
CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS DERIVADOS DE BIOMASA

Carolina Montero C., Lide Oar-Arteta G., Aingeru Remiro E., Ana G. Gayubo C.

Departamento de Ingeniería Química. Universidad del País Vasco UPV-EHU. Apartado Postal 644, 48080. Bilbao, España. Teléfono: +34 946 015361. Fax: +34 946 013 500.
e-mail: carodrmonte@gmail.com, lide.oar@gmail.com, aingeru.remiro@ehu.eus, anaguadalupe.gayubo@ehu.eus
Recibido: 13 marzo 2014 Aceptado: 10 noviembre 2014

RESUMEN

La creciente demanda de hidrógeno para uso como materia prima petroquímica y combustible limpio ha potenciado el desarrollo de procesos para su obtención desde materias primas alternativas al petróleo, entre las que la biomasa ha recibido especial atención por su disponibilidad y carácter renovable. Hay un creciente interés por las rutas indirectas de obtención de H₂ desde biomasa, vía reformado con vapor de compuestos oxigenados derivados de biomasa. El desarrollo de catalizadores activos, selectivos y resistentes a la desactivación es clave para la viabilidad de estos procesos.

En este trabajo se recogen los resultados de publicaciones recientes que estudian la producción de H₂ mediante reformado con vapor de: i) dimetiléter (obtenido por gasificación de biomasa, vía gas de síntesis) sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido; ii) etanol (obtenido por fermentación) sobre catalizadores soportados de metales nobles, de Co y de Ni) y iii) bio-oil (obtenido por pirólisis rápida) sobre catalizadores soportados de metales nobles y de Ni.

PALABRAS CLAVES: Dimetiléter; Bio-oil; Etanol; Producción de hidrógeno; Reformado con vapor; Catalizadores; Biomasa.

ABSTRACT

The growing demand of H₂ for its use as petrochemical raw material and clean fuel has boosted the development of processes for its production from alternative sources to oil, among which biomass has received special attention due to its availability and renewable nature. There is an increasing interest in the development of indirect routes for H₂ production from biomass, via steam reforming of biomass-derived oxygenated compounds, and the development of catalysts that are active, selective and resistant to deactivation is the key to the viability of these processes.

This paper shows the results obtained in recent works focused on H₂ production by steam reforming of: i) dimethyl ether (obtained by gasification of biomass via syngas) over metallic/acid bifunctional catalysts; ii) ethanol (obtained by fermentation) over noble metals, Co and Ni supported catalysts and iii) bio-oil (obtained by fast pyrolysis) over noble metals and Ni supported catalysts.

KEYWORDS: Dimethyl ether; Bio-oil; Ethanol; Hydrogen Production; Steam Reforming; Catalysts; Biomass.

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de la demanda energética asociada al mantenimiento del bienestar social de los países desarrollados y a la consecución del mismo en los países en desarrollo del Asia y Latinoamérica, ha conllevado a una sobreexplotación del crudo petrolífero. Tan sólo un siglo más tarde de comenzar la explotación masiva del petróleo nos encontramos ante un cambio de paradigma energético, auspiciado por dos razones principales; 1) el encarecimiento gradual del precio del crudo relacionado con su agotamiento, además de una volatilidad puntual de los precios por razones especulativas y geopolíticas, y 2) la lucha contra el cambio climático por la mayor concienciación social y las más visibles consecuencias negativas del uso de combustibles fósiles (Da Silva *et al.*, 2011). Estos dos factores condicionan la transición energética que se deberá llevar a cabo en las próximas décadas, siempre sujeta a la viabilidad económica e influenciada por la presión social derivada del impacto medioambiental de las alternativas energéticas que en cada momento se planteen. En este escenario emerge el uso del H₂ como vector energético alternativo sostenible, cuando se obtiene a partir de materias primas renovables como el agua y la biomasa. Los métodos de obtención de hidrógeno son variados y en función de la materia prima pueden clasifi-

carse en: i) reformado de fuentes fósiles, ii) rutas desde la biomasa y iii) separación electroquímica del agua (Peláez *et al.*, 2014). Actualmente, cerca del 90% de H₂ es obtenido por medio del reformado del gas natural o nafta (Bshish *et al.*, 2011). Sin embargo, la obtención de H₂ desde biomasa lignocelulósica (separada de la cadena alimenticia), tiene un indiscutible interés para su implantación a corto-medio plazo, por su pequeña contribución a la emisión de CO₂, disponibilidad universal, integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible (Trane *et al.*, 2012). Las rutas de obtención de H₂ a partir de biomasa pueden clasificarse en: a) obtención directa (gasificación, pirólisis a alta temperatura, pirólisis catalítica y procesos biológicos) y b) rutas con etapas intermedias de obtención de oxigenados (etanol, metanol, bio-oil, etc.) para su posterior reformado (Nahar y Dupont, 2012). El desarrollo tecnológico de la obtención de H₂ mediante reformado de oxigenados derivados de la biomasa ha merecido una notable atención en la bibliografía debido a la alta densidad energética (cantidad energética por unidad de masa) y su relativa seguridad en el transporte y almacenaje de estos compuestos. En la Figura 1 se observa un resumen de las diferentes rutas de obtención de H₂ desde biomasa, vía reformado de oxigenados intermedios.

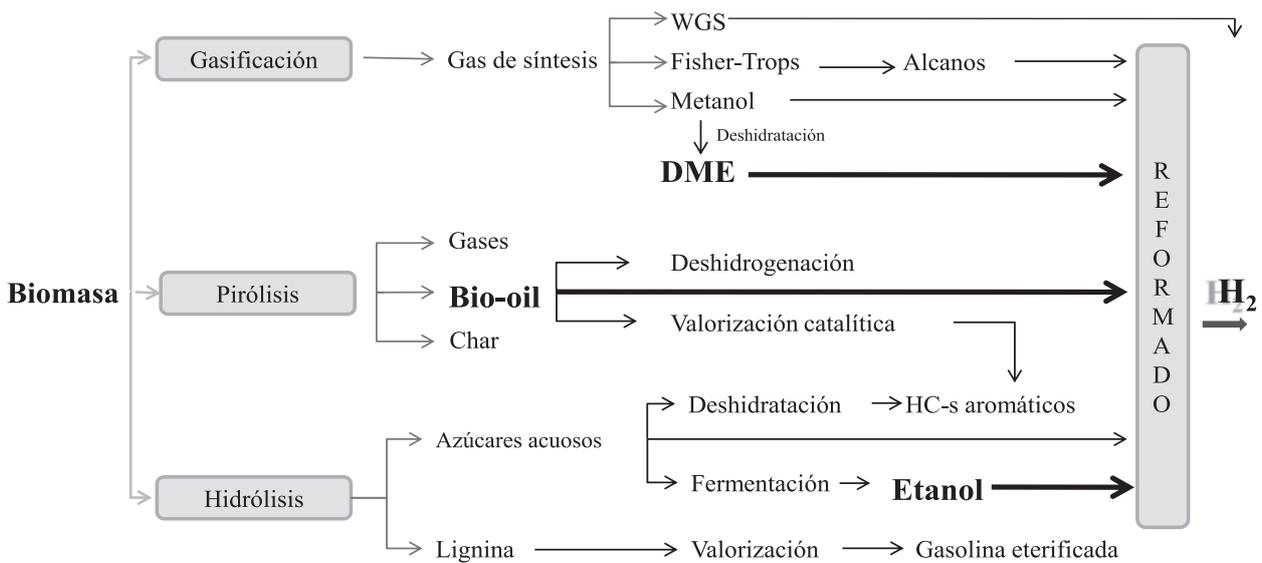


Figura 1. Obtención de hidrógeno desde biomasa vía reformado de oxigenados intermedios.

El proceso de reformado puede efectuarse por medio de tres rutas (Rabenstein y Hacker, 2008):

- a. **Reformado con vapor (SR)**, alimentando una corriente de vapor de agua, que es un proceso altamente endotérmico, pero se obtiene el mayor rendimiento de H₂.
- b. **Oxidación Parcial (PO)**, con la adición de oxígeno (aire), proceso endotérmico que reduce los requerimientos energéticos del reformado, pero resta eficiencia al proceso.
- c. **Reformado oxidativo (OSR)** y autotérmico (ATR), que es una mezcla entre SR y PO, de modo que se pueda obtener un régimen autotérmico sin una disminución drástica del rendimiento de H₂.

En este trabajo se revisan las características de los procesos de obtención de H₂ mediante reformado con vapor de corrientes oxigenadas derivadas de biomasa: dimetiléter (DME), bio-etanol y bio-oil, prestando especial atención a los avances en el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables.

