



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA

---

# GRADU AMAIERAKO LANA INGENIARITZA KIMIKOA

## HIDROGENOAREN EKOIZPENA HIRI HONDAKIN PLASTIKOEN PIROLISI ETA ERREFORMATUAREN BIDEZ

---

**Ikaslea** *Arozarena Iriarte, Oihane*  
**Data** *2014ko Urria*

**Irakasle zuzendaria**  
Olazar Doktorea

**Erreferentzia**  
B1.P2.9

**Ikasturte akademikoa**  
2013/2014

# AURKIBIDEA

<b>1. HELBURUAK</b>	<b>1</b>
<b>2. SARRERA</b>	<b>2</b>
<b>2.1. HONDAKIN PLASTIKOEN KUDEAKETA</b>	<b>2</b>
<b>2.2. HIDROGENOA (H<sub>2</sub>)</b>	<b>6</b>
2.2.1. Gaur egungo egoera	6
2.2.2. Merkatuaren perspektibak	6
<b>2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA HONDAKIN PLASTIKOETATIK ABIATUZ (PIROLISI ETA ERREFORMATU ETAPEN BIDEZ)</b>	<b>7</b>
2.3.1. Pirolesia	8
2.3.2. Erreformatua	11
<b>3. ATAL ESPERIMENTALA</b>	<b>13</b>
<b>3.1. PLASTIKOEN ETA KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA</b>	<b>13</b>
<b>3.2. PIROLISI ETA ERREFORMATUKO PLANTA PILOTUA</b>	<b>14</b>
<b>3.3. PRODUKTUEN ANALISIA LERROAN</b>	<b>18</b>
3.3.1. Gas kromatografoa (GC)	18
3.3.2. Gasen mikro-kromatografoa (Micro GC)	22
<b>3.4. OPERAZIO BALDINTZAK</b>	<b>26</b>
<b>4. EMAITZAK</b>	<b>28</b>
<b>4.1. UR BAPOREAREN BIDEZKO ERREFORMATUA</b>	<b>28</b>
<b>4.2. BESTE PLASTIKOEKIKO KONPARAKETA</b>	<b>33</b>
<b>5. ONDORIOAK</b>	<b>37</b>
<b>6. NOMENKLATURA</b>	<b>39</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>40</b>

## 1. HELBURUAK

Material plastikoen kontsumoak izugarri gora egin du azken mendean. Hori dela eta, material hauek erabiltzearen ondorioz sortutako hondakinak asko handitu dira. Europar Batasuneko herrialdeetan 250 milioi tona baino gehiago hiri-hondakin solido (*RSU*) sortzen dira urtero, urteko %3ko hazkuntzarekin. Kantitate honen %7a plastiko hondakinei dagokie, hots, 17.5 milioi tona. Itsasoko uretan ere aurki daitezke plastikoak, urtero sei milioi tona eta erdi botatzen baitira itsasora, mediterraneo itsasoa izanik munduko plastiko biltegirik handiena. Itsasoan 90 urteraino iraun dezakete eta urte hauetan zehar distantzia handiak egin ditzakete aldatu gabe. Horregatik esaten da plastikoak iraunkorrak direla.

Egun, hondakin plastikoen portzentaia txiki bat bakarrik birziklatzen da eta bai biltegiratzea bai erreketara bidezko eliminazioak ingurumen arazoak dituzte. Gainera, plastiko gehienak degradaezinak dira, urte luzez ingurugiro kalteak eraginez. Hori dela eta, material hauen balorizaziorako teknologia berrien sustapena beharrezkoa da, eskala handian eraginkorrak, ekonomikoki bideragarriak eta ingurugiroa errespetatuko dutenak.

Hondakin plastikoetatik abiatuz hidrogenoa lortzeko prozesua interesgarria eta bideragarria da, hidrogenoaren kontsumoaren igoera kontuan hartuz. Gaur egun erregai fosilen prozesaketatik lortzen da hidrogenoa, CO<sub>2</sub>-aren emisio handiak sortzen direlarik. Emisio hauen murrizketa beharrezkotzat hartu da.

Hau guztiagatik, Gradu Amaierako Lan honen helburu nagusia plastikoen balorizazioa ikertzea da, konkretuki hiri-hondakin solidoetan aurkitzen diren plastikoena. Pirolisi eta ur baporearen bidezko erreformatua erabili dira hidrogenoa lortzeko, azken hau balio handiko produktua izanik. Horretarako lehenengo etapa iturri ohantze konikoan, 500 °C-tan, buruturiko pirolisia izan da eta bigarrenik ohantze fluidizatu batean ur baporearen bidezko erreformatua burutu da, 700 °C-tan.

Helburu nagusi hau betetzeko bestelako helburu zehatzak ezarri dira, hiri-hondakin solidoetan aurkitzen diren HDPE, PP, PS eta PET plastiko nahaste baten bideragarritasuna aztertu delarik aurrez aipatutako bi etapen bidez:

- Plastiko nahastearen pirolisian sorturiko konposatu hegazkorren erreformatua era jarraian burutzea.
- Zero denboran erreakzio indizeak (konbertsioa eta etekinak) eta lortutako gasaren konposizioa determinatzea.
- Erreformatuan erabilitako katalizatzailearen desaktibatzeak erreakzioaren konbertsio eta etekinan duen eragina aztertzea.

## 2. SARRERA

Petrolioaren ustiapen masiboa orain dela mende bat baino gehiago hasi zen, bai automobilaren sorpena bai industrializazioa gertatu zenean adibidez, herrialde garatu eta garapen bidean zeuden herrialdeen beharrak asetzeko erregai fosil hau erabiltzen hasi zirelarik. Ondorioz, petrolioaren erreserbak agortuz doaz, betirako baliabide bat izatea eragozten duelarik.

Azken urteetan erregai fosil honen ustiapena finitua izango dela konturatuta bere prezioak izugarri egin du gora (espekulazioetatik aparte sor daitezkeen prezioen igoera-jeitsierak). Honekin batera, mundu osoan aldaketa klimatikoaren aurkakako korranteak indarra hartu du, erregai fosilen ustiapen eta kontsumoak ekar ditzakeen ondorioak azalduz, hala nola, itsas mailaren igoera, hainbat espezieen desagertzea, sortutako kutsatzaileen eragina gizakian edota ingurumenean, eta abar. Ondorioz CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> eta konposatu organiko hegazkorren murrizketa bilatzen da gaur egun. Hori dela eta, kontzientzia soziala sortu da gai honen inguruan, erregai fosilak ordezkatzeko bideak ikertzea aro berri honen ardatz bihurtu direlarik.

Arazo guzti hauek direla eta, “iraultza energetiko” batean murgildu gara non petrolioaren, ikatzaren, gas naturalaren, biomasaren eta gizarteak kontsumoan sortutako hondakinak aprobetxatzea (hondakin plastikoak adibidez) ezinbestekotzat hartu den.

### 2.1 HONDAKIN PLASTIKOEN KUDEAKETA

Plastikoek onura nabarmenak eragiten dizkiote gizarteari, eguneroko eginkizunetan erabiltzen diren materialak batira. Nahiz eta hondakin arriskutsutzat ez hartu, hondakin plastikoek ingurugiro arazo globalaren eragileetako bat dira, erabilera bakarreko kulturaren ondorioz. Plastikoa iraunkortasun handiko material inorganikoa da, plastiko motaren arabera 100 eta 1000 urte bitartean iraun dezakete degradatzeko. Ondorioz, ziklo naturaletan berriz sartzeko arazoak erakusten ditu, urte luzez utzitako lekuan hainbat modu desberdinetan eraginez.

Gaur egun plastikoaren kontsumoak hondakin kantitate handiak sortzen ditu eta hori dela eta, material plastiko hauen birziklapenaren inguruko ikerketa ugari burutu dira azken urteetan. Ingurugiro arazoak ere planteatu dira, batez ere plastikoek duten degradagarritasun motelaren ondorioz. Horregatik, zabortegetan material plastikoaren akumulazioa ekiditeko eta ahal den neurrian energetikoki sor dezaketen abantailak aprobetxatzeko ezinbestekotzat hartu dira ikerketa hauek. Horretarako, teknologia berrien sustapena beharrezkoa izango da, eskala handian ekonomikoki bideragarriak izango direnak eta ingurugiroa errespetatuko dutenak.

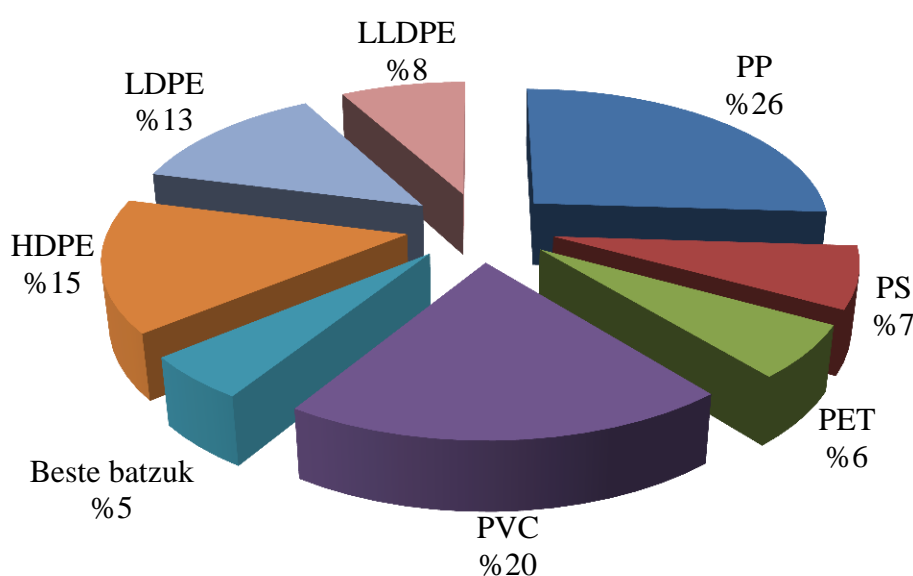
Mundu mailan, hondakin plastikoaren ingurumen inpaktu garrantzitsuena ozeano eta itsasoan kutsapena da (Barnes eta lag., 2009). Plastikoen pisu txikia banaketa eta kontsumo etapetan abantaila da baina arazo bat bilakatzen da hondakin plastikoak ozeano eta itsasoetan metatzen direnean.

Azken urteetan herrialde garatuek energia lortzeko bide berriak sustatzen hasi dira, erregai fosilen dependentzia handia dutelako. Erregai fosil hauen agortzea eta honekin batera prezioen igoerak, energia berriztagarrien erabilera bultzatu du, sortutako hondakinen tratamendua sustatuz. Honen ondorioz, CO<sub>2</sub>-aren emisioak behera egingo duela ondorioztatu da.

Hondakin plastikoaren sorrera hainbat sektoreri dagokio, bi talde nagusitan sailkatu daitezkeelarik: i) fabrikazio prozesuetan sortutako hondakinak edota eraldaketan sortutakoak

eta ii) kontsumitu ondorengo hondakinak. Bi talde hauetan sortutako hondakinak hainbat jatorri desberdinekoak dira (González eta lag., 1997).

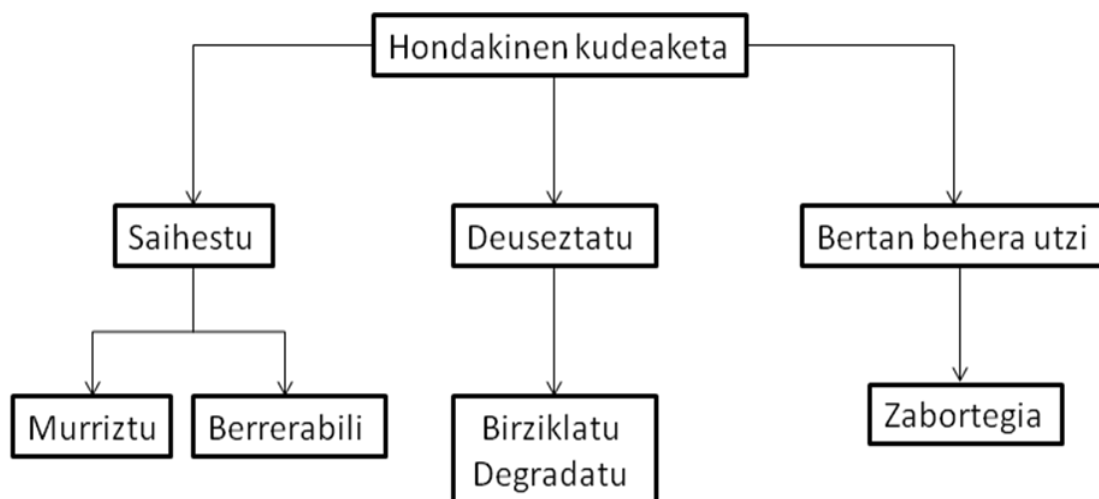
- i) Fabrikazio eta eraldaketa prozesuetan hainbat hondakin mota sor daitezke, hala nola, polimeroak sortzeko plantetan sortutakoak (pisu molekular baxuko polimeroak, erreaktoreko zarakarrak, pikorrak, etb.) edo polimeroak eraldatzeko plantetan sortutakoak (ebaketak, espezifikazioz kanpoko piezak, etb.).
- ii) Kontsumitu ondorengo hondakinaren %40a lau sektore hauei atxikituta dago: nekazaritza, eraikuntza, automozioa eta banaketa edo distribuzioa. Gainerako %60a hiri hondakin solidoei (*RSU*) dagokie. Nahiz eta plastikoak soilik hiri hondakin solidoen %7a izan pisutan, bolumenean %20 izatera heltzen dira. 2.1 Irudian hiri hondakinetan aurkitzen diren plastiko mota desberdinak eta ehunekoak agertzen dira (Parfitt, 2002).



### 2.1 Irudia. Hiri hondakin solidoetan aurkitzen diren plastiko motak.

2010. urtean Europar Batasunean plastikoen kontsumoa 35 tonatan estimatu zen, kontsumo mundialaren %20a suposatzen duelarik. Urteko hazkundera, aurreikuspenen arabera, herrialde garatuetan %3koa izango da eta garapen bidean dauden herrialdetan (Txina eta India) %10era helduko da (Al-Salem eta lag., 2009; Panda eta lag., 2010).

Hondakin plastikoak kudeatzeko neurriak, hondakin mota bakoitzarentzat modu ezberdinean planteatu behar dira, bere jatorriaren, egoeraren, eraldatze plantaren kokapenaren arabera. 2.2 Irudian prozedura desberdinak modu eskematikoan azaltzen dira (Gómez eta Gil, 1997).



## 2.2 Irudia. Hondakin plastikoen kudeaketaren eskema

Beste edozein hondar materialetan bezala, plastikoetan ere murrizketaren, berrerabiltzearen eta birziklapenaren araua aplikatzen da, hau da, gaztelaniazko hiru erreen legea (*reducir, reutilizar y reciclar*) (Nir eta lag., 1993):

- *Murriztu*

Helburu finko batean erabili beharreko plastiko kantitatearen murrizketa eraldatzailearen, diseinatzailearen, produktuaren hornitzailearen eta kontsumitzailearen ardura da. Fabrikazio eta produkzioan erabilitako teknologiak eboluzio handia jasan dute, adibidez, jogurten ontzietan, non pisutan %40ko murrizketa lortu den edo detergente botiletan non %45a murriztu den hasierako ontzi eta botilekin konparatuta.

