

# Producción de hidrógeno renovable mediante reformado con vapor de bio-oil proveniente de pirólisis de biomasa

Paula Osorio Vargas, Daniela Correa Muriel,  
Ileana Daniela Lick y Mónica Laura Casella

## Resumen

La creciente demanda de energía, sumada a la constante disminución de las fuentes de combustibles fósiles, y a la imperante necesidad de una descarbonización, han generado las bases para la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía. En ese contexto, el hidrógeno ( $H_2$ ), conocido como combustible limpio, tiene un gran potencial debido a su alta densidad energética por unidad de masa. El  $H_2$  es principalmente obtenido a partir del reformado con vapor de gas natural, pero dado que esta tecnología permite el uso de otras materias primas, en los últimos años se ha planteado la alimentación del proceso con productos provenientes de la biomasa lignocelulósica. Usando la biomasa como materia prima se obtendría un hidrógeno

renovable y con una muy baja huella de carbono. En esta revisión se busca dar una idea general de los distintos procesos termoquímicos usados actualmente para degradar la biomasa y obtener una fracción gaseosa rica en  $H_2$ , o una fracción líquida que pueda ser valorizada para producir  $H_2$  mediante el proceso de reformado con vapor de bio-oils, los tipos de reactores empleados, las distintas rutas de reacción conocidas y los catalizadores más comúnmente usados, todo ello con el objetivo de hacer énfasis en la importancia de tener una comprensión profunda de la reacción y del rol de catalizador buscando superar sus limitaciones vigentes

**Palabras clave:** Producción de hidrógeno; Reformado catalítico; Bio-oil; Pirólisis; Biomasa; Combustibles fósiles; Descarbonización; Catalizadores heterogéneos.

## Abstract

Growing energy demand, depleting fossil fuel resources and the imperative need for decarbonization have created the basis for the search and development of new energy sources. In this context, hydrogen ( $H_2$ ), known as a clean fuel, has great potential due to its high energy density per unit mass.  $H_2$  is mainly produced by steam reforming with natural gas, but since this technology allows the use of other feedstocks, it has been proposed in recent years to feed the reforming process with products from lignocellulosic biomass. The use of biomass as a feedstock would provide renewable  $H_2$  with a very low carbon footprint. This review aims to give an overview of the different thermochemical processes currently used to degrade biomass and obtain an  $H_2$ -rich gaseous fraction or a liquid fraction that can be valorized to produce  $H_2$  through steam reforming of bio-oils, the types of reactors used, the different known reaction routes, and the most commonly used

catalysts, emphasizing the importance of a thorough understanding of the reaction and the role of the catalyst in overcoming its current stability limitations.

**Keywords:** Hydrogen production; Catalytic reforming; Bio-oil; Pyrolysis; Biomass; Fossil fuels; Decarbonization; Heterogeneous catalysts.

## 1.Introducción

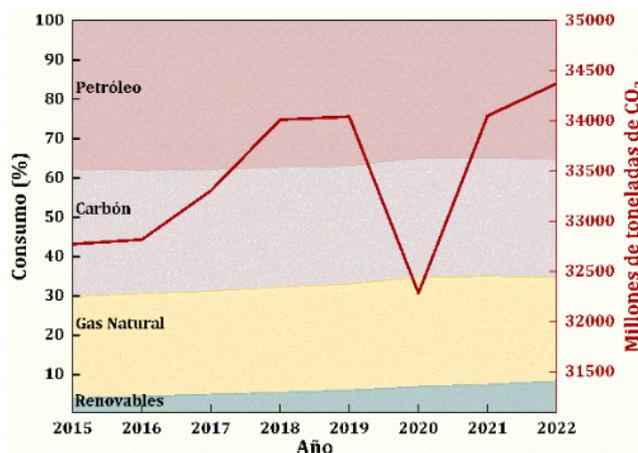
Los combustibles fósiles se utilizaron durante siglos para generar energía y difícilmente la humanidad habría alcanzado el desarrollo actual sin el uso de los mismos. Sin embargo, el aumento de su consumo ha dado lugar a serios problemas ambientales, como la contaminación ambiental y una inminente escasez energética [1].

A la fecha, el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía primaria se mantiene estable en el 82%, mientras que el uso de energías renovables (excluida la hidroelectricidad) alcanzó un 7,5%, lo que supone un aumento de solo del 1% con respecto al año anterior (Fig. 1). La situación es preocupante, ya que el uso extensivo de combustibles fósiles ha contribuido significativamente a la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, trayendo como consecuencia un aumento considerable en el calentamiento global. De hecho, las emisiones de CO<sub>2</sub> continúan aumentando paulatinamente después de la caída sufrida durante el 2020 (Fig. 1).

Por lo tanto, la comunidad científico-tecnológica se ha abocado a la construcción de modelos energéticos alternativos y/o emergentes que tiendan a descarbonizar la economía buscando frenar el cambio climático.

En este contexto, el hidrógeno se convierte en una alternativa clave como vector energético de una economía descarbonizada ya que es considerado un portador de energía limpia, además de que posee una alta densidad energética de 120 MJ/kg comparada con la densidad de la nafta y el gas natural que son de ~ 48 y 55 MJ/kg, respectivamente.

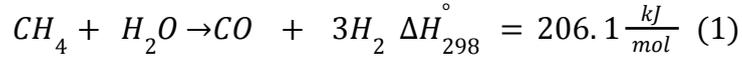
En la Tabla 1 se detallan algunas propiedades del H<sub>2</sub> comparado con otros combustibles [2].



**Figura 1.** Consumo de diferentes fuentes de energía y emisiones de CO<sub>2</sub> en el tiempo.

Sin embargo, una de las barreras a superar dentro de esta transición energética, está relacionada con los métodos de obtención del hidrógeno. A la fecha, el método más usado

para producirlo es la reacción de reformado de gas natural (1). Este es un combustible fósil, por lo que la búsqueda de materias primas renovables y más amigables con el medio ambiente son objeto de estudio.



En este sentido, la biomasa residual y los restos de excedentes agrícolas constituyen una excelente alternativa.

Según un informe llevado a cabo por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [3], en Argentina la oferta directa de biomasa potencialmente disponible para usos energéticos está constituida por residuos agrícolas de la cosecha de la caña de azúcar y del tabaco, biomasa producto de la poda, el raleo y los residuos de cosecha de las plantaciones forestales, además de las podas y/o renovación de plantas provenientes del manejo de frutales. Esta biomasa residual representa 10,6 millones de toneladas al año.

La producción de hidrógeno a partir de estos residuos tiene la ventaja de ser neutra en emisiones de dióxido de carbono, ya que el CO<sub>2</sub> producido es consumido por la biomasa en crecimiento, generando prácticamente un ciclo cerrado de carbono que, técnicamente, no causaría impacto ambiental.

**Tabla 1.** Propiedades de combustibles

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Nafta
Energía mínima de ignición (10 <sup>-3</sup> J)	0.02	0.29	0.24
Temperatura de llama (°C)	2045	1875	2200
Temperatura de autoignición (°C)	585	540	230-500
Velocidad de llama máxima (m s <sup>-1</sup> )	3.46	0.43	0.42
Rango de inflamabilidad (%vol)	4-75	7-36	1-7.6
Coefficiente de difusión 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0.61	0.20	0.05
Poder calorífico inferior kJ g <sup>-1</sup>	119.9	50.0	43.4
Poder calorífico superior kJ g <sup>-1</sup>	141.9	55.5	46.5

Densidad energética MJ kg <sup>-1</sup>	120	55	48
---	-----	----	----

La biomasa puede ser convertida en un producto líquido mediante un proceso ampliamente conocido como pirólisis. Este consiste en un tratamiento de descomposición térmica de la biomasa (200-650°C) en ausencia de oxígeno, que da lugar a la formación de tres productos principales: una mezcla de gases condensables que, por condensación, conducen a una fracción líquida denominada bio-oil, una fracción gaseosa y una fracción sólida comúnmente llamada biochar.

El bio-oil así obtenido está conformado por una amplia variedad de compuestos oxigenados de distintas familias, tales como: (i) ácidos, alcoholes, aldehídos y cetonas de cadena corta (como ácido acético, acetol, acetona, etc.), (ii) compuestos furánicos y otros derivados de azúcares, y (iii) compuestos fenólicos derivados de la lignina. Dado que algunos de estos compuestos son difíciles de reformar, una alternativa consiste en separar el bio-oil crudo en dos fracciones, una acuosa, y una fracción hidrofóbica mediante la adición de agua. Así, la fracción acuosa puede ser fácilmente reformada para producir hidrógeno.

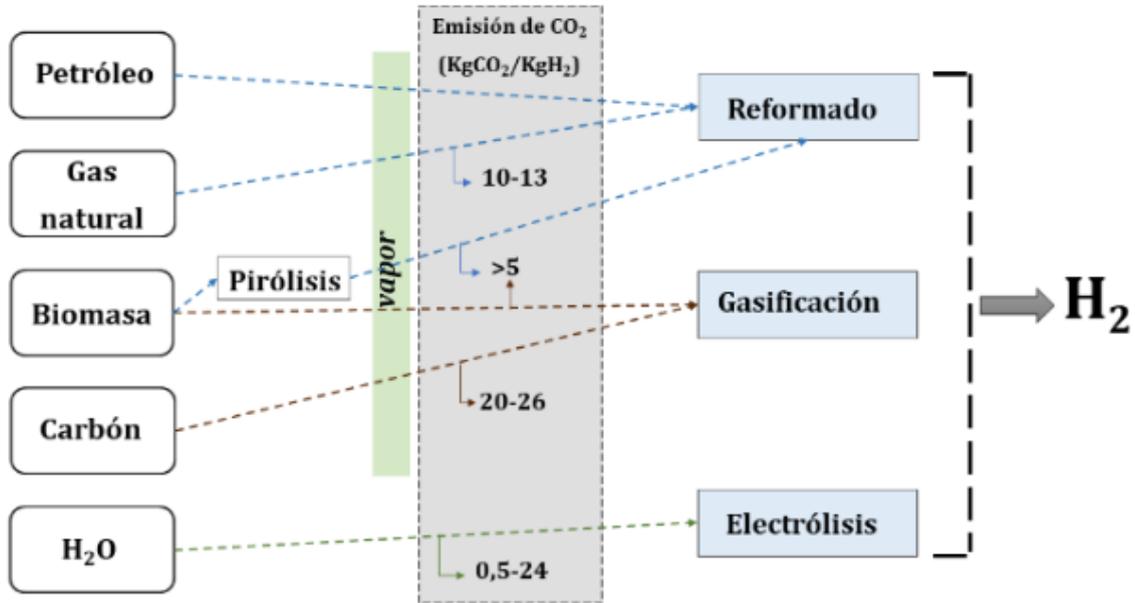
Cuando el hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles mediante reformado con vapor el producto final es denominado hidrógeno gris. Sin embargo, si el CO<sub>2</sub> contenido en los productos gaseosos de la reacción se elimina en un proceso posterior de captura de carbono, el hidrógeno resultante se lo denomina hidrógeno azul. Por otra parte, se suele llamar hidrógeno verde a aquel que se obtiene mediante materia prima de origen biológico, o al obtenido mediante electrólisis del agua [4]. Más recientemente, se ha agregado la clasificación hidrógeno naranja, el cual se obtiene a partir de tratamientos de residuos, con el objetivo de evitar el destino final de los mismos con impactos medioambientales negativos, como lo son la incineración o el depósito en vertederos [5]. Por lo tanto, el hidrógeno obtenido a partir del reformado de bio-oils provenientes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica puede considerarse H<sub>2</sub> naranja.

A nivel mundial, la producción de hidrógeno alcanzó aproximadamente 95 Mt durante el 2022, con el gas natural y el carbón representando las principales materias primas, 62 y 21%, respectivamente. Este valor implica un crecimiento anual del 6%, por lo que la proyección para el 2030 estaría alrededor de 150 Mt de hidrógeno [6].

