

Gradu Amaierako Lana  
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

# Hidrogenoaren ekoizpena biomasaren pirolisi hegazkorren erreformakuntzaren bidez

Katalizatzailearen egonkortasunean biomasa motak duen eragina

Egilea:

Sukaina Ben taleb Ikutza

Zuzendariak:

Maidier Amutio Izaguirre  
Gartzen Lopez Zabalbeitia

## AURKIBIDEA

<b>1. HELBURUAK.....</b>	<b>1</b>
<b>2. SARRERA .....</b>	<b>2</b>
2.1. BIOMASA LEHENGAI MODURA.....	2
2.2. HIDROGENOAREN PERSPEKTIBA ETA APLIKAZIOAK .....	3
2.2.1. Gaur egungo hidrogeno merkatua .....	3
2.2.2. Hidrogenoaren etorkizuna .....	5
2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK.....	6
2.3.1. Biomasaren gasifikazioa .....	6
2.3.2. Bio-olioaren erreformakuntza .....	7
2.3.3. Biomasaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan .....	8
2.3.3.1. Biomasaren pirolisia .....	10
2.3.3.2. Pirolisiko hegazkorren erreformakuntza lerroan .....	11
<b>3. ESPERIMENTALA.....</b>	<b>13</b>
3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA.....	13
3.2. KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA .....	14
3.2.1. Propietate fisikoak.....	14
3.2.2. Propietate metalikoak .....	15
3.3. DESAKTIBATURIKO KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA: KOKEAREN NATURA ETA EDUKIA .....	15
3.4. PIROLISI ETA ERREFORMAKUNTZAREN PLANTA PILOTUA .....	16
3.4.1. Solidoen elikadura-sistema .....	17
3.4.2. Gasen elikadura-sistema.....	18
3.4.3. Uraren elikadura-sistema.....	18
3.4.4. Erreakzio-sistema .....	18
3.4.5. Produktuen banaketa-sistema .....	20
3.4.6. Kontrol-sistema .....	20

3.5.	OPERAZIO-BALDINTZAK .....	21
3.5.1.	Pirolisiko etapa .....	21
3.5.2.	Pirolisiko hegazkorren lurrun bidezko erreformakuntzaren etapa .....	21
3.6.	PRODUKTUEN ANALISIA .....	21
3.6.1.	Gasen kromatografia (GC) .....	22
3.6.2.	Gasen mikro-kromatografia .....	23
3.7.	ERREAKZIO INDIZEAK .....	24
<b>4.</b>	<b>EMAITZAK.....</b>	<b>26</b>
4.1.	KONBERTSIOA .....	26
4.2.	PRODUKTUEN ETEKINAK .....	27
4.3.	GASAREN KONPOSIZIOA .....	30
4.4.	KATALIZATZAILEAREN DESAKTIBAZIOA .....	32
4.5.	BIOMASA MOTAREN ERAGINA .....	33
<b>5.</b>	<b>ONDORIOAK.....</b>	<b>36</b>
<b>6.</b>	<b>NOMENKLATURA .....</b>	<b>38</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>40</b>

## 1. HELBURUAK

Egun ingurugiroa jasaten ari den kalteen konponbiderako, premiazkoa bilakatu da ohiko energia iturrien aurrean energia berriztagarriak erabiltzea. Energia berriztagarriak baliabide naturaletatik eratorritako energia agorrezinak eta doakoak dira. Erregai fosilak ez bezala, ugariak dira eta munduko edozein lekutan ustiatu daitezke. Horrenbestez, edozein herrialdek bere energia propioa ekoiztu eta autosufizientea izan daiteke. Are gehiago, energia berriztagarriak energia garbiak dira; izan ere, ez dituzte klima aldaketaren eragileak diren berotegi-efektuko gasak produzitzen, ezta emisio kutsakorrek ere. Gainera, energia hauek sortzeko bideak anitzak dira, hala nola, energia hidraulikoa, haize- eta eguzki-energia. Haatik, horiek ezagunenak izan arren, badira oraindik hedatu gabe dauden energia berriztagarriak; esaterako, biomasa.

Biomasa prozesu biologikoen bidez sortutako edozein materia organikori deritzo. Prozesu termokimikoen bidez, biomasa H<sub>2</sub>-a bezalako erabilpen handiko produktuetan bilakatu daiteke. Halaber, hidrogenoa existitzen den erregai garbiena da, konbustio produktu moduan ur-lurrina baino ez baitu sortzen. Biomasatik abiatuta hidrogenoa ekoiztea prozesu zinez interesgarria da, gaur egungo hidrogeno kontsumoaren areagotze nabarmena kontuan izanik. Hala ere, oraingo produkzioa, hein handi batean iturri fosiletatik lortzen da, eta prozesu honetatik igortzen diren CO<sub>2</sub> emisioak ugariak dira. Hori dela eta, aurretik aipatu bezala, emisio hauek murrizteko premiak lehengai berriztagarrien erabilpena sustatzen dute.