- *Berrerabili*

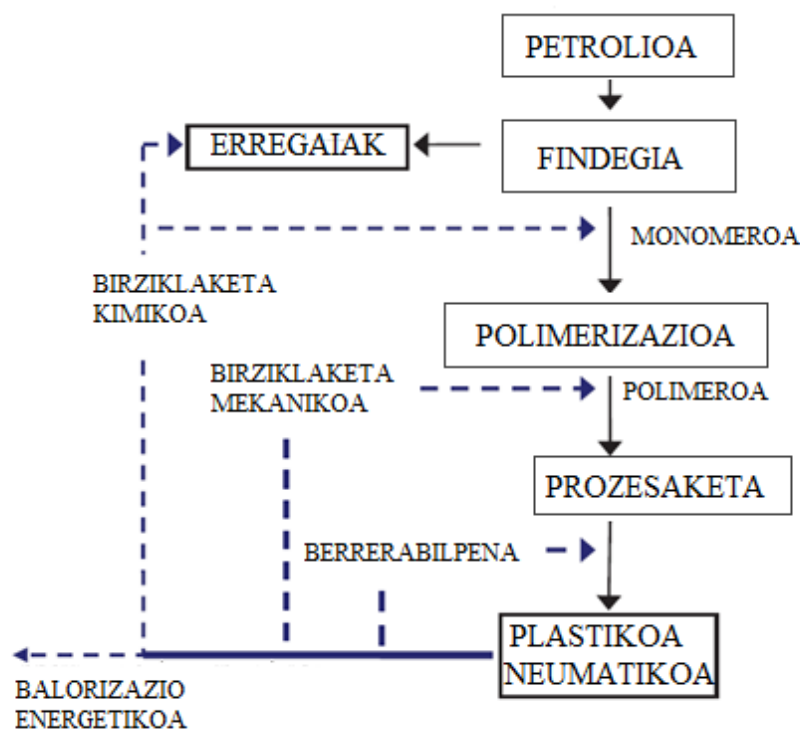
Honen adibiderik garbiena kontsumitzaileak supermerkatuetan plastikozko poltsak berrerabiltzea da. Horretarako, merkataritza guneetan erresistentzia altuko plastikozko poltsak erabiltzen dira. Gainera, plastikozko zenbait elementuk ondorengo beste erabilpen batean ontzi moduan jokatu dezakete hauen iraunkortasuna, diseinua eta erraz garbitzeko posibilitateari esker. Bestaldetik, soltean saltzen diren produktu ugari aurkitu daitezke, ondorioz, ontzi bakar batekin nahikoa da behin eta berriz erabiliz gero. Ohitura hau plastikoen hasierako urteetan erabili zen eta geroxeago “*usar y tirar*” politika ezarri zen gaur egun arte iraun duena.

- *Birziklatu*

Plastiko eta neumatikoak petroliotik eratorritako konposatuetatik abiatuz ekoizten dira. Beraz, sortutako hondakinak industria petrokimikoaren etapa desberdinetan txertatzeko hainbat birziklapen metodo desberdin daude (2.3 Irudia):

- i) Birziklaketa mekanikoa: birziklaketa zuzena. Hondakin plastikoa beste elementu batean eraldatzen da, hasierako polimeroak baino propietate txarragoak dituena. Kontsumitu ondoren sortutako hondakinekin egiten da normalean.
- ii) Degradazioa: aukerarik txarrena da, izan ere hondakina suntsitzean bere balio energetiko eta ekonomikoa berreskuratzea ezinezkoa bilakatzen da.

- iii) Balorizazio energetikoa: plastikoari atxikitutako energiaren berreskurapena. Plastikoen erreketan ez dira  $SO_x$  motako gasak sortzen baina konbustio baldintzak kontrolpean egotea beharrezkoa da plastikoei dituzten gehigarriak direla eta.
- iv) Birziklaketa kimikoa: monomeroen edo produktu petrokimikoen berreskurapena. Polimeroan aldaketa kimikoa gertatzen da hidrokarburo batera eraldatuz. Adizio edo kondentsazio polimeroa den arabera tratamendu desberdinak erabiltzen dira. Lehenengo kasuan pirolisia, gasifikazioa eta cracking-a erabiltzen dira, bai bide termiko zein katalitikoa, eta bigarren kasuan hidrolisia, metanolisia eta glikolisia erabiltzen dira batez ere.



### 2.3 Irudia. Plastiko eta neumatikoak birziklatzeko eskema nagusia.

Birziklatze motaren aukeraketa ingurugiro kontsiderazioak kontuan hartzen dituen ikerketa batean oinarritzen da, materialaren bizi zikloaren metodologia erabiltzen duena non materia-energia balantze bat kontuan hartzen den baliabide naturalen jatorritik hondakinen kudeaketaraino (Kirkby eta lag., 2004). Horrela, material bakoitzarentzako ingurugiro inpaktua ahalik eta txikiena izateko biderik hoberena lortzen da.

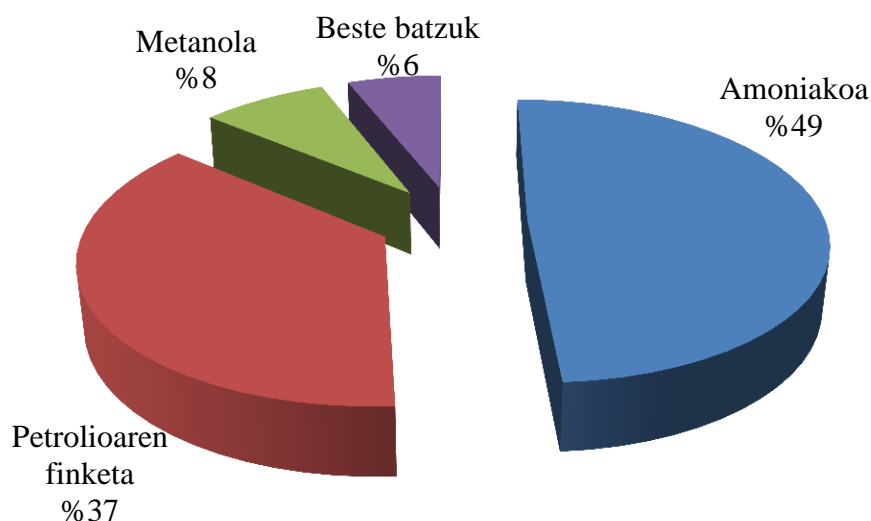
Ondorioz, hondakina zabortegean baztertzea aukera egokia ez dela kontsideratu daiteke, lehen azaldutako degradagarritasun motela dela eta. Gainera hondakin plastiko hauen pilaketak bolumen handiko zabortegeiak izatera behartzen du eta deskonposizioak dakarren metanoaren eraketa nabaria.

## 2.2 HIDROGNEOA (H<sub>2</sub>)

Atal honetan hidrogenoaren lorpenerako ikuspen teknologikoa azalduko da, gaur egungo egoerari erreparatuz eta bere lorpenerako interesgarriak diren teknologia desberdinak planteatuz.

### 2.2.1 Gaur egungo egoera

H<sub>2</sub>-aren kontsumo mundiala urteko 400-500 bilioi Nm<sup>3</sup>-koa da, energi kontsumo totalaren %3a suposatzen duelarik. Gainera perspektiben arabera kontsumo hau urtero %5-10 tartean areagotuko dela estimatu da (Kirtay, 2011). Merkatu mundialak 35 milioi euroak gainditzen ditu, ondoko sektoreetan banatzen delarik (2.4 Irudia) (Konieczny eta lag., 2008): NH<sub>3</sub>-aren ekoizpena (ongarrien industriarako) (%49), petrolioaren frakzio desberdinen findurako (hidrotratamendurako eta hidrokrakeorako) (%37), metanolaren sintesirako (%8) eta H<sub>2</sub>-k garrantzia gutxiagoa duen industrietan (jakien industria, elektronikoa eta metalurgikoa) (%6).



**2.4 Irudia.** H<sub>2</sub> kontsumo mundialaren banaketa, industri sektoreka.

Egun hidrogenoaren ekoizpenaren %48a gas naturaletik abiatuta egiten da, %30a nafta eta findegiko beste korranteetatik, %18a ikatzetik eta %4a elektrolisiaren bidez (Balat eta Kirtay, 2010). Banaketa hau aztertuz ikus daiteke H<sub>2</sub>-aren gaur egungo ekoizpena erregai fosiletan oinarritzen dela.

### 2.2.2 Merkatuaren perspektibak

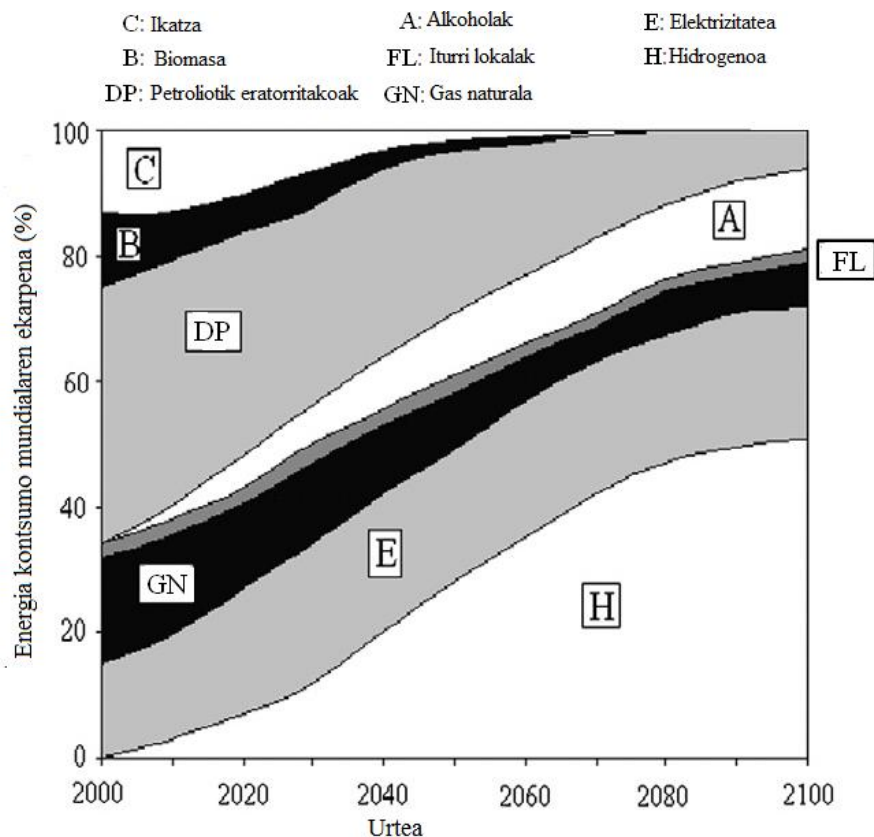
Jasangarritasunaren ikuspuntutik, hau da, ekoizpena, kudeaketa eta kontsumoa era egokian egin behar dela kontuan hartuz, hainbat merkatu desberdinu daitezke hidrogenoaren erabilpenaren arabera sailkatuz (Levin eta Chahine, 2010): i) eskala handiko industri erabilpenenerako; ii) merkataritza sektoreetan; iii) azpiproduktu moduan ekoiztuta eta berreskuragarria izan daitekeena; iv) energi iturri bezala edota bektore energetiko gisa.

Hidrogenoa erregai garbia da, haren potentzia kalorifikoa (122 kJ g<sup>-1</sup>) gas naturalarena edo hidrokarburo batena baino 2.5-2.75 aldiz handiagoa da. Gainera ez du CO<sub>2</sub>-rik isurtzen,



konbustiorako abiadura handia dauka eta oktano eraginkorraren indize altua, ez da toxikoa eta ozonoa sortzeko kapazitatearik ez dauka. Airearekin su hartzeko tarte handia erakusten du (%4-75 bolumenean), metanoa (%5.3-15) eta gasolina (%1-7.6) baino handiagoa (Balat, 2008).

2.5 Irudian garraiatzaile energetiko desberdinak XXI.mendearen bukaera arte izango duten eboluzioa erakusten da (Kirtay, 2011), merkatuaren eskaintza eskaria eta legediak ezarritako ingurumen arauak kontuan hartuz. Aipatzekoa da, hidrogenoaren kontsumo jasagarria 2100.urtean kontsumitutako energia totalaren %50a suposatuko duela.



**2.5 Irudia.** XXI. mende bukaera arte garraiatzaile energetiko desberdinen kontribuzioa energi kontsumo mundialean (Kirtay, 2011).

### 2.3 HIDROGENOAREN EKOIZPENA HONDAKIN PLASTIKOETATIK ABIATUZ (PIROLISI ETA ERREFORMATU ETAPEN BIDEZ)

Hidrogenoaren ekoizpenaren garrantzia eta hondakin plastikoen balorizazioaren beharra kontuan hartuz, hondakin hauetatik abiatuz hidrogenoaren ekoizpenerako estrategia burutu da, bi etapaz osatutakoa: pirolisia (hondakin plastikoen apurketa lortzeko) eta baporearen bidezko erreformatua (pirolisian lortutako hidrokarburoak erabiliz hidrogenoa lortzeko).

Beste aukera posiblea etapa bakar batean egitea izango litzateke, pirolisi erreaktorera zuzenean hondakin plastikoak eta baporea sartuz non jadanik erreformatua emateko katalizatzailea ohantzean izango duen. Kasu honetan bai pirolisia bai erreformatua tenperatura

eta baldintza berdinetan emango ziren eta ez bakoitzari dagokien tenperatura optimoan, honela bi erreakzioak (pirolisiak eta erreformatuak) elkarrekin lehiatzen dutelarik.

Plastikoen pirolisiak ondorengo etapak ditu: plastikoen urtzea, ohandzeko partikulen estaldura (etapa bakarraren kasuan katalizatzailearen estaldura) plastiko urtuarekin eta plastikoen pirolisia. Bi etapako prozesuaren kasuan, pirolisiko eta erreformatuko erreakzioak bereizten dira, beraz ez dute elkarren artean lehiatzen. Honela, bi etapen operazio baldintzak optimizatzea posible da eta gainera erreformatuan katalizatzaile kantitate gutxiagorekin lan egin daiteke bere aktibitatea ez dagoelako baldintzatuta pirolisiko etapa fisikoengatik (Artetxe, 2013).

### 2.3.1 Pirolisia

Pirolisia edo apurketa termikoa, hondakin plastikoen balioztapenerako metodorik interesgarriena da, batez ere adiziozko polimeroentzat, zeinak Europan kontsumitutako plastikoen %72a osatzen duten. Prozesu honek dituen abantailen artean aipatzekoak dira monomeroen berreskurapen eta automoziozko erregaien eta H<sub>2</sub>-aren lorpenaren eraginkortasuna, gasen eta hegazkorren kantitate txikiagoa sortzen direlarik gasifikazioarekin konparatuta eta kutsatzaileen isurtze txikiagoarekin (Al-Salem eta lag., 2009, 2010).

Proposatutako pirolisi prozesuak malguak dira eta plastiko desberdinen nahasketa tratatu dezakete. Ondorioz, hiri hondakin solidoen bilketan batutako plastikoak (López eta lag., 2010) edota material hauen nahasketa beste motako materialekin, biomasa adibidez (Luo eta lag., 2010), aproposak dira pirolisi prozesuetan erabiltzeko.

Pirolisi estrategia desberdinak daude erabilitako tenperaturaren arabera. Alde batetik, tenperatura baxuko pirolisiak edo *Back To Feedstock* (BTF) ezkoak sortzera bideratzen da (poliolefinen kasuan) eta bestetik, tenperatura altuko pirolisia edo *Back To Monomer* (BTM) polimeroak osatzen zituzten monomeroak sortzera (poliolefinen kasuan) edo erregai gaseoso edo likidoak sortzera bideratzen da (Kastner eta Kaminsky, 1995).

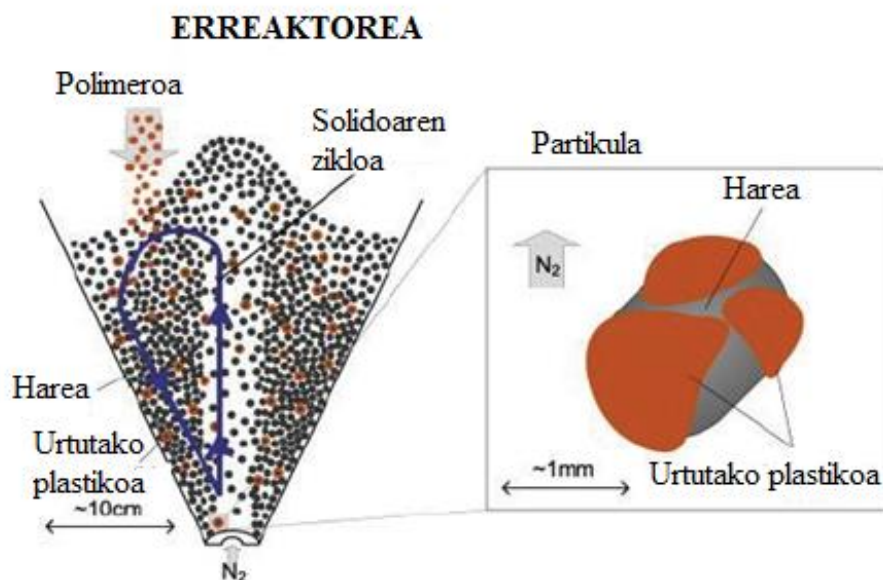
Temperatura pirolisiaren parametro garrantzitsuena da, zeina produktuen distribuzioa determinatuko duen. Horrela, tenperatura baxuetan batez ere bitarteko produktuak sortzen dira (ezkoak). Aldiz, tenperatura altuetan produktu gaseosoak sortuko dira gehienbat (Westerhout eta lag., 1998a).

