma, Y. Chen, y N. Tsubaki, «Bio-syngas production from biomass catalytic gasification», *Energy Conversion and Management*, vol. 48, n.º 4, pp. 1132-1139, abr. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.10.014.
- [6] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, y K. Sakanishi, «Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam», *Fuel*, vol. 86, n.º 5-6, pp. 684-689, mar. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.08.026.
- [7] M. Asadullah, T. Miyazawa, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, y K. Tomishige, «Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency», *Applied Catalysis A: General*, vol. 267, n.º 1-2, pp. 95-102, jul. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.02.028.
- [8] J. Rivas y A. Carty, «The effect of biomass, operating conditions, and gasifier design on the performance of an updraft biomass gasifier», Master Thesis, Kansas State University, Kansas, USA., 2012.
- [9] Z. Khan, S. Yusup, y M. Melati, «Integrated catalytic adsorption (ICA) steam gasification system for enhanced hydrogen production using palm kernel shell», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 7, pp. 3286-3293, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.020.
- [10] J. Li, Y. Yin, X. Zhang, J. Liu, y R. Yan, «Hydrogen-rich gas production by steam gasification of palm oil wastes over supported tri-metallic catalyst», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 22, pp. 9108-9115, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.030.
- [11] Y. Lee *et al.*, «Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C», *Bioresource Technology*, vol. 148, pp. 196-201, nov. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.135.
- [12] I. F. Titiladunayo, A. G. McDonald, y O. P. Fapetu, «Effect of Temperature on Biochar Product Yield from Selected Lignocellulosic Biomass in a Pyrolysis Process», *Waste Biomass Valor*, vol. 3, n.º 3, pp. 311-318, sep. 2012, doi: 10.1007/s12649-012-9118-6.
- [13] S. K. Loh, «The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source», *Energy Conversion and Management*, vol. 141, pp. 285-298, jun. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.08.081.
- [14] D. Mohan, C. U. Pittman, y P. H. Steele, «Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review», *Energy Fuels*, vol. 20, n.º 3, pp. 848-889, may 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [15] Z. Haryati, S. K. Loh, S. H. Kong, y R. T. Bachmann, «Pilot scale biochar production from palm kernel shell (PKS) in a fixed bed allothermal reactor», *JOPR*, vol. 30, n.º 3, pp. 485-494, sep. 2018, doi: 10.21894/jopr.2018.0043.
- [16] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, y G. Chambat, «Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors», *Bioresour Technol*, vol. 100, n.º 1, pp. 292-298, ene. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.06.009.
- [17] M. K. Rafiq, R. T. Bachmann, M. T. Rafiq, Z. Shang, S. Joseph, y R. Long, «Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance», *PLoS ONE*, vol. 11, n.º 6, p. e0156894, jun. 2016, doi: 10.1371/journal.pone.0156894.

- [18] Y. Yu *et al.*, «Pyrolysis of Rice Husk and Corn Stalk in Auger Reactor. 1. Characterization of Char and Gas at Various Temperatures», *Energy Fuels*, vol. 30, n.º 12, pp. 10568-10574, dic. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02276.
- [19] S. V. Mantilla, P. Gauthier-Maradei, P. Á. Gil, y S. T. Cárdenas, «Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, pp. 284-294, 2014.
- [20] P. Parthasarathy, K. S. Narayanan, S. Ceylan, y N. A. Pambudi, «Optimization of Parameters for the Generation of Hydrogen in Combined Slow Pyrolysis and Steam Gasification of Biomass», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 12, pp. 13692-13704, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02429.
- [21] J. González, «Efecto del calcio en los mecanismos de la reacción de gasificación de materiales carbonosos con CO<sub>2</sub>», Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2012.
- [22] B. Li, L. Wei, H. Yang, X. Wang, y H. Chen, «The enhancing mechanism of calcium oxide on water gas shift reaction for hydrogen production», *Energy*, vol. 68, pp. 248-254, abr. 2014, doi: 10.1016/j.energy.2014.02.088.
- [23] B. Tian, Y. Qiao, J. Fan, L. Bai, y Y. Tian, «Coupling Pyrolysis and Gasification Processes for Methane-Rich Syngas Production: Fundamental Studies on Pyrolysis Behavior and Kinetics of a Calcium-Rich High-Volatile Bituminous Coal», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 10, pp. 10665-10673, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01788.
- [24] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 3.<sup>a</sup> ed. London: Academic Press Elsevier, 2018.
- [25] B. Zhang, L. Zhang, Z. Yang, y Z. He, «An experiment study of biomass steam gasification over NiO/Dolomite for hydrogen-rich gas production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 1, pp. 76-85, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.044.
- [26] S. Adamu, Q. Xiong, I. A. Bakare, y M. M. Hossain, «Ni/Ce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for optimum hydrogen production from biomass/tar model compounds: Role of support type and ceria modification on desorption kinetics», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 30, pp. 15811-15822, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.136.
- [27] C. Shuai *et al.*, «The synergistic effect of Ca(OH)<sub>2</sub> on the process of lignite steam gasification to produce hydrogen-rich gas», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 28, pp. 15506-15516, sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.111.
- [28] Z. Khan, S. Yusup, M. M. Ahmad, y B. L. F. Chin, «Hydrogen production from palm kernel shell via integrated catalytic adsorption (ICA) steam gasification», *Energy Conversion and Management*, vol. 87, pp. 1224-1230, 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.024.
- [29] H. Yang *et al.*, «Effects of potassium salts loading on calcium oxide on the hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass», *Bioresource Technology*, vol. 249, pp. 744-750, feb. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.083.
- [30] W. X. Peng, S. Fremaux, M. J. Esfahani, M. Mirzaee, L. S. Wang, y H. Ahmadi, «Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification», *Energy Conversion and Management*, vol. 135, pp. 270-273, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.056.
- [31] D. Yao *et al.*, «Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 27, pp. 14642-14652, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.077.