Las tecnologías usadas tradicionalmente, o en desarrollo, para la obtención de hidrógeno se muestran en la Figura 2, casi todas conduciendo a altas emisiones de CO<sub>2</sub>. La producción de H<sub>2</sub> a partir de reformado con vapor de gas natural conduce a una emisión total de CO<sub>2</sub> (emisión directa e indirecta) de 10-13 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>, mientras que el H<sub>2</sub> producido mediante la gasificación de carbón da lugar a emisiones totales entre 20 a 26 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>.

En cuanto a la producción de H<sub>2</sub> a partir de la electrólisis del agua, esta continúa siendo incipiente, representado solo el 0,1% de la producción mundial actual de hidrógeno [6]. Vale mencionar que un gran número de estudios y desarrollos se están llevando a cabo en esta área; de hecho, la capacidad de producción creció un 20% entre los años 2021 y 2022. Las emisiones de CO<sub>2</sub> de esta tecnología pueden variar entre 0.5-24 kgCO<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>, provenientes de la generación y transporte de la electricidad (emisiones indirectas).

Por otro lado, las tecnologías para la producción de H<sub>2</sub> partiendo de biomasa presentan una muy baja emisión de CO<sub>2</sub> (< 5%) o inclusive ser negativas cuando son acopladas con sistemas de captura y almacenamiento de carbono.



**Figura 2.** Principales rutas de producción de hidrógeno y sus emisiones de CO<sub>2</sub> directas e indirectas asociadas.

En el contexto del cambio climático y la necesidad de una seguridad energética, el panorama energético mundial exige una transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles en donde el hidrógeno renovable, y con bajas emisiones, ha surgido como una herramienta importante hacia la descarbonización. En este sentido, algunos gobiernos han reforzado sus compromisos para conseguir emisiones netas cero, por lo que el hidrógeno de bajas emisiones se ha convertido en parte integrante de sus planes.

En las secciones siguientes se revisarán los principales métodos de obtención de este tipo de hidrógeno, centrándose en el método de reformado con vapor, los catalizadores más comúnmente usados, y las perspectivas de esta tecnología. La revisión pretende dar una visión general de una interesante alternativa para la producción de hidrógeno renovable y de bajas emisiones.

## 2. Principales rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa es una de las fuentes de energía más versátiles y diversificadas, por lo que desde los inicios de la civilización ha sido fuente primordial de energía para la calefacción y la cocción de alimentos. La biomasa está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, y pequeñas cantidades de lípidos, proteínas, azúcares y almidón. También, contiene componentes inorgánicos como Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na y una fracción de agua. Los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina de los distintos tipos de biomasa lignocelulósica se encuentran alrededor de 15-30%, 40-60% y 10-25%, respectivamente.

El término biomasa corresponde específicamente a cualquier tipo de materia orgánica cuyo origen sea un proceso biológico, mientras que la biomasa residual es aquella que resulta como subproducto de un proceso industrial o del uso humano de recursos; entre ellos se encuentran los residuos lignocelulósicos. Este tipo de biomasa es la que está siendo aprovechada para una producción renovable de hidrógeno ya que, además de que puede obtenerse a partir de diversos recursos, es considerada neutra en carbono dado que el CO<sub>2</sub> generado durante el proceso de descomposición se supone equivalente al que la biomasa tomó de la atmósfera durante su formación en el proceso de fotosíntesis.

La biomasa residual puede ser obtenida a partir de residuos forestales, agrícolas, acuícolas, subproductos de materiales biológicos y componentes orgánicos de aguas residuales, y residuos municipales, como por ejemplo residuos de poda urbana. Además, se está fomentado la plantación de algas, microalgas y jatrofas para garantizar una alta producción de biomasa capaz de satisfacer las necesidades actuales [7].

Dadas las características mencionadas, la biomasa se convierte en una materia prima renovable y limpia para la producción de hidrógeno. En general, este puede ser producido mediante una ruta directa (una etapa) o partir de la conversión de biomasa en productos intermediarios que se almacenan hasta su tratamiento (dos o más etapas). Entre las rutas directas encontramos las rutas termoquímicas, tal como lo son la torrefacción, la gasificación y la pirólisis. En estas rutas termoquímicas la matriz de la biomasa se debe degradar, y el grado de degradación depende del proceso a utilizar, de la temperatura y de la composición de la biomasa.

Asimismo, el hidrógeno puede ser obtenido directamente a partir de la digestión anaeróbica de la biomasa, la cual genera biogás. Por otro lado, el hidrógeno puede ser obtenido por tratamientos que involucren un proceso primario de degradación/despolimerización de la biomasa, seguido de otros procesos que involucren la transformación de los productos de degradación en H<sub>2</sub>. Dado el alto contenido de agua que contiene la biomasa lignocelulósica y sus productos de degradación, el proceso de reformado catalítico con vapor de agua (Steam-reforming) de productos intermedios surge como una tecnología muy promisoría, y es por ello que esta revisión se enfoca en la obtención de hidrógeno mediante este proceso. A continuación, se presentarán dos rutas termoquímicas directas, como lo son la gasificación y la pirólisis, las cuales pueden ser asistidas con catálisis y la ruta indirecta de reformado con vapor de agua de bio-oil.

## **2.1 Gasificación de Biomasa**

La gasificación de biomasa es la tecnología más desarrollada para la producción de hidrógeno. Este proceso implica la transformación termoquímica de la biomasa a temperaturas superiores a 700°C, y con aporte controlado de oxígeno o vapor, obteniendo así gas de síntesis o syngas. Este gas de síntesis contiene H<sub>2</sub> que puede separarse y purificarse.

El proceso general de gasificación se divide en tres etapas: (i) Secado, donde la humedad contenida en el sólido orgánico se evapora; (ii) Pirólisis, implica la descomposición térmica en ausencia de oxígeno; (iii) Gasificación, constituye la oxidación parcial de los productos de la pirólisis. En la actualidad ya existen dos proyectos de plantas en demostración, operando en Japón y Francia, ambas usando lodos de aguas residuales como materia prima. De igual modo, Estados Unidos (SGH2 Energy Global Corp, Mote y Yosemite

Clean Energy) y Canadá (OMNI) están llevando a cabo proyectos de gasificación de biomasa en una fase avanzada de desarrollo [6].

Por otro lado, en el continente asiático la India también ha mostrado un gran interés por las tecnologías basadas en la biomasa. En este sentido, el año pasado la compañía Reliance probó (2023) la gasificación de biomasa torrefactada para la producción de hidrógeno, y tiene previsto desarrollar un demostrador precomercial para producir 18 ktH<sub>2</sub>/año mediante gasificación catalítica [6].

Como ya se mencionó, la gasificación es un proceso termoquímico de conversión de residuos en energía en el que se producen combustibles gaseosos (principalmente gas de síntesis), a partir de materias primas basadas en carbono, comúnmente biomasa. Una representación esquemática del proceso de gasificación con vapor se muestra en la Figura 3.

Este proceso suele tener lugar a temperaturas entre 700 y 1200 °C, utilizando aire, oxígeno, vapor o sus mezclas como agentes gasificantes, lo que da lugar a un producto gaseoso formado principalmente por H<sub>2</sub> y CO, y en menor cantidad CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos.

Las principales reacciones químicas que tienen lugar en el gasificador se presentan en las ecuaciones (1) a (3):



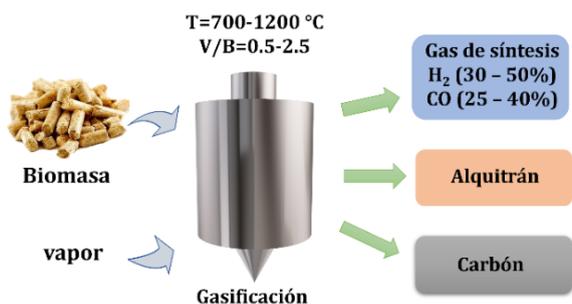
$$\Delta H_r^{298} = 131 \frac{kJ}{mol} \quad (2)$$



El uso de vapor de agua favorece la formación de H<sub>2</sub>, y a pesar de la alta endotermicidad de la reacción, que aumenta los costos energéticos en comparación con la gasificación por aire, este proceso evita la costosa etapa de separación de oxígeno [8], [9].

La gasificación con vapor de biomasa puede producir alrededor de 40% de hidrógeno con un valor calorífico del gas de 10-18 MJ/Nm<sup>3</sup>, mientras que la gasificación con oxígeno produce la misma cantidad de H<sub>2</sub> con un valor calorífico del gas de 12-28 MJ/Nm<sup>3</sup>. Por el contrario, a partir de la gasificación con aire se genera un gas con una menor cantidad de H<sub>2</sub> (15%) y un valor calorífico de 4-7 MJ/Nm<sup>3</sup> [10].

Además de la influencia del agente gasificante, otros parámetros que afectan el rendimiento a H<sub>2</sub> y a la eficiencia del proceso son: (i) la relación vapor/biomasa (V/B), (ii) el tipo de reactor, (iii) el uso de catalizadores, (iv) la relación biomasa/catalizador, (v) el tiempo de residencia y (vi) el tamaño de las partículas [9].



**Figura 3.** Esquema general del proceso de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno.

A pesar de las notables características de esta tecnología, la formación de alquitrán es un grave problema al que se enfrenta la adopción de este proceso. El denominado alquitrán corresponde a una mezcla extremadamente compleja de compuestos orgánicos producidos durante la transformación termoquímica de la biomasa, dentro de los que podemos encontrar: compuestos oxigenados, compuestos fenólicos y olefinas, compuestos monoaromáticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), y sus derivados oxigenados (OHAP) [11]. La condensación de este alquitrán afecta el correcto funcionamiento del proceso ya que conduce a bloqueos y mal funcionamiento de diferentes partes del equipo, dando lugar a altos costos de mantenimiento y limpieza del gas [12].

En este sentido, algunos trabajos reportados [13]–[18] han mostrado que el uso de catalizadores basados en minerales naturales como el olivino y la dolomita, metales de transición como el Ni, y metales alcalinos y alcalinotérreos, pueden promover las reacciones de craqueo del alquitrán y así el enriquecimiento de la fase gaseosa en CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO. Sin embargo, las altas temperaturas usadas en este proceso afectan negativamente la estabilidad de los catalizadores usados.

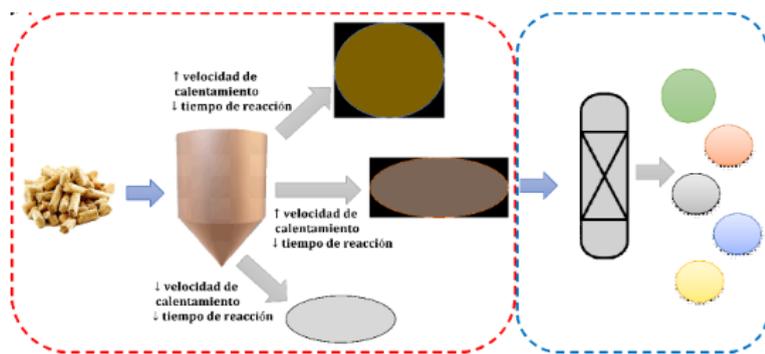
## 2.2 Pirólisis de Biomasa

La pirólisis de biomasa es otra alternativa tecnológica, similar a la gasificación, aunque no implica el uso de ningún oxidante. Este es un importante proceso de conversión termoquímica en el que la biomasa se degrada térmicamente en ausencia de oxígeno, a presión atmosférica y en un rango de temperaturas menor al utilizado en la gasificación (300-700°C). La elección del rango de temperaturas se basa en la temperatura a la que ocurren los procesos de despolimerización /descomposición de las cadenas poliméricas de la biomasa.

La hemicelulosa, que corresponde a un polímero con estructura amorfa de azúcares de 5 y 6 carbonos, se degrada a baja temperatura (T<350°C) bajo un tratamiento térmico, mientras la celulosa, polímero de anillos de glucosa, se degrada rápidamente entre los 200 y los 450°C, y presenta una máxima velocidad de degradación entre 290 y 380°C.

Por otro lado, la lignina, un polímero de estructura compleja que contiene anillos fenólicos, se descompone entre 200 y 700°C, siendo la porción refractaria aquella que se degrada por encima de los 500°C [19]. Los productos pirolíticos, tras la descomposición térmica, incluyen un residuo carbonoso (biocarbón), gases no condensables como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub> y otros hidrocarburos gaseosos, y una fracción líquida comúnmente llamada bio-oil (Fig. 4).