Pirolisia aurrera eramateko hainbat errektore mota ikertu dira. Adibidez, ohandze fluidizatuko errektoreak (areak fluidizazioa laguntzen duelarik) plastikoak tratatzeko abantailak aurkezten ditu izan ere, materia eta bero transferentzia egokiak ahalbidetzen ditu eta errektore osoan tenperatura konstantea mantentzeko gai da (Jung eta lag., 2010). 600 °C-ko tenperatura baino baxuagoetan errektorearen mugimendu indartsuagoa behar da, plastikoen aglomerazioa ekiditeko eta horrela errektorearen blokeoa ekiditeko. Horretarako iturri ohandze koniko errektorea ikertu da, gas solido kontaktu egokia aurkezten duelarik, plastikoen aglomerazioa ekiditen delarik (Aguado eta lag., 2005).

Errektore honen abantailak ohiko iturri ohandze errektoreen antzekoak dira (zilindrikoak oinarri koniko batekin), ezaugarriak geometria koniko honen ondorioz potentziatuta daudelarik. Diseinatze eta eraikitze errazak dira, karga galera txikia erakusten dute, partikulen arteko kontaktu egokia, faseen arteko materia eta bero transmisio abiadura altua erakusten dute, gasaren emariaren aukera anitzak erakusten ditu, gasaren erresidentzia

denbora txikia eta solidorako erregimen jarraian lan egiteko aukera ezin hobeak erakusten ditu.

2.6 Irudian iturri ohantze koniko erreaktorean pirolisi termikoan gertatzen diren etapak ikus daitezke (Elordi, 2010): i) harea estaltzen duen plastikoaren urtzea; ii) estalduriko partikulen mugimendu ziklikoa hegazkortze prozesuak irauten duen bitartean.



**2.6 Irudia.** Poliolefinen pirolisia iturri ohantze konikoan (Elordi, 2010).

Pirolisirako erreaktore hauen garapena ikerketa fluidodinamikoetan oinarritzen dira, egitura erregularra eta Geldart sailkapenaren D taldean sailkatzen diren esfera eta solidoetarako (Olazar eta lag., 1993, 1999; San José eta lag., 1998a,b).

Iturri ohantze koniko erreaktorean (500 °C) plastiko desberdinekin egindako pirolisian lortutako produktuak 2.1 Taulan ageri dira. Taulan ikus daitekeenez, dentsitate altuko polietilenoaren (HDPE) eta polipropilenoaren (PP) pirolisian lorturiko produktuen distribuzioa antzeko da, bi konposatuak poliolefinak dira eta. Lortutako produktu nagusiak ezkoak dira, hau da, hidrokarburu linealak ( $C_{21}^+$ ). Poliestirenoarekin (PS) batez ere estirenoa lortzen da, polimero honen monomeroa baita. Polietilen tereftalatoak (PET), jatorri oxigenatua duenez, sortutako produktuak aurrekoekin konparatuta oso desberdinak dira. Konposatu ugari sortuko dira (ez da beste aurreko hirurak bezain selektiboa), hala nola,  $CO_2$ , azido bentzoikoa, eta abar. Ez dira LDPE, LLDPE eta PVC-a aztertu. Izan ere lehenengo biak HDPE-ren oso antzekoak dira (produktu berdinak lortuko lirateke) eta hirugarrenean kloroaren presentzia dela eta, azido klorhidrikoa sortuko litzateke, korrosio arazoak sortuz. Gainera, produktu organikoa kloratuak sortuko liratzeko, operaziorako arazoak ematen dituztenak.

Arazoa konpontzeko, Cl-a elimintatzeko gehigarriak erabiltzea proposatu da ( $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ), kloroa  $CaCl_2$ -ra bihurtzeko. Absorbatzaile hauek ohantzean egongo liratzeko, sortutako HCl-arekin erreakzionatuz eta  $CaCl_2$  sortuz. Konposatu honen arazoak bere pisu molekularra eta dentsitatea dira, izan ere, altuagoak direnez gero, ohantzearen defluidizazioa gertatuko litzateke. Ondorioz, beharrezkoa izango litzateke etengabe produktu hau kanporatzea (Artetxe, 2013).

**2.1 Taula.** Plastikoa mota desberdinekin lortutako produktuak eta dagokien etekina.

Plastikoa	Egitura	Poduktu nagusia	Etekina (% masan)	Bestelako produktuak	Erreferentzia
HDPE	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Zerak	70	Parafina eta olefinak C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	Elordi eta lag., 2011
PP	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	Zerak	75	Parafina eta olefinak C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	Arabiourrutia eta lag., 2011
PS	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-)_n$	Estirenoa	62	Aromatiko arinak	Aguado eta lag., 2002
PET	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	CO <sub>2</sub>  Azido bentoiko	29  27	CO, azetaldehidoa, beste konposatu oxigenatuak	Artetxe eta lag., 2010

### 2.3.2 Erreformatua

Hidrogenoaren lorpenerako teknologiarik erabiliena ur baporearen bidezko erreformatu katalitiko da. Beste teknika batzuk erabili daitezke, hala nola, oxidazio partziala eta erreformatu autotermikoa. Hala ere, ur baporearen bidezko erreformatuak beste teknologiekin konparatuta hainbat abantaila erakusten ditu:

- i) Hidrogenoaren kontzentrazioa altuagoa (%70-80 baporearen bidezko erreformatuan eta %40-50 oxidazio partzian eta erreformatu autotermikoan, oinarri lehorrean).
- ii) CO<sub>2</sub>-aren emisio txikiagoak sortutako hidrogeno mol bakoitzeko (0.3 baporearen bidezko erreformatuan eta 1 eta 1.3 erreformatu autotermiko eta oxidazio partzialen kasurako).
- iii) Oxigenoaren edo konprimitutako airearentzako konpresorerik instalatzea ez da beharrezkoa, instalazio hauek inbertsio handienak eskatzen dituztenak direla kontuan hartuz.
- iv) Leherketarako arriskua txikiagoa da.
- v) Eskala handian hidrogenoa lortzeko aukerarik merkeena da. Gainera datu asko ezagutzen dira honen inguruan (prozesuaren inguruan, erreformatuaren inguruan, termodinamika, zinetika, erreakzio mekanismoa eta katalizatzailearen inguruan) 30.hamarkadatik aurrera eskala industrialean prozesu hau erabiltzen hasi baitzen.

Abantaila guzti hauek direla eta, hidrokarburoen ur bapore bidezko erreformatua hidrogenoaren lorpenerako biderik interesgarriena dela ondorioztatu da.

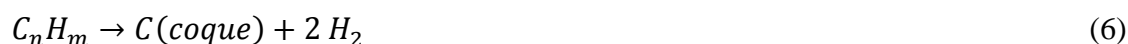
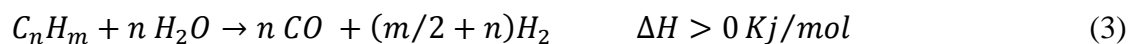
Ur bapore bidezko erreformatu katalitikoan, metanoa edota beste motako hidrokarburoak hidrogeno eta karbono monoxidoan bihurtzen dira, ur baporearekin erreakzionatzean katalizatzaile baten gainazalean. Katalizatzaile hau normalean nikela da, oxido metaliko baten gainean jasanda.

Erreakzio nagusiak honakoak dira:

- Gas naturalarentzako:



- Hidrokarburo handiagoentzako:



Kasu gehienetan, hidrokarburoen ur baporearen bidezko erreformatua sintesi gasa ( $H_2+CO$ ) lortzeko erabili da, ondoren metanolaren edo amoniakoaren ekoizpenean erabiltzeko, baina hidrogenoaren lorpenerako ere erabili da.

Erreformatuaren ekuazioa (3. Ekuazioa) oso prozesu endotermikoa da ( $\Delta H = 1175 \text{ kJ mol}^{-1}$ , n-heptanorako). Metanoa ez den kasu guztietarako, aipatutako erreakzioa itzulezina da eta produktuen distribuzioa 4. Ekuazioaren (metanizazio erreakzioa) eta 5. Ekuazioaren (karbono monoxidoaren transformazioa uraren presentzian, *Water Gas Shift* edo WGS izenez ezaguna den erreakzioa) oreka termodinamikoaren funtzio da. Guzti hau kontuan hartuta, hidrogenoaren produkzioa tenperatura altuetan, presio baxuetan eta ur/karbono erlazio altuetarako faboratuta egongo da. Aipatzeko da, praktikan orekako konposizioa modifikatu daitezkeela erreakzio paraleloak edo ondoz ondoko erreakzioak sor daitezkeelako.

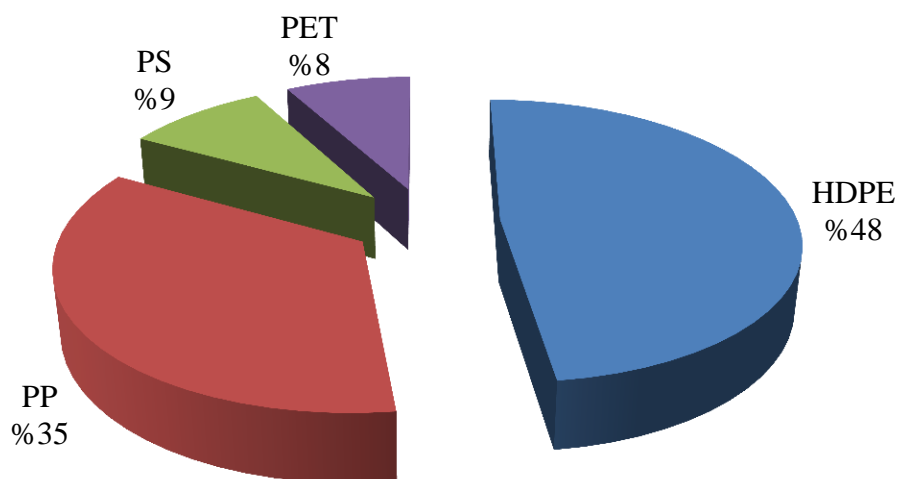
Gaur egun katalizatzaile berrien bilaketan zentratu da ikerkuntza, aktibitatea, selektibitatea eta egonkortasuna operazio baldintza tarte zabal batean bermatzeko. Nahiz eta nikelan oinarritutako katalizatzaileen desabantailarik garrantzitsuena kokearen eraketa izan, ur baporearen bidezko erreformatuetan metalik erabiliena da, haren kostu txikia eta iraunkortasun luzea dela eta.

### 3. ATAL ESPERIMENTALA

#### 3.1 PLASTIKOEN ETA KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA

Esperimentuak dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), polipropilenoa (PP), poliestirenoa (PS) eta polietilen tereftalatoa (PET) nahastuz burutu dira, lortutako hidrogeno etekina aztertzeko.

Erreaktorera elikatzen den nahasketan plastiko bakoitzaren kantitatea finkatzeko, hiri hondakin solidoetan aurkitzen diren plastikoaren ehunekoak hartu dira kontuan (2.1 Irudia). Horrela, HDPE-aren, LDPE-aren eta LLDPE-aren ehunekoak batu eta HDPE moduan kontuan hartu dira izan ere ezaugarri antzekoak dituzte. PVC baztertu egin da honek sortutako konposatu organiko kloratuak eta azido klorhidrikoak sor dezakeen korrosioa eta arazo operazionalak direla eta. Ondorioz, elikaduraren proportzioa %48a HDPE, %35 PP, %9 PS eta %8 PET izan da. 3.1 Irudian ikus daitekeenez, elikaduraren % 83 poliolefinei, ondorioz, nahiz eta plastikoaren nahasketan bat izan pirolisi produkturik nagusia ezkoak izango dira.



**3.1 Irudia.** Plastiko mota desberdinen ehunekoak elikaduran.

HDPE, PP eta PS, *Dow Chemical* (Tarragona, Espainia) enpresak hornitu ditu 4 mm-tako diametroko *pellets*-etan. PET, *Artenius PET Brand Seda Group* (Espainia) enpresak hornitu du, 3 mm x 2.5 mm x 2 mm dimentsioekin. Iturri ohantze konikoan pirolisiak duen portaera ona dela eta, material plastikoak zuzenean elikatu dira. 3.1 Taulan plastiko hauen propietate desberdinak azaltzen dira: batezbesteko pisu molekularra, dentsitate erreala eta goi mailako potentzia kalorifikoa.

### 3.1 Taula. Erabilitako material plastikoaren ezaugarriak.

Plastikoa	*Mw (g mol <sup>-1</sup> )	ρ (kg m <sup>-3</sup> )	P.K. (MJ kg <sup>-1</sup> )
HDPE	28	940	43
PP	42	890	44
PS	104	1030	37
PET	192.2	1380	33

\*Mw = errepikatzen den unitate bakoitzaren pisu molekularra.

Erabilitako katalizatzailea, nikelezko katalizatzaile komertzial bat izan da. Enpresa hornitzailearekin sinatutako akordioa konfidentziala dela eta, ezinezkoa da konposizioa argitzea, baina bai bere formulazio kimikoa, NiO, CaAl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Katalizatzaile hau G90 izendatzen da, *Süd Chemie* enpresak hornitua izan da zulatutako eraztun gisa (19 x 16 mm). Ni fase metalikoa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-n eutsita dago, zeinak Ca duen.

Katalizatzailea ehotu eta bahetu egin da 0.4-0.8 mm partikula diametro tarte batean, erreakzio baldintzetan egindako ikerketa fluidodinamikoetan ikusi baita tamainua optimoena dela.

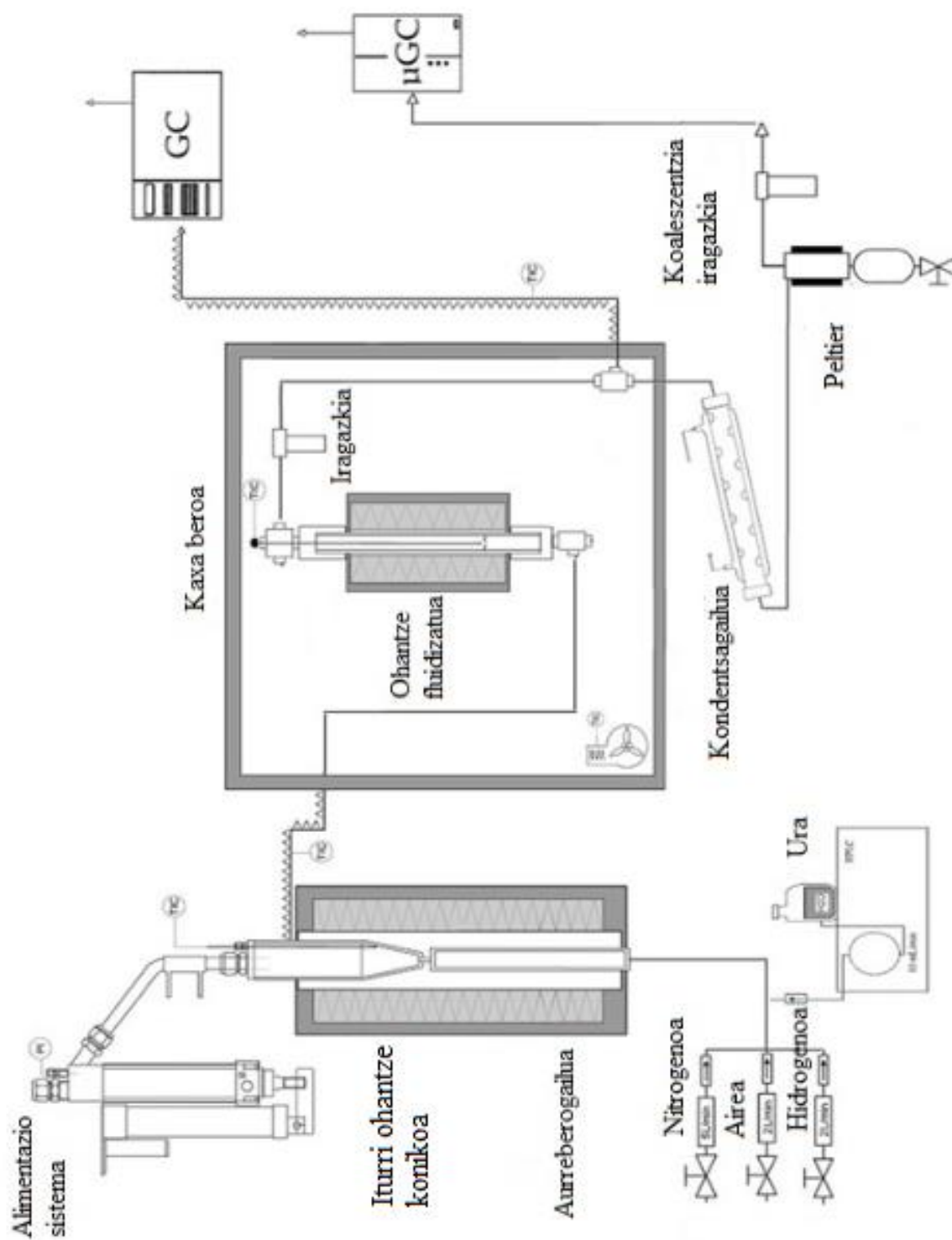
### 3.2 PIROLISI ETA ERREFORMATUKO PLANTA PILOTUA

3.2 Irudian erabilitako pirolisiko eta ur bapore bidezko erreformatuko planta ikus daiteke. Planta hau aurretik egindako beste ikerketa batzuetan oinarrituz garatu da, hala nola, hotzean egindako ikerketa fluidodinamikoetan (Olazar eta lag., 1993), plastikoen pirolisian egindako ikerketetan (Artetxe, 2013), biomasaren pirolisian (Amutio, 2011) eta neumatikoen pirolisian (Lopez, 2008). Ohantze fluidizatua erabiliz, pirolisian lorturiko produktuen erreformatua burutu da era jarraian.