Bestalde, azken urteotan zenbait ikerlariek biomasa erabiliz bi etapako pirolisi-erreformakuntza hidrogenoaren ekoizpenerako estrategia bideragarria dela egiaztatu dute. Prozesu honen lehenengo etapan biomasaren deskonposizio termikoa ematen da, eta jarraian, lortzen diren hegazkorrek bigarren etapa katalitikora elikatzen dira, azken honen erreformakuntzatik hidrogenoa ekoizten delarik. Ikerketa hauen xede nagusia prozesua industria eskalara eramatea da eta horretarako ezinbestekoa da biomasa mota desberdinetarako baliagarria den prozesu sendo bat garatzea. Horrenbestez, Gradu Amaierako Lan honek biomasaren pirolisiko produktuen erreformakuntzan elikadura desberdinek duten eraginaren ezagutzan sakontzea du helburu. Horretarako, baldintza optimo batzuetatik abiatuz lehengai gisa arroz-azala erabili da, ondoren, emaitzak aurreko ikerketetako beste biomasa batzuekin alderatuz.

Aipaturiko helburu nagusia lortzeko, hurrengoak ere zehaztu dira:

- Arroz-azalaren pirolisiko hegazkorren erreformakuntza prozesuaren azterketa, konbertsioen eta produktuen errendimenduak ikertuz.
- Katalizatzailean metatutako kokearen izaeraren analisia, desaktibazioa aztertzeko.
- Biomasa ezberdinetatik abiatuz lortutako erreformakuntza emaitzen konparaketa eta mota bakoitzak duen eragina aztertzea.

## 2. SARRERA

### 2.1. BIOMASA LEHENGAI MODURA

Gaur egungo gizarteak klima aldaketaren arrazoi nagusi diren erregai fosilekiko menpekotasun handia du. Hala ere, ohiko petrolio eta gas hobiak pixkanaka agortzen ari dira, eta horregatik, energia beharrak asetzeko ordezko energia-iturri berrien aurkikuntzara bideratzen diren hainbat ikerketa sustatu dira. Halaber, Klima Aldaketari Buruzko Gobernu Arteko Taldeak (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) urteko munduko biztanleriaren eta energia beharraren igoerak berotegi-efektuko gasen areagotzea eragin dutela ohartarazi du, hala nola, karbono dioxidoa (CO<sub>2</sub>), metanoa (CH<sub>4</sub>) eta oxido nitrosoa (N<sub>2</sub>O), erregai fosilen konbustioa jatorri dutenak.

Arlo honetan, biomasa baliabide fosilen ordez lehengai gisa erabili daiteke, erregaien eta produktu kimikoen lorpenerako. Elektrizitatea eta beroa eguzki- itsas- edota energia geotermiko bezalako berriztagarrietatik hornitu daitekeen era berean, biomasa konposatu kimikoak eta automobil-erregaiak produzitzeko ordezko bideragarriena da. Izan ere, erregai fosilez gain, eskuragarri dagoen karbonoan aberatsa den material bakarra da. Hortaz, biomasa, ondo kudeatutako ustiapenean CO<sub>2</sub> emisio garbiko material berriztagarri eta balioztagarria da. Gainera, etorkizuneko klima aldaketaren efektuak arintzeko tresna eraginkorra da, CO<sub>2</sub>-az gain, konposatu hegazkor organikoak (VOC), CO eta NO<sub>x</sub> emisioak murrizteko.

Naturak, urtean 170 mila milioi tona biomasa ekoizten ditu, eta soilik % 3-4 erabiltzen da. Biomasa prozesu biologiko baten bitartez sortutako materia organikotik eratorritako edozein hondakin motari deritzo, formazio geologiko batean mineralizazio-prozesua jasan duena izan ezik. Horien artean, basogintza eta nekazaritzaz aparte, elikagaien eta papergintzaren industrietako hondakinak eta baita udal-hondakinetako konposatu organikoak ere aurkitzen dira. Gainera, labore espezifikoko landareak (lignozelulosa, triglizerido eta terpeno edukiak dituztenak) eta itsas laboreak (algak eta mikroalgak) hartu behar dira kontutan.