2. REFORMADO CON VAPOR DEL DME, SR-DME

El DME es un producto relativamente inerte, degradable, no corrosivo, no mutagénico y no cancerígeno, que puede almacenarse y manejarse como los GLP_s, tiene un número de cetano similar al del diésel (entre 55-60) y quema sin producir cenizas, por lo que es considerado un combustible alternativo muy atractivo para motores de compresión-ignición (Arcoumanis et al., 2008). Además, la síntesis del DME está termodinámicamente favorecida respecto a la del metanol y permite la coalimentación de CO₂ junto con el gas de síntesis (Olah et al., 2009; Ereña et al., 2011). El reformado con vapor del DME (SR-DME) puede hacerse a temperaturas relativamente bajas (250- 400°C) (Semelsberger et al., 2006a,b; Faungnawakij et al., 2007, 2008a,b), solo ligeramente superiores a las ne-

cesarias para el reformado del metanol (SR-MeOH)(Palo et al., 2007), lo que unido a las ventajas comentadas respecto a la facilidad de manejo y de síntesis, hacen que el SR-DME sea una alternativa prometedora con relación al SR-MeOH para la producción de H₂ in situ en pilas de combustible, especialmente de baja temperatura, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) (Nilsson et al., 2006; Semelsberger et al., 2006a,b).

El SR-DME es un proceso endotérmico que puede tener lugar a presión atmosférica y temperaturas moderadas sobre un catalizador bifuncional, y consiste en 2 etapas en serie: la hidrólisis del DME sobre la función ácida (Ecuación 1) seguida del reformado con vapor del metanol (MeOH) sobre la función metálica (Ecuación 2):

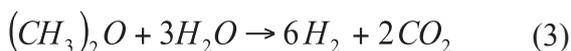
Hidrólisis del DME:



Reformado de MeOH:

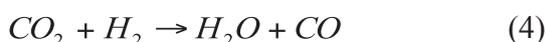


Proceso global (SR-DME):



Además de la hidrólisis del DME y del reformado del metanol, pueden ocurrir reacciones indeseadas como la reacción reversa de gas de agua, reverse gas shift (rWGS) (Ecuación 4) sobre la función metálica del catalizador metálico y la descomposición del DME (Ecuación 5), que produce metano, cuando se emplea un catalizador fuertemente ácido o temperaturas de reformado elevadas (Faungnawakij et al., 2007).

Reacción reversa de gas de agua (rWGS):



Descomposición del DME:



Por tanto, es necesario elegir funciones metálica y ácida adecuadas para alcanzar elevada conversión de DME y alta selectividad de H₂, evitando la formación de CO (dado que se requieren menos de 50 ppm para evitar el envene-

namiento del catalizador anódico en las PEMFC (Xuan *et al.*, 2009)) y de CH₄ como subproductos. Algunos de los resultados obtenidos por diversos autores empleando diferentes catalizadores bifuncionales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el proceso SR-DME sobre diferentes catalizadores

Catalizador	Condiciones de operación	X _{DME}	R _{H2}	Referencia
CZA/Z90		0,90	2,4 ^a	
CZA/Z25	2400 ml/g·h	0,45	1,4 ^a	
CZA/H-beta	H ₂ O/DME= 3	0,40	0,84 ^a	Kawabata <i>et al.</i> (2006)
CZA/ γ -Al ₂ O ₃	300 °C	0,015	0,05 ^a	
CZA/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂		0,023	0,01 ^a	
CZA/Z	4922 ml/g·h	0,60	0,51	
CZAZr/Z	H ₂ O/DME= 3,5 260 °C	0,73	0,66	Feng <i>et al.</i> (2009b)
CuCeO ₂ /H-mordenita	4450 ml/g·h H ₂ O/DME= 4 250 °C	0,80	0,60	Matsumoto <i>et al.</i> (2004)
CuFe ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	2000 ml/g·h	0,92	0,33	
CuMn ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/DME= 5	0,71	0,24	Faungnawakij <i>et al.</i> (2008a)
CuCr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	350 °C	0,78	0,26	
CuFeMnO ₄ /Al ₂ O ₃		0,88	0,30	
Pt/Al ₂ O ₃	5400 ml/g·h	0,69	0,60 ^b	
Ru/Al ₂ O ₃	H ₂ O/DME= 5	0,90	0,19 ^b	Fukunaga <i>et al.</i> (2008)
CZA/Al ₂ O ₃	350 °C	0,20	0,72 ^b	
CuMn/Al ₂ O ₃		0,96	-	
Cu/Zn/Y(2,5)		0,08	0,078	
Cu/Zn/Y(15)		0,24	0,123	
Cu/Zn/Z(15)	3700 ml/g·h	0,54	0,443	
Cu/Z(25)	H ₂ O/DME= 1,5	0,39	0,289	Semelsberger <i>et al.</i> (2006b)
Cu/Zn/Z(25)	275 °C	0,61	0,553	
Cu/Zn/Z(40)		0,53	0,456	
Cu/Zn/Z(140)		0,41	0,363	
Ga ₂ O ₃ /TiO ₂		1	0,67	
Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		0,98	0,55	
Ga ₂ O ₃ /V ₂ O ₅		0,93	0,20	
Ga ₂ O ₃ /SiO ₂	20000 ml/g·h	0,83	0,45	
Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	H ₂ O/DME= 1,5	0,54	0,51	Mathew <i>et al.</i> (2006)
Ga ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	400 °C	0,49	0,35	
Ga ₂ O ₃ /ZnO		0,37	0,38	
Ga ₂ O ₃ /CeO ₂		0,43	0,39	
Ga ₂ O ₃ /La ₂ O ₃		0,04	0,01	
Cu/Al ₂ O ₃		0,99	0,68	
Cu/Ga ₂ Al ₈ O ₁₅	20000 ml/g·h	1	0,72	
Cu/Ga ₄ Al ₆ O ₁₅	H ₂ O/DME= 3	1	0,76	Mathew <i>et al.</i> (2005)
Cu/Ga ₆ Al ₄ O ₁₅	350 °C	0,95	0,75	
Cu/Ga ₈ Al ₂ O ₁₅		0,98	0,82	
Cu/Ga ₂ O ₃		0,99	0,74	
CZA/A0,2-300	3570 ml/g·h	0,63	0,59 ^c	
G66/A0,2-300	H ₂ O/DME= 4	0,60	0,56 ^c	Ereña <i>et al.</i> (2013a)
1Cu1Zn/A0,2-300	300 °C	0,57	0,53 ^c	
2Cu1Zn/A0,2-300		0,36	0,33 ^c	
CZA/A0,4-300	900 ml/g·h H ₂ O/DME= 4 300 °C	0,85	0,81	Vicente <i>et al.</i> (2014)

(XDME= mol DME reaccionados/mol DME alimentados; RH₂= (mol H₂)/(mol DME alimentados*6).

Z= zeolita HZSM-5; A0.2-300 y A0.4-300= zeolita Z30 tratada con solución de NaOH 0.2M o 0.4M, respectivamente, durante 300 min; Y= zeolita HY; CZA= Cu/ZnO/Al₂O₃; G66= CZA función metálica comercial.

^a= Producción de H₂ (mmol/g·min); ^b= Selectividad de productos; ^c= Fracción molar

La función metálica de CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) ha sido la más ampliamente utilizada en el SR-DME (Takeishi y Suzuki, 2004; Semelsberger et al., 2005, 2006b; Kawabata et al., 2006; Feng et al., 2009a,b; Li et al., 2012), dada la bien conocida alta actividad y selectividad de H₂ por los catalizadores basados en Cu para la reacción de reformado de metanol (Palo et al., 2007; Sá et al., 2010). La principal función del ZnO es la de mejorar la dispersión y estabilidad del Cu (Spencer, 1999), mientras que la función del Al₂O₃ aporta superficie específica y mejora también la dispersión de Cu (Navarro et al., 2007). El principal inconveniente de la función CZA es la fácil sinterización del Cu a temperaturas superiores a 300°C, si bien puede atenuarse la sinterización por adición de Ni, dado que mejora la dispersión superficial y refuerza la interacción entre el Cu y el soporte de γ -Al₂O₃ (Wang et al., 2010). Las estructuras metálicas tipo espinela CuFe₂O₄ y otras CuM_xO₄ (M= Al, Co, Cr, Ga, Mn, Ni) también han sido muy estudiadas para el SR-DME por el interés de su elevada estabilidad térmica, que permite trabajar por encima de 300°C sin desactivación irreversible por sinterización del Cu (Tanaka et al., 2005; Faungnawakij et al., 2007, 2008a, b; Shimoda et al., 2009, 2010, 2011).

También se han estudiado otras funciones metálicas como Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ga, Ni, Co, Fe, Mn sobre Al₂O₃ y otros soportes (Matsumoto et al., 2004; Yamada et al., 2006; Mathew et al., 2006; Nishiguchi et al., 2006; Fukunaga et al., 2008). Estas funciones metálicas presentan como principal ventaja sobre la de CZA el tener una mayor estabilidad térmica y larga durabilidad, pero la mayoría de los estudios revelan que tienen menor actividad y selectividad por el H₂ en el SR-MeOH, porque catalizan la descomposición de metanol preferentemente (Palo et al., 2007; Sá et al., 2010) y producen elevadas cantidades de CO y de CH₄. Yamada et al. (2006) obtienen valores elevados de la conversión de DME y producción de H₂ (1,3 mmol/(g_{cat} h)) por debajo de 300 °C con la función metálica Pt-Al₂O₃ combinada con Pd-Al₂O₃, disminuyendo notablemente la formación de CH₄ (25% obtenido sin Pd-Al₂O₃), que aun así sigue siendo importante (7%).