El rendimiento a cada una de estas fracciones depende de las condiciones operacionales del proceso, y en muchas ocasiones se ve favorecida la producción del bio-oil, por lo que la pirólisis parece más adecuada para la producción de biocombustibles líquidos, y ha suscitado menos interés que la gasificación para la producción de hidrógeno. La compañía Kore Infrastructure (Estados Unidos) tiene una planta piloto donde producen biogás mediante el proceso de pirólisis, el cual es utilizado para generar vapor, electricidad y calor. Además, a partir de la purificación de este biogás producen hidrógeno puro *in-situ*, o mediante su metanización generan gas natural renovable con el mismo valor energético que el gas natural convencional [20].



**Figura 4.** Esquema del proceso de pirólisis de biomasa y reformado del bio-oil para la producción de hidrógeno.

De acuerdo con las condiciones operacionales de temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento y tamaño de las partículas, la pirólisis puede clasificarse como: pirólisis lenta, pirólisis rápida y pirólisis *flash* (Fig. 4) [7], [9], [19]. La pirólisis rápida y *flash* se utiliza comúnmente para maximizar la producción de bio-oil, y es llevada a cabo en un periodo muy corto de tiempo (algunos segundos), en un rango de temperatura entre 400-600°C, a una alta velocidad de calentamiento alrededor de 100, y hasta más de 1000°C/s, dependiendo del régimen. Para favorecer la producción de hidrógeno en la fracción gaseosa se debe aumentar la temperatura de la reacción manteniendo las mismas condiciones de pirólisis rápida o *flash*. Por el contrario, en un régimen de pirólisis lenta se promueve la formación del biocarbón.

Se ha demostrado que el parámetro operacional más importante para promover la formación de gases no condensables durante la pirólisis de biomasa es la temperatura [21]-[26]. El uso de catalizadores también ha mostrado un favorecimiento en las reacciones que conducen a la formación de H<sub>2</sub>.

Las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso de pirólisis incluyen la deshidratación, deshidrogenación, descarboxilación, craqueo, aromatización, cetonización, reformado e hidrodeshidrogenación, siendo el craqueo y la deshidrogenación las reacciones más importantes para maximizar la producción del biogás y evitar la formación de alquitrán y la coquización. Además, la producción de hidrógeno se ve afectada por la formación de alquitrán, por lo que los esfuerzos en este proceso deben dirigirse hacia la minimización de su formación. En este sentido, los catalizadores juegan un papel clave y su diseño principalmente se basa en sus propiedades ácidas, las cuales se asocian con la capacidad de craquear y con sitios metálicos capaces de promover las reacciones de deshidrogenación.

Si bien la pirólisis puede ser dirigida hacia la obtención de distintas familias de compuestos con el objetivo de obtener hidrógeno, los catalizadores metálicos, y principalmente aquellos formulados a base de Ni, son los más utilizados pese a que algunos óxidos metálicos como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> también han mostrado gran potencial. Devi y col., mostraron que el uso de catalizadores de olivino ((Mg<sub>1.78</sub>, Fe<sub>0.13</sub>) SiO<sub>4</sub>) efectivamente favorecieron la eliminación de alquitrán pesados y aumentaron la concentración de hidrógeno en la fracción gaseosa [27]. En un trabajo reportado por Qinglan y col. [28] se mostró que la presencia de un catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentó significativamente el contenido H<sub>2</sub> en la fracción de volátiles provenientes de la pirólisis de biomasa forestal, pasando de 13,8 a 33,6 g de H<sub>2</sub>/kg de biomasa en la reacción catalizada. El catalizador favoreció la descomposición de compuestos de alquitrán e hidrocarburos aromáticos

ligeros y redujo significativamente la temperatura requerida para las reacciones de fase secundaria.

Un estudio comparativo entre la pirólisis lenta y rápida a tres temperaturas diferentes (480, 580 y 680°), mostró que en ambos casos el aumento de temperatura promovió la producción de gas de síntesis, siendo el aumento mayor en el régimen de pirólisis rápida. Al aumentar la temperatura de 480 a 680°C, los rendimientos a H<sub>2</sub> aumentaron de 9,6 a 28,8 %vol en la pirólisis lenta, y de 8,7 a 45,3 %vol en el caso de la pirólisis rápida [29].

Las diferencias en el tipo de biomasa es otro factor que influencia la producción de hidrógeno, ya que su estructura y los porcentajes de materia volátil pueden afectar los productos de la pirólisis. En un trabajo realizado sobre biomasa de hierba y madera dura y blanda se encontró que la biomasa de tipo hierba tenía una mayor capacidad para liberar hidrógeno, lo cual fue atribuido a que esta biomasa estaba formada por enlaces más débiles, lo que esto favoreció su descomposición [30].

A pesar de tener resultados interesantes que muestran el potencial del proceso de pirólisis para la obtención de hidrógeno, muchas de las investigaciones llevadas a cabo indican una mayor eficiencia del proceso para producir la fracción líquida en comparación con la fracción gaseosa, en los regímenes de pirólisis rápida y *flash*.

Por otro lado, existen numerosos trabajos que reportan resultados de pirólisis catalíticas en presencia de algunos catalizadores típicos de reacciones de reformado. Estas reacciones se realizan "*in situ*" o en un lecho catalítico ubicado aguas abajo del reactor de pirólisis, realizando un proceso secundario. Estas reacciones pueden ser así planteadas, dado que durante la pirólisis de biomasa puede producirse una alta concentración de agua (10-20%), y este vapor puede actuar como reactivo para el reformado. Dada la alta complejidad del bio-oil, es posible que esta concentración de agua sea insuficiente para alcanzar altos rendimientos de H<sub>2</sub>. En este contexto, resulta muy atrayente la idea de obtener H<sub>2</sub> a partir de la fracción líquida de la pirólisis y/o pirólisis catalítica.

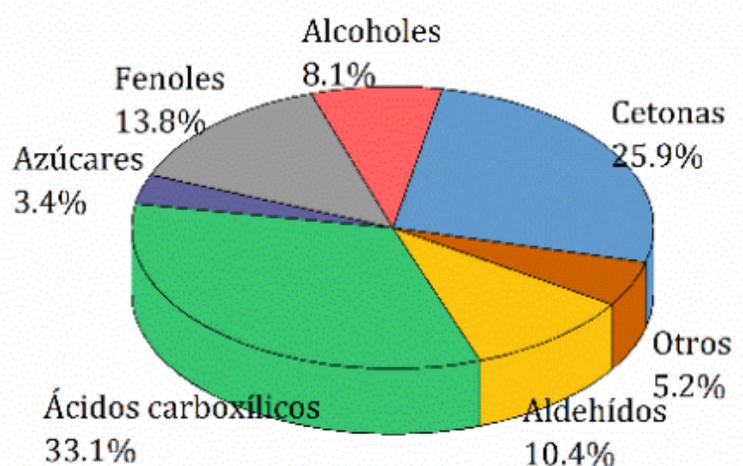
## **2.3 Proceso de reformado con vapor de bio-oil proveniente de biomasa**

### **2.3.1 Bio-oil**

Lo que se conoce como bio-oil corresponde a la fracción líquida proveniente de la biomasa que fue sometida a un tratamiento de pirólisis (Fig. 4). Este líquido proviene de la fragmentación, despolimerización y transformaciones termoquímicas que incluyen deshidrataciones, deshidrogenaciones, descarboxilaciones, entre otras, de las cadenas de hemicelulosa, la celulosa y la lignina durante el tratamiento térmico.

Tal como fue mencionado previamente, el bio-oil está constituido principalmente por una mezcla compleja de compuestos orgánicos altamente oxigenados, tales como azúcares, ácidos carboxílicos, alcoholes de cadena corta, fenoles, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, furanos, hidroxialdehidos e hidroxicetonas, cuya distribución depende de las condiciones operacionales del proceso.

La Figura 5 muestra un ejemplo de una distribución típica de compuestos encontrada en bio-oils provenientes de diferentes tipos de residuos de biomasa, tales como aserrín de pino, cáscara de arroz, bagazo y abeto [31]–[34]. Cabe aclarar que la composición de los bio-oils depende tanto del tipo de biomasa usada como materia prima, como de las condiciones de la pirólisis. Por ejemplo, a medida que aumenta la temperatura se favorecen reacciones de deshidrogenación y aromatización que conducen a la formación de compuestos más estables como los hidrocarburos poliaromáticos (PAHs).



**Figura 5.** Distribución porcentual de los compuestos orgánicos presentes en un bio-oil en base seca.

Además de la temperatura, el rendimiento del bio-oil se ve fuertemente afectado por la velocidad de calentamiento. Una mayor velocidad de calentamiento (pirólisis rápida o *flash*) favorece considerablemente el rendimiento al bio-oil, como fue demostrado en un estudio comparativo de diferentes regímenes de pirólisis [35]. Por el contrario, en el proceso de pirólisis lenta, se promueven reacciones secundarias como el craqueo térmico, la repolimerización y la recondensación, debido al mayor tiempo de residencia de los compuestos, lo que conduce a una reducción del rendimiento del bio-oil. Por lo tanto, en condiciones de pirólisis rápida o flash (altas velocidades de calentamiento y tiempos de residencia cortos), es posible alcanzar rendimientos de bio-oil entre el 60 y el 75 % en peso [8].

Dadas las características del bio-oil, al ser una mezcla compleja su aplicación directa como combustible conlleva varios inconvenientes relacionados con su alta viscosidad, bajo poder calorífico, alto contenido en oxígeno y agua y alta corrosividad, que lo hacen químicamente inestable, y por consiguiente su almacenamiento es difícil ya que tiende a envejecer rápidamente [36]. A pesar de las desventajas del bio-oil en comparación con un combustible convencional, este puede ser optimizado mediante su mezclado con otros combustibles, o al ser sometido a tratamientos físicos, térmicos y/o catalíticos (craqueo catalítico, esterificación, hidrodesoxigenación, reformado con vapor, etc.). El reformado con vapor representa una ruta prometedora para la valorización del bio-oil, ya que da lugar a la formación de una mezcla gaseosa rica en hidrógeno y otros gases en menor proporción, tales como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  (Fig. 4). En este sentido, el bio-oil se convierte en una interesante alternativa como materia prima para la producción de  $\text{H}_2$  a partir de una fuente renovable.

### 2.3.2 Reacciones de reformado con vapor de bio-oil

El reformado con vapor es la tecnología de reformado más comúnmente usada, y está muy desarrollada en la industria petroquímica para convertir gas natural (principalmente metano) en gas de síntesis a partir del cual puede separarse hidrógeno (1). En el caso de la biomasa, la reacción de reformado con vapor del bio-oil obtenido mediante su pirólisis constituye una ruta indirecta para la producción de hidrógeno (Fig. 4). Dado que este proceso requiere de temperaturas de reacción más bajas que la gasificación directa con

vapor, se reducen los costos de energía requeridos y además, el rendimiento en la producción a hidrógeno suele ser mayor que en la gasificación.

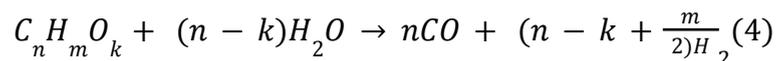
Los principales inconvenientes de este método radican en la naturaleza inestable del bio-oil y en su compleja composición que supone un gran reto al momento de ser sometido a un proceso de reformado, debido a que la polimerización de los compuestos presentes, en especial aquellos derivados de la lignina, dan lugar a la formación de residuos carbonosos que se depositan tanto en el reactor como en el catalizador, provocando su desactivación y/o el taponamiento del reactor. Algunas estrategias adoptadas para superar estas limitaciones se basan en:

(a) El diseño de procesos en línea que ha ganado cada vez más atención debido a las siguientes ventajas : (i) cada etapa de reacción puede ser ajustada de manera independiente, (ii) las impurezas de la biomasa se retienen en el reactor de pirólisis evitando el contacto directo con el catalizador de reformado, (iii) no se requiere una manipulación del bio-oil, evitando así los problemas asociados a su almacenamiento y vaporización, (iv) el alquitrán puede ser totalmente removido usando catalizadores con sitios activos idóneos, y (v) es posible conseguir altas producciones de H<sub>2</sub> [37].