- [32] Q. M. K. Waheed, C. Wu, y P. T. Williams, «Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char», *Journal of the Energy Institute*, vol. 89, n.º 2, pp. 222-230, 2016, doi: 10.1016/j.joei.2015.02.001.
- [33] C. Gai, N. Zhu, S. K. Hoekman, Z. Liu, W. Jiao, y N. Peng, «Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass», *Energy Conversion and Management*, vol. 183, pp. 474-484, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.121.
- [34] M. Q. Jiang, R. Zhou, J. Hu, F. C. Wang, y J. Wang, «Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: Influences of calcium species», *Fuel*, vol. 99, pp. 64-71, sep. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.04.007.
- [35] L. Kühn y H. Plogmann, «Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification», *Fuel*, vol. 62, n.º 2, pp. 205-208, feb. 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90199-0.
- [36] J. Wang, Y. Yao, J. Cao, y M. Jiang, «Enhanced catalysis of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for steam gasification of coal char by using Ca(OH)<sub>2</sub> in char preparation», *Fuel*, vol. 89, n.º 2, pp. 310-317, feb. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.09.001.
- [37] P. Pereira, R. Csencsits, G. A. Somorjai, y H. Heinemann, «Steam Gasification of Graphite and Chars at Temperatures < 1000 K Over Potassium-Calcium-Oxide Catalysts», *Journal of catalysis*, vol. 123, dic. 1989.
- [38] H. Ramsurn, S. Kumar, y R. B. Gupta, «Enhancement of Biochar Gasification in Alkali Hydrothermal Medium by Passivation of Inorganic Components Using Ca(OH)<sub>2</sub>», *Energy Fuels*, vol. 25, n.º 5, pp. 2389-2398, may 2011, doi: 10.1021/ef200438b.
- [39] G. Marrugo, «Efectos de los cambios estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características de gas de síntesis obtenido a través de la gasificación de biochar», Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2015.
- [40] M. Kuba *et al.*, «Mechanism of layer formation on olivine bed particles in industrial-scale dual fluid bed gasification of wood», *Energy and Fuels*, vol. 30, n.º 9, pp. 7410-7418, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01522.
- [41] K. Miura, K. Hashimoto, y P. L. Silveston, «Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity», *Fuel*, vol. 68, n.º 11, pp. 1461-1475, nov. 1989, doi: 10.1016/0016-2361(89)90046-X.
- [42] J. Yu, Q. Guo, Y. Gong, L. Ding, J. Wang, y G. Yu, «A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification», *Fuel Processing Technology*, vol. 214, p. 106723, abr. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106723.
- [43] J. Kopyscinski, M. Rahman, R. Gupta, C. A. Mims, y J. M. Hill, «K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmosphere», *Fuel*, vol. 117, n.º PARTB, pp. 1181-1189, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.030.
- [44] L. Jiang *et al.*, «Formation, fates and roles of catalytic precursors generated from the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-carbon interactions in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of coal char», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 124, pp. 384-392, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.11.006.
- [45] T. Adschiri y T. Furusawa, «Relation between CO<sub>2</sub>-reactivity of coal char and BET surface area», *Fuel*, vol. 65, pp. 927-931, 1986.
- [46] L. Moscou y R. Moné, «Structure and catalytic properties of thermally and hydrothermally treated zeolites: Acid strength distribution of REX and REY», *Journal of Catalysis*, vol. 30, n.º 3, pp. 417-422, sep. 1973, doi: 10.1016/0021-9517(73)90158-9.
- [47] H. J. Park *et al.*, «Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus», *Fuel*, vol. 97, pp. 379-384, jul. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.075.

