

Análisis De La Eficiencia De Catalizadores Heterogéneos Usados En La Valoración De Biomasa Mediante El Proceso De Pirólisis Para La Obtención De Hidrógeno

Pedro Pablo Peñaranda Carrillo

Proyecto de grado para optar por el título de:

Químico

Universidad Nacional Abierta Y A Distancia -UNAD
Escuela De Ciencias Básicas Tecnología E Ingeniería

Programa Química

Bucaramanga

2021

Análisis De La Eficiencia De Catalizadores Heterogéneos Usados En La Valoración De Biomasa Mediante El Proceso De Pirólisis Para La Obtención De Hidrógeno.

Pedro Pablo Peñaranda Carrillo

Proyecto de grado para optar por el título de:

Químico

Asesora:

Nahury Yamile Castellanos Blanco

Universidad Nacional Abierta Y A Distancia -UNAD

Escuela De Ciencias Básicas Tecnología E Ingeniería

Programa Química

Bucaramanga

2021

Presentación En Eventos Académicos

- 3ra Semana De La Química Y Sus Aplicaciones – Programa De Química, Universidad Nacional Abierta Y A Distancia Unad (Ecbiti – Cead José Acevedo Y Gómez). Trabajo (Modalidad Poster): Análisis De La Eficiencia De Catalizadores Heterogéneos Usados En La Valoración De Biomasa Mediante El Proceso De Pirólisis Para La Obtención De Hidrógeno. Bogotá, Colombia, 31 De Octubre De 2020.

- V Encuentro De Semilleros De Investigación – Universidad Nacional Abierta Y A Distancia Unad (Ecbiti – Cead José Acevedo Y Gómez). Trabajo (Modalidad Ponencia): Análisis De La Eficiencia De Catalizadores Heterogéneos Usados En La Valoración De Biomasa Mediante El Proceso De Pirólisis Para La Obtención De Hidrógeno. Bogotá, Colombia, 19 De Abril De 2021.

Tabla De Contenido

Lista De Tablas	6
Lista De Figuras	8
Lista De Ecuaciones	10
Resumen	11
Abstract	13
Introducción	15
Justificación	19
Planteamiento Del Problema	23
Objetivos	26
Objetivo General	26
Objetivos Específicos	26
Capítulo 1. Valorización De Biomasa	27
Generalidades De La Biomasa	27
Composición De La Biomasa	29
Los Biocombustibles	36
Fuentes De Biomasa En Colombia Y Proyectos En El Mundo	37
Capítulo 2. Pirólisis	40
Pirólisis De Biomasa	40
Descripción General Del Proceso	41
Clases De Pirólisis	44
Pirólisis Lenta	44

Pirólisis Media	45
Pirólisis Rápida	45
Producción De Hidrógeno	48
Capítulo 3. Catalizadores En La Producción De Hidrógeno	50
Catalizadores A Base De Metales, Empleados En Pirolisis	50
Níquel	51
Metales Alcalinos	65
Plata	68
Hierro	71
Comparación De Los Diferentes Catalizadores Respecto A Su Efecto En El Proceso De Producción De Hidrógeno	76
Conclusiones	82
Referencias	84

Lista De Tablas

Tabla 1. Contenido Celulosa, Hemicelulosa y Lignina en diferentes fuentes de biomasa. (Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F.,2017)	35
Tabla 2. Comparación de las principales características de las tres clases de Pirólisis. (Hornung, A.,2014).	47
Tabla 3. Producción de hidrógeno al utilizar diferentes cantidades de NiZnAl del 5 al 35%. Dong, L., et al., (2017)	56
Tabla 4. Producción de hidrógeno utilizando catalizador de níquel en diferentes soportes. (Grams, J., Potrzebowska, N., Goscianska, J., Michalkiewicz, B., & Ruppert, A. M.,2016)	58
Tabla 5. Rendimiento de hidrógeno obtenido en diferentes estudios donde se utilizó níquel como catalizador.	62
Tabla 6. Producción de hidrógeno a partir de residuos municipales, espirulina y metilcelulosa usando Na ₂ ZrO ₃ procedente de residuos dentales. (Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M.,2019)	66
Tabla 7. Producción de hidrogeno a partir de residuos de pino usando sales alcalinas. (Zhao, M., et al. 2020)	67
Tabla 8. Comparación de los resultados durante la pirólisis de cascarilla de arroz con y sin catalizador de nano partículas de plata. (Saravana Sathiya Prabhahar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K., 2020)	69
Tabla 9. Comparación de volumen de hidrógeno producido luego del reformado con vapor del bio char producido en la pirólisis térmica y catalítica.(Saravana Sathiya	

Prabhahar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K., 2020)	70
Tabla 10. Producción de hidrogeno utilizando catalizadores en base hierro con otros metales. (Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F., 2019)	73
Tabla 11. Mejores resultados obtenidos con cada catalizador.	77
Tabla 12. Participación de los catalizadores en el proceso.	79
Tabla 13. Aspectos positivos y negativos de los diferentes catalizadores.	80

Lista De Figuras

Figura 1. Tendencia en relación con publicaciones sobre el uso de biomasa como fuente de energía en Alemania, China, Estados Unidos, India e Italia. (Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J. ,2019)	29
Figura 2. Unidades de la lignina. (a) cumarilica, (b) coniferilica, (c) sinapilica. Tomado de Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A., Lopez-Uriónabarrenechea, A., Requies, J. M., Agirrezabal-Telleria, I., Bizkarra, K., Barrio, V. L., & Cambra, J. F. (2019)	32
Figura 3. Principales componente de la biomasa y sus bloques fundamentales. tomado de Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017)	34
Figura 4. Etapas del proceso de pirólisis.	41
Figura 5. Proceso de pirólisis (Elaboración propia)	43
Figura 6. Producción de hidrogeno a partir de bio-aceite sintético. 1073 °K por 5 horas. 973 °K por 5 horas y 1073 °K por 2 horas. (Bizkarra, K. et al., 2018)	53
Figura 7. Producción de hidrogeno a partir de bio-aceite sintético. 1073 °K por 5 horas. 973 °K por 5 horas y 1073 °K por 2 horas. (Bizkarra, K. et al., 2018)	53
Figura 8. Pirólisis y posterior producción de hidrógeno a partir de aserrín de madera y polipropileno utilizando como catalizador Ni-Mg-Ca. (Kumagai, S., et al (2015)	55
Figura 9. Producción de hidrógeno a partir de residuos de aceite de palma mediante la utilización de distintos catalizadores (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)	60

- Figura 10. Comparación producción de hidrogeno con y sin catalizador. (Ashman, C. H., Gao, L., & Goldfarb, J. L.,2019) 71
- Figura 11. Concentración en volumen de los diferentes gases luego de la pirólisis y posterior reformado con vapor de semillas de palma de aceite usando catalizadores de hierro cargado sobre carbón activado. (An, Y., Tahmasebi, A., Zhao, X., Matamba, T., & Yu, J., 2020) 72
- Figura 12. Comparación de catalizadores con base de hierro en la pirólisis de biomasa para producir hidrógeno. (Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F., 2019) 74

Lista De Ecuaciones

Ecuación 1. Productos de la pirólisis. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)	43
Ecuación 2. Productos gaseosos obtenidos de la pirólisis de biomasa. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)	49
Ecuación 3. Productos luego del reformado con vapor. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)	49
Ecuación 4. Adsorción de CO ₂ por Na ₂ ZrO ₃ (Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. 2019)	65
Ecuación 5. Pirólisis de biomasa en presencia de Hidróxido de sodio (Zhang, K., Kim, WJ. & Park, AH.A., 2020)	68
Ecuación 6. Reacción ente óxidos de hierro y agua Grams, J., & Ruppert, A., 2017	75
Ecuación 7. Reacción de óxido de hierro con depósitos de carbono. (Grams, J., & Ruppert, A., 2017)	75

Resumen

La humanidad ha hecho un uso desmedido de los combustibles fósiles, lo que ha sumido al planeta en niveles de contaminación sin precedentes en la historia debido a la producción de CO_2 , CO , SO_x , N_xO_y entre otros gases de efecto invernadero. Día tras día, los científicos de diversas regiones del planeta advierten sobre cómo las concentraciones de los distintos gases contaminantes están próximas a alcanzar un punto de no retorno. Así mismo, trabajan en desarrollar fuentes novedosas de energía limpia, que sustituyan los actuales combustibles fósiles cuyas repercusiones ambientales son significativamente negativas.

Una alternativa para solventar esta problemática es el tratamiento de biomasa para la obtención de moléculas con aplicaciones energéticas. La biomasa, sometida a diferentes procesos químicos y físicos, puede producir energía y materias primas como moléculas plataforma en diversas aplicaciones químicas. A través de la pirólisis, la biomasa se transforma en energía limpia y sustancias como el fenol y el furfural de gran utilidad en la síntesis química y que tradicionalmente se producían sólo a partir de petróleo, capacitores de carbón o productos como el hidrógeno, que actualmente se vislumbran como alternativas energéticas a futuro, pero cuya producción depende mayoritariamente del reformado con vapor de gas natural, por lo que existe una necesidad de desarrollar otros medios de producción más sostenibles.

Con este trabajo de monografía se pretende realizar un análisis de los catalizadores más utilizados en la pirólisis de biomasa para la producción de hidrógeno y evaluar su eficiencia, con el fin de generar un documento que sirva de referente para la optimización del proceso de pirólisis de biomasa y ofrezca un amplio nivel de investigación en esta área, la cual se encuentra en auge a partir del siglo XXI. Para cumplir con este objetivo, el proyecto contempla la búsqueda

de literatura especializada relacionada con el tema, realizando un análisis de los artículos científicos publicados durante el 2010 al 2020, y que hacen parte de las bases de datos Academic Search Premier, ProQuest, ScienceDirect y Scopus, así como también, libros electrónicos de la base de datos eBooks collection, entre otros documentos.

Palabras claves: Biomasa; Catalizador heterogéneo; Hidrógeno; Pirólisis; Sostenibilidad ambiental.

Abstract

Humanity has made an excessive use of fossil fuels, which has plunged the planet into levels of pollution unprecedented in history due to the production of CO₂, CO, SO_x, NxO_y among other greenhouse gases. Day after day, scientists from various regions of the planet warn about how the concentration of polluting gases is about to reach a point of no return. Likewise, they are working on developing innovative sources of clean energy, which replace the current fossil fuels whose environmental repercussions are significantly negative.

An alternative to solve this problem is the treatment of biomass to obtain molecules with energy applications. Biomass, subjected to different chemical and physical processes, can produce energy and raw materials as platform molecules in various chemical applications. Through pyrolysis, biomass is transformed into clean energy and substances such as phenol and furfural, which are very useful in chemical synthesis and which were traditionally produced only from oil, carbon capacitors or products like hydrogen are currently seen as future energy alternatives, but which production relies mainly in the water gas shift of natural gas and because of that there is a need for developing more sustainable processes. The purpose of this monograph, is to carry out an analysis of the most used catalysts in the pyrolysis of biomass for the production of hydrogen and to evaluate their efficiency, in order to provide a document that serves as a reference for the optimization of the pyrolysis process of biomass and offer a wide level of research in this area that has been booming since the 21st century. To achieve this objective, the project contemplates the search for specialized literature related to the subject, carrying out an analysis of the scientific articles published from 2010 to 2020, and that are part of the Academic Search Premier, ProQuest, ScienceDirect and Scopus, as well as electronic books from the eBooks collection database, among other documents.

Keywords: Biomass; Heterogenous catalyst; Hydrogen; Pyrolysis; Environmental sustainability.

Introducción

En la actualidad, el crecimiento poblacional y tecnológico es el más alto jamás alcanzado en conjunto por los seres humanos. Dicho desarrollo, con sus respectivas luces y sombras, ha permitido mejorar las condiciones de vida de la población (aumento de la expectativa de vida, reducción de la mortalidad infantil, entre otros) y una explotación mundial de los recursos naturales disponibles en el planeta. Los recursos generalmente más buscados, y que por consiguiente generaron conflictos a lo largo del globo terrestre, fueron los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural); dichos combustibles han sido el motor del mundo desde la revolución industrial en el siglo XVIII hasta nuestros días donde aún siguen siendo la fuente primordial de energía. Sin embargo, dichos recursos no son renovables e irremediablemente se agotan y por tanto representan un impacto ambiental negativo debido a su explotación y uso, por lo que en los últimos años se ha planteado la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía (Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J., 2019).

La búsqueda por conseguir una fuente de energía renovable que reduzca la dependencia de los combustibles fósiles ha sido el objetivo de muchos gobiernos a lo largo de los años, en primer lugar, como una manera de obtener independencia energética luego de lo ocurrido durante las crisis petroleras en la década de 1970, y posteriormente, debido a la creciente importancia de reducir la producción de los gases de efecto invernadero que traen consigo un deterioro del medio ambiente (End, T. 2006). Por lo tanto, muchas alternativas se desarrollan actualmente al respecto, lo cual se ve reflejado en el auge de energías alternativas como la energía solar, eólica e incluso de la nuclear con todos los temores que el uso de esta última conlleva, debido a que los residuos de la fisión nuclear son radiactivos, bastante más que la materia prima, además, eliminar estos residuos es altamente complicado y peligroso por lo que se pueden producir vertidos

tóxicos que contaminan el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de energía genera una gran cantidad de electricidad y no desprende gases de efecto invernadero.

No obstante, por muy grandes que sean los avances logrados en los últimos años, dichas energías también tienen sus falencias, como, por ejemplo, la dependencia del sistema climático para producir energía, además de la incapacidad actual para almacenar la energía producida de tal forma que exista una reserva que permita un flujo continuo e ininterrumpido de energía en caso de contingencia o como en el caso particular de la energía solar, cuando el sol se oculte cada noche. Muchos adelantos se están realizando con el objetivo de crear baterías de larga duración, sin embargo, dichas baterías son extremadamente costosas y su tiempo de suministro de energía no es prolongado. Adicionalmente, dichas tecnologías no resuelven completamente la problemática relacionada con el cuidado del ambiente; la energía nuclear libera vapor de agua durante el proceso de producción de energía, el cual es un gas de efecto invernadero y simultáneamente se generan residuos tóxicos que son un riesgo para la mayoría de las formas de vida por miles de años. Por otra parte, paneles solares y aerogeneradores requieren de grandes extensiones de tierra que en algunos casos afectan la fauna y flora de una específica área y reducen su carácter amigable con el medio ambiente.

Una alternativa adicional a las anteriormente mencionadas, y la fuente energética más explorada en los últimos años es la biomasa. La biomasa es materia orgánica que almacena energía química. Dicho material orgánico puede ser valorizado mediante diferentes tecnologías para producir combustibles o sintetizar compuestos químicos de diversa utilidad industrial. Durante los inicios de la civilización, los primeros pueblos obtenían energía en forma de fuego a partir de la madera, con el fin de preservar el calor y cocinar los alimentos, por lo que técnicamente la biomasa puede considerarse la primera fuente de energía manejada por el

hombre (Sze Ying Lee et al, 2019). Mucho tiempo ha pasado desde aquel inicio, pero una vez más, el hombre encuentra en la biomasa una solución para asegurar un futuro con energía limpia y renovable. Sin embargo, a pesar de los considerables avances alcanzados por los científicos en la valorización de la biomasa, como la utilización de materiales de desecho de otros procesos o el cultivo de algas con fines de producción de biocombustibles, aun existen retos a conquistar, como, por ejemplo, la competencia entre cultivos con fines alimenticios y energéticos o la complejidad y costos de ciertos procesos como en el caso particular de la valorización de biomasa proveniente de algas. Por lo tanto, los científicos día tras día evalúan diferentes fuentes de biomasa y/o nuevas tecnologías como por ejemplo la pirólisis o descomposición química de materia orgánica.

La pirólisis es una tecnología en la que la biomasa se somete a elevadas temperaturas por un determinado periodo de tiempo, lo que ocasiona el rompimiento de sustancias complejas y su transformación en moléculas más sencillas que pueden ser recolectadas y utilizadas como combustibles. Sin embargo, la utilización de dichos combustibles sigue representando un impacto ambiental negativo, y, por lo tanto, se ha buscado que el producto del proceso sea un combustible limpio como el hidrógeno. Sin embargo, los rendimientos del procesos son bastante bajos y por tal motivo se han realizado diferentes trabajos enfocados en incrementar los rendimientos mediante el uso de catalizadores heterogéneos, los cuales se han utilizado recientemente para mejorar la química del bio-aceite producido durante pirolisis. Estos catalizadores heterogéneos están principalmente basados en metales y con el soporte adecuado pueden ser la pieza fundamental para el desarrollo de esta alternativa energética.

El presente trabajo se inscribe en la modalidad de monografía de compilación, se reúnen los principales textos y aportes existentes sobre la pirólisis catalítica de biomasa para la producción de hidrógeno molecular, con el objeto de sintetizar y compilar los avances en el área durante el 2010 hasta el 2020, además de brindar un análisis de los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas hasta el momento, con el fin de identificar las ventajas y desventajas en el proceso, así como los catalizadores heterogéneos más eficientes en la producción de hidrógeno.