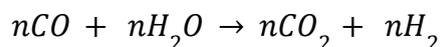
(b) La separación del bio-oil en dos fases mediante la adición de agua, por lo que se obtiene una solución acuosa rica en componentes más polares y con menor contenido de componentes derivados de la lignina, y por consiguiente mucho más fácil de reformar.

No obstante, también es posible controlar la composición del bio-oil mediante un pretratamiento de la biomasa con tratamientos químicos hidrolíticos y/o térmicos suaves como la torrefacción y el uso de catalizadores en la etapa de pirólisis. En un trabajo reciente, Buitrago y col. [38] mostraron el efecto pretratamiento de la biomasa residual con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 15%, y de la asistencia de un catalizador ácido basado en ácido tungstosfórico soportado en ZrO<sub>2</sub> estructurada en la distribución de productos en la pirólisis de restos de plantas de tomate. Los resultados indicaron una fuerte dependencia de la composición del bio-oil y las condiciones experimentales usadas. Cabe resaltar que el tipo de biomasa y el sistema de reacción usado también puede condicionar la composición de la mezcla.

De esta manera, la reacción de reformado con vapor del bio-oil producido mediante pirólisis rápida de biomasa, en presencia de catalizadores, a temperaturas entre 400 y 800 °C, y presión atmosférica, da lugar a la producción de hidrógeno con un gasto energético relativamente bajo. Considerando que el bio-oil está compuesto por una mezcla compleja de compuestos orgánicos oxigenados, este suele expresarse como C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>k</sub>. El reformado con vapor de agua de esta mezcla da lugar a la formación de un gas de síntesis, H<sub>2</sub> y CO, y este último compuesto puede sufrir la reacción *Water Gas Shift* (WGS), contribuyendo a la producción de hidrógeno y CO<sub>2</sub>, como se detalla en las siguientes reacciones:

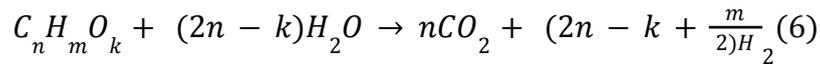


Reacción endotérmica



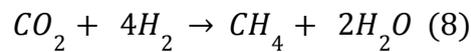
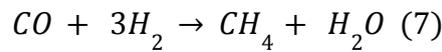
$$\Delta H_r^{298} = - 41.4 \frac{kJ}{mol} \quad (5)$$

La reacción total queda expresada como:

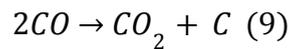


Por lo tanto, el rendimiento estequiométrico máximo a  $H_2$  estará dado por  $(2n - k + m/2)$  mol  $H_2$ /mol  $_{\text{bio-oil}}$ . Sin embargo, este rendimiento normalmente suele ser menor debido a (i) limitaciones termodinámicas de la reacción WGS, (ii) las reacciones secundarias simultáneas y consecutivas, y (iii) desactivación del catalizador por formación de depósitos carbonosos. Algunas de las reacciones secundarias que ocurren durante el reformado con vapor son mostradas a continuación.

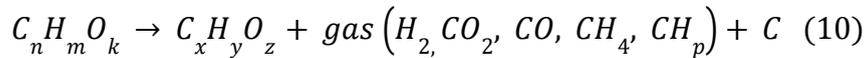
Reacciones de metanación



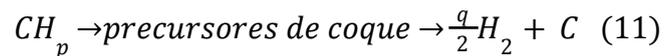
Reacción de Boudouard



Reacción de descomposición



Reacción de deshidrogenación



Con el propósito de promover las reacciones deseadas y desfavorecer las reacciones que conducen a la desactivación del catalizador, resulta clave el diseño de un catalizador idóneo que promueva las reacciones de reformado con vapor, la WGSy la gasificación de coque, y al mismo tiempo tenga la capacidad de inhibir las reacciones de metanación y de formación de coque. En este sentido, es fundamental que el catalizador facilite la ruptura de enlaces C-C, C-H y O-H, mientras inhiba la ruptura del enlace C-O ya que esto conduciría a la formación de alcanos más difíciles de reformar. Además del catalizador, la distribución de productos, y el favorecimiento de determinadas rutas de reacción durante el proceso catalítico de reformado con vapor, dependen de parámetros como la temperatura, la velocidad espacial y la relación vapor/bio-oil (V/B).

En resumen, el proceso de reformado con vapor de bio-oil engloba un conjunto considerable de reacciones secundarias que conducen a una rápida desactivación de los catalizadores. Por lo tanto, el rendimiento a  $H_2$  y la resistencia a la coquización de estos, determinan la eficacia y la estabilidad del proceso.

### 2.3.2.1. Avances en los estudios catalíticos de reformado de bio-oil simulado o real

Una gran variedad de catalizadores basados en metales de transición tales como Ni, Co, Fe, Cu y Zn, y metales nobles como Pd, Pt, Ru y Rh sobre diferentes soportes, han sido probados para la transformación de bio-oil y sus compuestos modelo [39]–[45], en productos gaseosos a través de la reacción de reformado con vapor. Entre ellos, el Rh es el que ha mostrado la actividad más elevada y una fuerte resistencia al depósito de carbono. Por otra parte, su elevado costo plantea un problema económico a la hora de escalar el proceso a nivel industrial. En este sentido, catalizadores más económicos basados en otros metales de transición como el Ni surgen como alternativa más atractiva. Además, el Ni favorece reacciones que involucran la ruptura de enlaces C-C y C-H, haciéndolo idóneo para participar del conjunto de reacciones que forman parte del proceso. A pesar de sus bondades, los catalizadores a base de níquel suelen sufrir desactivación causada por la sinterización de la fase metálica y/o encapsulamiento/taponamiento por depósitos de carbón bajo las condiciones específicas de reformado con vapor. Buscando resarcir estas limitaciones, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar el rendimiento de la reacción y reducir los fenómenos de coquización controlando parámetros como (i) el método de preparación, (ii) tamaños de partícula, (iii) contenido metálico, (iv) tipo de soporte, y (v) uso de promotores.

A continuación, se presenta un resumen de trabajos recientes de reformado de bio-oil simulado o real.

Una serie de óxidos mixtos ternarios basados en Ni-La-Me (Me = Ce, Ti y Zr) fueron evaluados en la reacción de reformado de un bio-oil simulado, compuesto por una mezcla de ácido acético (11%v/v), etanol (16,7%v/v) y acetona (5,3%v/v) en presencia de un 66%v/v de agua [42]. Los catalizadores consistían en un sistema bifásico conteniendo Ni y  $\text{La}_2\text{Me}_2\text{O}_7$  para Ce y Zr y una perovskita de  $\text{LaTiO}_3$  para el sistema con Ti. Los sistemas más activos fueron aquellos con Ni-La-Zr y Ni-La-Ce, con el catalizador de Zr mostrando una producción constante de  $\text{H}_2$  sin desactivación apreciable durante las 12 horas de ensayo catalítico. Este resultado fue atribuido a la capacidad intrínseca de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  por parte del Zr y su mayor contenido de vacancias de oxígeno.

García-Gómez y col. [43] presentaron resultados obtenidos con un catalizador de Ni de alta actividad en el reformado de un bio-oil que fue obtenido mediante pirólisis *flash* de aserrín de pino en una planta industrial con un reactor rotatorio cónico que tenía una capacidad de 5 t/h. La densidad del bio-oil era de 1,105 g/mL, con un contenido de agua alrededor de 26 % en peso, y un alto contenido de compuestos fenólicos (26.7%). El catalizador metálico de Ni, preparado a partir de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , mostró una alta actividad y selectividad a  $\text{H}_2$  a temperaturas moderadas de reacción entre 600 y 700°C, alcanzando un rendimiento a  $\text{H}_2$  del 90%.

La desactivación observada fue principalmente atribuida al depósito de coque, cuya naturaleza y localización dependió de la temperatura de la reacción. Cuando la reacción fue llevada a cabo a 600°C se observaron filamentos delgados de coque que se ubicaron preferencialmente sobre los sitios Ni, mientras que al aumentar la temperatura por encima de 650°C, los filamentos se hicieron más grandes y se depositaron sobre el soporte. En consecuencia, los autores afirman que la temperatura de reacción debe estar alrededor de 600°C para proporcionar mayor disponibilidad de los sitios catalíticos de Ni y alúmina. Los mismos autores estudiaron el rol de la composición del bio-oil sobre la desactivación por coque del mismo catalizador usando como compuestos modelo ácido acético, acetona, etanol, acetaldehído, acetol, catecol, guayacol y levoglucosano [44]. De acuerdo con sus

resultados, los mayores responsables de la desactivación durante el reformado de bio-oil, fueron los compuestos fenólicos.

En un trabajo realizado por Pratap Singh y col. [45] se evaluó el efecto sinérgico de la sustitución parcial del sitio B en una perovskita de  $\text{LaNiO}_3$ , por otros metales de transición como Co, Fe y Cu, sobre el proceso de reformado de bio-oil simulado. El bio-oil consistió en una mezcla de ácido acético (35 %molar), hidroxiacetona (22 %molar), furfural (11 %molar) y fenol (32 %molar). Los resultados obtenidos mostraron la alta actividad de la perovskita, la cual contenía vacancias de oxígeno y sitios ácidos, y básicos de fuerza intermedia. Las medidas de actividad que fueron obtenidas en un reactor de lecho fijo mostraron que el catalizador de  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  presentó la mejor actividad catalítica en términos de rendimiento máximo de hidrógeno (79%) y conversión de bio-oil (94%) a 700°C, para una velocidad espacial de  $17,4 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{kgmol}_{\text{bio-oil}}$  y una relación Vapor/Carbono (V/C) de 2,7. La actividad mostrada por este catalizador en el proceso de reformado con vapor, así como su mayor resistencia a la formación de coque, podrían atribuirse a la existencia de un gran número de vacancias de oxígeno en su superficie.

Santamaria y col. [46] estudiaron el rendimiento y la estabilidad de catalizadores de Ni soportados en diferentes sopos industriales, con un reactor rotatorio cónico que tenía una capacidad de 5 t/h. La densidad del bio-oil era de 1,105 g/mL, con un contenido de agua alrededor de 26 % en peso, y un alto contenido de compuestos fenólicos (26.7%).

El catalizador metálico de Ni, preparado a partir de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , mostró una alta actividad y selectividad a  $\text{H}_2$  a temperaturas moderadas de reacción entre 600 y 700°C, alcanzando un rendimiento a  $\text{H}_2$  del 90%. La desactivación observada fue principalmente atribuida al depósito de coque, cuya naturaleza y localización dependió de la temperatura de la reacción. Cuando la reacción fue llevada a cabo a 600°C se observaron filamentos delgados de coque que se ubicaron preferencialmente sobre los sitios Ni, mientras que al aumentar la temperatura por encima de 650°C los filamentos se hicieron más grandes y se depositaron sobre el soporte.

En consecuencia, los autores afirman que la temperatura de reacción debe estar alrededor de 600°C para proporcionar mayor disponibilidad de los sitios catalíticos de Ni y alúmina. Los mismos autores estudiaron el rol de la composición del bio-oil sobre la desactivación por coque del mismo catalizador, usando como compuestos modelo el ácido acético, acetona, etanol, acetaldehído, acetol, catecol, guayacol y levoglucosano [44]. De acuerdo con sus resultados, los mayores responsables de la desactivación durante el reformado de bio-oil, fueron los compuestos fenólicos.