La elección de la función ácida es esencial para el desarrollo de catalizadores altamente activos para el SR-DME, dado que en las condiciones habituales de operación, la hidrólisis de DME suele ser el paso limitante, especialmente al utilizar la función metálica de CZA (Feng et al., 2009a,b). El comportamiento de diferentes funciones ácidas (γ -Al₂O₃, zeolitas HZSM-5 de diferente relación SiO₂/Al₂O₃, H-beta, H-mordenita, TiO₂, ZrO₂ y SiO₂, entre otras) en la hidrólisis de DME, bajo condiciones de SR-DME (150-400°C, Steam-to-Carbon ratio - S/C=1.5), ha sido estudiado por diversos autores (Mathew et al., 2006; Semelsberger et al., 2005, 2006a,b; Kawabata et al., 2006; Faungnawakij et al., 2006). La función SiO₂, no ácida, es inactiva en todo el rango de temperaturas. La γ -Al₂O₃, de gran estabilidad, es inactiva hasta 275°C y requiere de temperaturas superiores a 375°C para alcanzar conversión próxima al equilibrio, lo que conlleva la formación de cantidades significativas de CO y CH₄ por la reacción rWGS y descomposición de DME, junto con la sinterización del Cu en la función metálica convencional CZA. Las funciones ácidas de ZrO₂ y TiO₂ requieren también de elevada temperatura de operación (400°C aprox.) para alcanzar una notable conversión, siendo destacable la reducida deposición de coque sobre estas funciones ácidas de moderada acidez. La acidez puede aumentarse mediante modificaciones tipo WO₃/ZrO₂, si bien con menor actividad que la de las zeolitas (Nishiguchi et al., 2006). Las zeolitas HZSM-5 son mucho más activas para la hidrólisis de DME y permiten obtener elevados rendimientos de H₂ a temperaturas notablemente menores (unos 100°C), que las requeridas por la γ -Al₂O₃ (Semelsberger et al., 2006a,b), pero debido a su excesiva acidez promueven las reacciones de formación de olefinas a temperatura ligeramente superiores a 300°C, y producen una mayor deposición de coque, con la consiguiente rápida disminución del rendimiento de H₂ (Vicente et al., 2013). El uso de zeolitas HZSM-5 de elevada relación Si/Al (>90), de acidez más moderada, atenúa la formación de hidrocarburos y aumenta la estabilidad del catalizador (Semelsberger et al., 2006a,b). Igualmente, un tratamiento de la zeolita HZSM-5 con solución de NaOH (0,2M

o 0,4M) durante 300 min resulta adecuado para el uso de esta zeolita como función ácida para SR-DME, dado que modera la acidez y, por tanto, atenúa la deposición de coque y minimiza la formación indeseada de hidrocarburos (Vicente et al., 2013, 2014a).

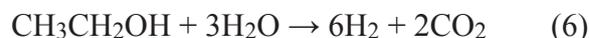
El método más empleado para la preparación del catalizador bifuncional es la mezcla física de las funciones metálica y ácida (Faungnawakij et al., 2008a,b; Feng et al., 2009a,b; Ereña et al., 2013a,b; Vicente et al., 2013, 2014a,b), por cuanto para un contenido nominal dado de función metálica, este método proporciona mayores valores de superficie metálica y, por tanto, mayor actividad y estabilidad para el reformado, que la co-precipitación o la impregnación a humedad incipiente de la función ácida con el precursor metálico (Ereña et al., 2013b). La relación másica de las funciones metálica y ácida tiene un notable efecto en el comportamiento del catalizador y debe ser optimizada para cada sistema, porque es necesario un compromiso entre acidez y número de centros metálicos bien dispersos. Así, con función metálica de CZA y función ácida basada en zeolita HZSM-5 (bien original o modificada por tratamiento alcalino), la relación másica 1/1 entre función metálica y ácida es la más adecuada (Kawabata et al., 2006; Ereña et al., 2013b). Sin embargo, para el catalizador bifuncional de espinela $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{HZSM-5}$, la relación másica adecuada metal/ácido es mayor a 4/1, debido a la menor actividad de la espinela para el reformado en comparación con la función CZA (Shimoda et al., 2010), mientras que para un catalizador de $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se requiere relación 2/1 (Faungnawakij, 2006), y para catalizadores con función convencional de Cu y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se requiere relación $< 0,5$ (Kawabata et al., 2006; Mathew et al., 2005; Feng et al., 2009a).

3. REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL, SRE

El uso de etanol como combustible, formando parte de mezclas con gasolina (en proporcio-

nes hasta el 25%) ha sido incluido dentro de las legislaciones de varios países (Ramírez y Homs, 2008). La posibilidad de obtenerlo a partir de fuentes renovables, mediante biomasa lignocelulósica (bioetanol de segunda generación (Mennon y Rao, 2012)), junto con su baja toxicidad (frente a otros alcoholes, como el metanol), hacen del etanol uno de los biocombustibles con mayor perspectiva de valorización.

El reformado con vapor del bio-etanol (mezcla acuosa obtenida en la fermentación de biomasa) es una interesante alternativa para la obtención de hidrógeno, ya que esta estrategia de valorización reduciría los altos costos de los procesos de deshidratación requeridos para la utilización directa de etanol como combustible. El reformado con vapor de etanol, steam reforming of ethanol (SRE), es un proceso endotérmico termodinámicamente posible a temperaturas relativamente bajas (desde 300°C) y con altos rendimientos teóricos de hidrógeno (85% para relación S/E=6 y 700°C (Sun et al., 2012)) cuya reacción global está dado por la siguiente estequiometría:

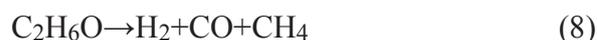


Sin embargo, el mecanismo de reacción es complejo, y está fuertemente influenciado tanto por las condiciones de reformado (temperatura, relación molar vapor/etanol, tiempo espacial como por la composición del catalizador, que inciden en la presencia de reacciones paralelas que generan subproductos y productos intermedios que reducen el rendimiento de H_2 y son precursores de la formación de coque, principal causa de la desactivación de los catalizadores. En un estudio reciente con un catalizador de Pt-Ni/CeO₂, Palma et al. (2014) proponen que el mecanismo de reacción involucra las siguientes reacciones:

Deshidrogenación del etanol:



Descomposición del etanol:



Descomposición del acetaldehído:



Reformado del acetaldehído:



Reacción de Water Gas Shift:



Metanación de CO₂:



La viabilidad tecnológica y económica del proceso SRE requiere el desarrollo de catalizadores que sean altamente activos y selectivos para la formación de H₂, minimizando las reacciones laterales, y resistentes a la formación de coque. Varias revisiones bibliográficas han analizado el uso de catalizadores para el SRE tanto de metales nobles como no nobles, soportados en diferentes óxidos (Haryanto et al., 2005; Ni et al., 2007; Bshish et al., 2011; Nahar y Dupont 2012). Se ha establecido que los soportes ácidos favorecen las reacciones de deshidratación a etileno seguido de una polimerización del mismo para formar coque, mientras que los soportes básicos favorecen la deshidrogenación del etanol, así como a las reacciones de condensación para producir acetaldehído y acetona.

Los catalizadores de Ni y Co son muy activos para la producción de coque, si bien el aumento de la relación vapor/etanol en la alimentación atenúa su deposición (Xu, 2013). Ahora bien, no hay una relación directa entre el nivel de desactivación del catalizador y el contenido de coque, sino que la disminución de la actividad depende principalmente de la naturaleza del coque y de las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

La principal causa de la pérdida de actividad es el bloqueo de los centros metálicos por coque encapsulante, el cual evoluciona hacia un coque de estructura filamentosa o coque fibrilar,

que tiene una notable porosidad y no impide la adsorción del etanol. La formación del coque fibrilar (que no bloquea centros activos) es menos perjudicial que la del coque encapsulante, especialmente en catalizadores de elevada superficie específica, y la desactivación solo será importante cuando el crecimiento de filamentos sea muy elevado y bloquee el acceso del etanol y agua a los poros del catalizador (Wang et al., 2009; Karim et al., 2010; Djinovic et al., 2012; Vicente et al., 2014b). Una baja dispersión metálica favorece el bloqueo de los centros metálicos, por lo que los catalizadores de Co son menos estables que los de Ni (Vicente, 2014b).

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos en el SRE sobre catalizadores de metales nobles, así como de Co y de Ni, publicados recientemente en bibliografía.

3.1 Catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de metales nobles como Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Au, Ag sobre diferentes soportes, son atractivos para el SRE debido a las altas selectividades hacia H₂ y las relativas bajas temperaturas de operación necesarias (en comparación con otros catalizadores). Sin embargo, sus elevados costos suponen su principal limitación.