Plantan dauden elementuak honako hauek dira:

- Solidoen elikadura sistema
- Gasen elikadura sistema
- Uraren elikadura sistema
- Erreakzio sistema
- Bereizketa sistema
- Analisi lerroa





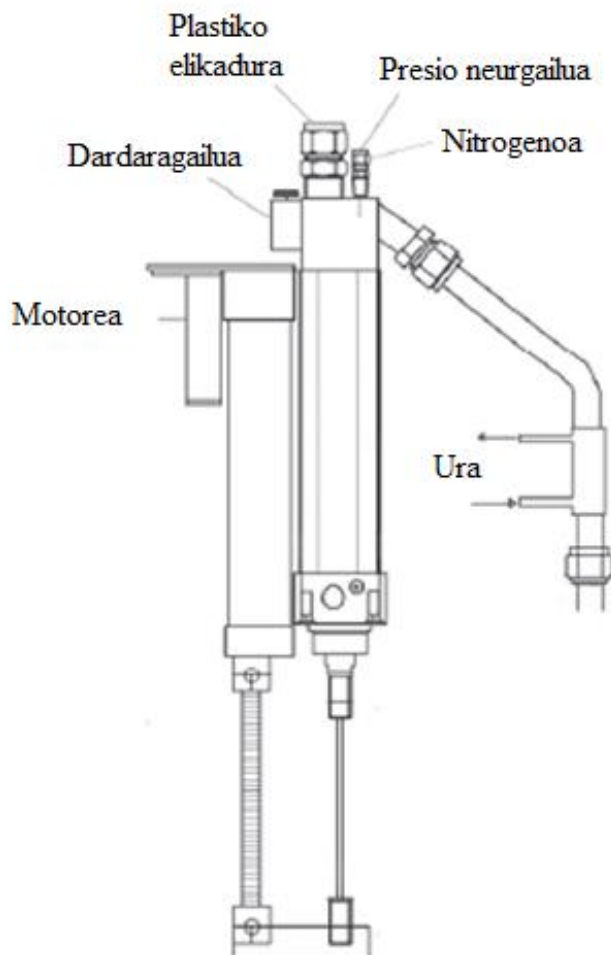
**3.2 Irudia.** Plastikoen pirolisirako eta baporearen bidezko erreformaturako planta pilotuaren eskema.

Jarraian aipatutako sistema eta elementuak deskribatuko dira banan bana.

### Solidoen elikadura sistema

Solidoak iturri ohantze koniko errektorerera elikatze sistema, elektrikoki jotzen edo lan egiten duen eta 20 zm-ko ibilbidea duen pistoi zilindriko batetan oinarritzen da (3.3 Irudia). Dosifikazio zilindroak 20 mm-ko barne diametroa dauka aluminiozko gainezkabide buru batekin. Elikagailua beteta dagoen eta pistoia goranzko ibilbidea egiten hasten denean gainezkabide honetatik solidoa (plastiko nahasketa) erortzen da errektoreraino 3/4" tamainako hodi baten zehar. Elikagailua eta errektorea errefrigerazio sistema baten bitartez konektatuta daude hodia hotz mantentzeko, plastikozko partikulen urtzea saihestuz hodian zehar. Errefrigeratzaile gisa ur zirkuitutik datorren ura erabili ohi da.

Solidoa dosifikatzailearen goiko aldetik kargatzen da. Solido elikagailuaren burua gas inertearekin konektatuta dago (nitrogenoa) gasen sarrerako presioa baino presio handiagoarekin solidoen fluxua errazteko errektorearen barnerantz. Zilindroaren igotze erregimena erregulatzeko, kontroladore batetara konektatuta dago eta hemen, nahi den dosifikazio erritmoa ezarri daiteke, hau da, plastikoaren elikatze abiadura.



### 3.3 Irudia. Plastikoak alimentatzeko sistema.

## **Gasen elikadura sistema**

Sartzen den gasaren emaria oso garrantzitsua da iturri erregimena mantentzeko, hau da, gasaren bero transferentzia eta erresidentzi denbora egokiak izateko. Pirolisi erreaktorearen beheko aldetik nitrogenoa, airea eta hidrogenoa elikatu daitezke. Erreaktorera heltzen den gasaren emaria kontrolatzeko eskuzko balbulak erabili dira, zeintzuk sistemara sartzen diren gas guztien sarrera ahalbidetzen duten beraien esku bidezko irekitzearen bitartez. Gas korronteen emariak erregulatzeko berriz, fluxu masiko neurgailuak erabili dira. Neurgailu hauen ostean jariakinak lerroan aurkako norazkoan zirkulatzea oztopatzen duten balbulak daude kokatuta.

## **Ura elikatze sistema**

Erreformatuan beharrezkoa den ur baporea sortzeko, presio altuko likidoak dosifikatzeko ponpa bat instalatu da kaxa beroaren kanpoan, HPLC motakoa, bere funtzioa ura pirolisiko erreaktoreara elikatzea delarik. Desplazamendu positiboko ponpa bat da diseinuko emari maximoa  $10 \text{ ml min}^{-1}$ -koa duena.

## **Erreakzio sistema**

Erreakzio sistema, plastikoen pirolisia gertatzen den iturri ohantze konikoarekin eta pirolisian sortu diren gasen ur bapore bidezko erreformatua gertatzen den ohantze fluidizatuko erreaktore batekin osatuta dago. Ohantze fluidizatuko erreaktorea kaxa beroaren barruan kokatuta dago non  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ -tako tenperatura mantentzen den. Honela lehenengo etapan sortutako konposatu astunen eta ur lurrunaren kondentsazioa ekiditen da. Pirolisiko erreaktorea kaxatik kanpo aurkitzen da.

### *Pirolisiko erreaktorea*

Pirolisiko erreaktoreak bi sarrera ditu goiko aldean, bata solidoen elikadurari dagokiona eta bestea parte konikoaren erdialderaino iristen den termopareari dagokiona. Bestalde, erreaktoreko beheko aldean  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ -raino berotuta dagoen gasen sarrera aurkitzen da. Berotutako gas hauek, beheago dagoen berogailu batetik datoz.

Forma zilindrikoa duen erreaktoreko beheko partea, gasen berogailua da aurretik aipatu bezala. Berogailu honen funtsa, pirolisiko prozesuak beharrezkoa duen tenperatura mailaraino gas hauen tenperatura igotzean datza.

Erreaktoreak beheko aldean 50 mikrako sare metaliko bat dauka solidoak eusteko helburuarekin, kasu honetan, solidoa harea da.

Erreaktorea labe baten barruan aurkitzen da. Labea altzairu herdoilgaitzezko karkasa da, zeramikazko zuntzez beteta dago eta barnean berotzeko erresistentzia dauka. 520 mm-tako luzera eta 1250W-ko potentzia dauka eta erreakziorako beharrezkoa den tenperatura lortzeko behar adinako energia kalorifikoa emateaz gain, elikatzen den gas korrontea aurreberotzeko beharrezko energia ematen du.

Deskribatutako gasak ez ezik, likidoa (ura) ere elikatzen da erreaktorearen beheko partetik. Korronte hau gas nahastearen korrontearekin nahasi aurretik lurrundu egin behar da eta horretarako lurrungailu bat dago.

### *Baporearen bidezko erreformatu katalitikoko erreaktorea*

Erreaktore zilindrikoa da, 440 mm-tako luzera eta 1 ½"-ko diametroa duena. Erreaktore barruan altzairuzko sare hirukoitza dago, katalizatzailaren ohantzea jartzeko. Pirolisian sortutako gasak ohantzearen beheko aldetik sartzen dira fluidizazioa sortzeko eta sortutako produktuak erreaktorearen goiko aldetik irteten dira. Aurretik ohantze finkoarekin egindako ikerketen ohantzea oztopatzen zuen koke ugari sortzen zela ikusi zen eta horregatik kasu honetan ohantze fluidizatuarekin egin da lan (Erkiaga, 2014). Ohantze fluidizatuko sistema erabilia tenperatura gradientek ekiditen dira, kokea sortzen duten erreakzio sekundarioak minimizatzen direlarik. Erreaktoreko labea, zeramikazko zuntzez beteta dagoen altzairu herdoilgaitzezko karkaxa batez osatuta dago zeinek barruan beroa emateko erresistentzia aurkitzen daukan. Erresistentzia honek 305 mm-ko luzera eta 550W-ko potentzia ematen ditu eta 800 °C-tako tenperaturara heltzeko bezainbeste energia kalorifikoa emateko gai da.

### **Bereizteko sistema**

Pirolisian sortutako gasak erreaktoreko goiko aldetik irteten dira eta ohantze fluidizatua zeharkatu ostean likido-gas bereizketa sistematik igarotzen dira. Lehenik eta behin, erreformatuko erreaktorean sor daitekeen kokearen partikulak (gasak arrastratu dituenak) biltzeko iragazkia dago. Irteerako korrontearen lagina bat lerroan aztertu da gas-kromatografiaren bidez (laginaren kondentsazioa ekiditeko 280 °C-tan mantendu da analisi ekipora doan lerroa) eta gainontzekoa kondentsagailu batetik pasatzen da non erreakzio produktuak hoditik zirkulatzen duten eta ura kanpotik doan.

Kondentsadorearen irteerako korrontea 150 ml-tako edukiera duen gordailu batera bideratzen da. Hemen likidotze puntu txikiko produktuak kondentsatzen dira. Gordailua 2-3 °C-taraino hozten da, Peltier zelula baten laguntzaz, kontrol unitateak piztean automatikoki martxan jartzen dena. Kondentsatutako produktuak batu egiten dira behean kokatutako 0.5 l-ko gordailuan batean.

Kondentsatu ez diren produktuak koaleszentzia iragazkitik pasaratzen dira, gasak analisi sistemara garbi bidaltzen direla bermatzeko.

### **Produktuak analizatzeko sistema**

Produktuen analisisirako teknika kromatografikoak erabili dira. Lurrunkorrak diren konposatuetarako *Varian 3900* gas kromatografoa (GC) erabili da eta konposatu arinentzako *Varian 4900* mikro-kromatografoa (µGC).

## **3.3 PRODUKTUEN ANALISIA LERROAN**

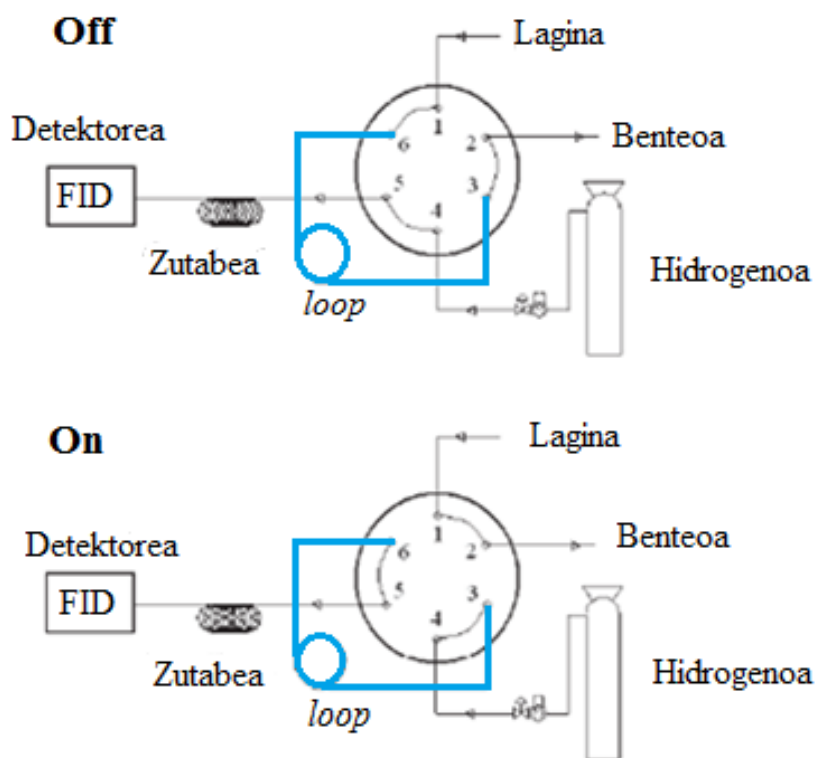
Lortutako produktuen kuantifikazioa burutzeko, bigarren erreaktoretik irteten den korrontearen produktu hegazkorrenak *Varian 3900* gas kromatografo bat erabiliz aztertu dira. Konposatu astunenak kondentsatu ondoren, gas iraunkorrak *Varian 4900* gas mikro-kromatografo batekin analizatu dira, lehenengoan kuantifikatu ezin daitezkeen konposatuak kuantifikatzeko.

### 3.3.1 Gas kromatografoa (GC)

*Varian 3900* gas kromatografoak injektore bat, laginketarako balbula bat eta FID ionizazio detektore bat ditu.

Lortutako produktuen korronea bigarren erreaktoretik irteten denean, kondentsazioa gertatu aurretik, korronearen frakzio bat gas kromatografora bidaltzen da, 280 °C-tan mantentzen den lerroan zehar produktu astunen kondentsazioa ekiditeko. Beharrezkoa den fluxua mintzezko ponpa baten bidez lortzen da, kromatografoaren benteora konektatuta dagoena.

3.4 Irudian gas kromatografoaren laginketa balbularen eskema adierazi da. Ikus daitekeen moduan, balbula “off” posizioan dagoenean lagina *loop*-etik igarotzen da xurgatze ponparen eraginez. Ondoren, atmosferara isurtzen da. Hidrogenoak gas eramaile modura lan egiten du. Honek zutabea zeharkatzen du eta detektorera iristen da. Eragile pneumatiko bat erabiliz balbula “on” posizioara pasaratzen da. Kasu honetan, hidrogenoa *loop*-etik pasaratzen da, bertan dagoen edukia injektorera bideratzen duelarik. Horrela, laginaren zati bat zutabera sartzen da eta gainerakoa benteora bideratzen da.