Justificación

El uso de biocombustibles como sustituto de los combustibles fósiles, es una de las diferentes estrategias enfocadas a la valorización de la biomasa proveniente de materias primas crudas como maíz, o de desechos orgánicos como la madera. Los procesos actuales muestran resultados prometedores hacia un futuro, donde los combustibles pueden ser completamente obtenidos de fuentes renovables. Sin embargo, los procesos aún requieren desarrollo e investigación para satisfacer la demanda mundial.

Dentro de los diferentes procesos existentes para la valoración de la biomasa, la descomposición térmica de la materia orgánica o pirólisis presenta una serie de ventajas para el procesamiento tanto de biomasa cruda como de biomasa de desecho. Es un proceso que no sólo ofrece la posibilidad de transformar la materia prima en energía, sino que también genera gases, aceites y carbón, que son utilizados como plataforma química en la síntesis de otros compuestos de interés. La implementación de este tipo de tecnologías en Colombia ha sido mencionada por Fedepalma (2013), ya que según las cifras, en el país se producen alrededor de dos millones de toneladas de biomasa sólida y tres millones de metros cúbicos de efluentes líquidos relacionados únicamente con el proceso de extracción de aceite de palma; dicha biomasa puede ser ampliamente aprovechada con fines energéticos y de obtención de productos químicos mediante diferentes procesos, entre los cuales la pirólisis es quizás el más importante y que permitiría aprovechar completamente el fruto de la palma que entra al proceso de extracción, esto reduciría los costos de producción del aceite y los desechos producidos puesto que hasta ese momento solo se procesaba el efluente líquido para la producción de biogas cuyo fin es generar electricidad que cubre completamente las necesidades de la planta e incluso genera un 30% de excedente. No

obstante, se resalta el atraso tecnológico de Colombia respecto a otros países de la región en el diseño o implementación de infraestructura para el aprovechamiento de estos recursos, mismos que pueden generar riqueza económica y de paso contribuir a mostrar el compromiso del país con respecto a la consecución de los objetivos planteados por las Organización de Naciones Unidas enfocados al desarrollo sostenible; más concretamente el número 7 “energía asequible y no contaminante”. Dicho objetivo resalta la importancia de expandir el uso de energías renovables y llevar electricidad a aquellas comunidades apartadas que ven su desarrollo truncado por la falta de energía constante, limpia y económica. (ONU, 2015)

Dentro de los diferentes productos que se obtienen de la pirólisis, la fase líquida ha sido la que mayoritariamente presenta gran atractivo puesto que el combustible puede ser almacenado y transportado sin mayor complejidad, además de los altos rendimientos registrados especialmente durante el proceso de pirólisis rápida, en la que es posible obtener rendimientos de 75% de aceite de pirólisis de manera eficiente y sin afectaciones negativas al medio ambiente. (Sze Ying Lee et al, 2019). Es así como los aceites obtenidos de la pirólisis pueden ser mejorados catalíticamente de tal forma que presenten características de calidad cercanas a las mostradas por los combustibles fósiles (Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B. 2018). Ejemplos como el anterior, permiten entrever una posible solución a la explotación y uso de combustibles fósiles y sus efectos negativos sobre la naturaleza, como, por ejemplo, la contaminación de fuentes hídricas debido a técnicas de extracción como el fracking (Hughes, E. 2017).

Una característica adicional del proceso de pirólisis es la posibilidad de manipular sus condiciones de operación, como el tiempo de residencia (de permanencia) de la materia prima en

el reactor, de esta forma se incrementa o reduce el rendimiento de ciertas fases; es así como se puede optar por una pirólisis lenta -entre 5 y 30 minutos- o pirólisis rápida -solo segundos-. Esta versatilidad y su poca severidad, en términos de condiciones operativas, hacen que la pirólisis sea una opción atractiva para la producción de biocombustibles a partir de biomasa (Wang, A. G., Austin, D., & Song, H., 2017). Uno de estos biocombustibles es el bio-hidrógeno que puede ser obtenido mediante el reformado de vapor del bioaceite o mediante procesos de purificación de la fase gaseosa.

Sin embargo, el proceso y los catalizadores usados son costosos o pueden ser desactivados debido a la presencia de ciertos componentes de la biomasa. Por lo tanto, es necesario evaluar sustitutos eficientes y de bajo costo (Colmenares, J. C., Colmenares Quintero, R. F., & Pieta, I. S. 2016), además, es importante profundizar sobre el uso de sistemas catalíticos mixtos, para los cuales se ha evidenciado en el proceso de deshidrogenación, que a pesar de obtenerse un aceite con una rica variedad de compuestos químicos, estos no reaccionan de la misma forma ante un determinado compuesto catalítico, sobre todo si el proceso de pirólisis es usado para valorar una biomasa mixta como residuos alimenticios o plásticos. (Dabros, T. M. H., Andersen, M. L., Lindahl, S. B., Hansen, T. W., Høj, M., Gabrielsen, J., Grunwaldt, J.-D., et al. 2019).

En Colombia se han realizado estudios donde se plantea la producción de biogás a partir de biomasa por fermentación (Grupo de investigación en procesos químicos y bioquímicos de la facultad de ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia y Centro de Desarrollo Industrial Tecsol, 2018) , así como también la factibilidad de implementar sistemas de generación de energía a partir de residuos vegetales (Patiño, 2014), el uso de biomasa residual pecuaria para la

generación de electricidad (Ladino y Martínez, 2016). Por consiguiente, es evidente que existe una tendencia mundial hacia los estudios de los procesos de valorización de biomasa y más específicamente, aquellos en los que se emplean catalizadores heterogéneos que al ser adicionados en el proceso de valorización catalítica actúen incrementando la velocidad de reacción o la selectividad en la formación de productos. El término heterogéneo viene dado por la diferencia de fase entre el catalizador y los reactantes, lo cual facilita su recuperación al final del proceso.

La realización de este trabajo serviría como documento de consulta para futuras investigaciones enfocadas en la aplicación de tecnologías para el tratamiento de biomasa mediante pirólisis en el país, así como instrumento de referencia para futuros proyectos energéticos en el área de la biomasa.

Planteamiento Del Problema

El aumento de la población mundial, la reducción de las reservas de combustibles fósiles, el efecto negativo sobre el medio ambiente que tiene su explotación, procesamiento y consumo, ha impulsado la búsqueda, desarrollo y aplicación de fuentes de energía renovables y limpias con un menor impacto sobre la naturaleza y que a su vez tengan la capacidad de satisfacer la creciente demanda mundial de energía.

En el caso particular de Colombia, según las cifras del gobierno nacional de Colombia (2020), al cierre del año 2019 las reservas de crudo se estiman en 2036 millones de barriles, lo que podría significar 6,3 años de suministro para el país. Por otra parte, en relación al gas natural se estimaron reservas de 3.149 giga pies cúbicos (Gft³) con una vida útil de 8,1 años. Por lo anterior, es posible preveer que, a menos de hallarse nuevas reservas, en un término de 10 años el país deberá importar los diferentes combustibles fósiles requeridos para satisfacer su demanda interna de energía. Dicha problemática no se refiere solo al sector del transporte, en el plan ideario energético 2050, la Unidad de Planeación Minero Energética (2015) aborda la importancia de diversificar las fuentes de generación eléctrica en el país que según cifras del año 2014 se abastecía principalmente de la energía producida por Hidroeléctricas (67.7%) y la combustión de gas natural (26,3%). Por lo tanto, cualquier cambio en los ciclos hidrológicos del país podría significar una disminución en la capacidad de generación del país además de la ya mencionada problemática relacionada con la disminución de reservas de gas natural en el territorio nacional.

Una de las alternativas en auge, y que es motivo de investigación creciente en la última década, es la utilización de biomasa, que, al ser procesada por medio de una serie de

transformaciones físicas y químicas, puede ser usada para generar biocombustibles como el biohidrógeno, con el fin de reemplazar los combustibles fósiles actuales. No obstante, los procesos para el procesamiento de la biomasa son aún costosos y complejos. Sin embargo, muchos gobiernos como España (Rico, 2019), Ecuador (Pelaez-Samaniego, M.R. & Garcia-Perez, Manuel & Barriga, & Martí-Herrero, Jaime & Montero-Izquierdo, Andres & Dias Mayer, Flávio & García-Nuñez, 2015) Estados Unidos de Norteamérica (Mayes, 2016), entre otros, están explorando e instando a la implementación de plantas generadoras de energía a partir de biomasa como es el caso de Colombia que con la Ley 1715 de 2014, la cual busca ampliar la oferta eléctrica en el país con la inclusión de energías no convencionales como la eólica, solar y por supuesto la generación a partir de biomasa que en la actualidad tienen una representación bastante reducida en el país. Según un artículo de la revista portafolio (2017) en el año 2016 se generaron en el país 597,81 GWh a partir de biomasa que representó el 0,9% de la electricidad total producida en el país usando principalmente bagazo y biogas. Por lo tanto, la representación de la biomasa es aun baja y es necesario incrementar su participación en el mercado nacional.

En este sentido, es importante tener en cuenta que según la Unidad de Planeación Minero-Energética (2015), la producción de biocombustibles en Colombia aun presenta elevados costos y es necesario implementar estrategias que puedan incrementar la competitividad del sector de tal forma que se puedan construir biorefinerías que procesen la biomasa disponible para producir energía además de productos industriales y farmacéuticos.

Desde esta perspectiva, el uso de catalizadores puede ser la clave para solucionar dichos problemas. Los catalizadores pueden incrementar el rendimiento de determinados productos en los procesos al promover determinadas reacciones. Por ejemplo, para el mejoramiento de

productos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa se busca reducir el porcentaje de oxígeno en el combustible, esto puede llevarse a cabo mediante una hidrodeseoxigenación que consiste en la inyección de hidrógeno a una presión de alrededor de 20 Mpa el cual es un proceso complejo y costoso si se compara con el uso de zeolitas como catalizadores, los cuales remueven dicho oxígeno en forma de dióxido de carbono mediante un sistema mucho más económico y simple (Wang, A. G., Austin, D., & Song, H. ,2017). Actualmente, los problemas más complejos a resolver son: el bajo rendimiento de los productos obtenidos, la generación de subproductos no deseados y altos costos operativos. (Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. ,2016).

Aunque existe una gran cantidad de literatura científica sobre el uso de distintos catalizadores como las zeolitas o los metales nobles en distintos tipos de biomasa, no hay una revisión documental que brinde recomendaciones sobre qué catalizadores son más adecuados para determinadas materias primas, infraestructura, presupuesto o condiciones de operación; por lo tanto se hace indispensable la elaboración de un análisis comparativo que permita determinar qué catalizadores proporcionan los mejores resultados al implementar el proceso de pirólisis de biomasa en una planta de operaciones y de esta manera maximizar rendimiento del conjunto total de los recursos utilizados, lo cual representa una ventaja para el desarrollo de futuras investigaciones de similar índole donde el presente documento de monografía podría ser un valioso antecedente. Lo anterior nos lleva la siguiente pregunta de investigación: ¿ Cuales son los catalizadores heterogéneos utilizados actualmente en la pirólisis de biomasa en la obtención de hidrogeno, además de sus ventajas y desventajas?

Objetivos

Objetivo General

Analizar la eficiencia de los catalizadores heterogéneos empleados en el proceso de pirólisis para la valorización de biomasa para la obtención de hidrógeno, mediante una revisión bibliográfica de los artículos científicos publicados en el periodo del 2010 al 2020.

Objetivos Específicos

1. Identificar los catalizadores heterogéneos usados en la pirólisis de biomasa para la obtención de hidrógeno.
2. Describir la composición química de los diferentes catalizadores heterogéneos y los posibles mecanismos de reacción durante la pirólisis de la biomasa.
3. Analizar los beneficios y desventajas que presentan los diferentes catalizadores heterogéneos usados en la pirólisis de biomasa.
4. Comparar los catalizadores heterogéneos empleados en la pirólisis de biomasa, con el fin de analizar su eficiencia en el proceso químico.

Capítulo 1. Valorización De Biomasa

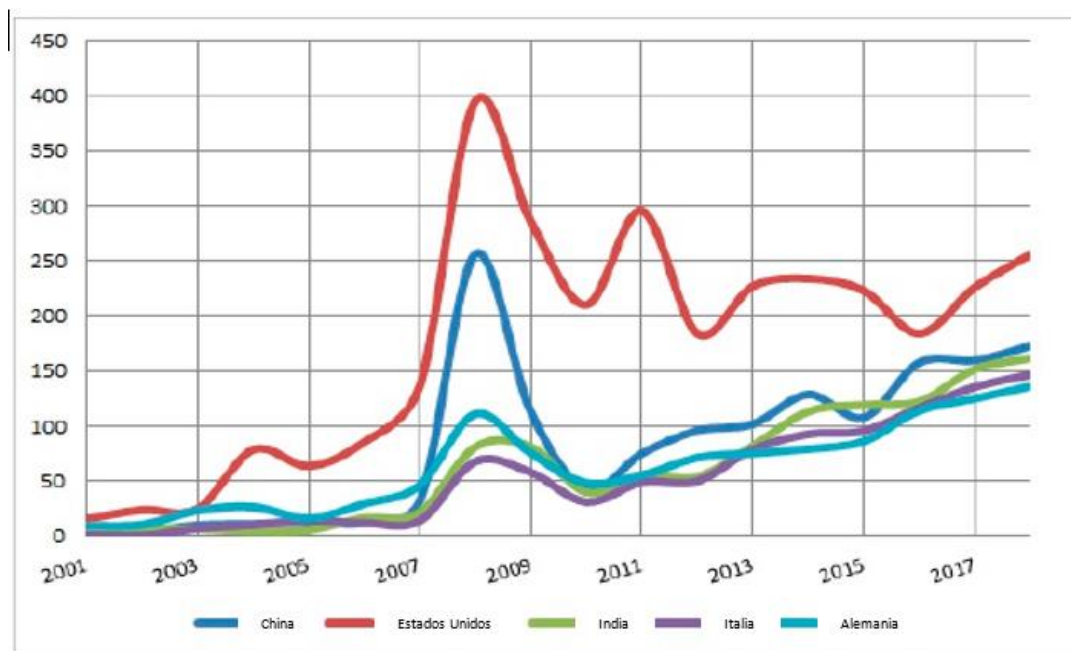
Generalidades de la biomasa

El planeta tierra alberga una inmensa cantidad de organismos vivientes que día tras día se multiplican con o sin intervención del ser humano. Desde la antigüedad el ser humano ha aprendido a sacar provecho de todo aquello que la naturaleza le proveía para mejorar su calidad de vida, es así como el hombre descubrió que el cuero de los animales lo podía mantener tibio, que la leche de otros animales era bebible y con el paso del tiempo dicho conocimiento evoluciono hasta la actualidad donde los científicos utilizan animales o plantas para producir fármacos, crear nuevos materiales o producir energía (Shi, Y., 2013). Partiendo de lo anterior, usualmente se define a la biomasa como toda aquella materia orgánica existente en la biosfera ya sean plantas, animales o productos obtenidos luego de transformaciones artificiales o naturales efectuadas sobre estos. Debido a que la biomasa está distribuida a lo largo y ancho del mundo, representa un recurso renovable de gran importancia que puede ser valorizado para obtener productos alimenticios, farmacéuticos, biocombustibles entre otros (Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J. 2019). Así como en cualquier otro proceso de valorización, al procesar la biomasa se producen desechos a lo largo de las distintas fases del ciclo de vida de los productos. Tales desechos son de naturaleza diversa, como por ejemplo las heces de los diferentes tipos de animales criados en granjas, aguas residuales, lodos o desechos de productos agrícolas usados en la industria alimenticia y son generados en grandes cantidades y de manera continua a nivel global. Anteriormente, estos desechos eran valorizados de diversas formas de acuerdo a su naturaleza. Las heces eran utilizadas como fertilizantes en granjas, los restos de los animales sacrificados y que no tenían valor comercial eran enviados a plantas de procesamiento con el objetivo producir alimentos concentrados para animales y en algunos casos

como el de las aguas residuales y los lodos, simplemente era descargado en afluentes sin un adecuado tratamiento. Mucho ha cambiado desde aquellos tiempos, puesto que la tendencia actual está enfocada en sacar provecho de todos y cada uno de los subproductos generados y los desechos se ven actualmente como un desaprovechamiento de recursos. Por tal motivo, las investigaciones relacionadas con esta problemática se han incrementado, como lo muestra un estudio publicado en el año 2019 donde los investigadores resaltan como en el periodo del 2000 al 2018 las publicaciones sobre el uso de biomasa como fuente de energía alrededor del mundo son más frecuentes; como se puede apreciar en la ilustración 1 que muestra al año 2000 como el punto de partida para el ascenso de estas publicaciones siendo Estados Unidos el país con mayor número de publicaciones, seguido muy de cerca por China que busca convertirse en una potencia tecnológica y arrebatarle el liderazgo en esta área al país norteamericano.(Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J. ,2019). Es importante mencionar que simultáneamente con estas publicaciones también se han realizado estudios con el objetivo de valorizar desechos de biomasa para obtener productos químicos que tradicionalmente se sintetizan a partir de combustibles fósiles. No obstante, teniendo en cuenta que los desechos contienen un alto valor de impurezas y los procesos para aislar las sustancias objetivo son costosos y complejos, es más práctico convertirlos en biocombustibles que en reactivos químicos de alto valor (Itoh, T., Iwabuchi, K., & Ota, K. 2018).