Catalizadores de Pt soportados pueden operar en el SRE a temperaturas entre 200 y 350°C, y con cargas metálicas bajas entre 0,5-5% (Panagiotopoulou y Verikios 2012; Ito y Tomishige 2010), con selectividades de H₂ entre 29 y 47% dependiendo del soporte. Los soportes de Al₂O₃ o ZrO₂ brindaron mayor selectividad y actividad que el soporte de CeO₂, siendo el de SiO₂ el que presentó peor actividad, si bien ésta pudo mejorarse con la adición de Nb, V y Mo al soporte. Existen pocos estudios sobre el uso de Ir. Wang et al. (2011) han propuesto un catalizador de Ir/CeO₂ que mejora la selectividad (60%) respecto a los catalizadores de Pt, pero se requiere temperaturas de operación > 500°C. También proponen la modificación del soporte por la adición de PrOx (Ir/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂) para promover las propiedades rédox del soporte.

El Rh es el metal noble más extensamente estudiado en la bibliografía. Moura et al. (2012) observaron que catalizadores de Rh soportados en alúmina daban lugar a conversiones altas de etanol pero asociadas a la deshidratación de etanol antes que al reformado, dado el bajo rendimiento de H₂ (8.4% a 500°C y S/E=3). Sin embargo, el soporte de MgO mostró mayor selectividad de hidrógeno, por lo que sugirieron que el catalizador de Rh con soporte mixto de ambos óxidos era el apropiado para el proceso SRE. Según Wu y Kawi (2010) en el intervalo de temperatura entre 650- 800°C el orden de actividad de los soportes en catalizadores de Rh es Y₂O₃ > CeO₂ > La₂O₃ > Al₂O₃. El efecto de cambios en el área específica del soporte de CeO₂ en los catalizadores de Rh ha sido estudiado por Da Silva et al. (2011), que prepararon un catalizador con soporte de baja superficie (por calcinación directa de sales de Ce) y de alta superficie (por co-precipitación), observando que el catalizador de alta superficie tiene mejor estabilidad, atribuible a una mayor capacidad de adsorción de O₂ en el soporte, lo cual previene la formación de coque. Comparando los trabajos de Da Silva et al. (2011), con el de Wu y Kawi (2010), para el catalizador 1%Rh/CeO₂, se observa que el aumento de la temperatura de operación mejora la conversión de etanol (55% a 500 °C y completa a 700°C), si bien no existen grandes diferencias en la selectividad (aprox. 70% de H₂).

3.2 Catalizadores de cobalto

Los catalizadores de cobalto soportados son una alternativa para el SRE más económica que los de metales nobles, y han demostrado que tienen alta actividad y selectividad hacia el hidrógeno, debido a su capacidad de ruptura de los enlaces C-C (Song y Ozkan 2010, Profetti et al. 2009). El aumento del contenido de cobalto en catalizadores de Co/CeO₂ mejora la estabilidad y rendimiento de H₂ (a 500°C, la selectividad es 36% y 48% para 5% y 20% en peso, respectivamente, de Co) (Lovon et al., 2012). Similar comportamiento se observó para el catalizador de Co/ZnO aunque para temperatura de 350°C, contenidos mayores al 25% en peso tienden a reducir el rendimiento (R_{H2}=15, 26 y 18% para

10, 24 y 40% en peso, respectivamente, de Co) (Banach et al., 2011) debido a que se favorecen la deposición de mayores cantidades de coque en el catalizador. La temperatura de calcinación del catalizador genera cambios en el estado de oxidación de las especies de Co, lo que incide en la estabilidad de los catalizadores (Passos et al., 2013). Para catalizadores soportados en Al₂O₃, temperaturas de calcinación elevadas (>600°C) promueven formación de aluminatos de Co, que disminuyen la estabilidad y la selectividad a H₂, favoreciendo la formación de CO. La adición de ZrO₂ al soporte de CeO₂ mejora la conversión de etanol e incrementa la selectividad a H₂, en especial para temperatura de 600°C (Maia et al., 2012, Song et al., 2010).

Si bien el soporte de ZrO₂ genera mayor rendimiento a H₂ (62% a 600°C y S/E=3) que el de CeO₂ (55%) la mezcla de los óxidos promovería la movilidad de oxígeno, lo cual reduce la formación de CO. El aumento de la temperatura mejora notablemente la conversión de etanol y la selectividad a H₂ (X_{EtOH}=68-100%, S_{H2}=36-62%; en el intervalo 500- 600°C, S/E=3 y 5%Co/CeO₂ (Lovon et al., 2012)).

3.3 Catalizadores de níquel

Los catalizadores de níquel han sido ampliamente usados en procesos de reformado con vapor principalmente de metano y gas natural (Koo et al., 2014). La posibilidad de ser regenerado para su reutilización lo hacen atractivo para el reformado de oxigenados, particularmente en el caso del etanol. El Ni tiene como ventaja frente a los otros metales su bajo costo y alta actividad para la hidrogenación, lo cual facilita la combinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del catalizador para formar moléculas de H₂ (Elias et al., 2012, Trane et al., 2013). Sin embargo, los catalizadores de Ni soportados son susceptibles de desactivación por sinterización (a temperaturas superiores a 700°C) y, principalmente, por deposición de coque. En la Tabla 2 se presenta un resumen de resultados en el SRE obtenidos con catalizadores de Ni soportados, reportados recientemente en bibliografía.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el proceso SRE sobre catalizadores de Ni soportados

Metal	Soporte	Condiciones de operación	X _{EtOH}	R _{H2}	Referencia	
5%Ni			72	18 ^b		
10%Ni		500 °C	100	40,2 ^b	Han et al. (2013)	
15%Ni	Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	S/E=6/1	100	41,6 ^b		
20%Ni		2100 min	100	40,3 ^b		
25%Ni			100	36,8 ^b		
		Al ₂ O ₃		99		17,5 ^b
5% Ni		0,5%Ca- Al ₂ O ₃	S/E=3/1	99	16,7 ^b	Elias et al. (2013)
	2,5%Ca- Al ₂ O ₃	500 °C	99	20,5 ^b		
	5%Ca- Al ₂ O ₃		99	29,8 ^b		
1%Ni	Al ₂ O ₃	S/E=10/1	90	38,2 ^b	Choong et al. (2011)	
	3%Ca Al ₂ O ₃	400 °C	100	73,2 ^b		
	7%Ca Al ₂ O ₃	GHSV= 27000 ml/g _{cat} h	100	66 ^b		
8%Ni	Zn _{0,5} Mg _{0,5} Al ₂ O ₄	S/E=4,9/1	100 (40 min)	58,3 ^b	Barroso et al. (2013)	
			100 (350 min)	33,3 ^b		
			100 (80 min)	75 ^b		
			100 (350 min)	50 ^b		
10%Ni	ZrO ₂	S/E=3/1	100	0,96 ± 0,05 ^c	Nichele et al. (2014)	
			3%CaO- ZrO ₂	100		0,9 ± 0,1 ^c
			6%CaO- ZrO ₂	100		0,96 ± 0,08 ^c
			9%CaO- ZrO ₂	100		0,86 ± 0,05 ^c
10%Ni	SiO ₂	S/E=3/1	100	66,6 ^b	Rossetti et al. (2014)	
	ZrO ₂	500 C°	100	57,8 ^b		
10 %Ni		S/E=7/3	16,87	45,05 ^a	Liu et al. (2011)	
15% Ni	CeO ₂	350 °C	17,86	44,19 ^a		
20%Ni		GHSV= 6000 h ⁻¹				
20%Ni	CeO ₂	S/C=4/1	90	45 ^a	Zhang et al. (2013)	
		400 °C				
15%Ni	Ce _{0,7} Pr _{0,3} O ₂	S/E=3/1-500 °C	100	62 ^a	Wang et al. (2012)	
		GHSV=100000 h ⁻¹				

(X_{EtOH}= mol EtOH reaccionados/mol EtOH alimentados; R_{H2}=(mol H₂)/(mol EtOH alimentados*6).

^a= Selectividad de H₂; ^b= Rendimiento referido al máximo estequiométrico H₂; ^c= (mol/min) kg_{cat}.

El aumento del contenido metálico de Ni mejora la conversión de etanol, pero no garantiza una mayor selectividad a H₂. Han et al. (2013) han establecido una carga metálica óptima de 15% peso de Ni para el soporte de Al₂O₃- ZrO₂.

El soporte de γ -Al₂O₃ ha sido muy estudiado debido a su estabilidad térmica y mecánica, asociada a su alta superficie específica, que a su vez mejora la dispersión de la fase activa. Sin embargo, su alta acidez favorece la deshidratación de etanol, que es precursor de la deposición de coque, lo que conduce a una rápida desactivación del catalizador, por lo que se ha

buscado neutralizar su acidez por medio de aditivos básicos.

La adición de CaO disminuye los centros ácidos del soporte, y además también disminuye la interacción entre el Ni y la γ -Al₂O₃, lo que facilitaría la reducción de especies de Ni⁺² a Ni⁰ (de acuerdo al espectro XANES) lo que disminuiría la temperatura de reducción en los catalizadores dopados (Elias et al., 2013; Choong et al., 2011). Sin embargo, el dopaje con CaO del soporte de ZrO₂ no afecta la reducibilidad del Ni (Nichele et al., 2014). El aumento de la carga de CaO en el soporte de Al₂O₃ mejora la conversión de eta-

nol y el rendimiento a H₂, pero contenidos >5% peso de Ca aumentan el tamaño de las partículas de Ni activo, con lo que disminuye el rendimiento de H₂ (Elias *et al.*, 2013), y se promueve la formación de coque no-reactivo y encapsulante, responsable de la rápida desactivación del catalizador (Choong *et al.*, 2011).