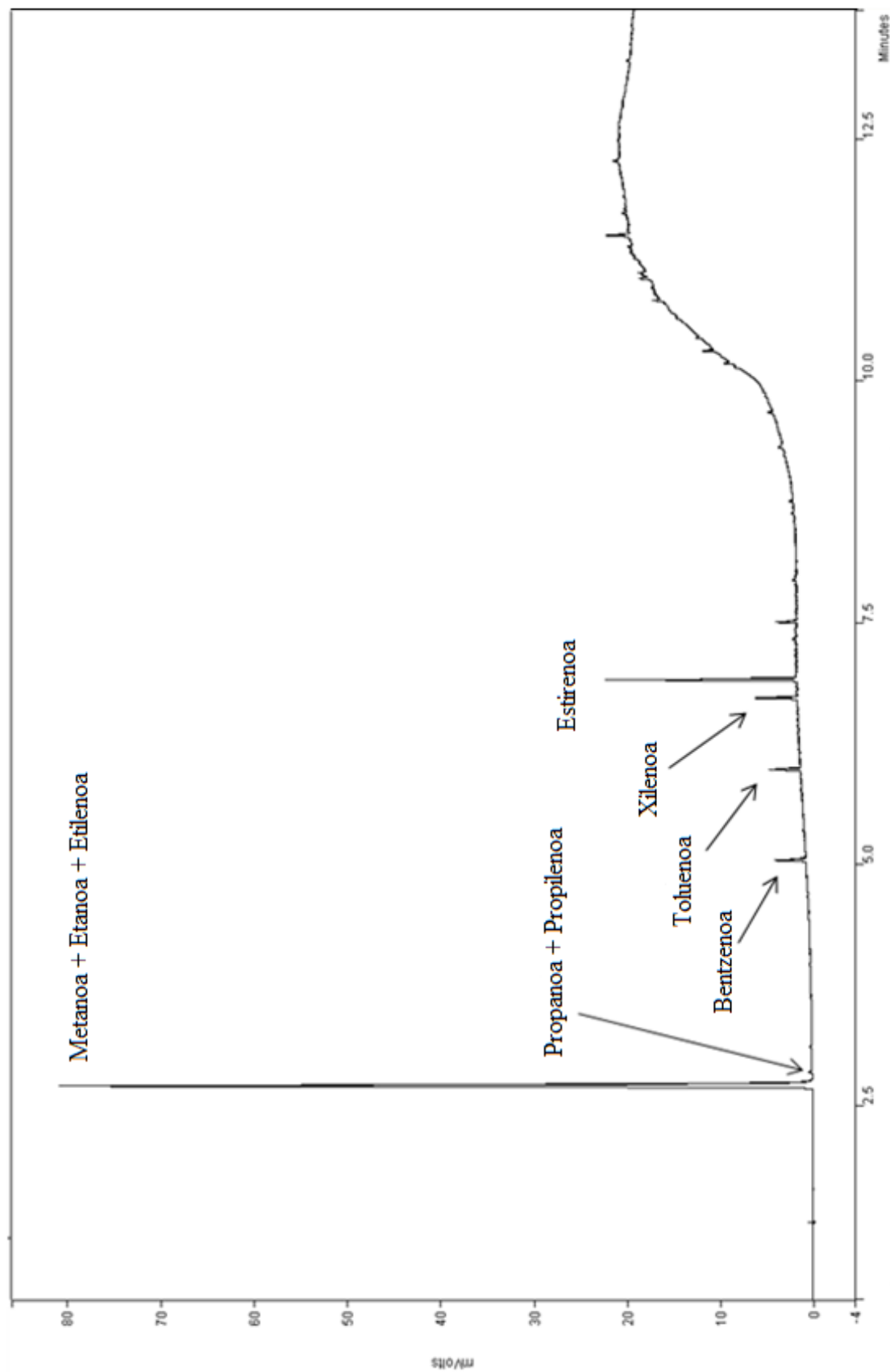


**3.4 Irudia.** *Varian 3900* kromatografoaren laginketa balbularen eskema.

3.5 Irudian kromatografora bidalitako lagin baten emaitzak ikus daitezke. Kromatograma honetatik abiatuz, ordenagailuko programak grafikoan lortutako pikuen integrazioa burutzen du, zuzenean piku bakoitzari dagokion azalera itzultzen duelarik. Ekipoak konposatu desberdinak pisu molekularren arabera bereizten ditu. Horrela, konposatu arinenak lehenago agertuko dira eta ondoren, tenperatura 30 °C min<sup>-1</sup>-tako arrapalaz igotzen hasiko da 305 °C tako tenperatura lortu arte, honela konposatu astunak azkar agertuz eta amaieran zutabearen laginaren hondarrik gelditzen ez dela bermatuz.

Lortutako azalerak, laginean aurkitzen diren konposatuen masa portzentaiarekiko zuzenki proportzionalak (hidrokarburoak baitira) dira beraz, datu hauek zuzenean hartu daitezke. Baina programak ez daki pikua bakoitza zein konposaturi dagokion, ondorioz, aurretik konposatu desberdinak analizatu dira banan bana (tenperatura arrapala berdina erabiliz), agertzen direneko denbora lortu delarik.

Aipatutako irudian lehenengo pikua 2.5 minutuan agertzen da, metano, etano eta etilenori dagokiona. Ondoren, propano eta propilenoaren pikua agertzen da. Azkenik, bata bestearen atzetik bentzeno, tolueno, xileno eta estirenoa agertzen dira. Puntu horretatik aurrera, hidrokarburo handiagoak ( $C_9^+$ ) agertuko dira. Agertutako lehenengo bi pikuk konposatu bat baino gehiagori dagozkio horregatik, beharrezkoa izango da mikro-kromatografoaren analisisa burutzea, bakoitzari dagokion kantitatea kuantifikatzeko.



### 3.3.2 Gasen mikro-kromatografoa (Micro GC)

*Varian 4900* mikro-kromatografoa aurreko kromatografoarekin analizatu ezin daitezkeen konposatuak, hots gas iraunkorrak, kuantifikatzeko erabili da. Erreformatuko errektoreko irteerako gas korronea, bere lagin bat kromatografoa bidali ondoren, kondentsagailu batetik pasatzen da konposatu hegazkorak kondentsatzeko eta batzeko. Ondoren kondentsatu ez diren gasak mikro-kromatografoa bidaltzen dira. Kromatografo honek lau kanal ditu, lau modulu analitikoaz gain injektorea, zutabea eta detektorea (TCD) dutenak.

- A kanala: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> eta CO-aren analisia burutzen da.
- B kanala: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, etileno, etano, propileno eta propanoa aztertzen dira.
- C kanala: C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> hidrokarburoen analisia egiten da.
- D kanala: Etano, etileno, propano, propileno, eta C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> hidrokarburoak analizatzen dira

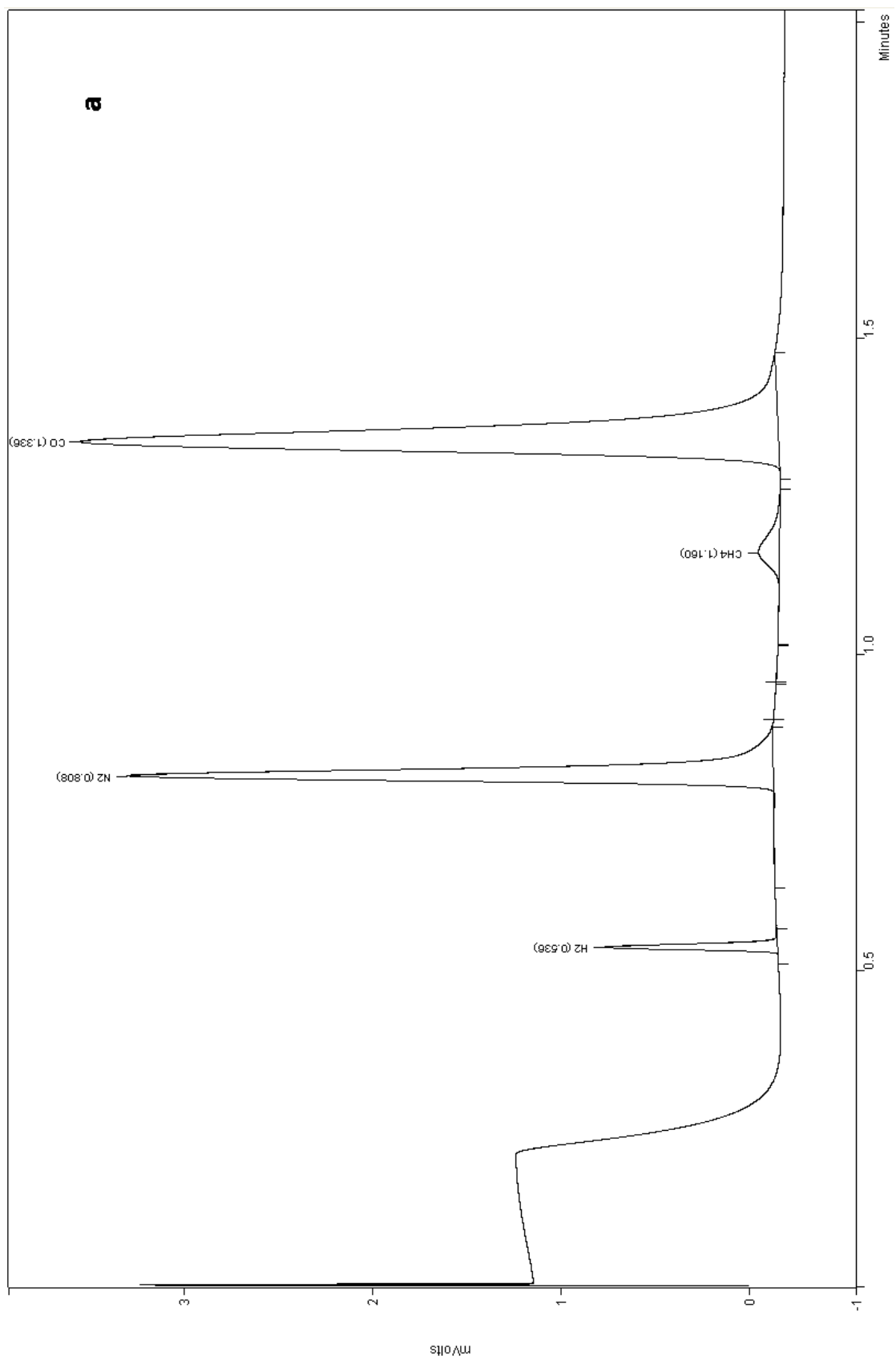
Mikro-kromatografoaren kasuan, lortutako pikoak ez dira kontzentrazioarekiko proportzionalak. Beraz, beharrezko da konposatu bakoitzerako kalibrazio kurba bat burutzea, piku bakoitza dagokion kontzentrazioarekin erlazionatzeko. Kalibrazio kurbak lortzeko, hainbat konposaturen kontzentrazio desberdinak (ezagunak direnak) injektatu dira eta kontzentrazio bakoitzari dagokion pikua apuntatu da. Lortutako kalibrazio faktoreak 3.2 Taulan adierazi dira.

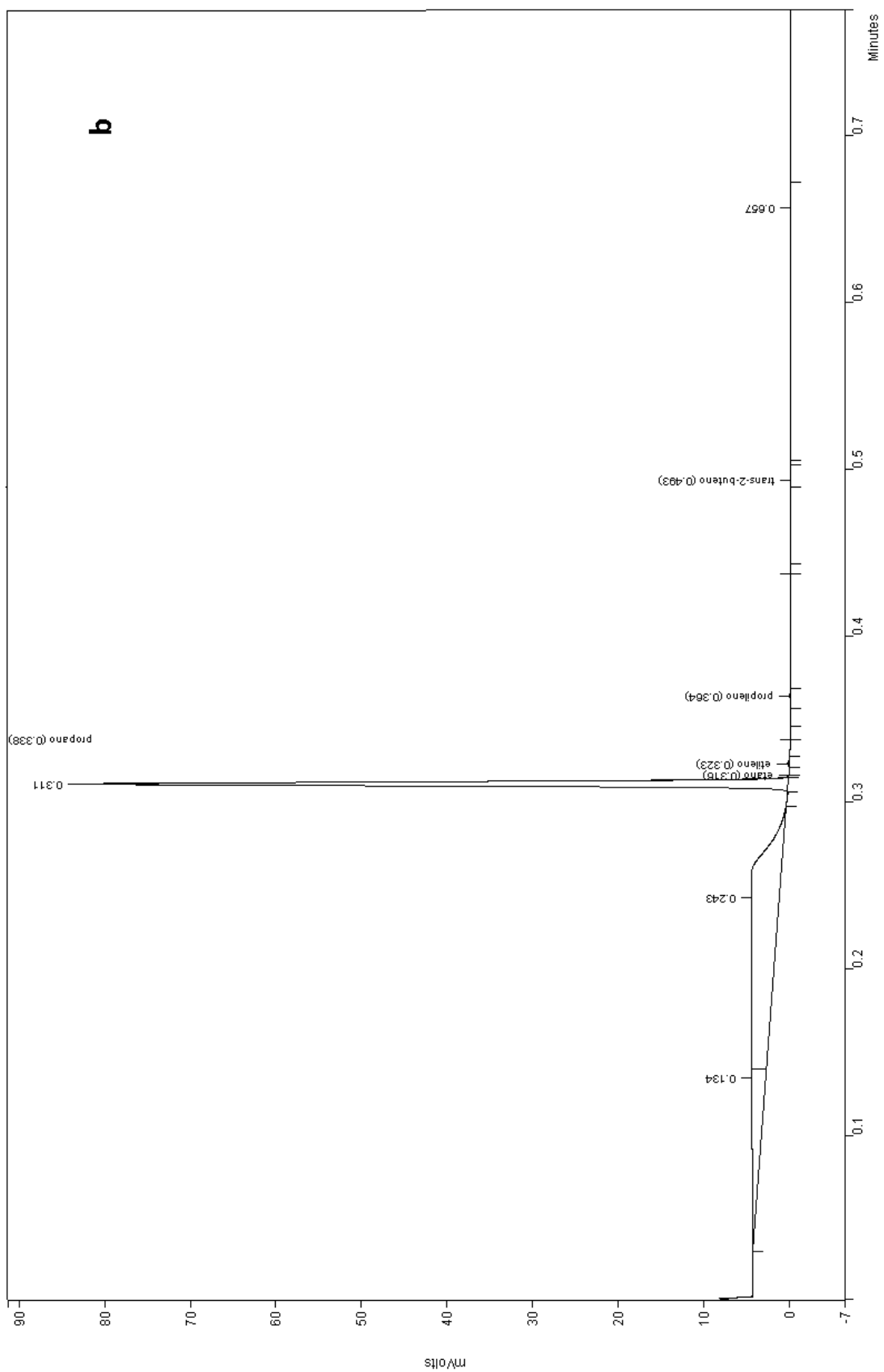
**3.2 Taula.** Konposatu bakoitzari dagokion kalibrazio faktorea.