Figura 1.

Tendencia en relación con publicaciones sobre el uso de biomasa como fuente de energía en Alemania, China, Estados Unidos, India e Italia. (Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J., 2019).



Composición De La Biomasa

Todas las formas de biomasa de una u otra forma contienen energía proveniente del sol. En un principio las plantas absorben la energía del sol por medio del proceso de fotosíntesis y con dicha energía convierten dióxido de carbono y agua en nutrientes como carbohidratos. Por lo tanto, la biomasa se considera una fuente renovable de hidrocarburos. (Dhyani, V., & Bhaskar, T., 2019). La biomasa se clasifica en cinco categorías de acuerdo a su origen:

- La primera categoría corresponde a la madera virgen obtenida mediante tala o como

desecho de estos. En esta categoría se encuentra el aserrín y los residuos de la tala de árboles.

- La segunda categoría son los cultivos energéticos que son cultivados específicamente para aplicaciones energéticas como por ejemplo el maíz.
- La tercera categoría son los residuos agrícolas, esto incluye el bagazo de caña, la vainilla del arroz entre otros.
- La cuarta categoría son los desechos alimenticios incluyendo la grasa animal.
- La quinta categoría son los residuos industriales como resultado de la manufactura de productos en un proceso industrial. (Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017)

De la misma manera, cualquiera de las biomásas indicadas previamente, puede ser nuevamente clasificada de acuerdo con su composición:

- Biomasa lignocelulósica
- Biomasa triglicérica

La biomasa celulósica o lignocelulósica es la más común y la más barata. Sin embargo, no es común debido a su estado sólido y baja densidad energética. Por otra parte, la biomasa celulósica está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina encontrándose la celulosa junto con la hemicelulosa en mayor proporción. La biomasa utilizada en la alimentación tiene un origen principalmente relacionado con los vegetales, esta es la biomasa que se principalmente se utiliza para producir combustibles. La biomasa triglicérica se obtiene de aceites vegetales, de grasas animales y de las algas. Esta biomasa triglicérica es transformada en glicerol y ácidos grasos que más adelante es transformada en bio-hidrógeno a partir de un proceso de reformado

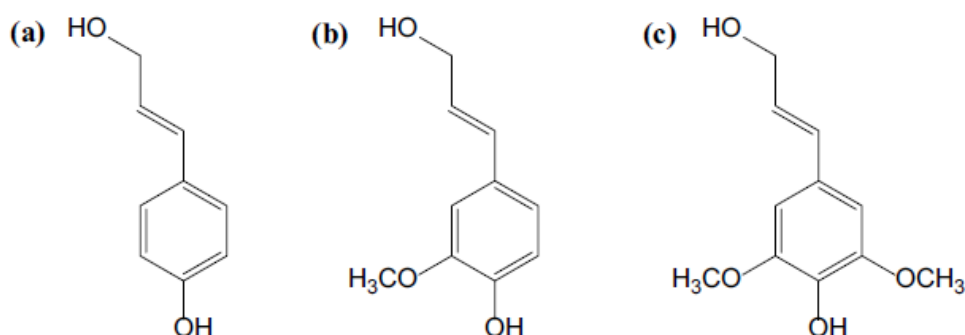
con vapor, en olefinas por medio de un proceso de mejora catalítica y en biodiesel a partir de un proceso de transesterificación. Sin embargo, esta biomasa requiere de un procesamiento más costoso en comparación con la biomasa celulósica (Bakhtyari et al., 2018).

La biomasa lignocelulósica es heterogénea y esta compuesta generalmente por un 40 y 50 % en peso de celulosa, de un 25 a 35 % en peso de hemicelulosa, entre 15 a 30% en peso de lignina y un máximo de 10% en peso de componentes inorgánicos. En las últimas décadas las investigaciones han estado enfocadas en el desarrollo de procesos más eficientes de conversión de azúcares provenientes de fracciones de celulosa y hemicelulosa en combustibles y productos químicos. En el caso de la lignina aún existe el desafío de una conversión eficiente (Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A., Lopez-Uriónabarrenechea, A., Requies, J. M., Agirrezabal-Telleria, I., Bizkarra, K., Barrio, V. L., & Cambra, J. F. 2019). No obstante, al ser la biomasa lignocelulósica el principal componente de la madera y los residuos agrícolas, su recolección y utilización no representa amenaza para la seguridad alimentaria de los países puesto que esta biomasa no compite con los cultivos cuyo objetivo es ser fuente de alimento por el uso de la tierra, ya que es obtenida a partir de los desechos que los cultivos alimenticios dejan luego de su procesamiento. (Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017)

La lignina es una macromolécula (600 a 15000 kilo Dalton) formada a través del enlace químico de tres unidades básicas de propil-fenil (Ilustración 2). Las ligninas son de vital importancia en la formación de la pared celular en la corteza de los árboles y a mayor cantidad de lignina en una planta, mayor tallo y apariencia leñosa. La molécula esta conformada por la unión de los alcoholes p-cumarílico ($C_9H_{10}O_2$), coniferílico ($C_{10}H_{12}O_3$) y el alcohol sinapílico ($C_{11}H_{14}O_4$) que pueden ser visualizados a continuación:

Figura 2.

Unidades de la lignina. (a) cumaríca, (b) coniférica, (c) sinapílica. Tomado de Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A., Lopez-Urionabarrenechea, A., Reques, J. M., Agirrezabal-Telleria, I., Bizkarra, K., Barrio, V. L., & Cambra, J. F. (2019)



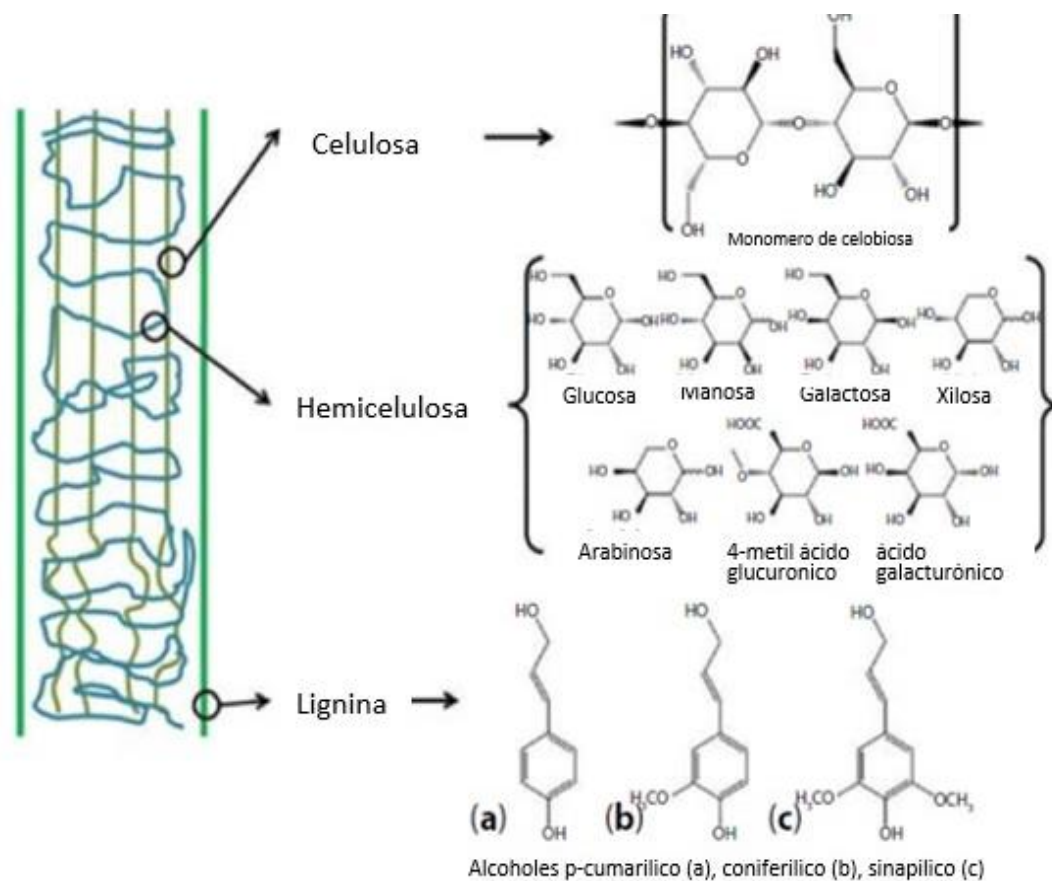
Las unidades están enlazadas entre sí por enlaces carbono-oxígeno-carbono o enlaces carbono-carbono. La lignina es la única fuente directa de productos aromáticos renovables cuya conversión puede generar combustibles o mezclas de ellos. Por tal motivo, se han desarrollado estrategias para valorizar la lignina en compuestos como fenoles, aldehídos aromáticos, alifáticos cíclicos, entre otros. Sin embargo, la estructura amorfa de la lignina la hace extremadamente resistente a los ataques químicos y térmicos por lo que su valoración es compleja, además, las conversiones termoquímicas de la lignina enfrentan inconvenientes como lo son reacciones laterales donde los biopolímeros se transforman en sólidos orgánicos o char, reduciendo la selectividad del proceso. (Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A., Lopez-Urionabarrenechea, A., Reques, J. M., Agirrezabal-Telleria, I., Bizkarra, K., Barrio, V. L., & Cambra, J. F. 2019)

La celulosa es un polisacárido lineal compuesto de unidades de D-glucosa enlazadas por medio de enlaces glicosídicos tipo B-14 y se le considera la sustancia orgánica más abundante de la naturaleza y es el componente estructural de las plantas y la madera, esto es debido en gran parte al gran número de puentes de hidrógeno que le dan fortaleza a la pared celular. Los humanos no pueden digerir la celulosa debido a la falta de enzimas necesarias para dicha tarea, pero microorganismos que habitan en el suelo y tractos digestivos de ciertos animales poseen dichas enzimas que les permiten romper dicha molécula, es así como las vacas pueden alimentarse del pasto y las termitas de la madera. (Hein, M., Pattison, S., & Arena, S. 2013). Esta molécula es un polímero de la β -glucosa con unidades repetitivas de $C_6H_{10}O_5$ por medio enlaces β -glicosidos previamente mencionados formando cadenas lineales donde los puentes de hidrógeno hacen que el polímero sea rígido inhibiendo la flexibilidad de las moléculas que debe ocurrir en el rompimiento hidrolítico de enlaces glicosídicos. La hidrólisis puede reducir la celulosa a celobiosa repitiendo unidades $C_{12}H_{22}O_{11}$ y finalmente a glucosa $C_6H_{12}O_6$. (Hornung A.,2014)

La hemicelulosa es un polímero conformado por cinco diferentes azúcares que se dividen en azúcares de cinco carbonos (D-xilosa y L-arabionsa) y azúcares de seis carbonos (D-galactosa, D-glucosa, D-manosa), además de ácido urónico. Lo que es un contraste respecto a la celulosa que esta enteramente conformada por glucosa (ver figura 3). La estructura ramificada de la hemicelulosa le brinda propiedades amorfas como una facilidad para hidrolizar sus constituyentes en azúcares en comparación con la celulosa. Cuando la hemicelulosa de madera dura es hidrolizada, esta desprende productos con un alto contenido de xilosa que es un azúcar de cinco carbonos. Por otra parte, la hemicelulosa contenida en maderas blandas produce azúcares de seis carbonos. (Hornung A.,2014).

Figura 3.

Principales componente de la biomasa y sus bloques fundamentales. tomado de Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017)



La proporción de los tres biopolímeros puede variar bastante de una especie de planta a otra como se puede apreciar en la tabla 1. En la que podemos ver como para el caso del bambú la celulosa tiene un valor de 50% mientras que para la mazorca de maíz no excede el 32%. Junto a estos, también se encuentran en menor proporción los minerales inorgánicos entre los que se hallan metales alcalinos y alcalinotérreos que generalmente se mantienen en valores menores de 20 con algunas excepciones. Durante los procesos de pirólisis estos minerales pueden actuar como catalizadores del proceso, sin embargo, esto no está ampliamente verificado. Al terminar el

proceso estos minerales se agrupan en las cenizas. (Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017).

Tabla 1.

Contenido Celulosa, Hemicelulosa y Lignina en diferentes fuentes de biomasa. (Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F (2017)

Materia prima	Celulosa (% en peso)	Hemicelulosa (% en peso)	Lignina (% en peso)	Otros (% en peso)
Bagazo	35	25	20	20
Bambú	55	28	17	0
Rastrojo de maíz	53	15	16	16
Mazorca de maíz	32	44	13	11
Cultivos energéticos de tipo hierba	45	30	15	10
Paja de arroz	38	25	12	25
Cultivos de tipo leñoso de corta rotacion	50	23	22	5
Paja de trigo	38	36	16	10
Cascara de trigo	38	36	16	11
Desechos de papel	76	13	11	0

Los Biocombustibles

Como se ha mencionado a lo largo de este documento, el crecimiento de la población humana y su demanda energética, también el propósito de disminuir el uso de combustibles fósiles ha influido notablemente en la búsqueda de la sostenibilidad energética. Dicho concepto se refiere a facilitar energía continua de manera equitativa entre la población con un impacto mínimo en el medio ambiente. Una de las grandes apuestas desde hace algunos años, es la utilización de la biomasa como fuente de energía, es decir, el desarrollo de biocombustibles. Los biocombustibles no son nuevos y tradicionalmente se les asociaba con derivados de la biomasa como la madera seca, virutas de madera, huesos de fruta que se utilizan en estufas o calentadores para producir energía térmica. Lo anterior también aplica para desechos de biomasa que mediante combustión directa generan calor o electricidad (Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J. 2019). Sin embargo, Los biocombustibles se han diversificado y en la actualidad se agrupan en tres generaciones de acuerdo a su condición: la primera generación hace referencia a todos aquellos fabricados a partir de recursos comestibles como el maíz, la papa o la caña de azúcar. La segunda generación engloba residuos agrícolas y forestales además de residuos de construcción, industriales y municipales sólidos que en su gran mayoría son materiales con alto contenido de lignocelulosa. Por último, la tercera generación, hace relación a aquellos biocombustibles derivados de la utilización de algas. (Sze Ying Lee et al, 2019)

Existe un gran abanico de posibilidades para la valorización de biomasa con fines energéticos como lo son la pirólisis, la gasificación, licuefacción o la combustión directa. Dichos procesos se agrupan para la clasificación de conversión termoquímica. Así mismo existen otros métodos conocidos como bioquímicos donde se encuentran la conversión anaeróbica para la

obtención de biogás, la fermentación alcohólica para producir bioetanol y la producción de biohidrógeno. Además de los anteriores procesos, también existe la transesterificación para la producción de biodiesel. Del mismo modo, se han realizado estudios enfocados a que este tipo de combustibles pueden ser integrados con las llamadas energías limpias (eólica, solar, etc.) para generar energía eléctrica de manera continua puesto que como se mencionó anteriormente, dichas energías dependen de ciertas condiciones para su funcionamiento. Es así como por ejemplo se ha analizado la integración de la pirólisis rápida con una central de energía fotovoltaica y de esta manera evitar intermitencia en el servicio durante la noche o en los días nublados. (Perkins, G. (2018).

Fuentes De Biomasa En Colombia Y Proyectos En El Mundo

De acuerdo a lo expuesto en ideario energético 2050 (Unidad de Planeación Minero Energética ,2015) la fuente de biomasa con potencial energético son primordialmente residuos forestales y agrícolas como:

- Residuos de caña de azúcar
- Residuos de aceite de palma
- Cascarilla de arroz
- Cusco y pulpa de café
- Residuos de banano
- Silvicultura

De dichos sectores, el relacionado con la industria de la caña de azúcar resalta como uno de los más avanzados en la utilización de biomasa con fines energéticos. En su informe de sostenibilidad 2019-2020, Asocaña (2020) describe como la venta de bioetanol procedente de la

caña de azúcar ha venido incrementándose en el país donde paso de 454.507 litros en el 2017 a 718.576 en el año 2019, cabe aclarar que estos valores corresponden a la suma de venta nacional e importaciones provenientes de Estados Unidos y Perú. En materia de cogeneración la capacidad instalada total paso 306.2 MW en el año 2017 a 316,2 MW en el año 2019 y se tiene proyectado que para el año 2024 el valor será 412,4 MW.

Desafortunadamente no hay una fuente documental reciente con los valores de residuos agrícolas generados en el país. Por tal motivo es necesario utilizar los valores del Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia elaborado en el año 2010 por el ministerio de minas y energía donde se estima que en los residuos agrícolas del país tienen un potencial de 331 TJ por año. Dicho valor es obtenido de la suma de los siguiente residuos:

- Palma de aceite
- Caña de azúcar
- Caña panelera
- Café
- Maíz
- Arroz
- Banano
- Plátano

Del mismo modo, es relevante mencionar los valores energéticos de residuos relacionados con el sector pecuario del país donde el avicola muestra un valor de 29183.1 TJ por año, el sector bovino 84256,34 TJ por año, el porcino 4308.46 y el sector pecuario 117747.9 TJ por año. Por ultimo, los valores relacionados con los desechos orgánicos provenientes de doce ciudades (Bogotá, Medellín, Cali, Barranquilla, Bucaramanga, Cartagena, Cúcuta, Ibagué, Pereira, Villavicencio, Manizales, Montería) cuyo valor es 91.72TJ por año y los residuos correspondientes con la poda de vegetación cuyo valor es 318.13 TJ por año. De esto ultimo es importante resaltar que estos desechos orgánicos solo corresponden a los recogidos en plazas de

mercado y no aquellos relacionados con los producidos por los ciudadanos en sus casas (Unidad de Planeación Minero Energética, 2015).