En un trabajo realizado por Pratap Singh y col. [45] se evaluó el efecto sinérgico de la sustitución parcial del sitio B en una perovskita de  $\text{LaNiO}_3$ , por otros metales de transición como Co, Fe y Cu, sobre el proceso de reformado de bio-oil simulado. El bio-oil consistió en una mezcla de ácido acético (35 %molar), hidroxiacetona (22 %molar), furfural (11 %molar) y fenol (32 %molar). Los resultados obtenidos mostraron la alta actividad de la perovskita, la cual contenía vacancias de oxígeno y sitios ácidos, y básicos de fuerza intermedia. Las medidas de actividad que fueron obtenidas en un reactor de lecho fijo mostraron que el catalizador de  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  presentó la mejor actividad catalítica en términos de rendimiento máximo de hidrógeno (79%) y conversión de bio-oil (94%) a 700°C, para una velocidad espacial de  $17,4 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{kgmol}_{\text{bio-oil}}$  y una relación Vapor/Carbono (V/C) de 2,7. La actividad mostrada por este catalizador en el proceso de reformado con vapor, así como su mayor resistencia a la formación de coque, podrían atribuirse a la existencia de un gran número de vacancias de oxígeno en su superficie.

Santamaria y col. [46] estudiaron el rendimiento y la estabilidad de catalizadores de Ni soportados en diferentes soportes en una planta continua a escala banco equipada con un reactor de lecho cónico para la rtes, en una planta continua a escala banco equipada con un reactor de lecho cónico para la pirólisis de la biomasa a 500 °C conectado en línea con un reactor de lecho fluidizado para el reformado catalítico con vapor de los volátiles de la pirólisis (600 °C). Los resultados mostraron claras diferencias por efecto del soporte sobre la actividad y la estabilidad de los catalizadores durante la reacción de reformado con vapor. La mayor actividad catalítica obtenida en cuanto a conversión y rendimiento a H<sub>2</sub> se observó en el siguiente orden Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> Ni/ZrO<sub>2</sub> > Ni/MgO > Ni/TiO<sub>2</sub> >>> Ni/SiO<sub>2</sub>. Este último catalizador presentó una insignificante actividad catalítica.

En cuanto a la estabilidad, la formación de depósitos de carbono fue la principal causa de desactivación de los catalizadores y mostró el siguiente orden de mayor a menor: Ni/TiO<sub>2</sub>>> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> Ni/ZrO<sub>2</sub>> Ni/MgO. La menor cantidad de coque observada usando los soportes de MgO y ZrO<sub>2</sub> está relacionada con una mayor basicidad del soporte y la capacidad para adsorber moléculas de agua y activar la gasificación de los hidrocarburos adsorbidos, respectivamente.

En el caso de la alúmina, sus propiedades ácidas favorecieron la formación de depósitos de carbono durante la reacción de reformado de compuestos oxigenados, como ha sido reportado [47]. Por otro lado, la mayor cantidad de coque detectada en el catalizador de Ni/TiO<sub>2</sub> pudo estar relacionada con su mayor tamaño de partícula que favorece la nucleación de los depósitos carbonosos como fue demostrado [48]. Los resultados señalan el importante rol del soporte sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores usados en este proceso.

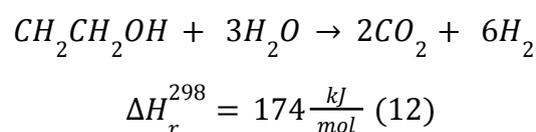
Para llevar a cabo el objetivo de diseñar un catalizador idóneo en esta reacción y avanzar hacia la escalabilidad de este proceso, es necesaria una comprensión completa de los mecanismos de la reacción y de las principales rutas responsables de la formación de depósitos de carbono. Por esta razón, dada la complejidad del bio-oil, muchos de los estudios llevados a cabo utilizan compuestos modelo del bio-oil y sus mezclas (bio-oil simulado). Algunos de los compuestos modelo más utilizados en este sentido son el ácido acético, la acetona, el etanol y el fenol.

### 2.3.3. Reacciones de reformado con vapor de compuestos modelo de bio-oil

#### 2.3.3.1. Etanol

El reformado con vapor de etanol (ESR) es una reacción altamente endotérmica que suele realizarse a temperaturas de entre 350 y 650°C, y a presión atmosférica. Con la presencia de un catalizador es posible lograr la conversión completa del etanol a 350 °C, mientras que la reacción no catalítica puede requerir una temperatura más elevada para una conversión completa. Los estudios termodinámicos muestran que la formación de coque se favorece a una relación vapor/carbono (V/C) < 4, mientras la relación óptima V/C para un mayor rendimiento a H<sub>2</sub> está alrededor de 10.

La reacción ESR puede ser descrita a través de la siguiente reacción global:



Los mecanismos de la reacción de ESR han sido ampliamente investigados por varios autores. Campos y col. [49] sugirieron que la reacción es iniciada a partir de la adsorción disociativa de etanol sobre los sitios metálicos, mientras el agua es quimisorbida sobre el soporte. El etóxido así formado puede sufrir tres reacciones posteriores diferentes: (i) descomposición a  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , (ii) deshidrogenación que conduce a la producción de acetaldehído, o (iii) deshidratación a etileno, que es uno de los principales responsables del depósito de carbono. Esta última reacción es fuertemente favorecida sobre catalizadores ácidos. La descomposición del acetaldehído conduce a la formación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ .

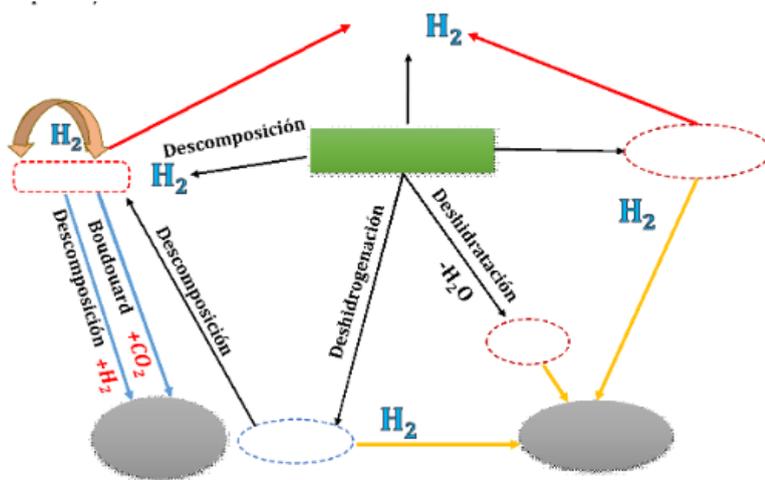
Bajo altas relaciones V/C otros compuestos pueden ser reformados conduciendo a una mayor proporción de  $\text{H}_2$  en los productos gaseosos, tales como el metano (13) y el etileno. La reacción WGS (6) también puede ser promovida en este proceso conduciendo igualmente a aumentar el rendimiento a  $\text{H}_2$ . Otra ruta no favorecida es la formación de acetona a partir del etanol. La condensación aldólica de la acetona produce alcohol de diacetona que posteriormente puede sufrir deshidratación a óxido de mesitilo, cuya oligomerización puede conducir a la formación de coque [50].

La Figura 7 resume las diferentes rutas de reacción que pueden ocurrir durante el reformado de etanol, tanto las rutas deseadas conduciendo a mayor rendimiento a  $\text{H}_2$ , como también las rutas que contribuyen a la desactivación del catalizador.

Los catalizadores metálicos basados en Ni se han destacado entre los catalizadores evaluados en la reacción de ESR por su alta capacidad para romper enlaces C-C y C-H y su viabilidad económica [51], sin embargo, estos muestran una resistencia limitada a la formación de coque. Se ha buscado superar esta limitación a partir del uso de diferentes soportes, promotores, y la adición de un segundo metal. Entre los soportes estudiados se pueden encontrar los siguientes óxidos simples:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , así como algunos óxidos mixtos de aluminatos, espinelas, perovskitas e hidrotalcitas, entre otros [52]–[54]. Los soportes para esta reacción deben demostrar alta movilidad de oxígeno y adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , y una fuerte interacción metal-soporte.

Osorio-Vargas y col. [50] reportaron que la estabilidad de catalizadores de Ni soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se mejoró fuertemente por la adición de 15 % en peso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , y 10 % en peso de  $\text{CeO}_2$ , obteniendo una disminución en la tasa de deposición de carbono del 72% en comparación con el catalizador sin promotor. Los promotores favorecieron la eliminación de los depósitos de carbono tanto por la formación de oxicarbonato de lantano, como por la mayor movilidad del oxígeno inducida por el promotor  $\text{CeO}_2$ . Los mismos autores mejoraron los resultados obtenidos por adición de 1% de Rh al catalizador de Ni [49]. El catalizador bimetálico (1%)Rh-(10%)Ni mostró una formación de carbono 70 y 560 veces menor que sus homólogos monometálicos, Rh y Ni, respectivamente.

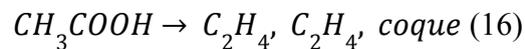
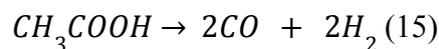
El catalizador estructurado multimetálico basado en  $\text{RhCeNi/Al}_2\text{O}_3$  con Rh:Ce:Ni = 0,0009:5:9 resultó muy activo en la reacción de reformado, tanto a escala de laboratorio como en un planta piloto semi industrial, como fue mostrado por González-Gil y col [55]. Los autores relacionan los resultados con una interacción favorable entre Ni-Ce, inducida por una incorporación de pequeñas cantidades de Ni en la estructura fluorita, la cual fue estabilizada por el Rh incorporado. Este catalizador maximizó la conversión de etanol y la selectividad a hidrógeno con un mínimo de productos secundarios en ambas escalas de reacción.



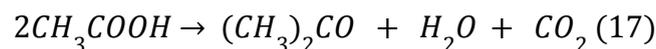
**Figura 7.** Principales rutas de reacción durante el reformado de etanol con vapor.

El efecto del contenido metálico y tamaño de partícula sobre la estabilidad de catalizadores de Co soportados r de reacciones de Boudouard (10) o por descomposición de metano (21), que es el principal problema relacionado con este proceso, ya que reduce relativamente la vida útil del catalizador.

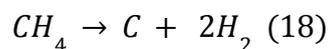
Reacciones de descomposición



Reacción de cetonización



Reacción de descomposición de metano



Muchos catalizadores metálicos han sido evaluados en esta reacción, incluyendo metales nobles, como Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, metales de transición tales como Cu, Co, Fe y Ni y combinaciones de metales de transición y metales nobles.

Entre los catalizadores basados en el uso de metales de transición, Ni, Co, y Cu resultan ser los metales más activos para el HAC-SR. En consecuencia, estos metales han sido ampliamente examinados utilizando diversos soportes como  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$  y  $CeO_2$  [59]. Wang y col. [60] han presentado un interesante trabajo, en el cual catalizadores de  $Ni/Al_2O_3$  fueron modificados con Fe, Zn, Cu y Co. Los resultados indicaron que la adición de Fe y Co daba lugar a la formación de  $NiFe_2O_4$  y  $NiCo_2O_4$ , mientras que el Cu y Zn reaccionaron con la alúmina, formando  $Al_2CuO_4$  y  $ZnAl_2O_4$ , respectivamente. Todos los catalizadores

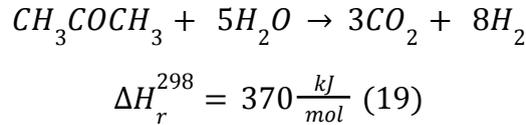
mostraron una alta formación de depósitos de carbono, por lo que ninguna de las modificaciones contribuyó a inhibir su formación.

Se observaron interesantes diferencias en el tipo de carbono formado. Los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenían principalmente coque polimérico con una morfología amorfa que cubrió gran parte de los sitios de níquel y condujo a una rápida desactivación del catalizador. Por el contrario, los catalizadores de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron mayormente estructuras de nanotubos de carbono con mayor cristalinidad, mayor estabilidad térmica y mayor proporción de estructuras de grafito, pero con menor impacto en la estabilidad catalítica.