Al añadir MgO al soporte Al₂O₃ (Barroso *et al.*, 2013; Szijjártó *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2013) se obtuvieron similares resultados al dopaje con CaO.

Con los soportes de SiO₂ y ZrO₂, el Ni presentó mejor comportamiento que el Co o el Cu (Rossetti *et al.*, 2014). A 500°C se obtuvo comportamiento catalítico similar y conversión inicial completa entre ambos soportes, aunque rendimiento ligeramente mayor para el de SiO₂. Sin embargo, a 300°C se observó mayor formación de acetaldehído en el catalizador de ZrO₂ respecto al de SiO₂, por lo cual tiene lugar formación de coque polimérico (18,8 mgC/gcat) que se deposita en los sitios ácidos del soporte.

Por su alta superficie y facilidad para la movilidad del oxígeno, los catalizadores con soporte de CeO₂ resisten mejor la sinterización y la deposición de coque respecto a otros soportes. Los métodos de preparación inciden en el comportamiento catalítico, proponiéndose que la adición del Ni (tipo Raney) por medio de molienda de bolas en el soporte (nano confinamiento) mejoraría la interacción soporte-metal, alcanzándose mejores rendimientos y mayor estabilidad que catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente (Zhang *et al.*, 2013). Se ha observado también que la adición de hasta un 3% en peso de Cu, en lugar de aumentar la carga de Ni, mejora la actividad del catalizador (Liu *et al.*, 2011). Al igual que para catalizadores de metales nobles, en el caso de catalizadores de Ni soportados, la adición de Pr al soporte de CeO₂ formaría sitios vacantes de oxígeno, lo que inhibe la deposición de coque, e intensifica la interacción entre el metal y el soporte, con lo cual se evita la sinterización (Wang *et al.*, 2012).

4. REFORMADO CON VAPOR DE BIO-OIL

El bio-oil, producto de la pirólisis rápida de biomasa vegetal, es un líquido marrón, polar e hidrofílico, constituido por productos de despolimerización y fragmentación de celulosa, hemicelulosa y lignina. La rápida separación y enfriamiento de estos productos intermedios y su reactividad dan al bio-oil un carácter inestable.

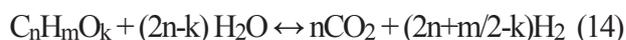
El bio-oil es una mezcla de agua y componentes oxigenados, de composición dependiente de la biomasa de partida y de las condiciones de pirólisis. Se han identificado más de 300 componentes individuales por GC-MS (Valle *et al.*, 2010), que pueden agruparse en cinco familias: 1) hidroxiacetaldehídos; 2) hidroxicetonas; 3) azúcares; 4) ácidos carboxílicos; y, 5) compuestos fenólicos (Valle *et al.*, 2013).

El interés de la valorización del bio-oil se basa en una estrategia de deslocalización de los puntos geográficos de pirólisis de biomasa lignocelulósica y la posterior valorización del bio-oil, centralizada y a gran escala. Las reacciones principales del reformado con vapor del bio-oil son:

Reformado de los compuestos oxigenados:



Seguido en serie de la reacción de gas de agua o *Water gas shift* (Ecuación 11), resultando la *reacción global de reformado*:



Ahora bien, la presencia en el bio-oil de los derivados de la pirólisis de la lignina constituyente de la biomasa lignocelulósica, genera problemas por la re-polimerización de estos componentes cuando el bio-oil es calentado durante la vaporización y posteriormente en el reactor de reformado (Trane *et al.*, 2012). La utilización de un reactor de lecho fluidizado burbujeante o aún mejor de lecho circulante, evita la aglomeración de las partículas recubiertas de coque y el bloqueo del lecho (que se da inevitablemente en lecho fijo y en lecho móvil).

La desactivación del catalizador de reformado con vapor es atenuada por el elevado contenido de vapor de agua en el medio, así como por la co-alimentación de metanol o de metano, trabajando a elevada temperatura para favorecer la gasificación del coque (favorecida por el movimiento vigoroso de las partículas de catalizador, homogeneidad del lecho e isotermicidad en el reactor fluidizado). Para la resolución de estos problemas se han propuesto diferentes estrategias encaminadas a la valorización del bio-oil completo, si bien su solución satisfactoria y escalable es un reto pendiente, que ha obligado a que la mayor parte de los estudios fundamentales sobre la comparación de catalizadores y sobre la reactividad del bio-oil se hayan realizado con compuestos modelo contenidos en el bio-oil.

Se ha estudiado el reformado de numerosos compuestos modelo del bio-oil. La reacción más estudiada ha sido el reformado de ácido acético sobre catalizadores de Ni (generalmente con La o Co como promotores) (Basagiannis y Verykios, 2006; Bimbela et al., 2009; Medrano et al., 2009). Con este tipo de catalizadores también se ha estudiado el reformado de acetona y fenol (Rioche et al., 2005), acetol (hidroxiacetona) (Ramos et al., 2007), tolueno (representando al tar) (Bona et al., 2008; Zhao et al., 2010), m-cresol, dibencil-éter, glucosa, xilosa y sucrosa (también representando al tar) (Marquevich et al., 1999).

Los progresos en el tratamiento del bio-oil completo han estado precedidos de la valorización de la fracción acuosa, cuyo contenido de componentes polimerizables es notablemente menor que en el bio-oil completo.

4.1 Reformado con vapor de la fracción acuosa del bio-oil

El reformado de la fracción acuosa del bio-oil, obtenida mediante la separación de fases al añadir agua al bio-oil completo, presenta menos dificultades que el reformado del bio-oil completo. Los primeros estudios se realizaron en lecho fijo (Wang et al., 1998), que ha sido utilizado con fracciones del bio-oil con elevado contenido de

agua (con fórmulas moleculares $\text{CH}_{2,54}\text{O}_{0,64}$ y $\text{CH}_{3,24}\text{O}_{0,78}$), lo que atenúa la desactivación del catalizador (Chen et al., 2011a). Los problemas de bloqueo del lecho han sido atenuados con el reactor de lecho fluidizado (Czernik et al., 2002) que es el generalmente utilizado (Li et al., 2009; Medrano et al., 2011; Zhang et al., 2011). Czernik et al. (2002) atenúan la desactivación del catalizador co-alimentando gas natural.

Basagiannis y Verykios (2007) hacen hincapié en las dificultades operacionales por la deposición de coque de origen térmico (polimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina) en las paredes del reactor, lo que ha dado lugar a la utilización del reactor de spouted bed (Kechagiopoulos et al., 2009).

Los catalizadores utilizados en la mayoría de trabajos son de Ni, tales como comerciales para el reformado de nafta (Wang et al., 1998; Czernik et al., 2002), de Ni/ Al_2O_3 modificados por Ca o Mg (Medrano et al., 2011), Ni/dolomita (Li et al., 2009), Ni/MgO (Zhang et al., 2011), con adición de Co sobre un soporte de $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (García et al., 2000) y de Ni sobre un soporte de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Remiro, 2013). También se han utilizado catalizadores que incorporan metales nobles en la fase activa, como la de Ru-Mg- Al_2O_3 soportada en monolitos, materiales cerámicos porosos y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Basagiannis y Verykios., 2007).

Es relevante la importancia de atenuar la pérdida de material por atrición (el 5% diario), según Czernik et al. (2002), para la utilización de los catalizadores en lecho fluidizado, aspecto que condiciona la selección de los soportes de los catalizadores.

Es muy complicada la comparación de resultados al trabajar cada grupo de investigación con diferentes soluciones tecnológicas y condiciones de operación. Como resultado estándar puede considerarse un rendimiento de H_2 de hasta el 65% (potencial del 78% con la reacción de gas de agua), a una temperatura en torno a 800°C , una relación S/C superior a 10 y una velocidad espacial (WHSV) en torno a $1,0\text{ h}^{-1}$. El aumento

de la temperatura y de la relación S/C favorece la gasificación del coque, lo que atenúa la desactivación del catalizador por esta causa, si bien aumenta la sinterización del Ni provocando una pérdida irreversible de la actividad del catalizador. Remiro et al. (2013b) han llevado a cabo el estudio del proceso integrado con captura in situ de CO₂ con el mismo catalizador de Ni sobre La₂O₃-Al₂O₃ utilizado en el proceso sin captura. Han obtenido unos resultados relevantes al alcanzar una selectividad de casi el 100%, lo cual facilita las posteriores etapas de purificación.

4.2 Reformado del bio-oil completo

El reformado del bio-oil completo en una etapa catalítica ha sido estudiado por pocos autores debido a las dificultades inherentes a la valorización del bio-oil completo. En la Tabla 3, se presenta un resumen de los catalizadores para reformado del bio-oil completo reportado en la literatura.