A nivel europeo, el uso de la biomasa es la energía renovable de mayor consumo, tanto así que constituye el 60% del consumo y se estima que gracias a esta energía 50 millones de personas pueden disfrutar de calor en sus hogares. Pero este valor está proyectado a incrementarse puesto que en julio del año 2021, todos los miembros de la Unión Europea deben activar la directiva de renovables (Directiva (UE) 2018/2001), transpuesta ya a sus legislaciones nacionales con el objetivo de acelerar la transición de energías fósiles a renovables donde se espera que la biomasa juegue un papel importante. Por ejemplo, en el caso de España se espera que las plantas de pellets suministren entre 650.000 y 800.000 toneladas para el año 2023 y que se aumente el consumo de otras materias primas como el hueso de hueso de aceituna entre otros (González, J., 2021). En el caso de los Estados Unidos de Norteamérica, este sector generó 27500 millones de kWh en el año 2020 y se espera que la generación de biomasa se incremente 34200 millones de kWh en el año 2022, esto incluye 17500 millones de kWh a partir de biomasa residual y 16600 millones de kWh a partir de biomasa de madera (Voegelé, E., 2021). De la misma manera, en Japón, el uso de biomasa con fines energéticos ha crecido en los últimos años. Tanto así, que se calcula que en el año 2020 consumió 1.8 toneladas métricas de pellets de madera y se estima que este valor aumente en un 33% para el año 2021; con lo cual el país busca generar un estimado 4 giga watts solo con esta biomasa. Este alto consumo de biomasa ha ocasionado que el país tenga que importar pellets de madera de otros países como por ejemplo Estados Unidos y se espera que esto aumente puesto que el país tiene como meta reemplazar sus plantas generadoras de electricidad por plantas a base de biomasa para el año 2030 (Levinson, R., 2021).

Capítulo 2. Pirólisis

Pirólisis De Biomasa

La pirólisis es un tratamiento termoquímico irreversible en la cual una sustancia, material o grupos de materiales de aspecto sólido o fluido es sometido a altas temperaturas en una atmósfera carente de oxígeno por un determinado tiempo y a una específica tasa de calentamiento. El intenso calor excita las moléculas de la sustancia de forma tal que sus enlaces son elongados y agitados hasta un punto tal en el que se rompen y se generan moléculas menos complejas. (Al-Haj Ibrahim, H. ,2020)

La pirólisis es considerada como un método barato y eficiente para la valoración de biomasa para obtener combustibles, productos químicos e incluso hidrógeno a partir biomasa virgen, residual e incluso mezclas de esta con polímeros. (Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B. , 2018). Este método consiste en la descomposición térmica de biomasa en la ausencia de oxígeno para evitar la combustión de la biomasa y maneja temperaturas de trabajo que pueden ir generalmente desde los 350 hasta los 700 °C. Como resultado de este proceso, la materia orgánica se descompone en un sólido, mezcla de líquidos y una mezcla de gases. (Lee, S. Y., Sankaran, R., Chew, K. W., Tan, C. H., Krishnamoorthy, R., Chu, D.-T., & Show, P.-L. 2019).

El término pirólisis deriva de las palabras griegas “pyro” y “lysis” que significan fuego y romper respectivamente, es decir el rompimiento mediante el uso de calor. Esta tecnología es bastante antigua y se estima que se empezó a utilizar alrededor de 5500 años atrás en el medio oriente y el sur de Europa con el fin de producir carbón a partir de madera (Zaman, et al., 2017). Del mismo, los egipcios sometían madera al proceso de pirólisis con el objetivo de obtener un

aceite que posteriormente era utilizado para sellar el exterior de sus embarcaciones (Brown, R. C.2011). Partiendo de esos tiempos hasta nuestros días, el proceso se ha usado principalmente para la obtención de carbón vegetal o la coquización de carbón metalúrgico para la industria del acero. En décadas recientes se han realizado proyectos ambiciosos en países como Alemania o Canadá con el objetivo de ampliar el rango de productos a obtener con materias primas diferentes a la madera, los resultados no fueron los esperados en muchos casos y el cierre de las plantas fue inminente debido a falta de entendimiento sobre la química del proceso, sobrecostos o complicaciones con el tamaño del reactor. (Hornung, A. (2014).

Descripción General Del Proceso

El proceso de pirólisis se puede dividir en tres secciones:

Figura 4.

Etapas del proceso de pirólisis.

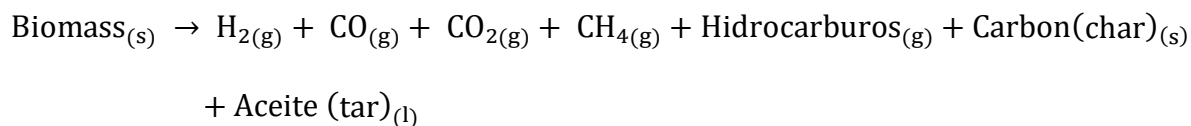


Inicialmente, la materia prima se somete a un pretratamiento a partir de un proceso de secado para remover la mayor cantidad posible de contenido de agua, posteriormente la materia es triturada para reducir su tamaño de partícula hasta convertirla en polvo, lo que incrementa su área superficial y facilita la transferencia de calor entre la materia, aumentando la eficiencia del proceso, esto se conoce como pretratamiento.

El siguiente paso es la entrada al reactor donde el proceso de pirólisis ocurre. Dentro del reactor existe una atmosfera inerte libre de agentes oxidantes para evitar la combustión de la materia, que generalmente es nitrógeno. Dentro del reactor la materia se somete a un incremento de temperatura a una determinada tasa de incremento y con un tiempo de residencia también específico. Esta transferencia de calor del medio hacia la biomasa desencadena la pirólisis primaria que genera la descomposición de las diferentes moléculas en otras de menor peso molecular desprendiéndose de la biomasa inicial llevándose consigo una gran cantidad de hidrógeno y oxígeno, concentrando el carbono en una materia sólida que se conoce como “char”, que tiene una masa inferior a la biomasa inicial, pero cuyo poder calorífico se ha concentrado. Posteriormente sigue la pirólisis secundaria donde ocurre una mayor descomposición además de otras reacciones, lo cual incrementa los productos gaseosos. La relación entre los diferentes productos obtenidos depende de las condiciones de operación del reactor. (Wang, A. G., Austin, D., & Song, H.2017). Los vapores se someten a un proceso de enfriamiento y como resultado, aquellas moléculas de menor peso molecular se mantienen en estado gaseoso en lo que se conoce como “biogas” que generalmente esta conformado por hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), entre otros. En el caso de aquellos vapores con mayor peso molecular, al extraer el calor se condensan formando lo que se conoce como “bioaceite”, que es almacenado en otro contenedor y que consiste en una mezcla de sustancias contiene principalmente agua (H_2O), compuestos fenólicos, Hidrocarburos de alto peso molecular (C_nH_n), alquitranes y otras sustancias en menores cantidades. La ecuación 1 muestra un esquema simplificado de los reactivos y los productos del proceso.

Ecuación 1.

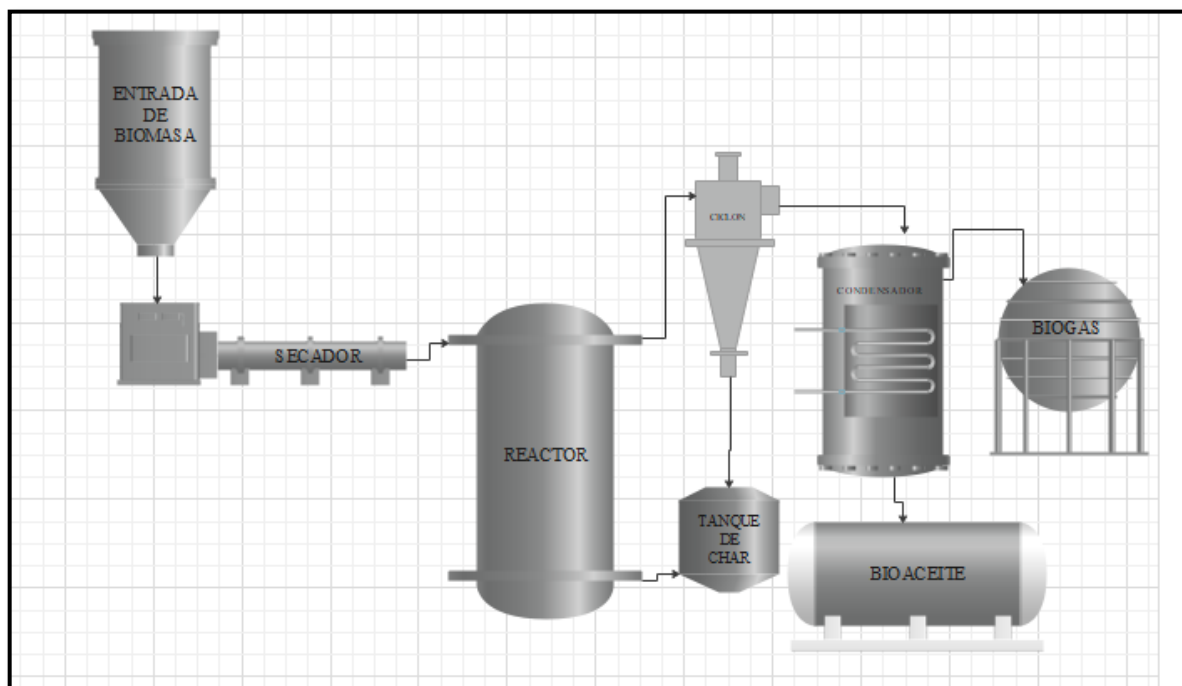
Productos de la pirólisis. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)



Los productos obtenidos se someten a procesos de refinamiento para eliminar impurezas y aislar sustancias valiosas (ver Ilustración 5). Como se mencionó anteriormente las proporciones entre productos líquidos, sólidos y gaseoso vienen dadas principalmente de acuerdo a la temperatura de trabajo, la tasa de calentamiento y el tiempo de residencia dentro del reactor.

Figura 1.

Proceso de pirólisis



Clases De Pirólisis

La literatura usualmente muestra tres clasificaciones de la pirólisis: pirólisis lenta, rápida y flash (rápida); en donde cada pirólisis está basada en diferentes condiciones de operación que a su vez van a generar mayor o menor cantidad de un determinado producto. (Sze Ying Lee et al, 2019). Inicialmente, el objetivo era obtener productos con valor energético, pero en los últimos años se ha estudiado la posibilidad de sintetizar compuestos de alto valor como el furfural que ha sido sintetizado mediante pirólisis rápida con catalizadores heterogéneos. De igual manera, se han realizado estudios donde se han podido sintetizar compuestos fenólicos como el 4 etilfenol que es utilizado en la fabricación de resinas sintéticas y antioxidantes. Lo anterior se logro al someter bagazo a un proceso de pirólisis a baja temperatura utilizando carbón activado como catalizador. (Fahmy, T. A.,2018).

Pirólisis Lenta

Esta pirólisis es la mas común y a su vez la mas antigua que ha sido utilizada para la producción de carbon vegetal. (Hornung, A., 2014). Es por lo anterior que se conoce comúnmente bajo el nombre de carbonización puesto que como resultado al final del proceso se obtiene mayoritariamente char que luego de un refinamiento puede transformarse en carbon activado. La pirólisis lenta se caracteriza por un periodo largo de residencia de la biomasa en el reactor y produce mayoritariamente gas y carbón. (Perkins, G. (2018). Esta pirólisis involucra una tasa de calentamiento lenta alrededor de 0,1-1 °C/ segundos con un tiempo de residencia que puede ir de algunos minutos hasta horas en un rango de temperatura entre 400 y 600 °C. (Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B., 2018). Como materia prima se utiliza biomasa de madera de gran tamaño como troncos, aunque tambien existes estudios donde se ha utilizado cascaras de anacardo y palma. Un dato relevante en el proceso de pirólisis, es que un proceso de

pirólisis lenta de una a dos horas de duración con una tasa de calentamiento de 5 grados por minuto tendrá una proporción igual en la producción de líquidos, sólidos y gases. (Hornung, A., 2014).

Pirólisis Media

La pirólisis media se relaciona con tiempos de residencia de decenas de segundos y un incremento en la producción de aceites en comparación con la pirólisis lenta. (Perkins, G., 2018). Esta tecnología permite obtener el bio-aceite, char y gas con propiedades diferentes a las de sus contrapartes lenta y rápida con una diferente proporción entre los productos y la composición de la fase líquida que es menos viscosa que en la pirólisis rápida. Respecto a sus condiciones de operación, esta técnica tiene una tasa de calentamiento de alrededor de 100 a 500 °C por minuto por lo que las reacciones dentro del reactor son más controladas y no hay un crackeo violento de las moléculas. El tiempo de residencia de los vapores es bajo y no supera los 2 segundos con una producción de bio-aceite que puede llegar al 55%. Dicho aceite tiene bajo peso molecular, por lo que es menos viscoso que el obtenido en la pirólisis rápida. Del mismo modo, el carbon obtenido es seco y equilibrado por lo que tiene aplicaciones como fertilizante o combustible. Una gran ventaja de este proceso radica en que, al no haber necesidad de alimentar el reactor con una materia prima finamente molida, el char puede ser recogido fácilmente al final del proceso. (Hornung, A., 2014).

Pirólisis Rápida

El proceso de vapores es bastante antiguo. Sin embargo la variante de la pirólisis rápida es mucho más reciente. Esta tecnología fue desarrollada entre los años de 1980 y el comienzo de la década de los 90 en una época cuando los investigadores estaban diseñando y estudiando

nuevos modelos de reactores, lo que llevo a creación de varios projectod en norte america y Europa que mas adelante fueron cancelados debido a una falta de confianza en el desarrollo económico del bio-aceite como combustible para calderas o como materia prima en refinerías y que a su vez estaba relacionado con la necesidad generar mejoras en la estabilidad, propiedades físicas y composición química del bio-aceite.(Pisupati & Tchapda, 2015)

La pirólisis rápida se relaciona con tiempos de residencia de unos pocos segundos con máxima producción de líquido que puede llegar más allá del 75% en peso (Perkins, G. (2018). Aunque otros la asocian a un máximo de 70% (Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B., 2018). Este bio-aceite tiene una viscosidad superior al producido en la pirólisis intermedia, además de tener un alto contenido de agua y ácidos, especialmente si se usa como materia prima biomasa diferente a la madera que a su vez reduce la producción total de bio-aceite. En un proceso de pirólisis rápida la muestra se calienta a temperaturas que pueden ir de los 400 a 600 °C con tasas de calentamiento de 10 hasta 1000 °C por segundo con tiempos de residencia inferiores a 2 segundos y los vapores producidos son enfriados rápidamente (Hornung, A. (2014). La intención principal en la pirólisis rápida es prevenir la descomposición primaria de los productos por craqueo térmico o catalítico en un pequeño gas no condensable por un lado o siendo recombinado en reacciones de polimerización sobre el char. Esto permite tener el máximo rendimiento en la producción de vapores condensables. Dicho rendimiento depende en gran manera en un tiempo de residencia corto para los vapores producidos. (Pisupati & Tchapda, 2015). El char y el gas producido constituyen entre el 10 y el 20% y generalmente se utilizan como combustible para generar calor en el proceso por lo que se generan muy pocos residuos. Sin olvidar que el char puede ser comercializado como carbon activado, pastillas de combustible o fertilizante. La siguiente tabla describe las principales semejanzas y diferencias entre las 3

variantes:

Tabla 2.

Comparación de las principales características de las tres clases de pirólisis. (Hornung, A. (2014).

Lenta	Intermedia	Rápida
Producción principalmente de char.	Producción intermedia de bio-aceite, char y gas en menor proporción	Produce principalmente bio-aceite
Tiempos de residencia que pueden ir de varios minutos a incluso horas o días.	Tiempos de residencia de algunos minutos hasta 10 minutos	Tiempos de residencia entre 0.5 y 2 minutos
Tasas de calentamiento bajas.	Tasas de calentamiento intermedias con valores entre 200 y 300 °C por minuto.	Tasas de calentamiento altas que pueden ser de 1000 °C por segundo.
La materia prima puede ser a ser del tamaño de briquetas e incluso troncos	La materia prima puede ser del tamaño de varios centímetros.	La materia prima debe ser finamente molida hasta un valor cercano a los 10 micrómetros
La temperatura del proceso se encuentra entre 300 y 400 °C, sin embargo, esto puede variar.	La temperatura del proceso va desde los 400 hasta los 550 °C, sin embargo, esto puede variar con temperaturas inferiores incluso de 350 °C.	La temperatura del proceso es desde los 400 hasta los 500 °C, sin embargo, esto puede variar.
No se realiza un enfriado rápido de los vapores y estos se utilizan para suministrar calor al proceso en si mismo.	Los vapores tienen un tiempo de residencia de 2 a máximo 4 segundos y se someten a un proceso de enfriamiento rápido para evitar posteriores reacciones de descomposición.	Los vapores tienen un tiempo de residencia de máximo 2 segundos y se someten a un proceso de enfriamiento rápido para evitar posteriores reacciones de descomposición.