- [48] D. J. Mihalcik, C. A. Mullen, y A. A. Boateng, «Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, n.º 1, pp. 224-232, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.06.001.
- [49] V. M. Rakić, V. T. Dondur, R. V. Hercigonja, y V. Andrić, «The investigation of strong active sites of dealuminated  $\gamma$ -type zeolite by TPD of carbon monoxide», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 72, n.º 3, pp. 761-767, jun. 2003, doi: 10.1023/A:1025049727731.
- [50] M. Jurczyk, Ed., *Handbook of Nanomaterials for Hydrogen Storage*, 1.<sup>a</sup> ed. Jenny Stanford Publishing, 2017. doi: 10.1201/9781315364445.
- [51] K. Śpiewak, G. Czerski, y S. Porada, «Effect of K, Na and Ca-based catalysts on the steam gasification reactions of coal. Part II: Composition and amount of multi-component catalysts», *Chemical Engineering Science*, vol. 229, p. 116023, 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116023.
- [52] S. C. Liew y J. M. Hill, «Impacts of vanadium and coke deposits on the CO<sub>2</sub> gasification of nickel catalysts supported on activated carbon from petroleum coke», *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 420-428, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.006.
- [53] F. Benedikt, J. Fuchs, J. C. Schmid, S. Müller, y H. Hofbauer, «Advanced dual fluidized bed steam gasification of wood and lignite with calcite as bed material», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, n.º 9, pp. 2548-2558, 2017, doi: 10.1007/s11814-017-0141-y.
- [54] H. B. Zhao, Q. Song, X. Y. Wu, y Q. Yao, «Transformation of alkali and alkaline earth metallic species during pyrolysis and {CO<sub>2</sub>} gasification of rice straw char», *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 46, n.º 1, pp. 27-33, 2018, doi: 10.1016/s1872-5813(18)30002-1.
- [55] T. Hanaoka y Y. Okmura, «Dispersion state of catalytic metal supported on bio-char elucidated using energy dispersive X-ray spectroscopy: Effects of catalyst type and heating process», *Journal of the Japan Institute of Energy*, vol. 96, n.º 3, pp. 73-85, 2017, doi: 10.3775/jie.96.73.
- [56] J. F. Gelves, «Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones», Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2017.
- [57] R. P. Townsend y E. N. Coker, «Ion exchange in zeolites», en *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, Elsevier, 2001, pp. 467-524. doi: 10.1016/S0167-2991(01)80253-6.
- [58] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, y I. Takahara, «Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites», *Energy Fuels*, vol. 20, n.º 2, pp. 432-438, mar. 2006, doi: 10.1021/ef050283m.
- [59] M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, y C. H. Christensen, «Catalysis with hierarchical zeolites», *Catalysis Today*, vol. 168, n.º 1, pp. 3-16, jun. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.007.
- [60] C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, y A. Tsutsumi, «Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n.º 17, pp. 3922-3928, ago. 2003, doi: 10.1021/ie030056c.
- [61] M. S. Mastuli, N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, S. Sivasangar, M. I. Saiman, y Y. H. Taufiq-Yap, «Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 16, pp. 11215-11228, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.174.