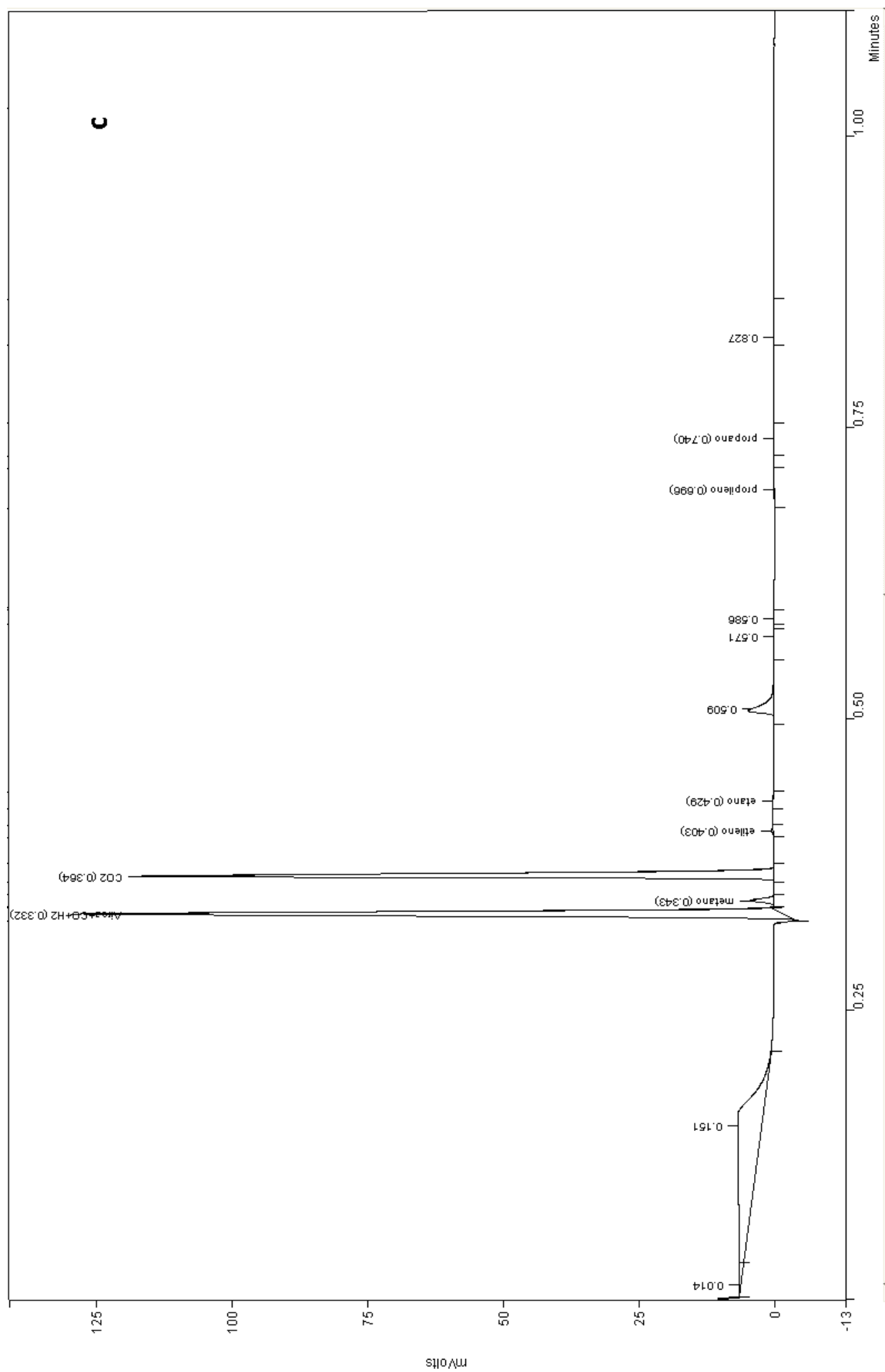
Konposatua	TCD1	TCD2	TCD3
Hidrogenoa	376	-	-
Metanoa	4.2	2.1	-
CO	3.5	-	-
CO <sub>2</sub>	1.7	-	-
Etilenoa	-	2.8	4.3
Etanoa	-	2.8	4.2
Propilenoa	-	1.8	3.5
Propanoa	-	1.7	3.3

3.6 Irudian A, B eta D kanaletan lortutako kromatogramak ikus daitezke.





**b**



**3.6 Irudia.**  $\mu$ GC-an lortutako kromatograma baten adibidea, a) A kanala, b) B kanala eta c) D kanala

### 3.4 OPERAZIO BALDINTZAK

Pirolisi saiakuntzak presio atmosferikoan eta 500 °C-tan burutu dira, izan ere, aurreko ikerketetan frogatu da ohandzearen defluidizazioa ekiditeko eta aldi berean beharizan energetikoak asetzeko tenperatura minimoa dela.

Prozesuaren operazio egokia burutzeko bi parametro garrantzitsu ohandzearen masa eta elikatutako emaria dira. Plastikoa nahasketa era jarraian elikatu da, 0.75 g min<sup>-1</sup> emariarekin. Uraren elikadura emaria 3 ml min<sup>-1</sup>-takoa izan da, ondorioz, bapore/plastiko erlazioa 4-koa da. Erreaktorearen defluidizazioa ekiditeko eta iturri ohandze koniko osoan mugimendu indartsua ziurtatzeko 50 g hare erabili dira 0.3-0.355 mm-ko tamainarekin. Gainera, hareak ohandzearen isotermizitatea bermatu eta elikatutako plastikoari bero transferentzia altua pasaraztea ziurtatzen du. Pirolisi erreakzioa burutzeko agente fluidizatzaile inerte bat beharrezkoa da. Normalean nitrogenoa erabiltzen da baina kasu honetan ura erabili da, erreformatuan (bigarren etapan) beharrezkoa baita. Gainera, pirolisian erabilitako tenperaturan (500 °C) ez du erreakzioan parte hartzen. Modu honetan lortutako gasak (produktua) ez dira nitrogenoan diluiturik egongo eta ez da beharrezkoa izango ondoren bereiztea.

Ur baporearen bidezko erreformatua 700 °C-tan burutu da, aurreko ikerketetan frogatu baita HDPE-ren kasurako tenperatura optimoena dela. Ondorioz, elikatutako plastiko nahasketaren proportziorik handiena konposatu honi dagokionez (%48) maila termiko berdina erabili da.

Ohandze fluidizatuan 25 g-ko ohandzea erabili da, 12.5 g katalizatzaile erabiliz. Katalizatzailearen tamaina 0.4-0.8 mm-koa da eta gainerako 12.5 g-ak 0.3-0.355 mm-tako harea izan da. Bai harearen bai katalizatzailearen tamaina aukeratzeko ikerketa fluidodinamikoak burutu dira, ohandze fluidizatuaren erabiliera egokia ziurtatuz. Ondorioz, erabilitako denbora espaziala 16.7 g<sub>katalizatzaile</sub> min g<sub>plastiko</sub><sup>-1</sup> izan da.

Esperimentuak aurrera eraman aurretik, katalizatzailea erreduzitu da %10 hidrogenoa duen nitrogeno korrante bat erabiliz. Erredukzioa 710 °C-tan burutu da 4 orduz. Elikagailua ere kalibratu egin da, 0.75 g min<sup>-1</sup>-ko elikadura bermatuz. Gainera, elikadura ahalik eta homogeneoa dela ziurtatzeko, kalibrazioa burutu den bitartean, elikatutako masaren kantitate batzuk bildu dira. Masa honen plastiko desberdinak banatu dira eta HDPE, PP, PS eta PET proportzioa kalkulatu dira.

Erreakzioak aurrera egin ahala, kokea sortzen doa eta katalizatzailea estaltzen hasten da desaktibatuz. Ondorioz, eraginkortasuna jeisten da. Horregatik, prozesu osoan zehar irteerako korrantea analizatzen da, produktuen etekina jeisten joango baita kokea sortzen den heinean.

Erreakzio osoa ezin da aldi bakar batean burutu. Izan ere, kromatografoak 20 minutu behar ditu analisia burutzeko. Horregatik, 6-7 minuturo (egoera egonkorra lortutakoan) erreakzioa gelditu da irteerako produktuak analizatzeko. Mikro-kromatografoak ez du horrelako arazorik, analisia 2 minututan egiten baitu.

Hori dela eta, esperimentuan zehar egindako prozedura honakoa izan da. Plastikoa elikatzen hasten da eta behin egoera egonkorra lortutakoan (tenperatura egonkorra) eta presioaren igoera gertatzen denean (iturri ohandze konikoan jada gasak sortzen hasi direlaren adierazlea, hau da, erreakzioa hasi delaren adierazlea) zero denbora kontsideratzen da eta pintxatu egiten da, hau da lagina bidaltzen da. Ondorengo sei minututan bi-hiru aldiz pintxatuko da mikro-kromatografoan eta behin kromatografoan. Sei minutuak amaitzean erreakzioa gelditzen da

eta kromatografoak 20 minutuko analisisia egin arte itxaroten da. Kromatograma ikustean erabakiko da erreakzioarekin aurrera jarraituko den edo katalizatzailea desaktibatu den, hau da, ezko kantitate handiak ikusten badira katalizatzailearen desaktibazioa dagoela ondorioztatu daiteke eta ondorioz erreakzioa gelditu egingo da. Azaldutako prozedura behin eta berriz egiten da.

Azkenean, 126 minutuko erreakzioa burutu da (2 ordu gutxigorabehera) 93 g plastiko elikatu direlarik.

## 4. EMAITZAK

Aurretik aipatutako bi etapetan lortutako emaitzak azalduko dira, pirolisian sortutako gasak erreformatu ondoren (ohantze fluidizatuan) lortutako kromatogrametik abiatuz.

### 4.1. UR BAPOREAREN BIDEZKO ERREFORMATUA

Lortutako emaitzekin erreakzioaren kuantifikazioa burutzeko bi parametro aztertu dira denboran zehar. Alde batetik karbonoaren konbertsioa, X, eta bestetik sortutako produktuen etekina,  $R_i$ .

Karbonoaren konbertsioa honako espresioaren bidez adierazten da,

$$X = \frac{\text{gasean dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \quad (8)$$

Konposatu karbonatuetarako etekinak ondorengo eran kalkulatu dira,

$$R_{CO_2} = \frac{\text{sortutako } CO_2\text{-an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \quad (9)$$

$$R_{CO} = \frac{\text{sortutako CO-an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \quad (10)$$

$$R_{CH_4} = \frac{\text{sortutako } CH_4\text{-an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \quad (11)$$

$$R_{Hk} = \frac{\text{sortutako Hk-etan dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \quad (12)$$

Produktu hauek gas korrontea osatzen dutenez, argi dago etekin hauen batuketa lortutako konbertsioaren berdina dela.

Hidrogenoaren etekinerako hurrengo espresioa erabili da,

$$R_{H_2} = \frac{\text{sortutako } H_2 \text{ molak}}{H_2 \text{ mol teorikoak}} \quad (13)$$

$H_2$  mol teorikoak, gasean dauden konposatu sekundario guztiak (hidrokarburo guztiak) eta karbono monoxidoa guztiz erreformatuko balira (hidrogenora konbertituz) zenbat hidrogeno lortuko litzateke adierazten du, irteerako gas korrontea soilik hidrogenoz eta karbono dioxidoz osatuta gongo litzateke.

Ondoren, zero denboran lortutako emaitzak adierazi dira, hau da, katalizatzailearen aktibitatea erabatekoa denean.

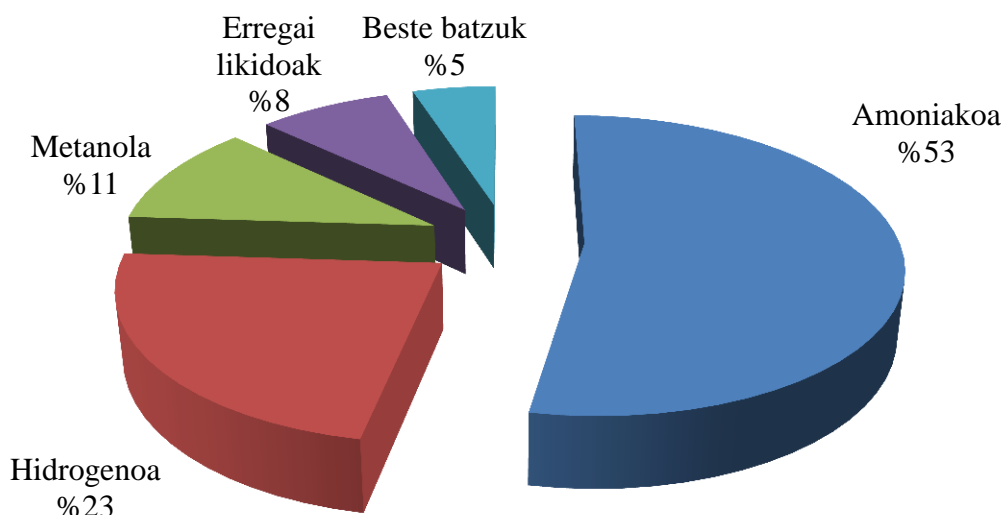
4.1 Taulan ikus daitekeenez, konbertsioa erabatekoa dela esan daiteke (%99.69), hau da, elikatutako karbono mol guztiak CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> eta hidrokarburo txikiagoetan bilakatu dira, hidrogenoa lortuz. Hidrogenoaren etekina %86.90 da, maximo teorikoarekin konparatuz, hau da, konposatu hegazkorak soilik hidrogenoa eta karbono dioxidoa lortzeko erreakzionatzen dutela kontuan hartuz. Lortutako balioa handitzeko operazio baldintzak (tenperatura, denbora espaziala, eta abar) aztertu eta doitu beharko lirateke. Gainera kontuan hartu beharko da metanizazioa erreakzioaren (4) eta *Water Gas Shift* erreakzioaren (5) oreka termodinamikoak sortzen dituzten mugak. Gainerako etekinei erreparatuz, CO<sub>2</sub>-arena handiena da, %67.92, eta

CO-rena %31. Metanoaren eta gainerako hidrokarburoen etekina txikia da (%0.56 eta %0.21). Irteerako korrontea aztertuz, sortutakoaren gehiengoa gasa dela ikus daiteke, 305 g/100 g<sub>nahaste</sub> lortuz gas honetan dagoen hidrogenoaren kantitatea 32.49 g izanik. Sortutako gasean bihurtutako HDPE, PP, PS eta PET nahasketa izango du eta erreakzionatutako ura ere. Kasu honetan, erreakzionatutako ur kantitatea 195.86 g/100 g<sub>nahaste</sub> izan da. Ura soberan sartu da errektorera erreformatu eta *Water Gas Shift* (5) erreakzioak faboratzeko.

**4.1 Taula.** Zero denboran lortutako emaitzak.

<b>Konbertsioa (%)</b>	99.69
<hr/>	
<b>Etekinia (%)</b>	
<hr/>	
H <sub>2</sub>	86.90
CO	31.00
CO <sub>2</sub>	67.92
CH <sub>4</sub>	0.56
Hidrokarburoak	0.21
<hr/>	
<b>Konposizioa (% bol.)</b>	
<hr/>	
H <sub>2</sub>	69.87
CO	9.38
CO <sub>2</sub>	20.56
CH <sub>4</sub>	0.17
Hidrokarburoak	0.02
<hr/>	
<b>Irteerako korrontek (g / 100 g<sub>nahaste</sub>)</b>	
<hr/>	
Gasak	305.04
Likidoa	0.30
Hidrogenoa	32.49

Gasaren konposizioa aztertuz, non %69.87 hidrogenoa, %20.56 CO<sub>2</sub>, %9.38 CO, %0.17 CH<sub>4</sub> eta %0.02 hidrokarburoak diren, sintesi gas moduan erabiltzeko aukera aztertu daiteke, purifikatu ondoren soilik hidrogenoa eta karbono monoxidoa hartuz. Sintesi gas honen erabilera nagusiak 4.1 Irudian ikus daitezke.



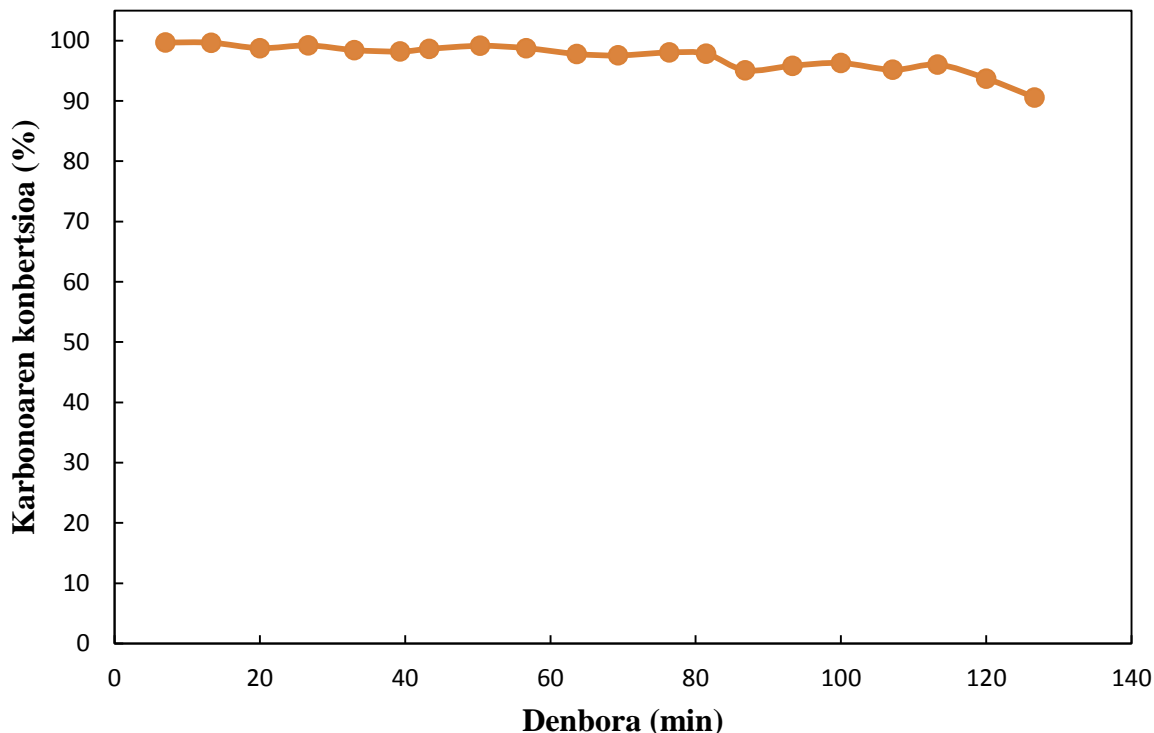
#### 4.1 Irudia. Sintesi gasaren erabilera desberdinak (Fernandez, 2010).