Producción De Hidrógeno

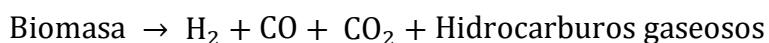
El hidrógeno es un combustible que en los últimos años ha tomado relevancia como una alternativa frente al uso de combustibles fósiles. Este elemento produce vapor de agua como resultado de su combustión por lo que su uso contribuiría a reducir en gran manera las emisiones de gases de efecto invernadero hacia la atmosfera. En términos relacionados con eficiencia presenta una alta velocidad de quemado, así como un alto octanaje. Además, se mantiene en su estado gaseoso a temperatura ambiente sin presentar condensación a temperaturas de hasta -253 °C y presenta una alta densidad energética ($120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$). Se obtiene mediante procesos termoquímicos, electroquímicos y biológicos; los procesos termoquímicos se basan en la adición de calor para promover la producción de hidrógeno a partir de una determinada materia prima mediante reacciones de oxidación o rompimiento de enlaces. Dichos procesos son ampliamente utilizados para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, es así como el 48% de la producción mundial de hidrógeno sea mediante el reformado de metano con vapor, seguido por el reformado de aceites y naftas con un 30%, la gasificación de carbon con un 18% y el ultimo 3,9 % corresponde a la electrolisis de agua que es un proceso electroquímico (Díaz, E. 2017).

Por lo anterior, incluso cuando la combustión de hidrógeno no produce gases de efecto invernadero, su sola producción a partir de fuentes no renovables si genera la producción de gases contaminantes además de continuar la dependencia hacia los combustibles fósiles, esto ha llevado a que científicos investiguen sobre alternativas para la producción de este combustible como por ejemplo la pirólisis utilizando biomasa como materia prima. La pirólisis tiene como productos carbon, aceites y gases de síntesis. La producción de hidrógeno se centra en este último producto que generalmente esta compuesto por hidrocarburos. Por lo tanto, el escenario

ideal consiste en obtener el mayor rendimiento posible de gases de síntesis con un alto porcentaje de hidrógeno. Este gas posteriormente es refinado y purificado para obtener hidrógeno puro. La siguiente reacción muestra de manera simple los productos gaseosos como resultado de la pirólisis de biomasa:

Ecuación 2.

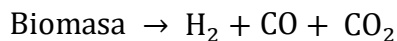
Productos gaseosos obtenidos de la pirólisis de biomasa. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R., 2017)



Luego que el gas se somete al proceso de reformado por vapor la ecuación se simplifica de la siguiente manera:

Ecuación 3.

Productos luego del reformado con vapor. (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R., 2017)



El porcentaje total de hidrógeno a obtener depende del tipo de biomasa, las condiciones de operación como tiempo de retención, temperatura y catalizadores usados como níquel, plata, hierro, entre otros. Sin embargo, se estima que el rango va de 35 a 50 %. (Bakhtyari, Ali & Makarem, Mohammad Amin & Rahimpour, M. R.. 2017).

Capítulo 3. Catalizadores En La Producción De Hidrógeno

Catalizadores A Base De Metales, Empleados En Pirolisis

En la valorización de biomasa para la obtención de biocombustibles hay un gran abanico de catalizadores con diferentes características, dichos catalizadores contribuyen a facilitar reacciones selectivas ya sea incrementando la producción de un determinado componente o reduciendo los requerimientos energéticos para que una determinada reacción se lleve a cabo. En el caso específico de la pirólisis, las investigaciones y avances están enfocados en optimizar el proceso con el fin de obtener un producto de mayor calidad, siendo la hidrogenación y el craqueo catalítico los métodos de mayor uso. (Wang, A. G., Austin, D., & Song, H.2017).

De la misma manera, se puede incrementar el valor del producto de la pirólisis mediante la mejora catalítica por craqueo. La mejora catalítica de los aceites obtenidos de la pirólisis puede realizarse al final del proceso o durante el proceso. Esto último se conoce como pirólisis catalítica. En la pirólisis catalítica el vapor es llevado hacia un catalizador donde es craqueado para producir productos más ligeros. El aceite por otra parte es tratado con catalizadores de zeolitas con el objetivo de transformar los ácidos orgánicos en alcoholes y de esta forma reducir la viscosidad y acidez del producto. En este proceso el tamaño del poro de la zeolita debe ser cuidadosamente revisado para tener seguridad que es lo suficientemente grande para permitir la entrada de moléculas de gran tamaño. (Lee, S. Y., Sankaran, R., Chew, K. W., Tan, C. H., Krishnamoorthy, R., Chu, D.-T., & Show, P.-L. 2019).

En los estudios para la producción de hidrógeno, los científicos utilizan compuestos base del bio-aceite como pueden ser benceno, tolueno, entre otros. Posteriormente, dichos estudios dan paso al estudio de los catalizadores enfocándose en el comportamiento que estos tienen

frente a diferentes materias primas. Lo anterior se debe a que el objetivo primordial es la producción de hidrógeno a partir de mezclas de materias primas, como por ejemplo líquidos procedentes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica obtenidos a partir de una mezcla de diferentes biomásas cuyo bio-aceite consiste en una mezcla de diversos hidrocarburos. (Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A. et al. ,2019). Al analizar los trabajos recogidos para la presente monografía, se observó que el conjunto de catalizadores en el que los científicos están centrando sus esfuerzos son el níquel, la plata, los metales alcalinos y el hierro; siendo evidente que el catalizador más estudiado es el níquel, ya sea en solitario o en conjunto con otros metales.

Níquel

El níquel es un metal altamente utilizado en diversas reacciones químicas ya sea de manera individual o actuando como catalizador base en conjunto con otras sustancias, esto se debe a que este metal presenta un alta actividad rompiendo enlaces y favorabilidad en reacciones de desplazamiento de agua para la producción de hidrógeno. Así mismo, el costo de este metal es mucho menor en comparación con los llamados metales nobles, lo cual es atractivo para proyectos a gran escala. Un defecto que presenta este catalizador es que las partículas de níquel tienden a sinterizarse durante el proceso de reformado de vapor y los depósitos de carbón pueden generar reacciones no deseadas en el proceso, por lo que se han estudiado alternativas como por ejemplo cambios en el proceso de preparación del catalizador, modificación del soporte del catalizador o la adición de promotores. El níquel es generalmente soportado sobre alúmina, el objetivo del soporte es ofrecer una superficie térmicamente estable donde el catalizador pueda estar bien disperso durante la reacción. (Bizkarra, K. et al., 2018). De manera adicional, el soporte puede ser modificado mediante la adición de otros compuestos como por ejemplo CeO_2

que le da al catalizador la habilidad de almacenar oxígeno y posteriormente liberarlo, con lo que se reduce la cantidad de carbon formado en la superficie del catalizador además de producir una mejor dispersión del níquel sobre el soporte. (Aghamohammadi, S., Haghghi, M., Maleki, M., & Rahemi, N. 2017). De la misma manera se ha trabajado con la adición de rodio que disminuye la formación de enlaces carbono-carbono en relación con enlaces carbono-oxígeno, logrando que los depósitos de carbon sobre el catalizador se reduzcan. (Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A. et al. ,2019).

Un estudio donde se utilizó níquel soportado en alúmina con adición de CeO_2 y La_2O_3 , además del efecto de la adición de un metal noble en el reformado de vapor de una mezcla de n-butanol, m-xileno, furfural, m-cresol, siringol y glicerol que fue usada como simulación de bio-aceite, además bio-aceite real obtenido de la pirólisis de aserrín de pino; se observó que el área superficial del catalizador de níquel en alúmina se reduce en comparación con el catalizador luego de la adición de los modificadores del soporte y los promotores (Pd, Pt or Rh).Luego de realizar las pruebas, los investigadores concluyen que la incorporación de CeO_2 es más eficiente que cuando se utilizo La_2O_3 . El $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}$ mantuvo la producción inicial de hidrógeno por mayor tiempo, debido a que el CeO_2 evitaba temporalmente la desactivación del catalizador. Adicionalmente, cuando este catalizador era impregnado con rodio, la actividad catalítica se incrementaba, que se presume es debido al efecto favorable sobre la formación de enlaces carbono-oxígeno en vez de carbono-carbono. Gracias a esto, se logró la obtención de un catalizador con una gran capacidad de favorecer la producción de hidrógeno y que a su vez presentaba resistencia a la desactivación. (Bizkarra, K. et al., 2018). De acuerdo con lo anterior, las ilustraciones 6 y 7 presentan los resultados obtenidos al procesar el bio-aceite con los diferentes catalizadores y donde se puede observar como el $\text{Rh-Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}$ presenta mejores

resultados en comparación con las demás combinaciones al obtener valores cercanos al 80% de hidrogeno en la mezcla final de gases a las temperaturas de 973K (700 °C) y 1073K (800 °C).

Figura 6.

Producción de hidrogeno a partir de bio-aceite sintetico. 1073 °K por 5 horas. 973 °K por 5 horas y 1073 °K por 2 horas.(Bizkarra, K. et al., 2018)

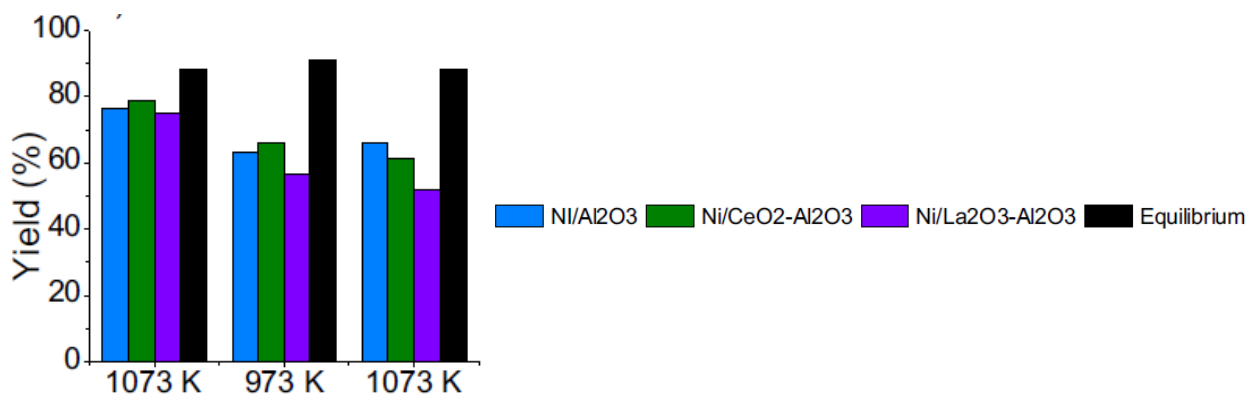
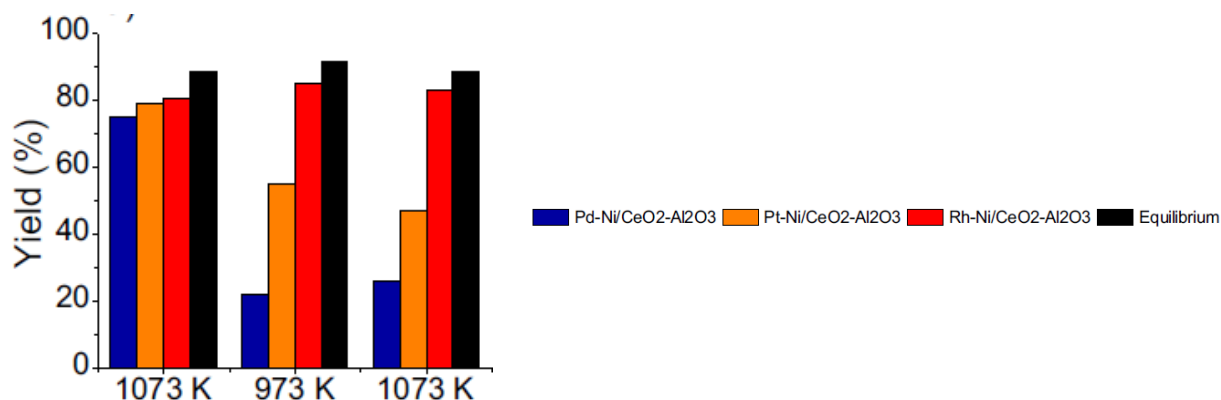


Figura 7.

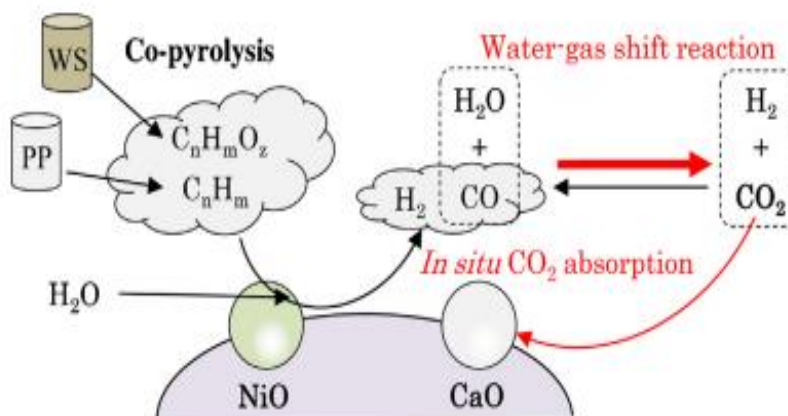
Producción de hidrogeno a partir de bio-aceite sintetico. 1073 °K por 5 horas. 973 °K por 5 horas y 1073 °K por 2 horas. . (Bizkarra, K. et al., 2018)



El uso de níquel durante el procesamiento de biomasa lignocelulósica es conocido por favorecer la producción de una fase gaseosa rica en hidrógeno como lo afirman Kumagai, S., et al (2015) en un estudio donde se utilizó Ni-Mg-Al-Ca con diferentes contenidos de calcio para la valorización de aserrín de madera (1.5 gramos) mezclado con polipropileno (0.5 gramos) en un proceso de pirólisis a 600 °C por 30 minutos y con una atmosfera de hidrógeno. El polipropileno es un plástico rico en hidrógeno y su adición busca una mayor obtención de hidrógeno molecular. Como resultado los investigadores, se observó una mayor producción de gas rico en hidrógeno que paso de 5.6 mmol de hidrógeno por gramo de muestra a 31.5 mmol de hidrógeno al adicionar el catalizador con contenido de Ni-Mg-Al; esta productividad cambia al adicionar calcio pues el valor decae a un valor de 24.9 mmol de hidrógeno por gramo de muestra debido a que la proporción de níquel disminuye y este elemento es el principal promotor de la producción de gas. En esta investigación se sabe que el calcio genera un efecto absorbente de dióxido de carbono y esto incrementa la eficiencia de la reacción de reformado, sin embargo, la mezcla níquel/calcio resulta en un decaimiento de la eficiencia del proceso. Igualmente, se resalta como la presencia de calcio reduce la formación de residuos de carbono sobre el catalizador, un problema que fue mencionado anteriormente durante la utilización de níquel. Así mismo, la adición del calcio redujo la agregación de partículas de NiO durante el reformado de vapor. La siguiente imagen muestra el esquema de producción propuesto por los investigadores donde se indica que los diferentes hidrocarburos se descomponen sobre los sitios del níquel y subsecuentemente se oxidan produciendo hidrógeno y monóxido de carbono que gracias al reformado con vapor reacciona con el agua para formar mas hidrogeno y dióxido de carbono que es absorbido por el calcio y de acuerdo a la reacción de Le Chatelier esto hace que el equilibrio se desplace hacia los productos generando más hidrógeno.

Figura 8.

Pirólisis y posterior producción de hidrógeno a partir de aserrín de madera y polipropileno utilizando como catalizador Ni-Mg-Ca. (Kumagai, S., et al (2015))



De la misma manera, Dong, L., et al., (2017) realizaron un estudio donde se utilizó nano $NiO-ZnOAl_2O_3$ con variaciones en la cantidad de níquel del 5 al 35% como catalizador en un proceso de pirólisis y posterior reformado de vapor de 0.8 gramos de aserrín de madera donde el porcentaje de hidrógeno producido sin catalizador fue de 2.4 mmol de hidrógeno por cada gramo de muestra y posteriormente se duplicó gracias a la adición del catalizador siendo en este caso el óxido de zinc el responsable de la reducción en la formación de coque sobre la superficie del catalizador. De este estudio, los investigadores resaltan que a medida que la carga de níquel se incrementaba en el catalizador, la producción de gases al final del proceso junto con la de hidrógeno aumentaba, como se puede apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 3.

Producción de hidrógeno al utilizar diferentes cantidades de NiZnAl del 5 al 35%. Dong, L., et al., (2017)

	Arena	5NiZnAl	10NiZnAl	15NiZn ₄ Al	25NiZnAl	35NiZnAl
Gas/madera relación %	33.0	49.3	51.7	60.8	65.6	74.8
en peso						
mmol Hidrógeno por	2.4	8.2	9.8	11.8	16.9	20.1
gramo de muestra						

Dicho incremento en la producción de hidrógeno se atribuye al incremento de sitios catalíticos aportados por el níquel. Así mismo, es importante mencionar que cuando el porcentaje de níquel paso de 25 a 35%, la presencia de coque se redujo a un valor por debajo de 1% en peso y esto brinda una valiosa información respecto a la problemática que presenta el crecimiento de coque sobre el catalizador y confirma que la presencia de óxidos de metales especialmente los de níquel disminuyen la producción de coque.