- [62] J. Louw, C. E. Schwarz, y A. J. Burger, «Catalytic supercritical water gasification of primary paper sludge using a homogeneous and heterogeneous catalyst: Experimental vs thermodynamic equilibrium results», *Bioresource Technology*, vol. 201, pp. 111-120, feb. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.043.
- [63] C. Xu, S. Chen, A. Soomro, Z. Sun, y W. Xiang, «Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts», *Journal of the Energy Institute*, vol. 91, n.º 6, pp. 805-816, 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.014.
- [64] L. Wei *et al.*, «Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: Effect of calcium oxide addition on steam gasification of pyrolytic volatiles», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 28, pp. 15416-15423, sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.064.
- [65] H. Guoxin y H. Hao, «Hydrogen rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO<sub>2</sub> sorbent», *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, n.º 5, pp. 899-906, may 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.02.006.
- [66] L. Emami Taba, M. F. Irfan, W. A. Wan Daud, y M. H. Chakrabarti, «The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 8, pp. 5584-5596, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.06.015.
- [67] S. Yusoff, «Renewable energy from palm oil – innovation on effective utilization of waste», *Journal of Cleaner Production*, vol. 14, n.º 1, pp. 87-93, ene. 2006, doi: 10.1016/j.jclepro.2004.07.005.
- [68] P. Lahijani, Z. A. Zainal, A. R. Mohamed, y M. Mohammadi, «Co-gasification of tire and biomass for enhancement of tire-char reactivity in CO<sub>2</sub> gasification process», *Bioresource Technology*, vol. 138, pp. 124-130, jun. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.179.
- [69] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura, y J. Zhou, «An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, n.º 8, pp. 641-648, ago. 1998, doi: 10.1016/S0360-3199(97)00118-3.
- [70] E. S. Aydin, O. Yucel, y H. Sadikoglu, «Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n.º 32, pp. 17389-17396, jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.175.
- [71] G. Marrugo, C. F. Valdés, y F. Chejne, «Biochar Gasification: An Experimental Study on Colombian Agroindustrial Biomass Residues in a Fluidized Bed», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 9, pp. 9408-9421, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00665.
- [72] Y. Kalinci, A. Hepbasli, y I. Dincer, «Biomass-based hydrogen production: A review and analysis», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n.º 21, pp. 8799-8817, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [73] S. Rincón, A. Gómez, y W. Klose, *Gasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. Kassel: Kassel University Press, 2011.
- [74] L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, y Y. Wang, «Study on reactivity of Chinese anthracite chars gasification-Comparison of reactivity between steam and CO<sub>2</sub> gasification», *Journal of fuel chemistry and technology*, vol. 34, n.º 3, pp. 265-269, 2006.
- [75] I. I. Ahmed y A. K. Gupta, «Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide», *Applied Energy*, vol. 88, n.º 5, pp. 1613-1619, 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.11.007.
- [76] M. Shahabuddin y S. Bhattacharya, «Effect of reactant types (steam, CO<sub>2</sub> and steam + CO<sub>2</sub>) on the gasification performance of coal using entrained flow gasifier», *International Journal of Energy Research*, vol. 45, n.º 6, pp. 9492-9501, 2021, doi: 10.1002/er.6475.

- [77]M. Gao, Z. Yang, Y. Wang, Y. Bai, F. Li, y K. Xie, «Impact of calcium on the synergistic effect for the reactivity of coal char gasification in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> mixtures», *Fuel*, vol. 189, pp. 312-321, feb. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.10.100.
- [78]H. L. Tay, S. Kajitani, S. Zhang, y C.-Z. Li, «Effects of gasifying agent on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal», *Fuel*, vol. 103, pp. 22-28, ene. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2011.02.044.
- [79]C. Higman y M. V. der Burgt, *Gasification*, 2nd ed. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2008.
- [80]A. Klein, *Gasification: An alternative process for energy recovery and disposal of Municipal Solid Wastes*. New York: Columbia University, 2002.
- [81]K. Svoboda *et al.*, «Fluidized bed gasification of coal–oil and coal–water–oil slurries by oxygen–steam and oxygen–CO<sub>2</sub> mixtures», *Fuel Processing Technology*, vol. 95, pp. 16-26, mar. 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.11.001.
- [82]J. J. Hernández, G. Aranda, J. Barba, y J. M. Mendoza, «Effect of steam content in the air–steam flow on biomass entrained flow gasification», *Fuel Processing Technology*, vol. 99, pp. 43-55, jul. 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.01.030.
- [83]J. Tanner y S. Bhattacharya, «Kinetics of CO<sub>2</sub> and steam gasification of Victorian brown coal chars», *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, pp. 331-340, feb. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.09.106.
- [84]S. Ning, S. Jia, H. Ying, Y. Sun, W. Xu, y H. Yin, «Hydrogen-rich syngas produced by catalytic steam gasification of corncob char», *Biomass and Bioenergy*, vol. 117, n.º June, pp. 131-136, 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.07.003.
- [85]A. Ocampo *et al.*, «An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed», *Fuel*, vol. 82, n.º 2, pp. 161-164, ene. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00253-3.
- [86]H. Radhi, «Evaluating the potential impact of global warming on the UAE residential buildings – A contribution to reduce the CO<sub>2</sub> emissions», *Building and Environment*, vol. 44, n.º 12, pp. 2451-2462, dic. 2009, doi: 10.1016/j.buildenv.2009.04.006.
- [87]J. D. Martínez, E. E. Silva Lora, R. V. Andrade, y R. L. Jaén, «Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor», *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n.º 8, pp. 3465-3480, ago. 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.04.049.
- [88]S. Perathoner y G. Centi, «CO<sub>2</sub> Recycling: A Key Strategy to Introduce Green Energy in the Chemical Production Chain», *ChemSusChem*, vol. 7, n.º 5, pp. 1274-1282, may 2014, doi: 10.1002/cssc.201300926.
- [89]B. Prabowo, M. Aziz, K. Umeki, H. Susanto, M. Yan, y K. Yoshikawa, «CO<sub>2</sub>-recycling biomass gasification system for highly efficient and carbon-negative power generation», *Applied Energy*, vol. 158, pp. 97-106, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.08.060.