Syedeyn-Azad et al. (2011), en reactor de lecho fijo y con catalizador de Ni/Al₂O₃ obtuvieron un rendimiento potencial de H₂ (definido como la suma de los moles de H₂ y CO obtenidos entre los moles de H₂ estequiométricos) del 73% a 950 °C, con relación S/C = 5 y velocidad espacial (WHSV) = 13 h⁻¹, tratando un bio-oil con fórmu-

la media CH_{1,87}O_{0,754}, incluyendo el agua. Estos autores comprobaron la mayor actividad del catalizador de Ni/Zr₂O₃, con el que el rendimiento potencial de H₂ es del 79% (Syedeyn-Azad et al., 2012), así como la mayor actividad de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ al utilizar Ru como promotor, alcanzando en este caso un rendimiento potencial del H₂ del 85% (Salehi et al., 2011). Ahora bien, con los diferentes catalizadores, el contenido del coque depositado en el reactor corresponde al 30% del carbono alimentado.

Entre las estrategias utilizadas para resolver el problema de re-polimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa, destacan las siguientes:

4.2.1. La operación en ciclos de reformado-craqueo (Iojoiu et al., 2007; Domine, 2008), consistente en la realización secuencial de ciclos con dos etapas; i) el reformado del bio-oil (de composición CH_{1,32}O_{0,54}) sobre catalizadores de Pt o Rh soportados en Ce_{0,5}ZrO_{0,5}O₂, que es utilizado directamente o soportado en monolitos de cordierita y ii) regeneración del catalizador por combustión del coque cuando el catalizador está desactivado. La coordinación de las etapas endotérmica (reformado) y exotérmica (combustión del coque) permite alcanzar un régimen pseudo- autotérmico.

Tabla 3. Resultados obtenidos en el reformado de bio-oil sobre diferentes catalizadores

Reactor	Metal	Soporte	T, °C	S/C	GHSV, h ⁻¹	C _{H₂} , vol%	P _{H₂} , mmol g _{bio-oil} ⁻¹	X, %	Y _{H₂} , %	Referencia
Lecho fijo	Pt (1%)	CeZrO ₂	860	5,0	3090	-	58 ^(a)	-	60	Cai et al. (2007)
		Al ₂ O ₃	860	10,8	3090	-	69 ^(a)	-	72	
Lecho fijo	Rh (1%)	CeZrO ₂	860	10,8	3090	-	25 ^(a)	-	28	Cai et al. (2007)
		Al ₂ O ₃	860	10,8	3090	-	73 ^(a)	-	76	
Lecho fijo	Ni-K (4 %-2 %)	La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	700	0,7	10 ^(b)	49,2	18	100	40	Iojoiu et al. (2007)
Monolito (cordierite)	Pt (1 %)	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	700	0,7	10 ^(b)	49	17	100	45	Rioche et al. (2005)
	Rh (1 %)				10 ^(b)	52	18	100	48	
Lecho fijo ^(c)	Ni ^(d)	-	809	3,2	0,1 ^(b)	55,5	41,5	76	46	Czernik et al. (2007)
Lecho fijo	Mg (18%)	CaOAl ₂ O ₃	750	4	10000	-	54,2	96	80	Ramos et al. (2007)
Lecho fluidizado	Ni-K-Mg	C11-NK ^(e)	850	5,8	920	70	64,5	95	80	Medrano et al. (2009)
Monolito (cordierita)	Pt (1 %)	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	780	10	5 ^(b)	67	67,5	100	70	Amen-chen et al. (2001)
	Rh (1 %)	Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	780	10	5 ^(b)	65	50,1	100	52	
Lecho fijo ^(f)	Ni (7,2 %)	MgO	850	16	3600	-	45,5	100	81	Bona 2008
Lecho fijo ^(g)	Ni (15%)	CNTs	550	6,1	12000	68,1	53 ^(a)	94,9	92,5 ^(h)	Wu et al. (2008)
Lecho fijo ^(e)	Ni-Cu-Zn (33%-18-19 %)	Al ₂ O ₃	700	10,6	7810	72,5	51,4	74,3	65	Zhao et al. (2010)
Lecho fijo	Ni (14 %)	Al ₂ O ₃	950	5	13 ^(b)	-	61,4 ^(a)	79	73	Wang et al. (2007)
Lecho fijo	Ni-Ru (14 %-0,5 %)	Al ₂ O ₃	950	5	13 ^(b)	-	71,9 ^(a)	81	85	van Rossum et al. (2009)
	Ni-Mg (33 %-1,3 %)				13 ^(b)	-	63,4 ^(a)	79	75	
Lecho fluidizado	Ni (10 %)	La ₂ O ₃ -?Al ₂ O ₃	700	9	8000/7 ^(b)	71	58,6	100	95 ^(h) /61 ⁽ⁱ⁾	Remiro y cols (2013)

(a) Calculado desde Y_{H₂} y composición de bio-oil

(b) WHSV, h⁻¹ (c) Después del proceso de desgasificación 800 °C

(d) Catalizador K46, catalizador comercial para reformado de nafta

(e) Catalizador comercial de reformado de Nafta

(f) Después de reformado preliminar con dolomita (900 °C, S/C=16, WHSV=1,5 h⁻¹)

(g) Reformado de la fracción volátil (60 wt% of bio-oil) luego de la vaporización a 180 °C

(h) En el reactor de reformado

(i) Rendimiento potencial de H₂.

4.2.2. La co-alimentación de metanol (Czernik et al., 2007), por la necesidad de la estabilización del bio-oil con un 10% de metanol al menos para realizar su reformado de forma centralizada, tras haber sido obtenido mediante pirólisis de la biomasa de forma geográficamente deslocalizada. Con catalizador de Ni (comercial para el reformado de nafta) obtienen una corriente de gases con el 70% en volumen de H₂, correspondiente a un rendimiento de H₂ del 90%, que disminuye hasta el 70% en 10 horas, debido a la desactivación por coque y a la atrición del catalizador.

4.2.3. El reformado en dos etapas catalíticas en serie (Wu et al., 2008), con sendos lechos fijos, utilizando en primer lugar dolomita que sufre la principal deposición de coque y a continuación, un catalizador de Ni/MgO. Se requiere operar por encima de 850°C y con una relación S/C mayor de 12 para una conversión elevada.

4.2.4. La separación previa de la lignina pirolítica (Wang et al., 2007) vaporizan el bio-oil

completo (CH_{2,33}O_{0,95} 0.56 H₂O), de forma que en el vaporizador se re-polimerizan los derivados de la pirólisis de la lignina, y los volátiles (CH_{2,70}O_{0,50} 0.79 H₂O) son reformados en un reactor de lecho fijo, con catalizadores de Mg/γ-Al₂O₃ y Mg/12Ca_{0,7}Al₂O₃. Estos autores destacan la capacidad de regeneración de los catalizadores por gasificación del coque.

Van Rossum et al. (2009) operan con un sistema de dos etapas para separar la lignina pirolítica: en primer lugar un lecho fluidizado con arena, sin catalizador, en el que por encima de 500 °C tiene lugar la evaporación y gasificación “primaria”. Los volátiles son reformados “en línea” en un reactor de lecho fijo catalítico, a temperatura superior a 700°C (para minimizar la deposición de coque). Entre ambos reactores se dispone un lecho de esferas de vidrio para contribuir a la retención de la lignina pirolítica y componentes pesados del tar.

Remiro et al., (2013) utilizan un sistema basado en dos etapas en serie, una primera térmi-

ca (sin catalizador) donde se deposita la lignina pirolítica de forma controlada seguida de una etapa catalítica donde tiene lugar la reacción de reformado. Con este sistema han alcanzado unos resultados de productividad de 41,8 mmol H₂/g bio-oil con una alta concentración de H₂ (71%) a 700°C (100°C inferior a la mayoría del resto de trabajos) y la obtención de un subproducto valorizable como la lignina pirolítica

5. CONCLUSIONES

El SR-DME tiene lugar a temperaturas bajas (250- 400°C) sobre catalizadores bifuncionales que, para ser efectivos, deben combinar proporciones adecuadas de: i) una función ácida con acidez suficiente para tener elevada conversión en la hidrólisis de DME, pero no excesiva para evitar la formación de subproductos (hidrocarburos, CO) y minimizar la desactivación por coque, y ii) una función metálica de elevada actividad y selectividad para el reformado de metanol, como son las funciones metálicas basadas en Cu. Con la función metálica convencional de CZA, muy activa para el SR-MeOH pero que sufre sinterización del Cu por encima de 300°C, resultan adecuadas funciones ácidas de zeolita de elevada relación Si/Al o modificadas mediante tratamiento alcalino para moderar su acidez. Por el contrario, las espinelas de Cu-Fe son muy resistentes a la sinterización, pero requieren operar a mayor temperatura que la función CZA por ser menos activas para el reformado de metanol, siendo en este caso apropiada una función ácida basada en γ -alúmina.