Del mismo modo, se han realizado estudios con el objetivo de encontrar que otras sales pueden funcionar como soporte de hidrógeno y favorecer la producción de gas rico en hidrógeno, siendo ZrO₂ un candidato atractivo puesto que se ha encontrado que muestra una gran estabilidad a altas temperaturas, así como la habilidad de los iones de zirconio de trasladarse a la superficie del níquel. Según la literatura esto se debe a que el dióxido de zirconio es capaz de acumular moléculas de ion hidroxilo sobre su superficie y esto facilita la formación de hidrógeno (Grams, J., & Ruppert, A. 2017). Así mismo se encontró que cuando se adicionan elementos

alcalinotérreos a la mezcla anteriormente mencionada, se incrementa el rendimiento de gas hidrógeno en la valorización de biomasa celulósica. también se han obtenido resultados positivos durante la pirólisis y posterior reformado con vapor de la fase acuosa del bioaceite obtenido a partir de aserrín de pino, como lo indica Valle et al., (2013) quienes obtuvieron como resultado que al adicionar La_2O_3 al catalizador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se incrementa la producción y selectividad del proceso hacia el hidrógeno y de manera adicional se observó que la desactivación del catalizador se redujo debido al incremento en la capacidad de absorción de agua lo cual fue importante durante el reformado de vapor de oxigenados en partículas de níquel.

Comúnmente, se utiliza la alúmina (Al_2O_3) como soporte para el níquel. No obstante, y como se presenta en la tabla 4, también se ha estudiado el uso de silica mesoporica (SBA-15, SBA-16, KIT-6, MCM-41) como soporte para catalizadores de níquel donde se procesó celulosa a altas temperaturas obteniendo como resultado un incremento en la eficiencia para producir hidrógeno en comparación con el uso de Ni/SiO_2 y esto se atribuye a la superficie ácida del catalizador además de la influencia del tamaño de poro, el volumen del poro, la estabilidad de la estructura y la accesibilidad hacia los átomos de níquel. A pesar de que de que no se conoce un mecanismo de reacción que explique el detalle de la transformación de la biomasa a hidrógeno molecular mediante el uso de los catalizadores en mención, se presume que los intermediarios despolimerizados de la celulosa se adhieren a la superficie activa del catalizador y sufren una deshidrogenación. Adicionalmente, se menciona que la presencia del catalizador puede facilitar la ruptura de enlaces C-O y C-C. Teniendo presente todo esto se puede entender el craqueo de las diferentes moléculas y la posterior deshidrogenación de estas con lo que se explica la producción de hidrógeno. Un dato a resaltar es la presencia de agua residual proveniente de la celulosa, dicha agua puede promover la reacción de reformado de vapor, lo cual fue evidente por la obtención de

metano y algunos hidrocarburos pesados mayoritariamente en los ensayos donde se utilizó únicamente silica, puesto que cuando el níquel es adicionado, la producción de metano se reduce considerablemente. En la tabla 4 se observan los valores obtenidos al utilizar los catalizadores anteriormente mencionados. En un inicio los investigadores esperaban que aquellos con el valor mas alto de acidez produjeran la mayor cantidad de hidrógeno, lo cual se cumplió para 20%Ni/SBA-15 (10.6 mmol de hidrogeno por gramo de celulosa) pero no con 20%Ni/SBA-16 (6.9 mmol de hidrogeno por gramo de celulosa). Esto se atribuyó al pequeño tamaño del poro (17 nms), por lo que consideran que un buen catalizador debe priorizar ambos aspectos para obtener un alto rendimiento de hidrógeno (Grams, J., Potrzebowska, N., Goscianska, J., Michalkiewicz, B., & Ruppert, A. M. 2016).

Tabla 4.

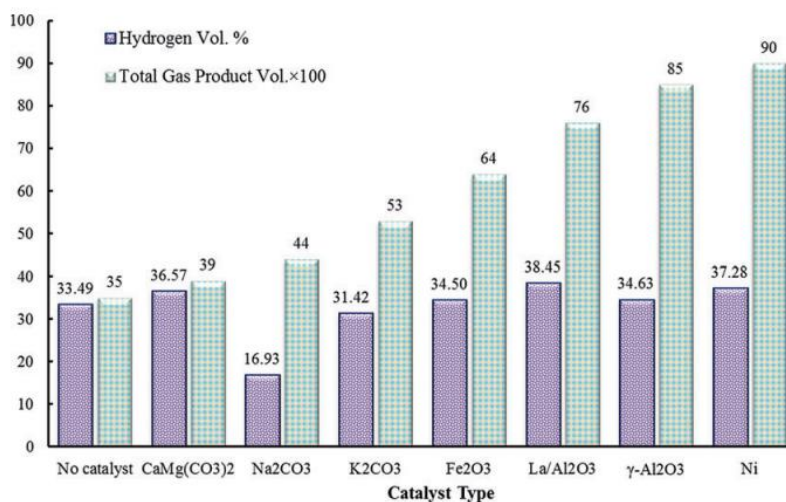
Producción de hidrógeno utilizando catalizador de níquel en diferentes soportes. . (Grams, J., Potrzebowska, N., Goscianska, J., Michalkiewicz, B., & Ruppert, A. M. 2016)

Catalizador	Tamaño de poro del cristal (nm)	Acidez (mmol NH₃/g)	mmol de Hidrógeno por gramo de celulosa
20%Ni/SiO ₂	15	80	9.7
20%Ni/SBA-15	45	1646	10.6
20%Ni/SBA-16	17	1006	6.9
20%Ni/KIT-6	40	719	10.4
20%Ni/ MCM-41	50	301	8.7

De la misma manera y como se presenta en la ilustración 9, Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. (2017) en un artículo de revisión donde se aborda la producción de hidrógeno por medio de la pirólisis resaltan el impacto positivo del níquel en la valorización de residuos de aceite de palma respecto a otros catalizadores (K_2CO_3 , $CaMg(CO_3)_2$, Na_2CO_3 , $\gamma-Al_2O_3$, Fe_2O_3 , Ni, La/ Al_2O_3) en donde con una adición en porcentaje en peso de 5% de los diferentes catalizadores se obtuvo como resultado un incremento en la producción de hidrógeno en comparación con el mismo proceso sin la adición del catalizador. De la misma manera, el estudio mostro que la adición de níquel como catalizador incremento la generación de gas total en un 160% usando residuos de aceite de palma respecto al mismo proceso sin catalizador, mientras que la adición de otros catalizadores como $CaMg(CO_3)_2$ tuvo en menor efecto sobre la generación total de gas producido en comparación con los otros catalizadores. En general la adición de diversos catalizadores en dicho estudio mostró un efecto positivo, sin embargo, Na_2CO_3 y K_2CO_3 mostraron menor selectividad en relación al hidrógeno. El mayor porcentaje de producción de hidrógeno en relación al volumen total de gas generado se obtuvo con el sistema La/ Al_2O_3 , sin embargo, teniendo en cuenta que el níquel produce un mayor volumen de gas, se le considera como la mejor opción de catalizador a utilizar para la producción de hidrógeno.

Figura 9.

Producción de hidrógeno a partir de residuos de aceite de palma mediante la utilización de distintos catalizadores (Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. ,2017)



De igual manera, se han obtenido resultados favorables en relación con el uso del níquel para la producción de hidrógeno a partir de residuos de arroz. Uno de ellos aborda el reformado con vapor de dos bio-aceites nombrados como C1 y F1 que fueron obtenidos de la pirólisis de vainillas de arroz. El estudio se realizó a 850 grados °C por una hora utilizando un catalizador de base de níquel llegandose a obtener una fracción molar de hasta el 61.3% de hidrógeno respecto al gas total producido y una máxima eficiencia de conversión del bioaceite de 45.33%.

Desafortunadamente, debido a que el objetivo de dicho estudio era analizar la influencia de la temperatura y la adición de agua adicional al proceso, no hay resultados que presenten los valores obtenidos sin la utilización del catalizador (Chen T, Wu C, Liu R. 2011).

El desarrollo de catalizadores de carbón fabricados a partir de nano celulosa permitiría avanzar aún más en el camino hacia el uso de recursos renovables y de esta manera reducir el impacto ambiental, así como los costos relacionados con la utilización de minerales finitos y costosos. Un estudio realizado por Zhang et al., (2020) evidencia como un catalizador de carbón derivado de nanocelulosa y dopado con nano partículas de metales, incrementó el porcentaje de hidrógeno en un gas de síntesis producido a partir de pirólisis del pino abeto de douglas (*Psudotsuga menziesii*). Los metales utilizados fueron Níquel, Cobalto, Cobre y Zinc, observándose los mejores resultados durante la utilización del cobalto y níquel, registrándose para el primero una concentración de hidrógeno de 54,3 % en volumen y para el segundo una de 53,4 % en volumen. Los autores afirman que la presencia del metal activa los sitios ácidos del catalizador a base de carbón y esto potencia su desempeño. En este punto, teniendo en consideración el alto precio del cobalto y su baja biodisponibilidad, la mejor opción sería la de optar por el Níquel cuyo precio es menor, es un metal abundante y biodisponible en comparación con los metales de los sistemas catalíticos presentados hasta este momento.

La tabla 5 agrupa los diferentes estudios donde se ha utilizado el níquel en procesos de reformado de vapor. Luego de observar los diferentes resultados, es evidente que este metal presenta un mejor desempeño cuando se encuentra en conjunto con otros metales formando catalizadores bimetalicos. Esto se debe a que la presencia de un metal adicional, facilita la generación de cristales de níquel mas pequeños, lo que representa una mayor área superficial y de manera adicional, se aumenta la resistencia del catalizador a la coquización debido a que la formación de coque es estimulada por la presencia de cristales de níquel de gran tamaño. (Grams, J., & Ruppert, A. 2017).

Tabla 5.

Rendimiento de hidrógeno obtenido en diferentes estudios donde se utilizó níquel como catalizador.

Catalizador	Cantidad metal (mg)	Materia Prima	Condiciones	Rendimiento de H₂	Referencia
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (400 mg)	53.2	Mezcla sintética de bio-aceite/ bio-glycerol	Reformado con vapor a 1073 °K por 5 horas	Concentración de hidrógeno en la mezcla final cercana al 80%	
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ impregnado con Rodio (400 mg)	54.8	Bio-aceite obtenido de aserrín de pino	Reformado con vapor a 1073 °K por 3 horas	Concentración de hidrógeno en la mezcla final cercana al 60% sin signos de desactivación durante las 3 horas del proceso	(Bizkarra, K. et al., 2018)
Ni-Mg-Al-Ca calcinado a 500 °C con una relación de los diferentes metales en el orden 1-1-1-4 (10 mg)	1.5	Aserrín de madera y polipropileno	Pirólisis a 600 °C por 30 minutos con atmósfera de nitrógeno y posterior reformado a 800 °C	Se obtuvo una producción de 29.9 mmol de hidrógeno por cada gramo de muestra y por cada gramo de níquel se obtuvo 39.6 mol de hidrógeno.	(Kumagai, S., et al (2015)

Níquel soportado en alumina con ZnO. 35NiZnAl (250 mg)	81.25	Aserrín de madera	Pirólisis a 535 °C con atmósfera de nitrógeno y posterior reformado de vapor a 800 °C	Se obtuvo una producción de 20.1 mmol de hidrógeno por cada gramo de muestra y una producción de coque inferior al 1% en peso del catalizador	(Dong, L., et al., 2017)
20%Ni/SBA-15 (200 mg)	40	α -cellulosa sintética.	Pirólisis a 700 °C por 4 horas y análisis de la fase gaseosa.	10.6 mmol de hidrógeno por cada gramo de celulosa	(Grams, J., Potrzebowska, N., Goscianska, J., Michalkiewicz, B., & Ruppert, A. M. 2016)
Níquel (5% en porcentaje en masa)	5	Residuos de aceite de palma (Cascaras, fibras y racimos)	Pirólisis a 900 °C por 30 minutos	producción de gas 0.90 m ³ /kg de muestra con un porcentaje en volumen de Hidrógeno de 37.28%	(Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R., 2017)

Niquel	10000	Bio-aceite obtenido de la pirólisis de cascarilla de arroz	Reformado con vapor a 850 °C y adición de 50 mL adicionales de agua al proceso	Porcentaje molar de hidrógeno en el gas entre 58.9 y 61.3%	(Chen T, Wu C, Liu R. 2011)
Niquel	58.7	Abeto de douglas	Pirólisis catalítica a 500 °C y posterior temperatura de carbonización de 700 °C	Porcentaje en volumen del hidrógeno en el gas total alcanzó un valor de 59.3%	(Zhang et al., 2020)

Metales Alcalinos

Las cerámicas de los metales alcalinos son bien conocidas por absorber dióxido de carbono a altas temperaturas cuando son usadas como zirconatos u ortozirconatos y de la misma manera muestran actividad catalítica en el craqueo del bio-aceite antes o después de la carbonación (Zhao, M., et al., 2020). Dentro de los diferentes documentos revisados los metales alcalinos más utilizados fueron sodio, litio y potasio en menor medida. En un estudio donde se utilizó Na_2ZrO_3 procedente de residuos dentales para la valoración de tres diferentes tipos de biomasa (residuos municipales, espirulina y metilcelulosa) los científicos registraron un gran incremento en la producción de hidrógeno debido a la presencia del catalizador sodio, como se presenta en la tabla 6, así como una captura in situ de dióxido de carbono que promovió el equilibrio de la reacción hacia una mayor formación de hidrógeno y carbonato de sodio el cual a su vez puede catalizar la pirólisis del bio-aceite y generar aún más hidrógeno (ecuación 4). (Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. 2019)

Ecuación 4

Adsorción de CO_2 por Na_2ZrO_3 (Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. 2019)

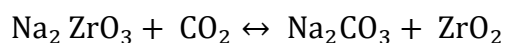


Tabla 6.

Producción de hidrógeno usando Na_2ZrO_3 procedente de residuos dentales. (Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. 2019)

Materia prima	Producción de hidrógeno en mL por gramo de muestra	
	Sin catalizador	Con catalizador
Residuos municipales	63	142
Espirulina	92	205
Metil celulosa	97	197

Esto coincide con lo manifestado por Zhao, M., et al. (2020) que analizó las propiedades catalíticas de tres sales alcalinas (Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 , Na_2ZrO_3) en la pirólisis de residuos de pino en una relación en peso 1:1, usándose 3 miligramos de biomasa durante los ensayos, los resultados del estudio son presentados en la tabla 7. En dicho estudio, los investigadores afirman que la presencia de los catalizadores reduce la temperatura de pirólisis y promueve un aumento en la cantidad de hidrógeno producido en comparación con la pirólisis sin catalizador siendo Na_2ZrO_3 el sorbente mas activo de los tres, puesto que inicia la adsorción a una menor temperatura y esto resulta en una temprana producción de hidrógeno, siendo junto con el Li_4SiO_4 los dos mejores sistemas catalíticos.

Tabla 7.

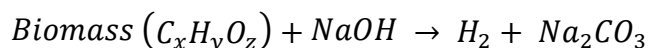
Producción de hidrogeno a partir de residuos de pino usando sales alcalinas. (Zhao, M., et al. 2020)

	Cantidad (mg)	mmol H₂ /g de muestra	% de H₂	% de conversión de H₂
Sin catalizador	0	5.73	32.41	18.62
Na ₂ ZrO ₃	3	13.67	52.56	44.41
Li ₄ SiO ₄	3	15.85	59.36	50.14
Li ₂ ZrO ₃	3	8.87	51.52	20.12

De la misma manera, se han realizado numerosos estudios donde se pone a prueba el hidróxido de sodio y potasio en la pirólisis de distintas biomásas como algas (Zhang, K., Kim, WJ. & Park, AH.A., 2020), rastrojo de maiz (Jia, Z., Raheem, A., Dastyar, W., & Yang, H., 2020) entre otras biomásas industriales y forestales (Jiang, H., Wu, Y., Fan, H., & Ji, J., 2012) y en los que fue evidente como en la pirólisis alcalina se aumentó la producción de hidrógeno mientras se capturaba el dióxido de carbono en forma de Na₂CO₃, que a su vez le da un empuje adicional a la reacción de reformado con vapor (ecuación 5).