## CONCLUSIONES FINALES

En Norte de Santander se generan mensualmente 14,082 toneladas de biomasa de palma, de las cuales el 58.5% son utilizadas y el 41.5% restantes se encuentran disponibles para su aprovechamiento. Respecto al cuesco de palma se generan 1,705 t/mes, siendo utilizado el 26.7% como combustible de caldera, lo cual sugiere una disponibilidad de 1,250 t/mes que puede ser utilizado como materia prima para la producción de hidrógeno. De otra parte, el contenido de carbono fijo (21.68%), humedad (7.43%) y poder calorífico (19.53 MJ/kg), demuestran que el cuesco de palma es una biomasa potencial para gasificación, debido a que el contenido de carbono fijo supone que se promoverán las reacciones heterogéneas en la última etapa del proceso, el bajo contenido de humedad hace que la etapa de secado del cuesco de palma requiera menos energía, y el alto poder calorífico denota la cantidad de energía disponible en el biocombustible. Según el modelo de regresión lineal, el rendimiento de la producción de  $H_2$  oscila entre 80 y 109 g  $H_2$ /kg PKS, alcanzando su pico máximo a 950 °C y una relación V/B de 0, y la producción mínima a una temperatura de 700 °C y una relación V/B de 2.5. A partir del cuesco de palma disponible en el Departamento, se podrían obtener 51.6 t/mes de  $H_2$ , lo cual denota el potencial de Norte de Santander para la producción de energía limpia y renovable mediante el aprovechamiento de los subproductos de la cadena agroindustrial del aceite de palma, con el fin de aportar al desarrollo económico, social y ambiental de la región.

La mordenita natural está compuesta principalmente por Si y Al en una relación 4.9. Se identificó que el lavado ácido redujo el contenido de  $Na_2O$  y  $Al_2O_3$  en un 1.9% y 1.3%, respectivamente, presente en la zeolita natural, lo cual está asociado al proceso de desaluminización y descationización, sugiriendo que el  $Al^{+3}$  y el  $Na^{+1}$  se comportan como los cationes de compensación intercambiándose con  $H^+$  para ubicarse en las posiciones vacantes. Respecto a la cristalinidad de los catalizadores, se evidenció que aumenta levemente (3.3%) luego del lavado ácido de la zeolita, debido al incremento en la intensidad de los picos difractados ( $2\theta = 20.92^\circ$  y  $26.70^\circ$ ) y reducción de la amorficidad en la zona entre  $22 - 25^\circ$  ( $2\theta$ ). De igual manera, se observó que al incorporar las especies metálicas en el soporte zeolítico se incrementó la cristalinidad, aumentando de 74% a 83.3% para el catalizador sin metales impregnados y el catalizador con todos los metales presentes, respectivamente. En general, se evidencia que los catalizadores presentan una alta cristalinidad (>74%), lo cual es muy positivo para garantizar una estructura homogénea que permita la presencia de sitios activos que promuevan las reacciones de gasificación.

Respecto a la cantidad y fuerza de los sitios ácidos, todos los catalizadores presentaron tanto sitios débiles como fuertes. Sin embargo, es claro que el proceso de lavado ácido de la zeolita y la incorporación de los diferentes metales traen consigo cambios en la distribución y cantidad de los sitios ácidos. La acidez total aumenta al incorporar los metales en la zeolita. Excepto para el catalizador T1-C5 que presenta todos los metales impregnados y muestra el valor más bajo en la acidez total (0.89 mmol  $NH_3$ /g), debido

probablemente a que algunos de ellos se ubican en los poros de la zeolita impidiendo el ingreso de la molécula sonda hacia los sitios activos. El proceso de síntesis aplicado fue útil para la obtención de un agente catalítico, dado que en la mayoría de los materiales se evidencia un incremento en la acidez total, parámetro importante para promover sitios activos que catalicen las reacciones de gasificación. Mediante el análisis SEM se evidenció que el lavado ácido conllevó a un alisamiento de la superficie, producto de la elución de los cationes de intercambio, tomando un aspecto laminar por capas pequeñas y delgadas que no presentan agregación, promoviendo la formación de mesoporos por la generación de los mismos durante el tratamiento o por la limpieza de los canales de la mordenita natural. También se pudo apreciar la conformación de agregados sobre la superficie, debido a la deposición de los metales en el soporte zeolítico, generando consigo una posible reducción en el área superficial específica.