El reformado con vapor de etanol puede tener lugar sobre catalizadores soportados de metales nobles, así como de Ni y de Co. Para obtener elevada conversión y rendimiento de H₂ con estos catalizadores se debe operar a temperaturas superiores a las del SR-DME, usualmente entre 450-700°C. Los catalizadores de metales nobles son muy estables y resistentes a la desactivación por coque, pero tiene como inconvenien-

te su elevado precio. Los catalizadores de Co y de Ni (especialmente estos últimos) son muchos más económicos pero muy susceptibles a la deposición de coque, que puede originar una rápida desactivación dependiendo de las condiciones de operación. Los soportes ácidos como la γ -Al₂O₃ favorecen las reacciones de deshidratación a etileno seguido de una polimerización del mismo para formar coque, por lo que son mejores los soportes básicos, que favorecen la deshidrogenación del etanol. Soportes con propiedades rédox como CeO₂ (sola o dopada con ZrO₂, que permiten una elevada movilidad de oxígeno) proporcionan una mayor resistencia a la sinterización y a la deposición de coque.

El reformado de bio-oil puede tener lugar sobre el mismo tipo de catalizadores empleados en el reformado de etanol, si bien se requieren temperaturas superiores (entre 700-900°C) para obtener elevada conversión y rendimiento de H₂. La deposición de coque se atenúa notablemente debido a que los elevados valores de la relación vapor/carbono que se utilizan (especialmente en el reformado de la fracción acuosa del bio-oil), junto con las altas temperaturas de reformado necesarias, favorecen la gasificación del coque. Sin embargo, estas altas temperatura de reformado favorecen la desactivación irreversible por sinterización de la función metálica de Ni.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el financiamiento de la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia Tecnología e Innovación de Ecuador-SENESCYT (Contrato 20110560), el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno Español (CTQ2012-35263), la Universidad del País Vasco (UFI 11/39) y el Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13). Carolina Montero agradece a la Universidad Central del Ecuador por el auspicio brindado para la obtención de su beca doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

- ARCOUMANIS, C., BAE, C., CROOKES, R., KINOSHITA, E. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative *fuel* for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp.1014-1030.
- BANACH, B., MACHOCKI, A., RYBAK, P., DENIS, A., GRZEGORCZYK, W. GAC, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol, *Catalysis Today*, Vol. 176, 2011, pp. 28-35.
- BARROSO, M., GALETTI, A., GOMEZ, M., ARRÚA, L., ABELLO, M. Ni-catalysts supported on $Zn_xMg_{1-x}Al_2O_4$ for ethanol steam reforming: Influence of the substitution for Mg on catalytic activity and stability, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 222, 2013, pp. 142-149.
- BASAGIANIS, A., VERYKIOS, X., Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 308, 2006, pp. 182-193.
- BASAGIANIS, A., VERYKIOS, X., Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 127, 2007, pp. 256-264.
- BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in Lecho fijo: acetol and n-butanol, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, 2009, pp. 204-213
- BONA, S., GUILLÉN, P., ALCALDE, J.G., GARCÍA, L., BILBAO, R., Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, 2008, pp. 587-597.
- BSHISH, A., YAAKOB, A., NARAYANAN, B., RAMAKRISHNAN, R., EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production, *Chemical Papers*, Vol 65, 2011, pp. 251–266.
- CHEN, T., WU, C., LIU, R., Steam reforming of bio-oil from rice husks fast pyrolysis for hydrogen production, *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 9236-9240.
- CZERNIK, S., FRENCH, R., FEIK, C., CHORNET, E., Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, 2002, pp. 4209-4215.
- DA SILVA, A., DE SOUZA, K., JACOBS, G., GRAHAM, U., DAVIS, B., MATTOS, L., NORONHA, F. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 102, 2011, pp. 94-109.
- ELIAS, K., LUCRÉDIO, A., ASSAF, E. Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 4407-4417.
- EREÑA, J., SIERRA, I., AGUAYO, A.T., ATEKA, A., OLAZAR, M. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation, *Chemical Engineering Journal*, Vol.174, 2011, pp. 660-667.
- EREÑA, J., VICENTE, J., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J., GAYUBO, A. G. Kinetic behavior of catalysts with different CuO-ZnO-Al₂O₃ metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.142-143, 2013a, pp.315-322.
- EREÑA, J., VICENTE, J., AGUAYO, A. T., GAYUBO, A. G., OLAZAR, M., BILBAO, J. Effect of combining metallic and acid functions in CZA/HZSM-5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming

- in a fluidized bed, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013b, pp.10019-10028.
- FAUNGNAWAKIJ, K., TANAKA, Y., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., KAWASHIMA, S., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Influence of solid-acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 304, 2006, pp. 40-48.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., TANAKA, Y., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., S., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 74, 2007, pp. 144-151.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Cu-based spinel catalysts CuB_2O_4 (B= Fe, Mn, Cr, Ga, Al, $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$) for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 341, 2008a, pp.139-145.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., FUKUNAGA, T., EGUCHI, K. Catalytic hydrogen production from dimethyl ether over CuFe_2O_4 spinel-based composites: Hydrogen reduction and metal dopant effects, *Catalysis Today*, Vol.138, 2008b, pp.157-161.
 - FENG, D., ZUO, Y., WANG, D., WANG J. Steam reforming of dimethyl ether over coupled catalysts of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and solid acid catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.17, 2009a, pp. 64-71.
 - FENG, D., ZUO, Y., WANG, D., WANG J. Steam reforming of dimethyl ether over coupled ZSM-5 and Cu-Zn-based catalysts, *Cuihua Xuebao Chinese Journal of Catalysis*, Vol.30, 2009b, pp. 223-229.
 - FUKUNAGA, T., RYUMON, N., SHIMAZU, S. The influence of metals and acidic oxide species on the steam reforming of dimethyl ether (DME), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 348, 2008, pp.193-200.
 - HAN, S., BANG, Y., YOO, J., SEO, J., SONG, I. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ xerogel catalysts: Effect of nickel content, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 8285-8292.
 - HARYANTO A, FERNANDO S, MURALI N, ADHIKARI S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review, *Energy Fuels*, Vol. 19, 2005, pp. 2098-2106.
 - IOJOIU, E., DOMINE, M., DAVIDIAN, T., GUILHAUME, N., MIRODATOS, C., Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 323, 2007, pp. 147-161.
 - ITO, S., TOMISHIGE, K. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/ SiO_2 catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI), *Catalysis Communications*, Vol. 12, 2010, pp. 157-160.
 - KAWABATA, T., MATSUOKA, H., SHISHIDO, T., TIAN, Y., SANO, T., TAKEHIRA K. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by homogeneous precipitation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 308, 2006, pp. 82-90.
 - KARIM, A., SU, Y., SUN, J., YANG, C., STROHM, J., KING, D., WANG, Y., A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 96, 2010, pp. 441-448.
 - KECHAGIOPOULOS, P., VOUTETAKIS, S., LEMONIDOU, A., VASALOS, I., Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, 2009, pp. 1400-1408.

- KOO, K., LEE, S., JUNG, U., ROH, H., YOON, W. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance, *Fuel Processing Technology*, Vol. 119, 2014, pp. 151-157.
- LI, H., XU, Q., XUE, H., YAN, Y., Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 2872-2877.
- LI, J., ZHANG, Q.J., LONG, X., QI, P., LIU, Z.H., LIU, Z.W. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolita, *Chemical Engineering Journal*, Vol.187, 2012, pp. 299-305
- LIU, Q., LIU, Z., ZHOU, X., LI, C., DING, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts, *Journal of Rare Earths*, Vol. 29, 2011, pp. 872-877.
- LOVÓN, A., LOVÓN-QUINTANA, J., ALMERINDO, G., VALENÇA, G., BERNARDI, M., ARAÚJO, V., RODRIGUES, T., ROBLES-DUTENHEFNER, P., FAJARDO, H. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production, *Journal of Power Sources*, Vol. 216, 2012, pp. 281-289.
- MAIA, T., ASSAF, J., ASSAF, E. Steam reforming of ethanol for hydrogen production on Co/CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by polymerization method, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 132, 2012, pp. 1029-1034.
- MATHEW, T., YAMADA, Y., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T. Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts with and without copper, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 286, 2005, pp.11-22.
- MATHEW, T., YAMADA, Y., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T., GOPI-NATH, C.S. Effect of support on the activity of Ga₂O₃ species for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300, 2006, pp. 58-66.
- MATSUMOTO, T., NISHIGUCHI, T., KANAI, H., UTANI, K., MATSUMURA, Y., IMAMURA S. Steam reforming of dimethyl ether over H-mordenite-Cu/CeO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 276, 2004, pp. 267-273.
- MEDRANO, J., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy*, Vol.36, 2011, pp. 2215-2224.
- MENON, V., RAO, M., Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 522-550.
- MOURA, J., SOUZA, M., BELLIDO, J., ASSAF, E., OPPORTUS, M, REYES, P., RANGEL, M. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 3213-3224.
- NAHAR, G., DUPONT, V. Hydrogen via steam reforming of liquid biofeedstock, *Biofuels*, Vol. 3, 2012, pp. 167-191.
- NAVARRO, R., PEÑA, M., FIERRO J. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass, *Chemical Reviews*, Vol.107, 2007, pp. 3952-3991.
- NI M., LEUNG, D., LEUNG, M. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 3228-3247.
- NICHELE, V., SIGNORETTO, M., PINNA, F., MENEGAZZO, F., ROSSETTI, I., CRUCIANI, G., CERRATO, G., DI MICHELE, A. Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming

- ming: Inhibition of coke formation by CaO-doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 150–151, 2014, pp. 12-20.
- NILSSON, M., PETTERSON, L.J., LINDSTROM, B. Hydrogen generation from dimethyl ether for fuel cell auxiliary power units, *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 2164-2169.
 - NISHIGUCHI, T., OKA, K., MATSUMOTO, T., KANAI, H., UTANI, K., IMAMURA S. Durability of WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂ catalysts for steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 301, 2006, pp. 66-74.
 - OLAH, G., GOEPPERT, A., PRAKASH, G. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 74, 2009, pp. 487-498.
 - PALMA, V., CASTALDO, F., CIAMBELLI, P., IAQUANIELLO, G. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 145, 2014, pp. 73-84.
 - PALO, D., DAGLE, R., HOLLADAY, J. Methanol steam reforming for hydrogen production, *Chemical Reviews*, Vol. 107, 2007, pp. 3992-4021.
 - PANAGIOTOPOULOU, P., VERYKIOS, X. Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 16333-16345.
 - PASSOS, A., MARTINS, L., PULCINELLI, S., SANTILLI, C., BRIOIS, V. Effect of the balance between Co(II) and Co(0) oxidation states on the catalytic activity of cobalt catalysts for Ethanol Steam Reforming, *Catalysis Today*, 2013.
 - PELAEZ, M.; RIVEROS, G; TORRES, S.; GARCIA, T., ALBORNOZ, E. Production and use of electrolytic hydrogen in Ecuador towards a low carbon economy, *Energy*, Vol. 64, 2014, pp. 626-631.
 - PROFETI, L., TICIANELLI, E., ASSAF, E. Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 360, 2009, pp. 17-25.
 - RAMOS, M., NAVASCUÉS, A.I., GARCÍA, L., BILBAO, R., Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 2007, pp. 2399-2406.
 - REMIRO, A., VALLE, B., AGUAYO, A.T., BILBAO, J., GAYUBO, A.G., Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction, *Fuel Processing Technology*, Vol. 115, 2013a, pp. 222-232.
 - REMIRO A., VALLE B., AGUAYO A. T., BILBAO J., GAYUBO A.G., Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin, *Energy & Fuels* Vol.27, 2013b, pp. 7549-7559.
 - RIOCHE, C., KULKARNI, S., MEUNIER, F., BREEN, J., BURCH, R., Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, 2005, pp. 130-139.
 - ROSSETTI, I., LASSO, J. NICHELE, V., SIGNORETTO, M., FINOCCHIO, E., RAMIS, G., DI MICHELE, A. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 150–151, 2014, pp. 257-267.

- SÁ, S., SILVA, H., BRANDÃO, L., SOUSA, J.M., MENDES, A. Catalysts for methanol steam reforming-A review *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, 2010, pp. 43-57.
- SALEHI, E., SEYEDEYN-AZAD, F., HARDING, T., ABEDI, J., Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 2203-2210.
- SEMELSBERGER, T., OTT, C., BORUP, R., GREENE, H. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, 2005, pp. 281-287.
- SEMELSBERGER, T., OTT, K., BORUP, R., GREENE, H. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 309, 2006a, pp. 210-223.
- SEMELSBERGER, T., OTT, K., BORUP, R., GREENE, H. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial C/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 65, 2006b, pp. 291-300.
- SEYEDEYN-AZAD, F., SALEHI, E., ABEDI, J., HARDING, T., Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 563-569.
- SEYEDEYN-AZAD, F., ABEDI, J., HARDING, T., Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 180, 2012, pp. 145-150.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., FUKUNAGA, T., EGUCHI, K. Catalytic performance enhancement by heat treatment of CuFe₂O₄ spinel and γ -alumina composite catalysts for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 365, 2009, pp. 71-78.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 378, 2010, pp. 234-242.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. A study of various zeolites and CuFe₂O₄ spinel composite catalysts in steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp.1433-1441.
- SONG, H., MIRKELAMOGLU, B., OZKAN, U. Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, 2010a, pp. 58-64.
- SONG, H., OZKAN, U. The role of impregnation medium on the activity of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 318, 2010b, pp. 21-29.
- SPENCER, M.S. The role of zinc oxide in CuZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction, *Topics in Catalysis*, Vol. 8, 1999, pp. 259.
- SUN, S; YAN, W; SUN, P. CHEN, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy*, Vol. 44, 2012, pp. 911-924.
- SZIJJÁRTÓ, G., PÁSZTI, Z., SAJÓ, I., ERDŐHELYI, A., RADNÓCZI, G., TOMPOS, A. Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 305, 2013, pp. 290-306.
- TANAKA, Y., KIKUCHI, R. TAKEGUCHI, T., EGUCHI, K. Steam reforming of dimethyl

- ether over composite catalysts of γ -Al₂O₃ and Cu-based spinel, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.57, 2005, pp. 211-222.
- TRANE, R., DAHL, S., SKJØTH-RASMUSSEN, M., JENSEN, A. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 6447-6472.
 - TRANE, R., DAHL, S., JENSEN, A. Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 15105-15118.
 - VALLE, B., GAYUBO, A.G., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a Ni modified HZSM-5 catalyst, *Energy & Fuels*, Vol.24, 2010a, pp. 2060-2070.
 - VALLE, B., GAYUBO, A.G., ALONSO, A., AGUAYO, A.T., BILBAO, J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.100, 2010b, pp. 318-327.
 - VAN ROSSUM, G., KERSTEN, S., VAN SWAAIJ, W. Staged catalytic gasification/steam reforming of pyrolysis oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, 2009, pp. 5857-5866.
 - VICENTE, J., GAYUBO, A.G., EREÑA, J., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J. Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 130-131, 2013, pp. 73-83.
 - VICENTE, J., EREÑA, J., OAR-ARTETA, L., OLAZAR, M., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming in a fluidized bed reactor with a CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated ZSM-5 zeolite bifunctional catalyst, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2014a, en prensa, doi.org/10.1021/ie402509c.
 - VICENTE, J., MONTERO, C., EREÑA, J., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts during ethanol steam reforming in a fluidized bed reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, en revisión, 2014b.
 - WANG, D., CZERNIK, S., CHORNET, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils, *Energy & Fuels*, Vol.12, 1998, pp. 19-24.
 - WANG, F., LI, Y., CAI, W., ZHAN, E., MU, X., SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 146, 2009, pp. 31-36.
 - WANG, F., CAI, W., PROVENDIER, H., SCHUURMAN, Y., DESCORME, C., MIRODATOS, C., SHEN, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalysts: Enhanced stability by PrOx promotion, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp. 13566-13574.
 - WANG, H., ZHANG, L., YUAN, M., XU, T., LIU, Y. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_{0.7}Pr_{0.3}O₂ catalyst, *Journal of Rare Earths*, Vol. 30, 2012, pp. 670-675.
 - WANG, X., PAN X., LIN, R., KOU, S., ZOU, W., Ma, J. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 4060-4068.
 - WANG, Z., PAN, Y., DONG, T., ZHU, X., KAN, T., YUAN, L., TORIMOTO, Y., SADA-KATA, M., LI, Q. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2007, Vol.320, pp. 24-34.
 - WU, C., HUANG, Q., SUI, M., YAN, Y., WANG, F. Hydrogen production via catalytic

- steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage Lecho fijo reactor system, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, 2008, pp. 1306-1316.
- WU, X., KAWI, S. Steam reforming of ethanol to H₂ over Rh/Y₂O₃: crucial roles of Y₂O₃ oxidizing ability, space velocity, and H₂/C, *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, 2010, pp. 334.
 - XU, W., LIU, Z., JOHNSTON-PECK, A., SENANAYAKE, S., ZHOU, G., STACCHIOLA, D., STACH, E., RODRÍGUEZ, J. Steam reforming of ethanol on Ni/CeO₂: Reaction pathway and interaction between Ni and the CeO₂ support, *ACS Catalysis*, Vol. 3, 2013, pp. 975-984.
 - XUAN, J.; LEUNG, M.; LEUNG, D. NI, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, 2009, pp. 1301-1313.
 - YAMADA, Y., MATHEW, T., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T.A novel DME steam reforming catalyst designed with fact database on-demand, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, pp. 2593-2597.
 - ZENG, G., GU, R., LI, Y. The preparation and catalytic behavior of a shell-core Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 11256-11267.
 - ZHANG, S., LI, X., XU, Q., YAN, Y. Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 92, 2011, pp. 158-163.
 - ZHANG, C.; LI, S.; WU, G., GONG, J. Synthesis of stable Ni-CeO₂ catalysts via ball-milling for ethanol steam reforming, *Catalysis Today*, en prensa, dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.013.
 - ZHAO, B., ZHANG, X., CHEN, L., QU, R., MENG, G., YI, X., SUN, L. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 34, 2010, pp. 140-144.