Ecuación 5

Pirólisis de biomasa en presencia de Hidróxido de sodio (Zhang, K., Kim, WJ. & Park, AH.A., 2020)



Plata

La plata pertenece al grupo de los llamados metales nobles y su acción como catalizador es bastante conocida, sin embargo, su costo es tan bastante elevado y esto desincentiva su uso a gran escala. En un estudio donde se sometieron a pirólisis 30 gramos de cascarilla de arroz a diferentes temperaturas (400, 450, 500 y 550 °C) con 0.1 gramos de nanopartículas de plata y en ausencia de esta, los científicos lograron obtener una producción de hidrógeno de 19.12% volumen, la cual es mayor que cuando se realiza el proceso sin la presencia del catalizador (ilustración 10). De igual manera, los investigadores observaron que este valor está directamente relacionado con la temperatura debido a que cuando el proceso se realizó a 400 °C, el valor de hidrógeno fue de 7.19% volumen: luego entonces el aumento de temperatura facilita que el catalizador promueva la producción de hidrógeno y se reduzca la de dióxido y monóxido de carbono. (Saravana Sathiya Prabhakar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K. 2020). La siguiente tabla resalta la diferencia de resultados al incluir el catalizador en el proceso de pirólisis a 500 °C donde se obtuvo el mayor volumen de hidrógeno en el gas producido al final del proceso:

Tabla 8.

Comparación de los resultados durante la pirólisis de cascarilla de arroz con y sin catalizador de nano partículas de plata. (Saravana Sathiya Prabhakar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K. 2020)

	Pirólisis sin catalizador	Pirólisis con 0.1 gramos de catalizador
Gramos de gas producidos	8.5	11.4
% volumen de hidrógeno respecto al total de gas producido	7.15	19.12

De manera adicional a la pirólisis, los investigadores sometieron el bio-char residual de la pirólisis sin catalizador, así como de su contraparte con catalizador a un proceso de reformado de vapor con el objetivo de craquearlos y obtener gas. De este ensayo se hace evidente que el bio char procedente de la pirólisis con catalizador produce un gas mas rico en hidrógeno como se puede ver en la tabla 9. Sin embargo, es importante resaltar que en el bio char también hay presencia de Sodio, Calcio, Magnesio y Potasio que tambien pudieron contribuir con el resultado obtenido, puesto que existe evidencia que estos metales tienen un efecto catalítico durante la pirólisis de biomasa.

Tabla 9.

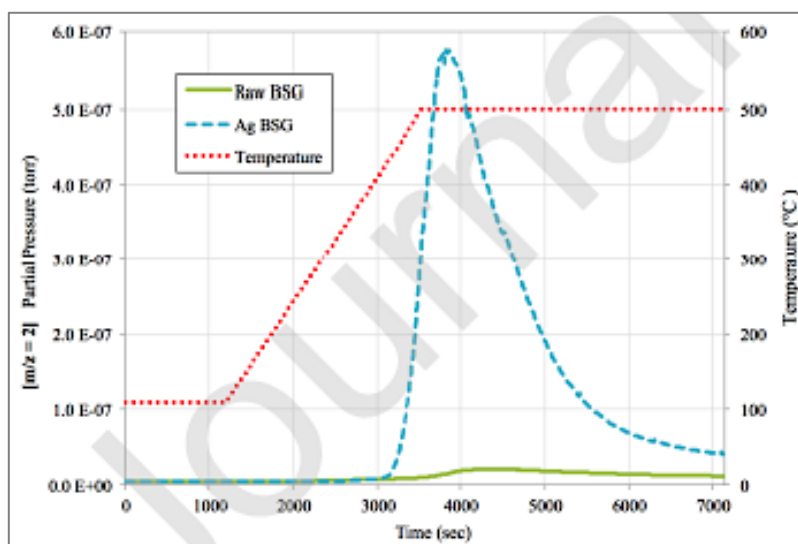
Comparación de volumen de hidrógeno producido luego del reformado con vapor del bio char producido en la pirólisis térmica y catalítica. (Saravana Sathiya Prabhakar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K. 2020)

	Char térmico	Char Catalítico
Temperatura (°C)	%v/v de Hidrógeno en la mezcla de gases	%v/v de Hidrógeno en la mezcla de gases
700	32.25	40.10
750	38.24	51.17
800	42.83	48.09
850	43.65	46.96

También se ha analizado su uso como catalizador in situ en la valorización de residuos de la industria cervecera donde se impregnó la materia prima con nitrato de plata y posteriormente se sometió a un proceso de pirólisis. Los resultados muestran que el gas se generó a una temperatura menor en comparación con el mismo proceso sin el catalizador, lo cual ya se le ha atribuido a la presencia de la plata en otros estudios donde se le cataloga como un precursor de la pirólisis primaria o devolatilización.

Figura 10.

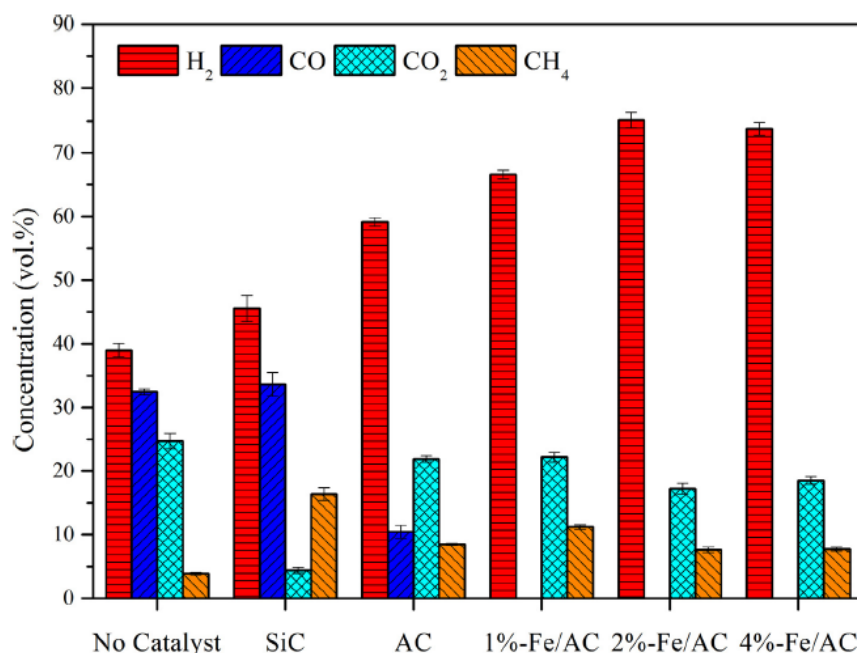
Comparación producción de hidrogeno con y sin catalizador. (Ashman, C. H., Gao, L., & Goldfarb, J. L.,2019)

**Hierro**

Este metal se ha utilizado en la valoración de semillas de palma de aceite durante la pirólisis microondas y luego in situ reformado de vapor en la forma de hierro sobre una cama de carbón activado (Fe/AC). Los investigadores hallaron que la presencia del hierro promovía la generación de gases ligeros entre ellos el hidrógeno llegando a obtener un valor de 75.12% volumen. Esto se puede apreciar mas fácilmente al observar la ilustración 11 donde se puede apreciar la gran diferencia que existe en la naturaleza de los productos con y sin catalizador, puesto que en este ultimo escenario el porcentaje en volumen de hidrógeno en los productos es apenas cercano al 40%. (An, Y., Tahmasebi, A., Zhao, X., Matamba, T., & Yu, J. 2020)

Figura 11.

Concentración en volumen de los diferentes gases luego de la pirólisis y posterior reformado con vapor de semillas de palma de aceite usando catalizadores de hierro cargado sobre carbon activado. (An, Y., Tahmasebi, A., Zhao, X., Matamba, T., & Yu, J., 2020)



De la misma forma, en un estudio donde se utilizó aserrín de madera la cual luego de ser secada mostraba un porcentaje en peso de hidrógeno del 5.65% para comparar el desempeño de varios catalizadores de base hierro (Fe–Mg, Fe–Ca and Fe–Al) mostró que la adición de los diferentes catalizadores incremento la producción de hidrógeno en el gas final, como se indica en la tabla 10; algo que se atribuye a un posible efecto positivo durante el craqueo secundario y el reformado de gases volátiles de la pirólisis. Como se puede apreciar en la ilustración 12, el catalizador de hierro soportado en alumina mostró los mejores resultados con una producción de hidrógeno de 217 mL por gramo de muestra. Los investigadores atribuyen lo anterior al pequeño

tamaño de partícula del catalizador que fue de 8 nm, una gran área superficial de 106 m²/ gramo y la generación de una superficie ácida gracias a la presencia de los átomos de aluminio.

La introducción del catalizador Fe-Al incremento la producción de hidrógeno hasta 216.8 mL/ gramo de muestra seca, lo cual es cinco veces más que el resultado cuando solo se utiliza arena en la cama catalítica (42 mL/g) y simultáneamente se aprecia una reducción en el porcentaje de monóxido de carbono, el cual era el producto mayoritario cuando se realizó el procedimiento en ausencia de catalizador. Esto es atribuido al fino tamaño de partícula, gran área superficial y la fuerte acidez debido al Al₂O₃, el cual pudo proveer abundantes sitios ácidos activos que promovieron el craqueo o reformado de los diferentes derivados químicos producidos durante la pirólisis y la intensificación de la difusión de los reactivos y productos. (Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F., 2019).

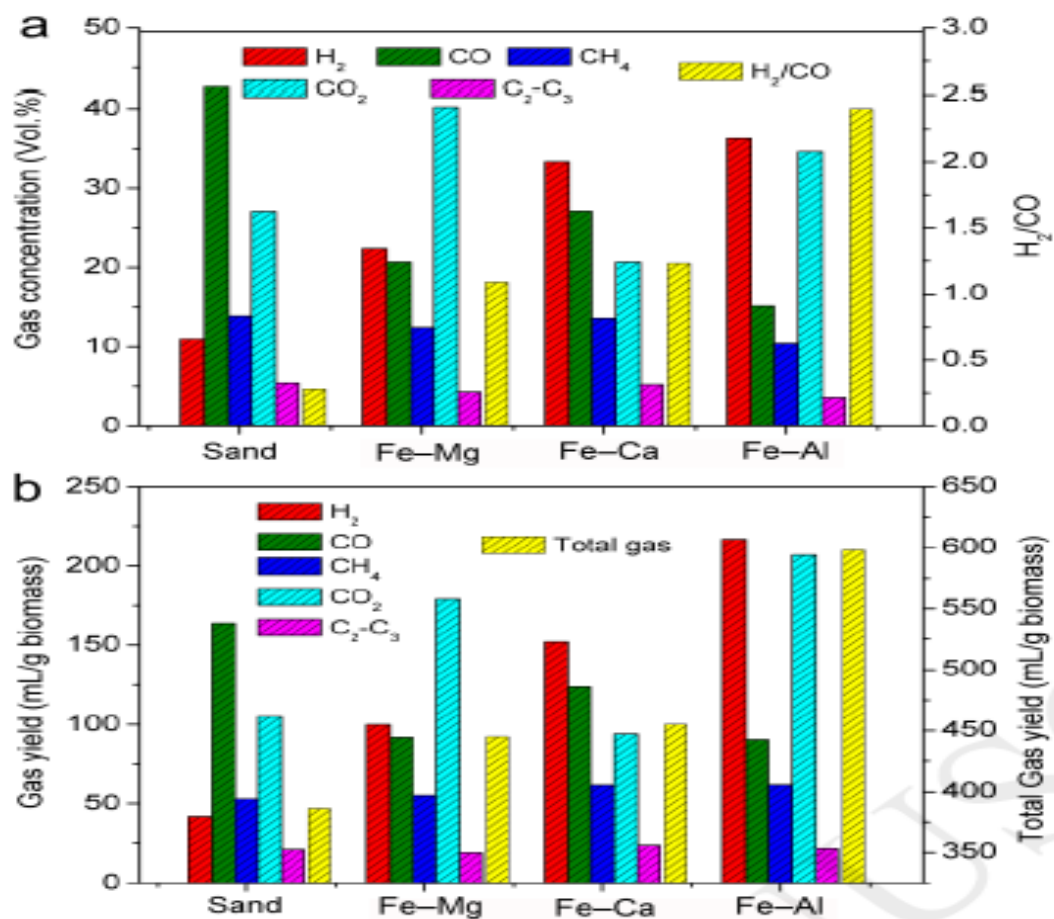
Tabla 10.

Producción de hidrógeno utilizando catalizadores en base hierro con otros metales (Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F., 2019)

Catalizador	% en peso gas obtenido en relación con la masa de la muestra	Fracción de hidrógeno en el gas	mL de hidrógeno por gramo de muestra seca
Arena	31.7	10.9	42
Fe–Ca	50.5	22.4	99.8
Fe–Mg	54.1	-	-
Fe–Al	61.9	36.2	216.8

Figura 12.

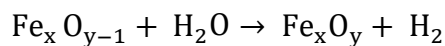
Comparación de catalizadores con base de hierro en la pirólisis de biomasa para producir hidrógeno. (Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F., 2019).



De manera adicional, en estudios donde el hierro se ha utilizado como metal secundario en reacciones de reformado con vapor, se determinó que el hierro promovió el craqueo de productos intermedios y carbón depositado, lo que dio como resultado un incremento en la producción de hidrógeno como se observa en las siguientes reacciones donde se ve como el óxido de hierro reacciona con el agua presente en el medio para generar hidrógeno adicional. Por otra parte, la ecuación 7 describe como el óxido de hierro reacciona con productos intermedios para producir dióxido de carbono y agua que inmediatamente estará disponible en el reformado de vapor (Grams, J., & Ruppert, A., 2017).

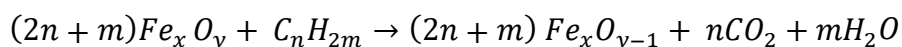
Ecuación 6.

Reacción ente óxidos de hierro y agua Grams, J., & Ruppert, A., 2017



Ecuación 7.

Reacción de óxido de hierro con depósitos de carbono. (Grams, J., & Ruppert, A., 2017)



Comparación De Los Diferentes Catalizadores Respecto A Su Efecto En El Proceso De Producción De Hidrógeno

Partiendo de la información planteada hasta el momento, existen diferentes catalizadores que pueden ser la clave para el desarrollo de una industria enfocada en la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante la técnica de pirólisis. Sin embargo, como lo plantea Grams, J., & Ruppert, A. (2017), a pesar de que en los diferentes documentos analizados los investigadores compartieron sus resultados y cálculos de manera detallada, es complejo realizar una comparación enfocada a determinar cuál es el mejor en términos de eficiencia debido a que las propiedades catalíticas de los diferentes elementos depende de numerosos factores como la composición de la materia prima, el soporte del catalizador, el método de preparación, el promotor, el método de preparación del catalizador y la condiciones de tratamiento térmico de la biomasa. . A partir de los anterior y tomando como base los resultados ofrecidos en cada estudio, en la tabla 11 se presentan los resultados de análisis de los mejores resultados obtenidos con los diferentes catalizadores. De igual manera, es importante mencionar que no todos los investigadores reportan sus resultados de la misma forma y por tal motivo se hace muy difícil una comparación entre los resultados de los diferentes catalizadores.

Tabla 11.*Mejores resultados obtenidos con cada catalizador*

Catalizador		Materia prima	Metodo	Resultado	Referencia
Níquel	Rh-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Bio-aceite de pino	Reformado con vapor	Conversión constante cercana al 60% sin signos de desactivación	Bizkarra, K. et al., 2018
Plata	Nano partículas de plata	Vainilla de arroz	Pirólisis catalítica a 500 °C durante 20 minutos	Concentración de hidrógeno de 19.12% en el gas producido	Saravana Sathiya Prabhahar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K. 2020
Metales alcalinos	Na ₂ ZrO ₃	Espirulina	Pirólisis a 900 °C	205 mililitros de Hidrógeno por gramo de muestra	Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. 2019
Hierro	1%-Fe/AC	Cáscara del núcleo de palma usada para la producción de aceite de palma.	Pirólisis a 500 °C por 30 minutos	Concentración en volumen de hidrógeno de 75.12% en el gas final	An, Y., Tahmasebi, A., Zhao, X., Matamba, T., & Yu, J.

De acuerdo con los resultados obtenidos con base en la revisión bibliográfica, es evidente que existe un gran número de estudios enfocados a la pirólisis de biomasa a base de Níquel, dicho metal mostró muy buenos resultados en el mayor número de pruebas analizadas, sin embargo, presenta el problema de que puede ser desactivado debido a la coquización sobre su superficie, pero esto puede ser evitado mediante la adición de promotores como el óxido de Cerio. De la misma manera, su utilización sobre alúmina es bastante común. El mejor resultado

con este catalizador se obtuvo mediante una conversión estable de bioaceite de pino del 60% en un proceso de reformado con vapor a 1073 K durante 3 horas sin mostrar signos de desactivación. Se tiene evidencia que cuando se adiciona rodio, este previene la difusión de carbono y oxígeno sobre el metal (níquel); teniendo mayor efecto sobre el carbono y como resultado de esto una mayor estabilidad de los enlaces C-C que C-O, lo que significa una reducción en la formación de depósitos sobre el catalizador. (Bizkarra, K. et al., 2018). Algunas de las características de cada metal durante el proceso de pirólisis de biomasa se resumen en la tabla 12.