En línea con lo anterior, se pudo apreciar el cambio significativo en el área superficial específica de los catalizadores debido al tratamiento ácido, incrementando de 25.28 a 183.34 m<sup>2</sup>/g en la mordenita natural y la mordenita modificada, respectivamente, asociado con la eliminación de algunos elementos o impurezas orgánicas que bloquean los poros del catalizador. También se obtuvo que al incorporar los metales en el soporte, el área BET de los catalizadores se reduce considerablemente, disminuyendo de 25.28 a 4.52 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T1-C1 y T1-C5, y de 183.34 a 6.79 m<sup>2</sup>/g para los catalizadores T2-C1 y T2-C5, respectivamente. Esta reducción obedece esencialmente a la obstrucción de los poros por la distribución aleatoria de los metales sobre la superficie de la zeolita. Finalmente, se puede inferir que en general todos los catalizadores presentan una buena estabilidad térmica, puesto que a 1,000 °C la pérdida máxima de peso es 8.4%.

La gasificación no catalizada del cuesco de palma con vapor presenta una mayor reactividad, puesto que la energía de activación es menor, comparada con la gasificación con CO<sub>2</sub>. Se considera que el modelo de grano describe de una mejor manera la reactividad de la gasificación del cuesco de palma con CO<sub>2</sub>, teniendo en cuenta que presenta el coeficiente de determinación más alto, así como el modelo lineal demostró expresar con mayor precisión el mecanismo de reacción de la gasificación con vapor. El uso del catalizador mejora la reactividad del proceso haciendo que la descomposición del cuesco de palma se acelere, la conversión del char se incrementa significativamente después de los 600 °C cuando se utiliza el catalizador T1-C1. El proceso de gasificación sin catalizador alcanza una tasa máxima de 0.81 al llegar a los 950 °C, contrario a lo que ocurre cuando se incorpora el catalizador T1-C1 que la tasa máxima (1.0) se alcanza a los 925 °C, cumpliendo así la función de catalizar las reacciones intervinientes en la conversión de la biomasa. La incorporación de catalizadores aumenta la velocidad de la reacción de gasificación y por ende disminuye el tiempo de conversión del carbono. Para la gasificación del cuesco de palma con el catalizador T1-C5 el tiempo total de conversión del biochar es aproximadamente 10 min a 850 °C, y para la gasificación sin catalizador a esta temperatura

el tiempo aumenta a 39 min. Lo cual está relacionado con la menor barrera energética que impone la gasificación con catalizadores para iniciar las reacciones del proceso.

Los metales impregnados en el soporte catalítico generaron cambios en los parámetros cinéticos, el catalizador T1-C5 presentó la energía de activación más baja y la mayor velocidad de reacción. El desempeño del catalizador T1-C5 podría estar asociado a la presencia de K, Ca y Ni en su composición, es posible que el calcio y el potasio desarrollaron un efecto sinérgico, evitando la desactivación del potasio por su interacción con el material mineral de la biomasa, promoviendo así una mayor actividad catalítica. El siguiente orden se sugiere por el desempeño de los catalizadores en la reducción de la energía de activación  $T1-C5 > T1-C2 > T1-C1$ . Con base en el coeficiente de determinación de los modelos cinéticos aplicados, es posible suponer que la reacción del biochar con los catalizadores T1-C1, T1-C2 y T1-C5 sigue el mecanismo definido en el modelo lineal, modelo volumétrico y modelo de grano, respectivamente.