Batez ere amoniakoaren sintesiarako erabiltzen da gas hau (%53) baina garrantzia handia dauka findegietan hidrogenoa erabiltzen duten prozesuak (%23), edota erregai piletan erabiltzeko ere. Metanola lortzeko ere erabili ohi da. Gainera, *Mobil* konpainiak metanola gasolinan bihurtzeko teknologia garatu du, zeolitzko katalizatzaile bat erabiliz. Metanolak ere beste erabilera batzuk ditu, hala nola, formaldehidoa lortzeko edo azido azetikoa lortzeko erabili ohi da. Beste aldetik, erregai likidoen ekoizpena dago, non Fischer-Tropsch erreakzioaren bidez sintesi gasa parafina, olefina eta produktu oxigenatu desberdinetan bilakatzen den, hau da, automobiletan erabiltzeko aproposak diren erregaietan. Prozesu hauek *gas-to-liquids* izenaz ezagutzen dira.

Katalizatzailearen desaktibazioa ikertzeko, prozesuaren konbertsioa aztertu da erreakzioak iraun duen denboran zehar (4.2 Irudia). Irudian ikus daitekeenez, konbertsio maximoa hasierako unean lortzen da %99.69. Izan ere, momentu horretan katalizatzailea ipini berria da eta ondorioz bere aktibitatea maximoa denez, erreformatuko erreakzioan sortutako produktuen konbertsioa maximoa izango da. Erreakzioa aurrera joan ahala, hau da, denbora pasa ahala, katalizatzailearen aktibitatea gutxitzen doa, sorturiko kokearen jalkitzearen ondorioz desaktibatzen baita. Ondorioz, erreformatuko erreakzioak geratzeko eta eraginkortasun txikiagoa daukanez, konbertsioak ere behera egiten du. Honela, konposatu astunen (likidoa) kantitatea handiagotzen joango da erreakzio denborarekin.

Hala ere, irudian ikus daitekeenez, desaktibatzea ez da oso azkar gertatzen, erreakzio amaierako (126 minutu) konbertsioa %90.58 delarik. Ondorioz, erreakzio oso bat egiteko konbertsio onargarria dela esan daiteke. Katalizatzailearen desaktibazioa kokearen jalkitzea denez, bere aktibitatea berreskura genezake kokearen konbustioa burutuz. Honela, katalizatzaile bera erabil genezake erreakzio-erregenerazio zikloak burutuz.



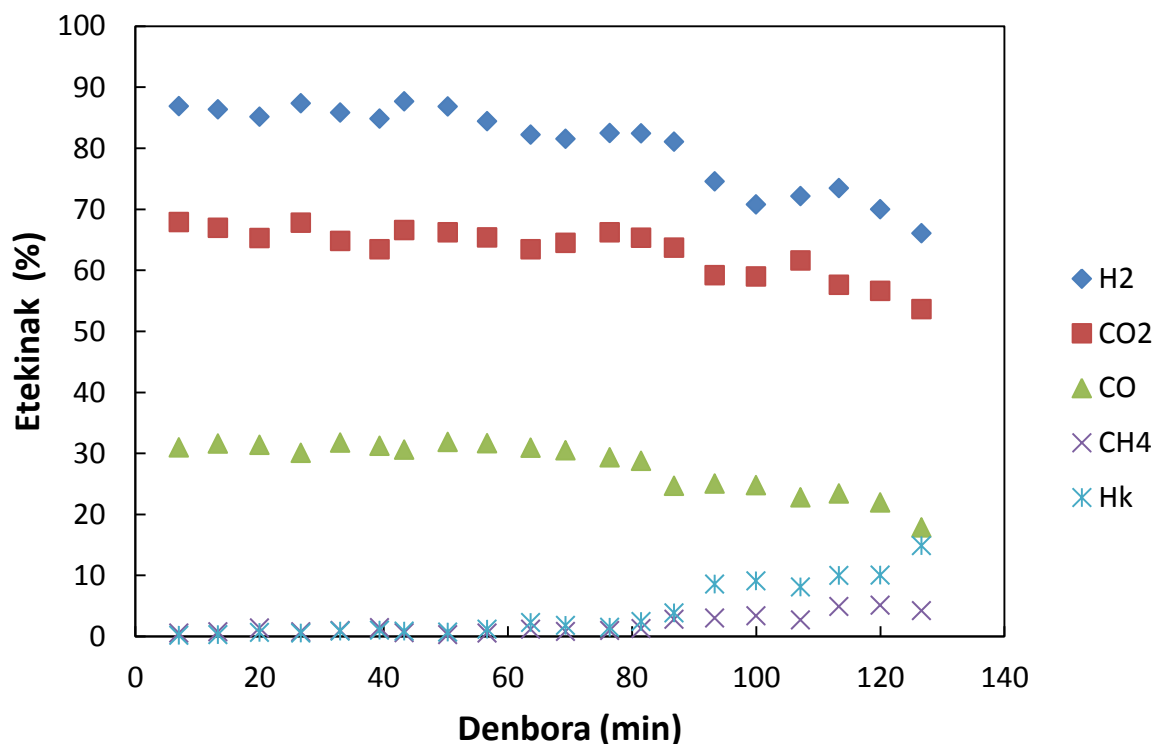


#### 4.2 Irudia. Konbertsioaren bilakaera denboran zehar

Eratutako kokea, katalizatzailea estaltzen joango dena, konposatu ezberdinen presentziagatik sortzen da. Kokearen analisia konbustio bidez egiten da, programatutako tenperatura erabiliz termobalantza batean (TG-TPO), baina proiektu honetan ezin izan da analisia burutu arazo teknikoak direla eta. Anlisi honen bidez hainbat emaitza lortu daitezke. Lehenik eta behin, katalizatzaileak denborarekiko galtzen duen masa lortzen da (kokearen konbustioa dela eta) eta bere deribatua denborarekiko ere lortzen da, sorturiko kokearen naturari eta posizioari buruz informazioa emango diguna. Proiektu honetan erabilitako katalizatzailea Ni metalikoa denez, konbustioan zehar nikel oxidoan bilakatuko litzateke, eta horregatik prozesuan zehar masa handitzen joango zen. Ondoren, konbustioan sortutako gasak analizatzen dira erretako kokearen masa eta erreketa gertatu den tenperatura determinatzeko. Honek katalizatzailearen erregenerazioa burutzeko ezinbesteko informazioa eskaintzen digu. Erreakzioa-erregenerazioa batera aurrera eramateko posibilitatea paraleloan kokatutako erreaktorekin lan egitean lortu daiteke, erreaktore batean erreakzioa aurrera doan bitartean beste erreaktorean desaktibatutako katalizatzailearen erregenerazioa burutuz. Katalizatzailea erregeneratu ostean, berriro ere erreduzitu beharko litzateke, berriz ere nikel oxido moduan egongo litzatekelako. Kasu honetan desaktibatutako katalizatzailea erreaktoretik atera da eta koke askorik ez duela ikusi da. Honen adierazle, konbertsioaren denborarekiko bilakaeran ikusitako aldaketa txikia.

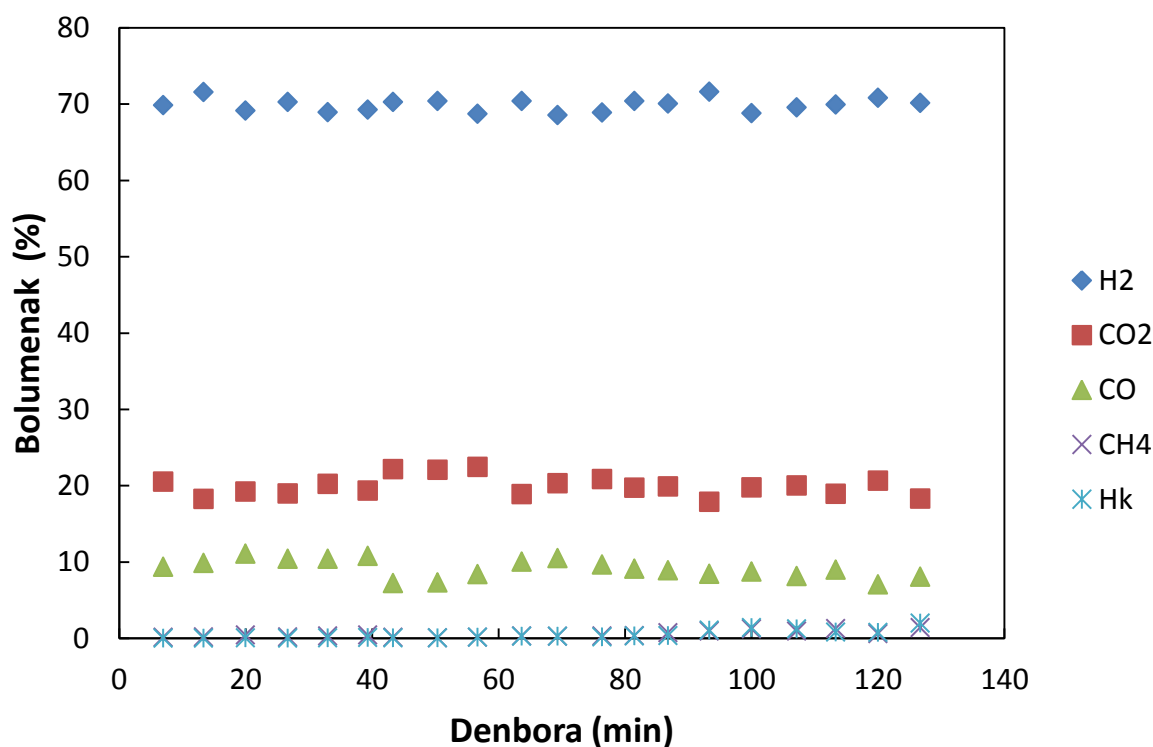
4.3 Irudian sortutako produktu desberdinen etekinak ikus daitezke. Aurrean aipatu den moduan, hidrogenoaren konbertsio maximoa hasierako unean lortu da (%86.90) katalizatzailearen aktibitatea maximoa denean. Denbora aurrera joan ahala, etekina txikitzen joango da, % 70eko etekina lortuz erreakzio denbora 126 minutu denean. CO<sub>2</sub>-aren kasuan joera berdina ikus daiteke, produktu hau ere erreformatuko produktua baita eta katalizatzailearen aktibitate galerak erreformatu erreakzioaren moteltzea ekarriko baitu. CO-aren etekina erreakzioaren erdirarte konstante mantentzen da. Hortik aurrera etekinak behera egiten du, konbertsio totalak behera egiten baitu, etekin guztien batuketa (hidrogenoarena

salbu) dena. Metanoaren eta hidrokarburo txikien kasuan, etekinak oso txikiak dira erreakzio osoan zehar. Hala ere, erreakzio amaieran produktu hauen etekinak gora egiten dute krakeoko erreakzioak garrantzia hartzen duelako.



**4.3 Irudia.** Sortutako produktu desberdinen etekinak denborarekiko.

4.4 Irudian gasaren konposizioa denborarekiko errepresentatu da. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> eta CO-aren kasuetarako joera antzekoa ikus daiteke, konstante mantentzen direla ondoriozta daiteke. Hidrogenoaren kasuan, amaierako hidrogenoaren kantitatea hasierakoaren antzekoa da (%70.15 amaieran, %69.87 hasieran). Metano eta hidrokarburo txikien presentzia handitu egiten da erreakzioan zehar, katalizatzailearen desaktibazioaren ondorioz erreakzio sekundarioak garrantzia handiagoa dute eta.



#### 4.4 Irudia. Gasaren konposizioa denborarekiko.

Erreakzioak HDPE-rako operazio baldintza optimoetan egin dira. Proiektu honetan erabilitako plastiko nahastearen portzentairik handiena, %48, (3.1 Irudia) plastiko mota honi dagokionez, nahasketaren portaera HDPE-ren antzekoa izango da. Ondorioz, aukeratutako operazio baldintzak *RSU*-n aurkitzen diren plastiko hauen nahasketak tratatzeko aproposak direla determinatu da.

#### 4.2 BESTE PLASTIKOEKIKO KONPARAKETA

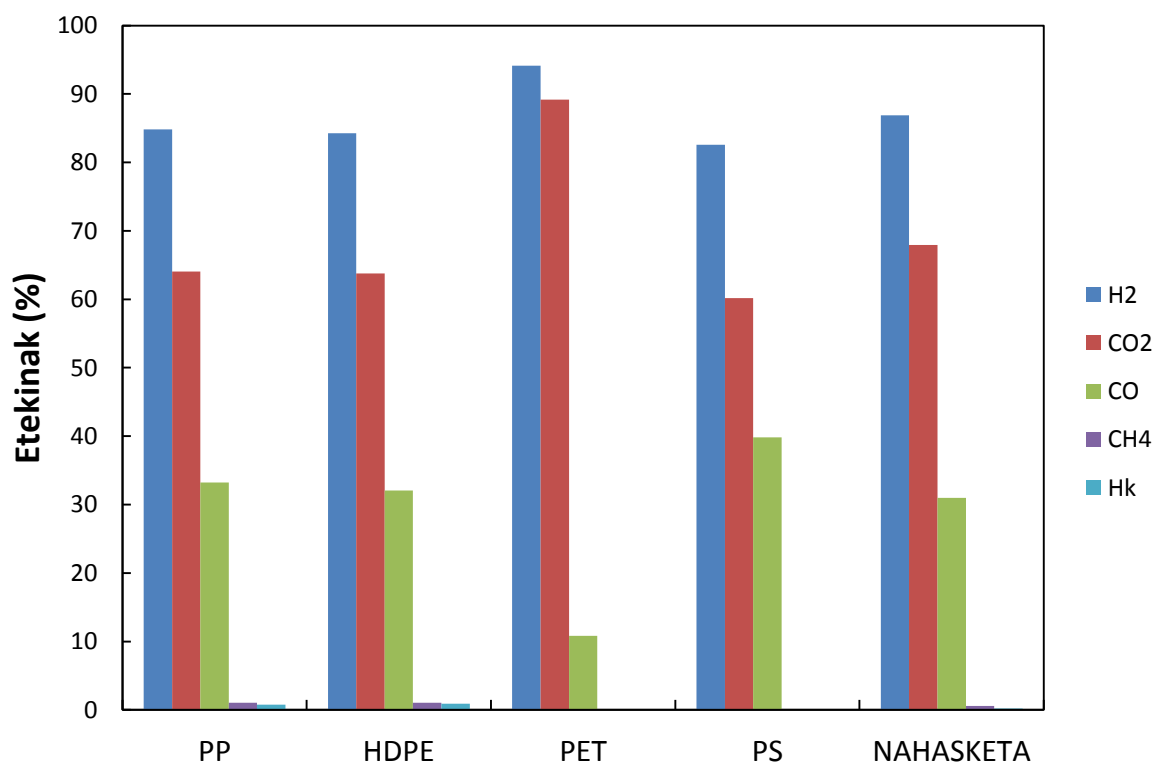
Plastiko nahasteen aurkitzen diren plastiko mota desberdinekin (HDPE, PP, PS eta PET) prozedura berdina egin da aurreko ikerketetan. Plastiko bakoitzarekin lortutako emaitzak plastiko nahastearekin lortutakoekin konparatu dira zero denboran, hau da, katalizatzailearen hasierako uneetan, desaktibaziorik gertatu ez denean.