Un alto rendimiento a H<sub>2</sub> mediante el HAc-SR fue logrado sobre catalizadores de xNi-yNb soportados sobre MCM-41, preparada a partir de atapulgita (LAMZ) [61]. La adición de Nb mejoró la acidez de la superficie del catalizador, aumentó la concentración de sitios metálicos de Ni y dio lugar a la formación de interfases Ni-NbO<sub>x</sub>, lo cual aumentó las vacancias de oxígeno afectando de esta manera la actividad, la resistencia al coque y la capacidad anti-sinterización. El catalizador con 5Ni-1Nb/LAMZ presentó la mayor conversión de ácido acético (82,1 %) y un mayor rendimiento a hidrógeno (69,9 %) a una temperatura de reacción de 750°C, V/C = 3 y WHSV = 19,96 h<sup>-1</sup> además, sin inactivación notoria durante 55 h de reacción.

### 2.3.3.3. Acetona

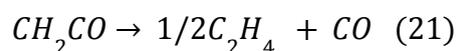
La ecuación estequiométrica general para la reacción de reformado con vapor de acetona (Ac-SR) puede representarse mediante la siguiente ecuación:



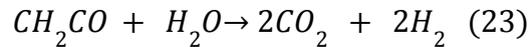
De acuerdo con un estudio de optimización de las condiciones operacionales, se puede obtener una alta concentración de H<sub>2</sub>, llevando a cabo la reacción con una relación de vapor/acetona cercana a 9 (equivalente a V/C = 3, relación óptima para reducir la formación de coque) y utilizando una temperatura del reactor de 700°C [62].

Uno de los mecanismos de reacción planteados propone que la reacción es iniciada por la descomposición de la acetona en la etenona (CH<sub>2</sub>CO) y CH<sub>4</sub> a temperaturas > 500°C (20), seguida por la descomposición de la etenona para formar etileno y CO (21). Las reacciones de reformado de la acetona (22) y de la etenona (23) aumentan el contenido de H<sub>2</sub> en los productos gaseosos [39].

Reacciones de descomposición



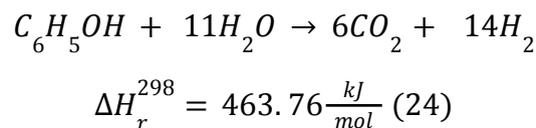
Reacciones de reformado



En general, la principal limitación del Ac-SR es el elevado depósito de coque cuando la temperatura de reacción supera los 650°C, por lo que es esencial que la reacción se lleve a cabo por debajo de esta temperatura [63].

#### 2.3.3.4. Fenol

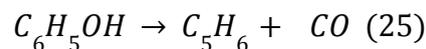
La corrosividad de los fenoles y compuestos fenólicos los hace inviables para ser usados como combustibles, sin embargo, pueden ser transformados a otras especies químicas útiles tales como ciclohexano, ciclohexanol, y aromáticos por hidrodeshidrogenación. Por otra parte, los compuestos fenólicos se encuentran en un porcentaje importante dentro del bio-oil (Fig. 5) y, dado que este tiene también un alto contenido de agua, es posible reformarlos para producir hidrógeno de acuerdo con la siguiente ecuación:



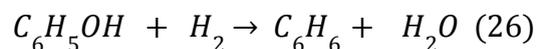
con la producción de hidrógeno influenciada además por la reacción WGS (6).

En paralelo ocurren también otras reacciones, las cuales son mostradas en las ecuaciones (25) a (28), que dan lugar a productos como CH<sub>4</sub>, CO, benceno y naftaleno.

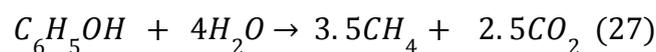
Reacción de descarbonilación



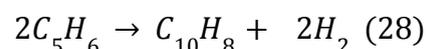
Reacción de hidrodeshidrogenación



Reacción de descomposición



Reacción de formación de naftaleno



La reacción de reformado con vapor de fenol (Ph-SR) sobre diferentes catalizadores de Rh soportado sobre óxidos metálicos simples ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ , y  $MgO$ ) y varios óxidos metálicos mixtos ( $Mg-Ce-Zr-O$ ,  $Mg-Zr-O$ , y  $Mg-Ce-O$ ), fue llevada a cabo entre 575 y 730°C [64]. El catalizador de Rh/ $MgO$  presentó las mayores concentraciones de  $H_2$  en el intervalo de temperaturas estudiado y una muy baja pérdida de la actividad no superior al 20% tras 24 h de reacción continua. Estos resultados fueron atribuidos al menor tamaño de partícula mostrado por este catalizador.

La velocidad de reacción integral específica de producción de  $H_2$  ( $mmol-H_2/m^2_{Rh} \cdot s$ ) aumentó significativamente al disminuir el tamaño de las partículas de Rh de 2,7 a 1,2 nm. En otro trabajo, también fue demostrada la relación entre una mayor actividad y el tamaño de partícula sobre catalizadores de Ni soportados en SBA-15 y modificados con Co, Cu y Cr [65]. Los autores afirman que el rendimiento ascendente de las muestras de Ni/SBA-15 pueden atribuirse a que el Co y el Cr facilitaron la activación del  $H_2O$ , y dieron lugar a la formación de cristalitas de Ni muy pequeños.

El papel del soporte sobre la estabilidad del catalizador en la reacción de Ph-SR a 700°C fue evaluado sobre catalizadores de Ni/ $K-La-ZrO_2$  y Ni/ $Ce-ZrO_2$  [66]. Los autores observaron que el catalizador de Ni/ $K-La-ZrO_2$  se desactivó para la reacción WGS (6) en mayor medida que el de Ni/ $Ce-ZrO_2$ , afectando negativamente a su estabilidad. Esto fue explicado gracias a las propiedades redox del  $Ce-ZrO_2$  que aportan mayor cantidad de especies oxigenadas (O- y OH-), las cuales se sugiere podrían ser responsables de mantener limpia la superficie de níquel mediante la gasificación de las especies carbonosas acumuladas sobre el mismo.

### **3. Aspectos relacionados a la estabilidad de los sistemas catalíticos para reformado**

A pesar de los interesantes resultados de actividad catalítica, la complejidad del bio-oil conduce a que los catalizadores usados en el reformado con vapor tiendan a desactivarse rápidamente a través de una serie de fenómenos fisicoquímicos como la sinterización del metal, la quimisorción de intermediarios, la oxidación de la fase metálica, la degradación del soporte y el depósito de coque. La desactivación depende de la composición y estructura del catalizador y de las condiciones de operación del proceso.

La Figura 8 esquematiza los distintos fenómenos descritos.

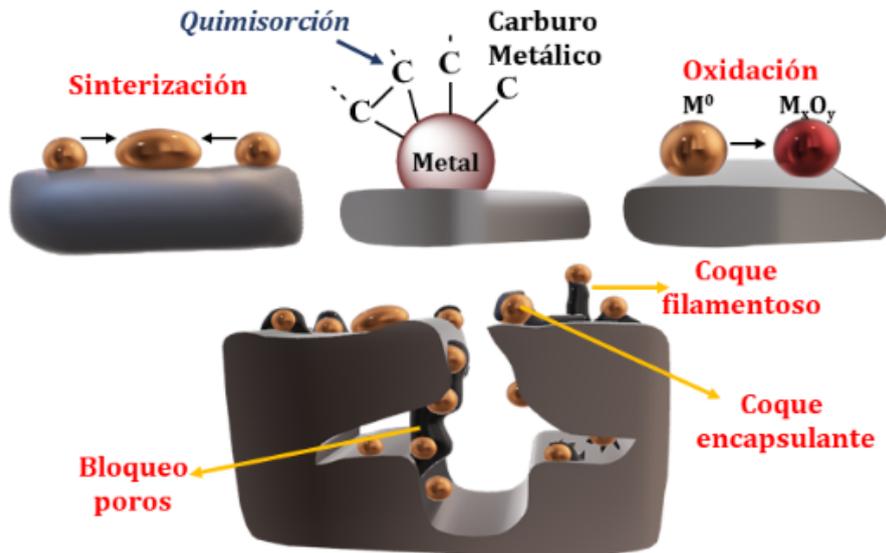
#### **3.1 Sinterización del metal**

La sinterización de metales es un fenómeno físico activado térmicamente, en el que se produce el crecimiento de las partículas metálicas superficiales por migración de partículas pequeñas y coalescencia a partículas más grandes buscando estabilidad termodinámica, lo que conduce a disminuir la superficie activa del catalizador. El factor encontrado como más determinante para este fenómeno durante los procesos de reformado es la temperatura.

Este fenómeno tiene lugar por encima de la temperatura de Tamman, por sobre la cual los átomos de metal empiezan a mostrar movilidad. Además, una baja dispersión de las partículas metálicas en el soporte, así como una interacción metal-soporte débil, favorecerían la migración de las partículas.

Para evaluar el grado de sinterización ocurrido durante la reacción, rutinariamente se determina la distribución del tamaño de las partículas antes y después de la reacción,

mediante difracción de rayos X (DRX) y/o microscopías electrónicas de barrido o transmisión (SEM y TEM).



**Figura 8.** Esquema de las diferentes rutas de desactivación de catalizadores metálicos soportados.

### 3.2 Oxidación del metal

Cuando las partículas metálicas de la superficie del catalizador constituyen una de las fases activas, como ocurre en la reacción de reformado, su oxidación conduce a una disminución de la actividad del catalizador. Los catalizadores basados en metales de transición, como en el caso del Ni, son más propensos a la oxidación, en comparación con los metales nobles en las condiciones típicas de reformado. Sin embargo, la atmósfera oxidante proporcionada por el vapor entrante es contrarrestada por la capacidad reductora del  $H_2$  y  $CO_2$  cuando estos están presentes en el medio de reacción.

Los cambios en los estados de oxidación de los metales como fase activa pueden ser determinados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

### 3.3 Formación de residuos carbonosos

El ensuciamiento del catalizador por formación de especies carbonosas que se depositan o forman sobre la superficie del catalizador, da lugar a una pérdida de actividad debido a la obstrucción de los sitios activos y/o poros. Este es el tipo más común de fenómeno que conduce a la desactivación de los catalizadores usados en la reacción de reformado, y el grado de desactivación dependerá del contenido, la morfología, la naturaleza química y su localización en la superficie.

Además, el favorecimiento en la formación de carbono depende tanto de las condiciones operacionales, como de la naturaleza química del catalizador.

Una de las clasificaciones usadas comúnmente para describir el coque divide en: (i) *carbón encapsulante*, el cual corresponde a aquellos residuos carbonosos que se depositan sobre las partículas metálicas, y son formados debido a reacciones secundarias de condensación o polimerización de los intermediarios oxigenados y no oxigenados,

producidos durante la reacción de reformado. En el caso de la reacción ESR, subproductos como el etileno, acetona y acetaldehído podrían ser precursores de la formación de este tipo de coque (Figura 7).

En el reformado de bio-oil los principales precursores son los compuestos aromáticos. Este tipo de depósitos carbonosos tienden a encapsular la partícula metálica dando lugar a una pérdida completa de la actividad del catalizador, estos son. (ii) *Carbón filamentosos*, el cual está relacionado con un tipo particular de coque que crece con una estructura en forma de nanotubos o fibras de carbón. Las principales reacciones responsables de este tipo de carbono son la reacción de Boudouard y las reacciones de descomposición (Figura 7). Cuando el carbón crece con esta morfología, cercano a la partícula metálica, da lugar a su desprendimiento del soporte, y la partícula permanece en la parte superior del filamento. Este tipo de carbono suele ser más común sobre metales de transición que en metales nobles.

La caracterización del coque formado durante la reacción es clave para la comprensión de los mecanismos de desactivación que presentan los catalizadores estudiados, y permiten generar las bases para conseguir un diseño racional del catalizador para la reacción de interés.

Comúnmente la evaluación del coque formado está enfocada en:

- (a) La morfología, la cual puede ser analizada a través de microscopías SEM y TEM. La microscopía SEM permite identificar la morfología general del coque depositado en la superficie, mientras que la microscopía TEM arroja una morfología más detallada y pueden determinarse características del coque depositado, como el ancho y diámetro de los nanotubos y fibras.
- (b) Su localización, la cual puede ser aproximadamente determinada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) que permite identificar el coque como carbono en determinadas regiones del catalizador.
- (c) La cantidad de coque, que es determinada de manera rutinaria a partir de la pérdida de masa sufrida durante la combustión del coque (TG-TPO).
- (d) La composición. Para determinar la composición de una manera aproximada se puede llevar a cabo un análisis por TG-TPO considerando la temperatura a la cual reacciona el carbono que se va eliminando. Por otro lado, mediante DRX es posible detectar fases gráficas del carbono ( $2\theta = 26^\circ$ ). En este mismo sentido la espectroscopía Raman proporciona información sobre el grado de grafitización, la presencia de estructuras amorfas, nanotubos de carbono, entre otros. Por su parte el XPS se recomienda para el análisis de las capas más externas de la superficie del catalizador (2-10 nm de la superficie), donde el coque está presente principalmente en catalizadores de baja porosidad.