De otra parte, después del proceso de pirólisis del cuesco de palma el contenido de carbono fijo incrementó considerablemente en un 57.93%, a expensas de la materia volátil que reduce su contenido en una proporción similar (i.e. 57.78%) con respecto al cuesco de palma crudo, lo cual favorece el poder calorífico superior, de 19.53 MJ/kg a 33.17 MJ/kg, para el cuesco de palma y el biochar, respectivamente. Estas propiedades perfilan al biochar de cuesco de palma como un promisorio combustible sólido para aplicación en procesos termoquímicos. El uso de catalizadores en el proceso de gasificación del char de cuesco de palma mejoró considerablemente la producción de hidrógeno, asimismo, la incorporación de metales en la mordenita incrementó la selectividad del  $H_2$ . El contenido máximo de  $H_2$  en la gasificación no catalizada fue de 33.6 %mol, el cual es el valor más bajo comparado con los tratamientos que usaron catalizadores, el cual osciló entre 40.1 y 72.9 %mol. El catalizador T2-C5 impregnado con todos los metales (Ni, Ca y K) presentó el mayor contenido de  $H_2$ , lo cual está asociado a la interacción sinérgica de los metales Ca y K. Puesto que, el calcio actúa como un disuasivo para la desactivación del potasio, ya que el potasio interactúa con la materia mineral de la biomasa, reduciendo su actividad catalítica y dificultando su recuperación; así que el calcio ha demostrado ser eficaz para inhibir la interacción entre el potasio y el material mineral. De igual forma, el uso de catalizadores mejoró la reactividad del proceso, alcanzando una reducción en la energía de activación de 105.60 a 81.22 KJ/mol para la gasificación sin catalizadores y la gasificación que utilizó el catalizador T1-C5, respectivamente, lo que conllevó a una disminución de la barrera energética que dio paso al inicio de las reacciones de gasificación.

El alto desempeño del catalizador T2-C5 puede estar relacionado con sus propiedades químicas, morfológicas y texturales. El catalizador T2-C5 reportó la acidez fuerte más alta (1.30 mmol  $NH_3$ ), esta acidez puede atribuirse a la adición de metales al catalizador, la mayor acidez del catalizador aumenta la propensión del mismo a promover reacciones de craqueo de los alquitranes, lo que redundará en una mayor producción de gases, entre ellos

el hidrógeno. También se pudo identificar que los sitios ácidos predominantes son los sitios tipo Lewis tanto en los catalizadores T1 y T2, sugiriendo que los sitios tipo Lewis son sitios altamente activos para llevar a cabo las reacciones de gasificación. Respecto a la cristalinidad, el catalizador T2-C5 también presentó la mayor cristalinidad (85.8%), lo cual permite inferir que la alta cristalinidad ofrece una estructura homogénea que permite la presencia de sitios activos que promueven las reacciones de gasificación. En cuanto al área superficial específica, la producción de H<sub>2</sub> incrementó mientras el área superficial específica se disminuyó, para el caso del catalizador T2-C5 el área total BET fue 6.79 m<sup>2</sup>/g, sugiriendo que las reacciones de gasificación se pudieron dar en la superficie externa o en la boca de los poros de la zeolita.

Respecto al efecto de la temperatura en la producción de H<sub>2</sub>, se pudo apreciar que la temperatura más alta promovió la mayor formación de H<sub>2</sub> en el gas (72.9 %mol). Este comportamiento puede explicarse por tres razones: los compuestos volátiles sin reaccionar se liberan a temperaturas elevadas, las altas temperaturas favorecen las reacciones como Boudouard y reformado de metano, ya que son reacciones endotérmicas, y por último, la alta temperatura promueve el craqueo y reformado del alquitrán. Asimismo, de acuerdo con el principio de *Le Chateliers*, las temperaturas más altas favorecen los reactivos en las reacciones exotérmicas y favorecen a los productos en las reacciones endotérmicas. Dado que las principales reacciones para la producción de H<sub>2</sub> son endotérmicas (char-vapor primaria y secundaria, reformado de metano), se ven favorecidas por el aumento de la temperatura. Finalmente, el uso de vapor de agua en la gasificación incrementó 2.3 veces el contenido de H<sub>2</sub> en el syngas, comparado con la gasificación que utilizó CO<sub>2</sub>. Este efecto se puede atribuir a que la gasificación con vapor tiene una mayor reactividad, puesto que, la energía de activación con vapor es menor que con CO<sub>2</sub>, lo que sugiere que la barrera energética a alcanzar para iniciar las reacciones heterogéneas es más baja en el proceso gasificado con vapor.

## PRODUCTOS Y LOGROS OBTENIDOS EN LA FORMACIÓN DOCTORAL

### ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS, SOMETIDOS Y EN CONSTRUCCIÓN

Posso, F. R., Pulido, A. & **Acevedo-Páez, J. C.** Towards the hydrogen economy: Estimation of green hydrogen production potential and the impact of its uses in Ecuador as a case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.128, (2022).

**Acevedo-Páez, J. C.**, Durán, J. M., Posso, F. & Arenas, E. Hydrogen production from palm kernel shell: Kinetic modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 25689–25697. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.146, (2020).