4.2 Taulan plastiko mota bakoitzari zero denboran dagokion konbertsioa ikus daiteke. Konbertsiorik altuena (%100) PET plastiko motari dagokio. Izan ere, plastiko honek oxigenoa dauka eta ondorioz erreformatu beharreko karbono kantitatea txikiagoa da 100 g plastikoko oinarria hartuz. Konbertsiorik txikiena PP-ri dagokio (%99,13). Orokorrean, plastiko nahastearen konbertsioari erreparatuz (%99,69) esan daiteke guztiz bideragarria dela nahaste hauen erreformatua, plastiko mota desberdinen bereizketa askotan zaila dela kontuan hartzekoa ere izango delarik. HDPE-ren konbertsioa %99,7koa da eta nahasketan duen presentzia ia erdira iristen denez, nahastearen konbertsioa HDPE-rekin lortutakoaren berdina izango da (%99,69).

**4.2 Taula.** Plastikoen desberdinen eta plastikoen nahastearen konbertsioak zero denboran.

Plastiko mota	Konbertsioa (%)
PP	99.13
HDPE	99.70
PET	100
PS	99.99
NAHASKETA	99.69

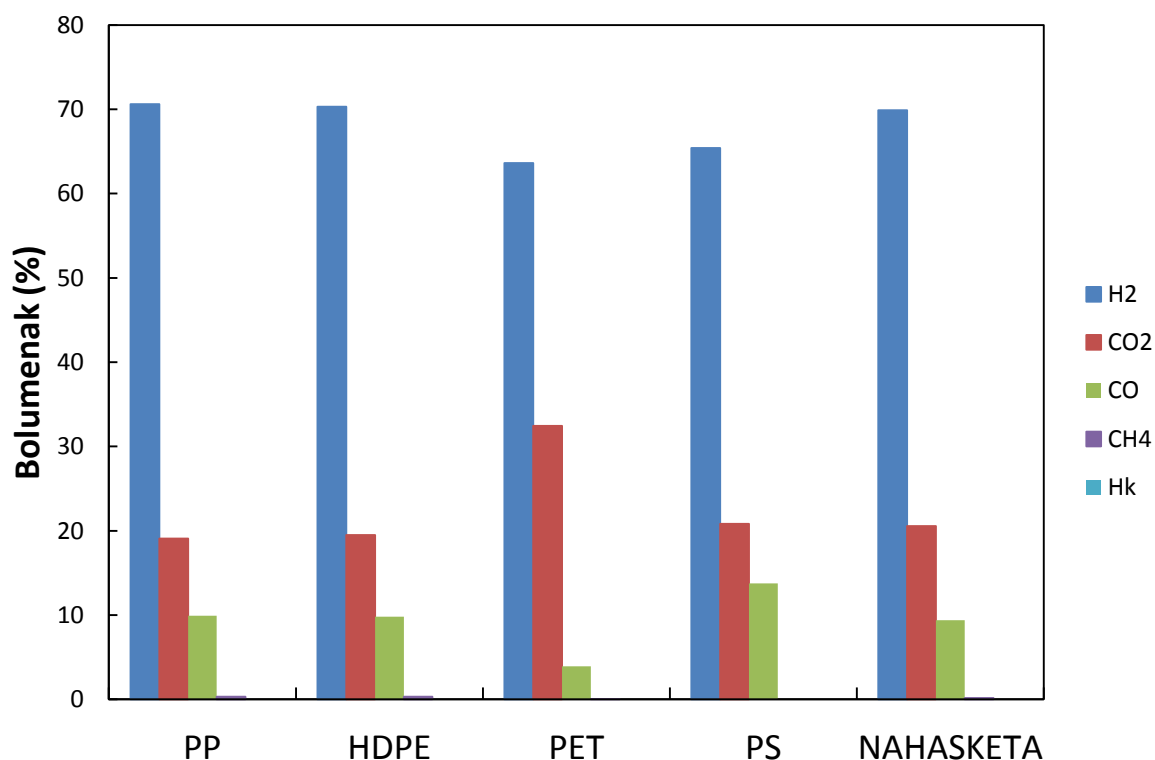
4.5 Irudian gasean dauden konposatu desberdinen etekinak adierazi dira. Hidrogenoaren etekinik handiena PET plastikoa dagokio (%94.15) eta txikiena PS-ri (%82.57). CO<sub>2</sub>-aren etekinik handiena ere PET plastikoa dagokio, gainerako plastikoen eta plastikoen nahastearekin diferentzia handia ikus daitekeelarik, plastikoen mota honetako pirolisian CO<sub>2</sub> gas kantitate altua sortzen baita.



**4.5 Irudia.** Plastikoen mota desberdinei dagozkien etekinak zero denboran.

4.6 Irudian gasaren konposizioa % bolumenean zero denboran adierazi dira. Ikus daitekeenez, plastikoen mota guztietan konposatuaren proportzioak berdin mantentzen dira. Berriz ere, PET plastikoa CO<sub>2</sub>-aren presentzia handia dela ikus daiteke, pirolisian sortu dena eta CO-aren kantitatea beste plastikoen dagoena baino txikiagoa da. Metano eta hidrokarburo txikien kantitatea oso txikia da plastikoen mota guztietarako.

Ondorioz, plastiko mota guztien konposizioa antzekoa denez, edozein aplikaziorako plastiko mota bat edo bestea erabiltzea bideragarria izango da, plastiko nahastean ere antzeko propietateak aurkitu daitezkeelarik.



**4.6 Irudia.** Gasaren konposizioa zero denboran plastiko mota desberdinetarako.

4.3 Taulan prozesuaren irteerako korronteen kantitateak adierazi dira, 100 g plastiko nahaste elikatuz lortutakoak.

**4.3 Taula.** Elikatutako 100 g plastiko nahastetik lortutako gas, likido eta hidrogeno korronte kantitateak.

	Gasa (g)	Likidoa (g)	Hidrogenoa (g)
<b>PP</b>	304	0.78	34
<b>HDPE</b>	300	1.20	33
<b>PET</b>	238	0.00	18
<b>PS</b>	318	0.01	29
<b>NAHASKETA</b>	305	0.30	32

Orokorrean, lortutako emaitzak onak direla esan daiteke, izan ere, plastiko mota guztiekin eta plastiko nahastearekin ere gas kantitate handia eta likido kantitate txikia lortzen dira. Gas kantitate txikiena PET plastikoarekin lortu da, karbono kantitate txikiagoa izanik, ur baporearekin kantitate gutxiagoa erreakzionatuko du eta ondorioz gas kantitate txikiagoa lortuko da.

Beste aldetik, pirolisian sortutako hegazkorrak erreformatzeko katalizatzaileak behar adina aktibitatea duela ondorioztatu daiteke, bai kate luzeko hidrokarburoak (zerak), aromatikoak (estirenoa) eta oxigenatuak (azido bentzoikoa) erreformatzeko.

Aurrean aipatutako PET-aren ezaugarri desberdinak direla eta, plastiko nahaste desberdinen emaitzak erabilitako plastiko mota honen kantitatearen menpe egongo dira. Egindako proiektu honetan erabilitako PET-aren kantitatea txikia izan da (%8) eta ondorioz haren eragina ez da hain handia izan.

Azkenik, hiri-hondakin solidoetan aurkitzen den PVC-ak sortutako arazoak konpontzeko bidea bilatu beharko litzateke. Aurretik aipatu den moduan, sortutako kloroa pirolisi erreaktorean eliminatzea posible izango litzateke adsorbatzaileak erabiliz ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Behin kloroa eliminatuta sortutako gasak erreformatzeko ez litzateke arazorik egongo.

## 5. ONDORIOAK

Gradu amaierako lan honetan lortutako emaitzetatik abiatuz aipatuko diren ondorio hauek lortu dira.

### **Pirolisi eta erreformatuko etapan erabilera jarraiarri buruz**

Era jarrian burututako bi prozesu hauek plastiko nahastea tratatzeko aproposak direla determinatu da. Prozesu honetan beharrezkoak diren bi erreakzioak (pirolisia eta erreformatua) bananduta gertatzen direnez posible da biak aldi berean optimizatzea. Honela, lehen etapan plastikoen pirolisia era jarraian eta defluidizazio arazorik gabe burutzea lortu da. Honek, lehen erreaktoretik konposizio konstanteko korrante jarraia lortzea ahalbidetzen du, bigarren erreaktoreko operazio baldintzak aztertzeke ezinbestekoa dena. Gainera, bigarren etapan ohantze fluidizatua erabili izanak, katalizatzaile eta korrontearen kontaktu ona ziurtatzen du eta ohantzeko partikulen ausazko mugimenduak kokearen sortzea minimizatzeaz gain denboran zehar operazio arazorik gabe lan egitea ahalbidetzen du. Ondorioz, era jarraian plastikoen pirolisi-erreformatua arazorik gabe burutu da.

### **Hidrogenoaren produkzioari buruz plastiko nahastetik abiatuz**

Lortutako emaitzetatik abiatuz, proposaturiko bi etapetako prozesua plastiko nahastearen balioztapena burutzeko egokia dela esan daiteke, zero denboran (katalizatzailea berria denean) lortutako konbertsioa %99.69koa baita, hau da, prozesu hau erabiliz elikatutako karbono molen erreformatua oso handia dela esan daiteke. Era berean, hidrogeno etekina teorikoarekin konparatuta % 86.9 da. Beraz, proposaturiko erreakzio sistemaren eta zero unean Ni katalizatzailearen efizientzia handia nabaria da

Sortutako gasaren (%86.90 H<sub>2</sub>, %31.00 CO, %67.92 CO<sub>2</sub>, %0.56 CH<sub>4</sub> eta %0.21 H<sub>k</sub>) aplikazioei buruz esan daiteke garrantzia handieneko aplikazioa hidrogenoaren produkzioa izango litzatekeela, amoniakoaren produkzioarako erabiltzen dena batez ere. Hala ere, metanola edo bestelako erregai likidoak sortzeko erabili ahalko litzateke arazorik gabe.

Erreakzioak HDPE plastiko mota tratatzeko operazio baldintza optimoetan egin dira. Gradu amaierako lan honetan elikatutako plastiko nahastearen kantitate gehiena plastiko honi dagokionez (%48) operazio baldintzak egokiak direla ikusi da.

Denboran zehar katalizatzailearen desaktibazioa gertatzen dela determinatu da, erreakzioa joan ahala konbertsioak behera egiten duelako. Hau da, pirolisian sortutako gasak erreformatzeko katalizatzaileak duen aktibitatea jeitsi egiten da. Hala ere, amaierako konbertsioa %90.58 dela ikusi da, desaktibatzea motela dela ondorioztatuz.

### **Plastiko mota desberdinen eta plastiko nahastearen arteko desberdintasunei buruz**

Erabilitako katalizatzaileak aktibitate nahikoa du pirolisian sortutako konposatu hegazkor desberdinen erreformatua burutzeko, plastiko nahastearen konbertsioa %99.69koa izanik. Emaitzari erreparatuz, nahaste honen pirolisi-erreformatua bidegarria den tratamendua dela ondoriozta daiteke, gaur egun arazo ugari dakartzan plastiko desberdinen banatzea ekidinez.

Plastiko desberdinekin lortutako emaitzei dagokionez, konbertsiorik altuena PET plastikoari dagokio (%100), plastiko honek duen oxigenoaren presentzia dela eta, erreformatu beharreko karbono kantitatea txikiagoa delako 100 g plastikoko oinarria hartuz. Orokorrean, plastiko desberdin guztiekin konbertsio altuak eta hidrogenoaren etekin altuak lortu dira.

Era berean tratatutako plastiko mota desberdinekin eta plastiko nahastearekin gas kantitate handiak eta likido kantitate txikiak lortu dira. Gas kantitate txikiena PET plastikoarekin lortu da, karbono kantitate txikiagoa izanik, ur baporearekin kantitate gutxiagok erreakzionatuko du eta ondorioz gas kantitate txikiagoa lortuko da.



## 6. NOMENKLATURA

$M_w$  Errepikatzen den unitate bakoitzaren pisu molekularra ( $\text{g mol}^{-1}$ )

P.K. Potentzia kalorifikoa ( $\text{Mj Kg}^{-1}$ )

$R_i$   $i$  produktuaren etekina (% ,  $i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{Hk}$ )

X Konbertsioa (%)

### Ikurrak

$\rho$  Dentsitate erreala ( $\text{Kg m}^{-3}$ )

$\Delta H$  Entalpia ( $\text{Kj mol}^{-1}$ )

### Laburdurak

FID Ionizazio detektorea

GC Gas kromatografoa

Hk Hidrokarburoa

HDPE Dentsitate altuko polietilenoa

LDPE Dentsitate baxuko polietileno

LLDPE Dentsitate baxuko polietileno lineala

PET Polietilen tereftalatoa

PP Polipropilenoa

PS Poliestirenoa

PVC Polibinil kloruroa

RSU Hiri hondakin solidoak

TCD Konduktibitate termikoaren detektorea

WGS Water Gas Shift

$\mu\text{GC}$  Gas mikro-kromatografoa

## 7. BIBLIOGRAFIA

Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., Bilbao, J., 2002. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4559-4566.

Aguado, R., Prieto, R., José, M.J.S., Alvarez, S., Olazar, M., Bilbao, J., 2005. Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Proc.* 44, 231-235.

Arabiourrutia, M., Elordi, G., Lopez, G., Borsella, E., Bilbao, J., Olazar, M., 2011. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 94, 230-237.

Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., 2010. Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2064-2069.

Artetxe, M., Producción de olefinas a partir de polietileno por pirólisis y craqueo en línea. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2013).

Al-Salem, A.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW). *Waste Manage.* 29, 2625-2643.

Amutio, M., Estrategias para la pirólisis rápida de biomasa en reactor de spouted bed cónico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2011).

Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problem. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33, 4013-4029.

Barnes, D.A., Galgani, F., Thomson, R.C. & Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 364, 1985-1998.

Elordi, G., Pirólisis térmica y catalítica de poliolefinas en un reactor de spouted bed cónico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2010).

Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., 2011. Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6650-6659.

Erkiaga, A., Gasificación con vapor de biomasa y plásticos en spouted bed cónico. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2014).

Fernandez, Y., Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo (2010).

González, C., Expósito, L.A., Charro, L.M & Cardín, P., Octubre 1997. *Ing. Quím.*, 141.

Gomez, M.R. & Gil, J.R., 1997. *Los Plásticos y el Tratamiento de sus Residuos*, UNED: Madrid.

Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., Kim, J.-S., 2010. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 91, 277-284.

Kastner, H., Kaminsky, W., May 1995. *Hydroc. Proc.*, 109.

Kirkby, N., Azapagic, A., Romero, A., Hernández, O., 2004. En *Introduction to Sustainable Development*, Primera Edición, Azapagic, A., Person, S., Clift, R. (Eds.), Cap. 5, Wiley.

Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage.* 52, 1778-1789.

Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., Dydo, P., 2008. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen, *Int J. Hydrogen Energy*, 33, 264-272.

Levin, D.E., Chahine, R., 2010. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 4962-4969.

Luo, S., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., 2010. *J. Hydrog. Energy*, 35, 93.

López, G., Pirólisis atmosférica y a vacío de neumáticos con alimentación continua en un reactor spouted bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2008).

López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2010. *Waste Manage.*, 30, 620.

Nir, M.M., Miltz, J., Ram., A., 1993. Update on plastics and the environment: Progress and trends. *Plastics Eng.* 49, 75-93.

Olazar, M., San Jose, M.J., Aguayo, A.T., Arandes, J.M., Bilbao, J., 1993. Design factors of conical spouted beds and jet spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1245-1250.

Olazar, M., San José, M.J., Aguado, R., Gaisán, B., Bilbao, J., 1999. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4120.

Panda, A.K., Singh, R.K. & Mishra, D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics of liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products- A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 233-248.

Parfitt, J., 2002. En *WRAP for Strategy Unit*, Government Cabinet, Office, London, UK.

San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Bilbao, J., 1998a. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2553.

San José, M.J., Olazar, M., Alvarez, S., Izquierdo, M.A., Bilbao, J., 1998b. *Chem. Eng. Sci.*, 53, 3561.

Westerhout, R.W.J., Kuipers, J.A.M., van Swaij, W.P.M., 1998a. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 841.