Tabla 12.*Participación de los catalizadores en el proceso.*

Catalizador	Participación durante el proceso
Níquel	<p>Durante la pirólisis el catalizador facilita la formación de los vapores de hidrocarburos presentes en la biomasa que se adhieren a su superficie y en presencia de vapor de agua promueve la formación de hidrógeno y dióxido de carbono. Cuando el calcio está presente, el rendimiento del proceso aumenta gracias a la capacidad del calcio para adsorber dióxido de carbono, lo que promueve la reacción anterior hacia los productos y por lo tanto se incrementa la producción de hidrógeno.</p>
Metales Alcalinos	<p>- El uso de metales alcalinos esta directamente relacionado con su capacidad de adsorber dióxido de carbono en su superficie, lo que ocasiona que el equilibrio de la reacción se desplace hacia los productos de acuerdo al principio de le chatelier. Esto a su vez genera un carbonato que facilita el craqueo del TAR y con esto se aumenta la producción de hidrógeno. De manera adicional, en el caso específico del Na_2ZrO_3, este compuesto promueve la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono que posteriormente será adsorbido. Por tal motivo esta sustancia actúa como catalizador y absorbente</p> <p>- Funciona como catalizador y absorbente a la vez.</p>
Hierro	<p>-En su forma metálica es conocido por romper enlaces aromáticos, C-C y C-H.</p> <p>- Reformado de TAR en procesos de WGS a altas temperaturas por lo tanto en conjunto con procesos de absorción de CO_2, se puede incrementar la producción de hidrógeno</p>
Plata	Facilita ruptura de enlaces C-C, C-O, C-N, N-O, N-N y O-O

A través de los diferentes artículos revisados, los investigadores señalaron aspectos tanto negativos como positivos relacionados con el uso de los catalizadores durante los diferentes estudios. Los mas importantes se exponen en la tabla 13.

Tabla 13.

Aspectos positivos y negativos del los diferentes catalizadores

Catalizador	Negativo	Positivo
Níquel	Susceptible a formar depósitos de carbón.	Mucho mas barato que los metales nobles
	Sufre problemas de sinterización durante reacciones de reformado de vapor.	Bien conocido por presentar alta actividad en el rompimiento de enlaces
	Es catalogado como tóxico.	Se puede mejorar su desempeño gracias a la adición de otros metales como plata, platino, rodio.
Hierro	Sufre envenenamiento por azufre.	Precio mucho más económico en comparación con los metales nobles debido a que es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre.
	Sensible a procesos de oxidación en presencia de oxígeno.	Es potencialmente efectivo en diferentes estados de oxidación. No es toxico. Sus propiedades magnéticas facilitan su recuperación para posterior reciclaje y reutilización del catalizador.
Plata	Baja abundancia en la naturaleza.	Alta selectividad, actividad catalítica y eficiencia.

	Alto costo en el mercado.	Reconocido por reducir la temperatura de operación en procesos termoquímicos e incrementar la conversión de biomasa.
Metales Alcalinos	Pueden ser altamente corrosivos y esto reduce el tiempo de vida de los reactores como en el caso específico del Sodio frente a celdas de silicio.	Alta abundancia en la tierra y por consiguiente precios bajos.
	Su recuperación al final del proceso se reduce debido a la formación de carbonatos.	Puede ser utilizado como sal o hidróxido. Alta estabilidad térmica, buena conductividad térmica y buena estabilidad química.

Conclusiones

La producción de hidrógeno a partir de biomasa es una estrategia fundamental de cara al desarrollo de una fuente energética independiente del uso de combustibles fósiles y para ello, tecnologías como la pirólisis son fundamentales, pero se hace necesario un mayor estudio comparativo de los diferentes catalizadores con biomasas similares para determinar cuáles brindan los mejores resultados en términos de eficiencia y costo puesto que el futuro de esta tecnología está ligado a la factibilidad de conseguir la mayor cantidad de producto posible con el menor costo para así poder masificar la producción y de esta manera lograr que la transición sea atractiva para los gobiernos y empresas privadas. Aun así, con los resultados mostrados en los diferentes estudios analizados en esta monografía, es evidente que los catalizadores en base Níquel son los que presentan un mayor rendimiento hasta el momento.

Por otra parte, el estudio de las ventajas y desventajas de los diferentes catalizadores mostro que a pesar que el níquel es uno de los catalizadores mas utilizados y con un precio relativamente bajo, también presentan problemas de sinterización o coquización, pero que pueden ser remediados con la adición de dopantes como el lantano o el rodio. En el caso de la plata, su costo es una desventaja que limita mucho su uso debido a las grandes cantidades que se requieren, no obstante seria interesante realizar estudios donde sea adicionado mediante impregnado en otro catalizador con lo que se podría incrementar el rendimiento sin mayor incremento de los costos.

Así mismo, es importante mencionar que a pesar de la antigüedad de este proceso, los mecanismos y reacciones durante el proceso no han podido ser elucidadas completamente por los científicos, quienes a lo largo de los distintos artículos mencionan como este vacío de conocimiento afecta el diseño, desarrollo y mejora de catalizadores, lo cual se hace evidente en aquellos ensayos donde los catalizadores fueron puestos a prueba con muestras sintéticas y

naturales, observándose siempre resultados mucho menores con éstas últimas. De acuerdo con lo anterior, se hace evidente la necesidad de ahondar en este tipo de estudios donde gracias al desarrollo de la química computacional se podría generar modelos que luego puedan ser usados por los científicos para pruebas de laboratorio y su aplicación en la industria de la pirólisis a gran escala.

De la misma manera, después de analizar los diferentes artículos, se hace evidente que en Colombia existe una carencia relacionada con investigaciones en el campo de la pirólisis para la producción de hidrógeno. Por lo tanto, es importante fomentar la investigación en esta área en el país dado el potencial de biomasa residual en el país que cada día es desechada en rellenos sanitarios como lo plantea la unidad de planeación minero energética (2010). Con lo anterior, sería posible diversificar las fuentes energéticas del país lo cual es importante en el mundo actual donde todos los países están buscando disminuir su dependencia del petróleo para asegurar su seguridad energética y para cumplir los objetivos y metas de desarrollo sostenible de la ONU.

Referencias

- Aghamohammadi, S., Haghghi, M., Maleki, M., & Rahemi, N. (2017). Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.012>
- Al-Haj Ibrahim, H. (2020). Introductory Chapter: Pyrolysis. *Recent Advances in Pyrolysis*. <https://doi:10.5772/intechopen.90366>
- An, Y., Tahmasebi, A., Zhao, X., Matamba, T., & Yu, J. (2020). Catalytic reforming of palm kernel shell microwave pyrolysis vapors over iron-loaded activated carbon: Enhanced production of phenol and hydrogen. *Bioresource Technology*, 306(March), 123111. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123111>
- Ashman, C. H., Gao, L., & Goldfarb, J. L. (2019). *ur na l P of. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104729. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104729>
- Bakhtyari, A., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. (2017). Hydrogen Production Through Pyrolysis. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 1–28. [doi:10.1007/978-1-4939-2493-6_956-1](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6_956-1)
- Bizkarra, K., Barrio, V.L., Arias, P.L., Cambra, J.F. (2017). Hydrogen Production Technologies. pp. 305-362. *Biomass Fast Pyrolysis for Hydrogen Production from Bio-Oil*. [doi:10.1002/9781119283676.ch8](https://doi.org/10.1002/9781119283676.ch8)
- Bizkarra, K., Bermudez, J. M., Arcelus-Arillaga, P., Barrio, V. L., Cambra, J. F., & Millan, M. (2018). Nickel based monometallic and bimetallic catalysts for synthetic and real bio-oil steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(26), 11706–11718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.049>
- Brown, R. C. (Ed.). (2011). *Thermochemical processing of biomass : conversion into fuels, chemicals and power*. Chichester, UK: Wiley.

- Chavez, Sifontes, M. H. (2017). *Procesos Catalíticos Sostenibles para la Transformación de Derivados de Biomasa en Productos Químicos*. Universidad Politécnica de Valencia, 448. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/90528>
- Chen T, Wu C, Liu R. (2011) Steam reforming of bio-oil from rice husks fast pyrolysis for hydrogen production. *Bioresource Technology*. Oct;102(19):9236-9240. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.033.
- Colmenares, J. C., Colmenares Quintero, R. F., & Pieta, I. S. (2016). Catalytic Dry Reforming for Biomass-Based Fuels Processing: Progress and Future Perspectives. *Energy Technology*, 4(8), 881–890. <https://doi.org/10.1002/ente.201600195>
- Dabros, T. M. H., Andersen, M. L., Lindahl, S. B., Hansen, T. W., Høj, M., Gabrielsen, J., Grunwaldt, J.-D., et al. (2019). Hydrodeoxygenation (HDO) of Aliphatic Oxygenates and Phenol over NiMo/MgAl₂O₄: Reactivity, Inhibition, and Catalyst Reactivation. *Catalysts*, 9(6), 521. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/catal9060521>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). Pyrolysis of biomass. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 217–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9>
- Diaz, L. (2017). Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO₂. <http://hdl.handle.net/10261/156819>
- End, T. (2006). Oil crisis. *Choice Reviews Online*, 43(10), 43-5901-43–5901. <https://doi.org/10.5860/choice.43-5901>
- Grams, J., & Ruppert, A. (2017). Development of Heterogeneous Catalysts for Thermo-Chemical Conversion of Lignocellulosic Biomass. *Energies*, 10(4), 545. doi:10.3390/en10040545
- Hughes, E. (2017). New evidence of contaminants from fracking. *Canadian Medical Association Journal*, 189(31), E1025 LP-E1026. <https://doi.org/10.1503/cmaj.1095459>

- Grams, J., Potrzebowska, N., Goscianska, J., Michalkiewicz, B., & Ruppert, A. M. (2016). Mesoporous silicas as supports for Ni catalyst used in cellulose conversion to hydrogen rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(20), 8656–8667. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.146>
- Grams, J., & Ruppert, A. (2017). Formation of hydrogen-rich gas via conversion of lignocellulosic biomass and its decomposition products. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00010-7>
- Grams, J., & Ruppert, A. (2017). Formation of hydrogen-rich gas via conversion of lignocellulosic biomass and its decomposition products. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00010-7>
- Itoh, T., Iwabuchi, K., & Ota, K. (2018). A new approach to stabilize waste biomass for valorization using an oxidative process at 90 °C. *PLoS ONE*, 13(4), 1–8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196249>
- Jia, Z., Raheem, A., Dastyar, W., & Yang, H. (2020). ScienceDirect Alkaline pyrolysis of anaerobic digestion residue with selective hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(41), 20933–20943. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.278>
- Jiang, H., Wu, Y., Fan, H., & Ji, J. (2012). Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis in Molten Alkali. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 3, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.aasri.2012.11.036>

- Lee, S. Y., Sankaran, R., Chew, K. W., Tan, C. H., Krishnamoorthy, R., Chu, D.-T., & Show, P.-L. (2019). Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies. *BMC Energy*, 1(1), 1–22. <https://doi.org/10.1186/s42500-019-0004-7>
- Hornung, A. (2014). *Transformation of biomass: theory to practice*. Wiley.
- Kumagai, S., Alvarez, J., Blanco, P. H., Wu, C., Yoshioka, T., Olazar, M., & Williams, P. T. (2015). Novel Ni-Mg-Al-Ca catalyst for enhanced hydrogen production for the pyrolysis-gasification of a biomass/plastic mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.012>
- Mayes, F. (2016). Southern states lead growth in biomass electricity generation. *Today in Energy*. Tomado de <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=26392>
- Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A., Lopez-Uribebarrenechea, A., Requies, J. M., Agirrezabal-Telleria, I., Bizkarra, K., Barrio, V. L., & Cambra, J. F. (2019). Heterogeneous Catalyzed Thermochemical Conversion of Lignin Model Compounds: An Overview. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 377, Issue 6). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0260-5>
- ONU. (2015) “Resolución A/RES/70/1 Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible”, 25 de noviembre de 2015. [edición electrónica]
<http://www.un.org/es/comun/docs/?symbol=A/RES/70/1>.
- Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 3(1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>

- Oregui-Bengoechea, M., Agirre, I., Iriondo, A. et al. (2019). Heterogeneous Catalyzed Thermochemical Conversion of Lignin Model Compounds: An Overview. *Top Curr Chem (Z)* **377**, 36. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0260-5>
- Palmas, R. (2013). Aprovechamiento de la biomasa, una nueva oportunidad de negocio para la palmicultura colombiana. Fedepalma.
- Patiño, P. (2014). Biomasa: estudio de factibilidad para implementar un sistema de generación de energía a partir de residuos vegetales. Tomado de:
<https://repositorio.udes.edu.co/bitstream/001/2882/1/Biomasa%20Estudio%20de%20factibilidad%20para%20implementar%20un%20sistema%20de%20generaci%C3%B3n%20de%20energ%C3%ADa%20a%20partir%20de%20los%20residuos%20vegetales.pdf>
- Pelaez-Samaniego, M.R. & Garcia-Perez, Manuel & Barriga, & Martí-Herrero, Jaime & Montero-Izquierdo, Andres & Dias Mayer, Flávio & García-Nuñez, (2015). Estado de uso de la biomasa para la producción de bioenergía, biocombustibles y bioproductos en Ecuador.
- Perea-Moreno, M. A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A. J. (2019). Biomass as renewable energy: Worldwide research trends. *Sustainability (Switzerland)*, 11(3).
<https://doi.org/10.3390/su11030863>
- Perkins, G. (2018). Integration of biocrude production from fast pyrolysis of biomass with solar PV for dispatchable electricity production. *Clean Energy*, 2(2), 85–101.
<https://doi.org/10.1093/ce/zky013>
- Portafolio. (2017). Colombia tiene potencial para producir energía con biomasa. Tomado de

<https://www.portafolio.co/economia/infraestructura/colombia-tiene-potencial-para-producir-energia-con-biomasa-505377>

Presidencia de la republica de Colombia. (2020). Reservas probadas de petróleo en Colombia aumentaron a 6,3 años al cierre de 2019. 30 de abril de 2020.

<https://id.presidencia.gov.co/Paginas/prensa/2020/Reservas-probadas-de-petroleo-en-Colombia-aumentaron-a-6-3-anios-al-cierre-de-2019-200430.aspx>

Rico, J. (2019). El Gobierno convoca ayudas para suministrar biomasa y generar energía en el sector agroalimentario. Energías Renovables. Tomado de <https://www.energias-renovables.com/biomasa/el-gobierno-convoca-ayudas-para-suministrar-biomasa-20190306>

Saravana Sathiya Prabhakar, R., Nagaraj, P., & Jeyasubramanian, K. (2020). Promotion of bio oil, H₂ gas from the pyrolysis of rice husk assisted with nano silver catalyst and utilization of bio oil blend in CI engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(33), 16355–16371. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.123>

Shi, Y. (2013). *Biomass : To Win the Future*. Lanham, Maryland: Lexington Books. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/bibliotecavirtual.unad.edu.co/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=667734&lang=es&site=eds-live&scope=site>

Unidad de Planeación Minero Energética (2017). Estimación del potencial de conversión a biogás de la biomasa en Colombia y su aprovechamiento.

<https://bdigital.upme.gov.co/handle/001/1317#.XxmKG6hluYM.mendeley>

- Unidad de Planeación Minero Energética (2010). Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia. <http://bdigital.upme.gov.co/handle/001/1058>
- Unidad de Planeación Minero Energética (2015). Plan Energético Nacional - Colombia: Ideario Energético 2050. Pps. 93, 103. <https://www1.upme.gov.co/Paginas/Plan-Energetico-Nacional-Ideario-2050.aspx>
- Valle, Beatriz & Remiro, Aingeru & Aguayo, Andrés & Bilbao, Javier & Gayubo, Ana. (2013). Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38. 1307–1318. [10.1016/j.ijhydene.2012.11.014](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.014).
- Wang, A. G., Austin, D., & Song, H. (2017). Catalytic Biomass Valorization. *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*. <https://doi.org/10.5772/65826>
- Yang, S., Zhang, X., Chen, L., Sun, L., Zhao, B., Si, H., Xie, X., & Meng, F. (2019). Pyrolysis of sawdust with various Fe-based catalysts: Influence of support characteristics on hydrogen-rich gas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.021>
- Wang, F., Wang, P., Raheem, A., Ji, G., Memon, M. Z., Song, Y., & Zhao, M. (2019). Enhancing hydrogen production from biomass pyrolysis by dental-wastes-derived sodium zirconate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(43), 23846–23855. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.095>

- Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., Marlina, E., Rafique, R. F., & Johan, R. Bin. (2017). Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. *Pyrolysis*, 3–36. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69036>
- Zhang, K., Kim, WJ. & Park, AH.A. (2020). Alkaline thermal treatment of seaweed for high-purity hydrogen production with carbon capture and storage potential. *Nat Commun* 11, 3783. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17627-1>
- Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q., & Walters, K. B. (2018). Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes. *Catalysts* (Vol. 8). <https://doi.org/10.3390/catal8120659>
- Zhang, Yayun & Duan, Dengle & Lei, Hanwu & Chenxi, Wang & Qian, Moriko & Villota, Elmar & Mateo, Wendy. (2020). From Douglas fir to renewable H₂-enriched syngas via ex-situ catalytic pyrolysis over metal nanoparticles-nanocellulose derived carbon catalysts. *Sustainable Energy & Fuels*. 4. 10.1039/C9SE00860H.
- Zhao, M., Memon, M. Z., Ji, G., Yang, X., Vuppaladadiyam, A. K., Song, Y., Raheem, A., Li, J., Wang, W., & Zhou, H. (2020). Alkali metal bifunctional catalyst-sorbents enabled biomass pyrolysis for enhanced hydrogen production. *Renewable Energy*, 148, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.006>