**Acevedo, J. C.**, Solano, S. P., Durán, J. M., Posso, F. R. & Arenas, E. Estimation of potential hydrogen production from palm kernel shell in Norte de Santander, Colombia. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1386, 012093. doi:10.1088/1742-6596/1386/1/012093, (2019).

**Acevedo, J. C.**, Posso, F. R., Durán, J. M. & Arenas, E. Simulation of the gasification process of palm kernel shell using Aspen PLUS. *Journal of Physics: Conference Series* 1126. doi:10.1088/1742-6596/1126/1/012010, (2018).

Rubiano, J. E., Oliveros, C., Posso, F. R. & **Acevedo, J. C.** Simulation of tar reduction alternatives in the coffee stems gasification process. *Journal of Physics: Conference Series* 1126. doi:10.1088/1742-6596/1126/1/012011, (2018).

Influence of catalysts, temperature and gasifying agent on H<sub>2</sub> production from palm kernel shell. *Sometido a International Journal of Hydrogen Energy*, manuscript number HE-D-22-07834.

Physicochemical and structural properties of a catalyst supported on natural and modified mordenite. *En construcción*.

Effect of catalysts on H<sub>2</sub>-rich syngas production from biomass gasification: A review. *En construcción*.

### CAPÍTULOS DE LIBRO

**Acevedo-Páez, J. C.**, Zapata-Benabithé, Z., Posso, F. & Arenas, E. La importancia de los catalizadores en la gasificación de biomasa: Una revisión de literatura, en el libro: “*Desarrollo e Innovación en Ingeniería*”, 4ta Edición. Editorial Instituto Antioqueño de Investigación: Medellín, 153-171, doi:10.5281/zenodo.3387679. (2019).

## PONENCIAS EN CONGRESOS INTERNACIONALES Y NACIONALES

European Hydrogen Energy Conference 2022	Madrid - ESP, 2022
Congreso Colombiano del Carbono 2022	Villavicencio, 2022
XXIX International Materials Research Congress	Online, 2021
12 <sup>th</sup> International Conference on Hydrogen Production	Online, 2021
3 <sup>rd</sup> International Conference Bioresource Technology for Bioenergy	Online, 2021
XIX International Congress of the Mexican Hydrogen Society	Morelia - MEX, 2019
XIV Hydrogen Power International Symposium	Foz de Iguazú - BRA, 2019
I Congreso Latinoamericano de Ingeniería	Paraná - ARG, 2017
8 <sup>th</sup> International Week of Science Engineering and Innovation	Cúcuta, 2021
Conferencia Internacional de Ingeniería - InNGENIO 2019, IAI	Medellín, 2019
Workshop on Renewable Energy, UDES	Bucaramanga, 2019
V Semana Internacional de CTel, UFPS	Cúcuta, 2018
I Symposium in Agrarian and Environmental Sciences, UFPS	Cúcuta, 2018
IV Encuentro Internacional en el sector de la Ingeniería, UDES	Cúcuta, 2018
Congreso de Tecnología, Ingeniería e Innovación, USB	Bogotá, 2017
XII Congreso Colombiano de Tránsito y Transporte, UniAndes	Bogotá, 2017

## PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN DESARROLLADOS

Estudio comparativo de dos biomásas agroindustriales en la producción de syngas a escala piloto. *Instituciones aliadas:* Universidad de Santander, Universidad Pontificia Bolivariana, Universidad de Salamanca. *Rol:* Investigador principal. (2022).

Evaluación del efecto de la catálisis química en la producción de H<sub>2</sub> por gasificación del cuesco de palma. *Instituciones aliadas:* Universidad de Santander, Universidad Pontificia Bolivariana, Palnorte SAS. *Rol:* Investigador principal. (2020).

Evaluación del potencial de producción de hidrógeno a partir de la gasificación de biomasa residual de una planta extractora de aceite de palma en Norte de Santander. *Instituciones aliadas:* Universidad de Santander, Universidad Pontificia Bolivariana, Palnorte SAS. *Rol:* Investigador principal. (2019).

## TUTORÍA DE TRABAJO DE GRADO

Análisis del potencial técnico para la producción de energía renovable a partir del cuesco de palma en Norte de Santander. UDES - Campus Cúcuta, Ingeniería Industrial. (2018).

## **PASANTÍAS DE INVESTIGACIÓN**

Bioenergy and Biofuels Research Laboratory, Department of Biosystems Engineering, Auburn University, Alabama, USA. Prof. Sushil Adhikari. Enero – Julio, 2021.

Grupo de Investigación Catálisis Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. Prof. Aída Luz Villa. Septiembre – Noviembre, 2020.