#### **4. Reactores comúnmente usados en la reacción de reformado de bio-oil.**

Existen dos principales configuraciones de reactores usados para la producción de hidrógeno a partir del bio-oil proveniente de la pirólisis de biomasa, una corresponde a aquellos reactores que son alimentados con el bio-oil obtenido previamente, y otra

configuración es aquella en donde la reacción de pirólisis y la de reformado se encuentran en línea. En la Figura 9 se representan algunas configuraciones usadas típicamente.

En las Figuras 9a a 9c se presentan tres tipos de reactores de reformado que son alimentados con una mezcla de bio-oil y agua en fase vapor. Esta configuración implica una etapa previa de producción de bio-oil, su almacenamiento, transporte, y finalmente su transformación a través del proceso de reformado llevado a cabo en estos reactores. En los reactores de lecho fijo (Fig. 9a), el catalizador es ubicado en una posición fija con respecto al reactor, y a través de este lecho catalítico pasan los reactantes en estado gaseoso, normalmente arrastrados por un gas inerte. Aunque este tipo de reactores es ampliamente usado en reacciones de reformado, estos se ven limitados por problemas de transferencia de calor y masa, los cuales pueden ser superados mediante el uso de reactores de lecho fluidizado (Fig. 9b). En este diseño de reactor la alimentación se hace normalmente por la parte inferior del reactor, a una velocidad alta de manera que el catalizador pueda ser fluidizado dentro del reactor.

Algunos estudios comparativos entre ambas configuraciones han mostrado una mayor conversión del bio-oil y un mayor rendimiento a  $H_2$ , llevando a cabo la reacción en el reactor de lecho fijo, pero con un mayor grado de desactivación que en el reactor de lecho fluidizado [67]–[69]. Esto fue atribuido a la mayor transferencia de calor y masa experimentada en este último reactor, y al menor tiempo de contacto entre reactivos y productos con el catalizador. Una menor coquización del catalizador ha sido reportada mediante el uso de un reactor de tipo cónico rotatorio (Fig. 9c) [70]. En esta configuración, las partículas de catalizador son mantenidas contra la pared del reactor debido al vigoroso movimiento cíclico que actúa sobre ellas, lo cual evita defluidización del lecho y mejora la transferencia de masa y calor.



**Figura 9.** Configuraciones de reactores usadas comúnmente para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de bio-oil: (a) lecho fijo, (b) lecho fluidizado, (c) cónico rotatorio, (d) lecho fijo de dos etapas, (e) lecho fluidizado-lecho fijo, (f) cónico rotatorio acoplado a lecho fluidizado.  $C_nH_mO_k$ : representa el bio-oil.

En el caso de los reactores en línea, donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis de biomasa y de reformado del bio-oil de manera consecutiva, se pueden encontrar tres configuraciones típicas (Fig. 9d a 9f). En una de ellas, el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de dos etapas (Figura 9d), la primera etapa consiste en la pirólisis de la biomasa donde los gases de pirólisis pasan directamente a la segunda etapa, en la que tiene lugar el reformado catalítico [71], [72]. Con el fin de eliminar limitaciones de

transferencia de masa y calor en la etapa de pirólisis, algunos reactores han sido diseñados con una configuración de lecho fluidizado seguido por un lecho fijo para la etapa de reformado (Fig. 9e) [73]. Finalmente, buscando una configuración más eficiente, se han acoplado dos reactores, consistiendo en un reactor cónico rotatorio para la etapa de pirólisis, en línea con un reactor de lecho fluidizado en la etapa de reformado (Fig. 9f) [74].

## Conclusiones

La alta demanda de combustibles, sumado al aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, y el hecho de que las reservas de combustibles fósiles son escasas, evidencian la necesidad de buscar y desarrollar nuevos combustibles renovables y limpios de manera que se garantice la seguridad energética, y se consiga una real descarbonización. En este contexto, el hidrógeno, conocido como combustible limpio, tiene un gran potencial debido a su alta densidad energética por unidad de masa.

El  $\text{H}_2$  es producido principalmente a partir del reformado con vapor de gas natural, el cual es un combustible fósil. En la búsqueda de materias primas renovables alternativas, la biomasa ha logrado ganar gran interés de la comunidad en general ya que constituyen un recurso de carbono renovable, y se puede considerar que tiene una baja huella de carbono. Además, el proceso de reformado con vapor es una tecnología bastante madura que permite el uso de diferentes materias primas, por lo que el reformado con vapor de bio-oil proveniente de la pirólisis de biomasa podría convertirse en una alternativa prometedora para garantizar el suministro de un hidrógeno verde que se suma al hidrógeno producido por electrólisis del agua.

Esta revisión busca dar una idea general de los distintos procesos termoquímicos usados actualmente para producir  $\text{H}_2$  a partir de biomasa, centrándose en el proceso de reformado con vapor, los tipos de reactores empleados, las distintas rutas de reacción conocidas, y los catalizadores más comúnmente usados. También, haciendo énfasis en la importancia de tener una comprensión profunda de la reacción y del rol de catalizador, considerando que el principal problema de la tecnología de reformado con vapor a partir de compuestos oxigenados es la formación de precursores de coque que desactivan rápidamente el catalizador haciéndolo poco viable para avanzar hacia la escalabilidad de este proceso.

## Referencias

- [1] B.P. Statistical Review, "B.P. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets .," *Rep. Stat. Rev. World Energy Glob. consistent data world energy Mark.*, p. 60, 2022.
- [2] W. Nabgan, T. A. T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A. A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh., "Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. February 2016, pp. 347–357, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.069.
- [3] FAO, "Actualización del balance de biomasa con fines energéticos en la Argentina. Colección Documentos Técnicos N.º 19," Buenos Aires, 2020.
- [4] Linde, "The hydrogen value chain." <https://www.linde-engineering.com/en/hydrogen/index.html>.
- [5] Genia Global Energy, "Los Diferentes Tipos De Hidrógeno Según Sus Colores." <https://geniaglobal.com/tipos-de-hidrogeno-segun-colores/>.
- [6] International Energy Agency (IEA), "Global Hydrogen Review 2023," 2023. doi: 10.1787/cb2635f6-en.
- [7] B. Pandey, Y. K. Prajapati, and P. N. Sheth, "Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 47, pp. 25384–25415, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.031.
- [8] A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, and M. Olazar, "Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, no. April, pp. 696–719, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.089.
- [9] S. C. Wijayasekera, K. Hewage, O. Siddiqui, P. Hettiaratchi, R. Sadiq, "Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 9, pp. 5842–5870, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.226.
- [10] A. T. Hoang, Z.H. Huang, S. Nižetić, A. Pandey, X. P. Nguyen, R. Luque, H. C. Ong, Z. Said, T. H. Le, V. V. Pham, "Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 7, pp. 4394–4425, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.091.
- [11] C. Font Palma, "Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review," *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129–141, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [12] F. M. Alptekin, M. S. Celiktas, "Review on Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen Production as a Sustainable Energy Form and Social, Technological, Economic, Environmental, and Political Analysis of Catalysts," *ACS Omega*, vol. 7, no. 29, pp. 24918–24941, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c01538.
- [13] A. Raizada, A. Shukla, S. Yadav, P. Katiyar, R. Kumar, "Enhancement of H<sub>2</sub> production via catalytic steam gasification of food waste as feedstock and its ash as a support and promoter for Ni catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 60, no. October 2023, pp. 272–281, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.172.
- [14] M. Cortazar, G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, "Behaviour of primary catalysts in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed," *Fuel*, vol. 253, no. March, pp. 1446–1456, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.094.
- [15] C. Xu, S. Chen, A. Soomro, Z. Sun, W. Xiang, "Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 6, pp. 805–816, 2018, doi: 10.1016/j.joei.2017.10.014.
- [16] T. Emiola-Sadiq, L. Zhang, A. Dalai, "Catalytic steam gasification of soy hull pellets in a fluidized bed gasifier," *J. Energy Inst.*, vol. 111, no. August, p. 101385, 2023, doi: 10.1016/j.joei.2023.101385.
- [17] J. C. Acevedo-Paez, E. Arenas-Castiblanco, F. Posso, E. Alarcón, A. L. Villa, H. Jahromi, S. Adhikari, "Effect of calcium and potassium on activity of mordenite-supported nickel catalyst for hydrogen production from biomass gasification," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 1248–1262, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.123.
- [18] M. Sieradzka, A. Mlonka-Mędrala, A. Błoniarczyk, A. Magdziarz, "Experimental study of

- biomass waste gasification: Impact of atmosphere and catalysts presence on quality of syngas production," *Bioresour. Technol.*, vol. 394, no. December 2023, 2024, doi: 10.1016/j.biortech.2023.130290.
- [19]** H. C. Ong, W. H. Chen, A. Farooq, Y. Y. Gan, K. T. Lee, V. Ashokkumar, "Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, no. August 2018, p. 109266, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109266.
- [20]** Korea Infrastructure, "A Fully Integrated System," 2024. <https://koreainfrastructure.com/process/>.
- [21]** X. Li, B. M. Krooss, P. Weniger, and R. Littke, "Molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, no. January, pp. 275–287, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.019.
- [22]** P. T. Williams, S. Besler, "The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass," vol. 1481, no. 96, pp. 6–7, 1996.
- [23]** S. Li, S. Xu, S. Liu, C. Yang, Q. Lu, "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 8–10, pp. 1201–1211, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.11.043.
- [24]** D. Ferdous, A. K. Dalai, S. K. Bej, R. W. Thring, N. N. Bakhshi, "Production of H<sub>2</sub> and medium Btu gas via pyrolysis of lignins in a fixed-bed reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 9–26, 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(00)00147-8.
- [25]** G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, "Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 14, pp. 2289–2296, 2003, doi: 10.1016/S0196-8904(02)00254-6.
- [26]** H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, D. T. Liang, C. Zheng, "Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 10, pp. 935–942, 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2006.07.001.
- [27]** L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, "Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 294, no. 1, pp. 68–79, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.044.
- [28]** H. Qinglan, W. Chang, L. Dingqiang, W. Yao, L. Dan, and L. Guiju, "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 8884–8890, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.039.
- [29]** S. Al Arni, "Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel," *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 197–201, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.060.
- [30]** P. Liu, Y. Wang, Z. Zhou, H. Yuan, T. Zheng, Y. Chen, "Effect of carbon structure on hydrogen release derived from different biomass pyrolysis," *Fuel*, vol. 271, no. December 2019, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117638.
- [31]** X. Y. Ren, X-B Feng, J.-P. Cao, W. Tang, Z. H. Wang, Z. Yang, J. P. Zhao, L. Y. Zhang, Y. J. Wang, X.Y. Zhao, "Catalytic Conversion of Coal and Biomass Volatiles: A Review," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 10307–10363, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01432.
- [32]** B. Valle, A. G. Gayubo, A. Atutxa, A. Alonso, J. Bilbao, "Integration of thermal treatment and catalytic transformation for upgrading biomass pyrolysis oil," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, 2007, doi: 10.2202/1542-6580.1559.
- [33]** P. Li, X. Shi, X. Wang, J. Song, S. Fang, J. Bai, G. Zhang, C. Chang, S. Pang P., "Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties and energy consumption analysis of the pyrolysis system," *J. Clean. Prod.*, vol. 328, no. July, p. 129613, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129613.
- [34]** G. Lyu, S. Wu, H. Zhang, "Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. June, pp. 1–11, 2015, doi: 10.3389/fenrg.2015.00028.
- [35]** Ö. Onay and O. M. Kockar, "Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed," *Renew. Energy*, vol. 28, pp. 2417–2433, 2003.
- [36]** A. R. K. Gollakota, M. Reddy, M. D. Subramanyam, N. Kishore, "A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1543–1568, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.180.
- [37]** E. Fernandez, L. Santamaria, I. García, M.

- Amutio, M. Artetxe, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, "Elucidating coke formation and evolution in the catalytic steam reforming of biomass pyrolysis volatiles at different fixed bed locations," *Chinese J. Catal.*, vol. 48, pp. 101–116, 2023, doi: 10.1016/S1872-2067(23)64407-9.
- [38] J. L. Buitrago, L. Mendez, J. Musci, H. Bideberripe, M. L. Barbelli, M. L. Casella, L. R. Pizzio, I. D. Lick, "Efecto del pretratamiento en la pirólisis catalítica de biomasa de residuos de plantas de tomate," *Jornadas en Ciencias Apl. "Dr. Jorge Ronco"*, vol. 4, no. 1, pp. 4–7, 2023, [Online]. Available: <https://revistas.unlp.edu.ar/CienciasAplicadas/article/view/15780>.
- [39] C. C. Chong, Y. W. Cheng, K. H. Ng, D. V. N. Vo, M. K. Lam, J. W. Lim, "Bio-hydrogen production from steam reforming of liquid biomass wastes and biomass-derived oxygenates: A review," *Fuel*, vol. 311, no. November 2021, p. 122623, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122623.
- [40] D. V. Cesar, G. F. Santori, F. Pompeo, M.A. Baldanza, C.A. Henriques, E. Lombardo, M. Schmal, L. Cornaglia, N. N. Nichio, "Hydrogen production from ethylene glycol reforming catalyzed by Ni and Ni-Pt hydrotalcite-derived catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22000–22008, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.168.
- [41] I. N. Buffoni, M. N. Gatti, G. F. Santori, F. Pompeo, N. N. Nichio, "Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO<sub>2</sub>-C composite," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 18, pp. 12967–12977, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.047.
- [42] M. Musso, S. Veiga, F. Perdomo, T. Rodríguez, N. Mazzei, B. Decarlini, P. Portugal, J. Bussi, "Hydrogen production via steam reforming of small organic compounds present in the aqueous fraction of bio-oil over Ni-La-Me catalysts (Me = Ce, Ti, Zr)," *Biomass Convers. Biorefinery*, pp. 2421–2437, 2022, doi: 10.1007/s13399-021-02296-x.
- [43] N. García-Gómez, J. Valecillos, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo, "Effect of reaction conditions on the deactivation by coke of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel derived catalyst in the steam reforming of bio-oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 297, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120445.
- [44] L. Landa, A. Remiro, J. Valecillos, B. Valle, J. Bilbao, and A. G. Gayubo, "Unveiling the deactivation by coke of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel derived catalysts in the bio-oil steam reforming: Role of individual oxygenates," *Fuel*, vol. 321, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124009.
- [45] P. P. Singh, A. Jaswal, N. Nirmalkar, and T. Mondal, "Synergistic effect of transition metals substitution on the catalytic activity of LaNi<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Cu, and Fe) perovskite catalyst for steam reforming of simulated bio-oil for green hydrogen production," *Renew. Energy*, vol. 207, no. October 2022, pp. 575–587, 2023, doi: 10.1016/j.renene.2023.03.057.
- [46] L. Santamaria, G. Lopez, A. Arregi, M. Amutio, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, "Stability of different Ni supported catalysts in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 242, no. September 2018, pp. 109–120, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.081.
- [47] P. Osorio-vargas, C. H. Campos, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, P. Reyes, "Improved ethanol steam reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts doped with CeO<sub>2</sub> or / and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence in reaction pathways including coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 505, pp. 159–172, 2015.
- [48] C. H. Campos, P. Osorio-Vargas, N. Flores-González, J. L. G. Fierro, P. Reyes, "Effect of Ni Loading on Lanthanide (La and Ce) Promoted  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Applied to Ethanol Steam Reforming," *Catal. Letters*, vol. 146, no. 2, pp. 433–441, 2016, doi: 10.1007/s10562-015-1649-6.
- [49] C. H. Campos, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Osorio-Vargas, "Enhanced bimetallic Rh-Ni supported catalysts on alumina doped with mixed lanthanum-cerium oxides for ethanol steam reforming," *Mol. Catal.*, vol. 469, no. October 2018, pp. 87–97, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.03.007.
- [50] P. Osorio-Vargas, N. a. Flores-González, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, C. H. Campos, and P. Reyes, "Improved stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by effect of promoters (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) for ethanol steam-reforming reaction," *Catal. Today*, vol. 259, pp. 27–38, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.04.037.
- [51] Y. Deng, S. Li, L. Appels, H. Zhang, N. Sweygers, J. Baeyens, R. Dewil, "Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 175, no. September

- 2022, p. 113184, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113184.
- [52] H. Meng, J. Zhang, Y. Yang, "Recent Status in Catalyst Modification Strategies for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming," *ChemCatChem*, vol. 202300733, 2023, doi: 10.1002/cctc.202300733.
- [53] X. Luo, Y. Hong, H. Zhang, K. Shi, G. Yang, T. Wu, "Highly efficient steam reforming of ethanol (SRE) over CeOx grown on the nano Ni<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>O matrix: H<sub>2</sub> production under a high GHSV condition," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 3823–3836, 2019, doi: 10.1002/er.4549.
- [54] H. Meng, Y. Yang, T. Shen, W. Liu, L. Wang, P. Yin, Z. Ren, Y. Niu, B. Zhang, L. Zheng, H. Yan, J. Zhang, F. S. Xiao, M. Wei, X. Duan, "A strong bimetal-support interaction in ethanol steam reforming," *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, 2023, doi: 10.1038/s41467-023-38883-x.
- [55] R. González-Gil, C. Herrera, M. A. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde, L. J. Alemany, "Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structured catalyst. Pilot-scale study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16786–16796, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.234.
- [56] N. Ferreira, L. Coronel, M. S. Moreno, L. M. Cornaglia, J. F. Múnera, "Active and stable Co catalysts supported on La-Si binary systems for H<sub>2</sub> production through ethanol steam reforming," *Fuel Process. Technol.*, vol. 217, no. March, p. 106814, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106814.
- [57] D. Correa-Muriel, P. Osorio-Vargas, Bideberripe Hernan, I. D. Lick, M. L. Casella, "Síntesis de catalizadores metálicos a partir de la perovskita tipo LaNi<sub>0.38</sub>B(Fe,Ti,Al)<sub>0.62</sub>O<sub>3-δ</sub>: influencia del sitio B en la exsolución del Ni y su comportamiento durante la reacción de reformado de etanol con vapor para la producción de hidrógeno," *Jornadas En Ciencias Apl. "Dr. Jorge Ronco"*, vol. 4, pp. 1–4, 2023, [Online]. Available: <https://revistas.unlp.edu.ar/CienciasAplicadas/article/view/15782>.
- [58] E. C. Vagia, A. A. Lemonidou, "Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 212–223, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.021.
- [59] A. Kumar, R. Singh, A. S. K. Sinha, "Catalyst modification strategies to enhance the catalyst activity and stability during steam reforming of acetic acid for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 12983–13010, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.136.
- [60] Y. Wang, X. Zhang, Y. Shao, Q. Li, M. Fan, S. Zhang, X. Hu, "Modification of nickel-based catalyst with transition metals to tailor reaction intermediates and property of coke in steam reforming of acetic acid," *Fuel*, vol. 318, no. March, p. 123698, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123698.
- [61] M. Chen, C. Chen, Y. Wang, D. Liang, J. Yao, L. Shen, H. Xin, C. Li, "Attapulgite-based MCM-41 zeolite supported Ni-Nb catalysts for hydrogen production by acetic acid steam reforming," *Fuel*, vol. 361, no. December 2023, p. 130652, 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130652.
- [62] R. González-Gil, I. Chamorro-Burgos, C. Herrera, M. A. Larrubia, M. A. Laborde, F. Mariño, L. J. Alemany, "Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11217–11227, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.167.
- [63] F. Cheng, V. Dupont, "Steam reforming of bio-compounds with auto-reduced nickel catalyst," *Catalysts*, vol. 7, no. 4, 2017, doi: 10.3390/catal7040114.
- [64] K. Polychronopoulou, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, "The phenol steam reforming reaction over MgO-based supported Rh catalysts," *J. Catal.*, vol. 228, no. 2, pp. 417–432, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.09.016.
- [65] J. A. Calles, A. Carrero, A. J. Vizcaíno, L. García-Moreno, P. J. Megía, "Steam reforming of model bio-oil aqueous fraction using Ni-(Cu, Co, Cr)/SBA-15 catalysts," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 3, 2019, doi: 10.3390/ijms20030512.
- [66] B. Matas Güell, I. V. Babich, L. Lefferts, K. Seshan, "Steam reforming of phenol over Ni-based catalysts - A comparative study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 280–286, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.05.012.
- [67] J. Remón, J. A. Medrano, F. Bimbela, L. García, and J. Arauzo, "Ni/Al-Mg-O solids

modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132-133, pp. 433-444, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.12.015.

**[68]** J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, A.R. Fernandez-Akarregi, J. Arauzo, L. Garcia, "Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 171-182, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.025.

**[69]** P. Lan, Q. Xu, M. Zhou, L. Lan, S. Zhang, Y. Yan, "Catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in fixed bed and fluidized bed reactors," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 12, pp. 2021-2028, 2010, doi: 10.1002/ceat.201000169.

**[70]** P. N. Kechagiopoulos, S. S. Voutetakis, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, "Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 3, pp. 1400-1408, 2009, doi: 10.1021/ie8013378.

**[71]** F. Chen, C. Wu, L. Dong, A. Vassallo, P. T. Williams, J. Huang, "Characteristics and catalytic properties of Ni/CaAlO<sub>x</sub> catalyst for hydrogen-enriched syngas production from pyrolysis-steam reforming of biomass sawdust," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 168-175, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.028.

**[72]** Q. M. K. Waheed, P. T. Williams, "Hydrogen production from high temperature pyrolysis/steam reforming of waste biomass: Rice husk, sugar cane bagasse, and wheat straw," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6695-6704, 2013, doi: 10.1021/ef401145w.

**[73]** X. Xiao, X. Meng, D. D. Le, T. Takarada, "Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1975-1981, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.016.

**[74]** A. Arregi, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, I. Barbarias, J. Bilbao, M. Olazar, "Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the in-line steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis," *Fuel*, vol. 216, no. November 2017, pp. 233-244, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.002.

**CONICET.** Área de especialización: Catálisis y Procesos Catalíticos.

# AUTORES

oooooooooooo

## **Paula Osorio Vargas    Ileana Daniela Lick**

CINDECA    CINDECA  
Calle 47 N° 257    Calle 47 N° 257  
La Plata, Argentina    La Plata, Argentina

paulaosorio@quimica.unlp.edu.ar    ilick@quimica.unlp.edu.ar

Doctora en Química de la Universidad de Concepción (Chile)    Licenciada (UNS, Bahía Blanca) y Doctora de la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP

Trabaja en Catálisis Heterogénea con aplicación en Producción de Hidrógeno y Valorización de Residuos    Profesora del Departamento de Química de la Fac. de Cs. Exactas de la UNLP e Investigadora del CONICET

Tiene 32 artículos publicados y un H-índice de 18    Área de especialización: Catálisis y Procesos Catalíticos

## **Daniela Correa Muriel    Mónica Laura Casella**

CINDECA    CINDECA  
Calle 47 N° 257    Calle 47 N° 257  
La Plata, Argentina    La Plata, Argentina

danielacorrea@quimica.unlp.edu.ar    Lic. (1983) y Dra. en Ciencias Químicas (1989) de la UNLP

Licenciada en Química y alumna del Doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, Área Química    Profesora Titular del Área Química Analítica Básica de la Fac. de Cs. Exactas Investigador Superior CONICET

Es becaria Doctoral del CONICET    Premio Konex 2023 en Desarrollo Tecnológico

Su tema de tesis aborda la Producción Catalítica de Hidrógeno