Arestian esan bezala, biomasa mota ugari daude naturan, baina denen artean, biomasa lignozelulosikoa da erregai fosilekiko menpekotasuna murrizteko etorkizun handiko iturritzat hartu dena. Biomasa mota hau, labore edo hondakin moduan hornitu daiteke. Biomasa lignozelulosikaren kantitate handiak hondakinetatik sortzen dira, hots, baso-hondakinetatik (zuhaitz adarrak, enborrak, etab.), zein papergintza (lixiba beltzak, etab.) edo egur (trataturako egurrak, zerrautsak, etab.) industriako hondakinetatik. Arroz-azala, esate baterako, arroz ekoizleak diren herrialdeetan (Malaysia, Txina, India, Indonesia, Thailandia, etab.) aurkitzen den ohiko nekazaritza hondakina da. Hondakin hau, biodegradatzeko zinez zaila da, eta gaur egun oso erabilpen gutxikoa den arren, arroza prozesatzeko plantetan sortzen den arroz-azal kantitatea oso ugaria da, produkzioaren % 20 (masan) ingurukoa izanik. Esaterako, 2013an, Malaysiako arroz produkzioa 2.6 miloi tona inguru handitu zen, 703 tonako arroz-azal hondakin eraginez. Horrenbestez, prozesu termokimiko eta biokimikoetatik abiatuz, arroz-azala bioenergia eta material baliotsuak produzitzeko lehengai gisa erabiltzea etorkizun handiko baliabidea da (Mohammed eta kol., 2017).

Prozesu termokimikoak, hala nola, gasifikazioa eta pirolisia, unitate industrialetan eskala handian burutu daitezke. Are gehiago, prozesu horien produktu bitartekariak diren sintesi gasak eta bio-olioak erregai eta produktu kimiko baliotsuetan bilakatzea lor daiteke. Prozesu hauek petrolio findegietan dauden teknologien antzekoak dira, nahiz eta erregaien aldean errentagarriak izateko garapen handiago bat behar duten. Horrenbestez, lignozelulosa lehengai

gisa erabilia, gasifikazio prozesutik hidrogenoa, metanola, DME eta erregaiak bezalako produktuak lortzen dira, eta biomasaren pirolisitik, berriz, hidrogenoa lortzeaz gain, olefina arinak, BTX, gasolina eta diesela ere ekoiztu daitezke.

Halaber, orain arte H<sub>2</sub> produkzioarako gehien ikertu diren teknologiak lurrun bidezko gasifikazioa eta biomasaren pirolisi azkarreko bio-olioaren erreformakuntza dira. Pirolisia, biomasatik abiatuta erregai likidoak lortzeko oso prozesu interesgarria da, energetikoki eraginkorra eta kostu baxuko prozesua baita. Esan bezala, pirolisia prozesu termokimikoa da, non biomasa produktu solidoetan (bio-ikatz), likidoetan (bio-olioa) eta gaseosoetan (ez kondentsagarriak) bilaka daitekeen, ingurugiro inerte batean. Gainera, pirolisi azkarretik lorturiko frakzio likidoa erregai eta lehengai bezala erabili daiteke, eta era berean, gasa energia beharrak asetzeko.

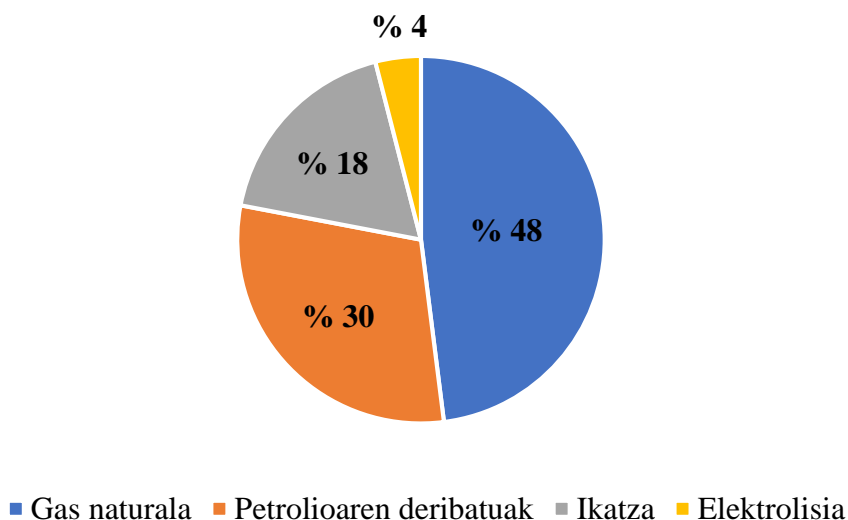
## 2.2. HIDROGENOAREN PERSPEKTIBA ETA APLIKAZIOAK

Jarraian, gaur egungo H<sub>2</sub> merkatua eta honen produkzioaren aspektu teknologikoak aztertzen dira; aplikazio posibleak eta etorkizunean merkatu energetikoan inplementatzeko aurreikuspena, jasagarritasuna kontuan hartuz.

### 2.2.1. Gaur egungo hidrogeno merkatua

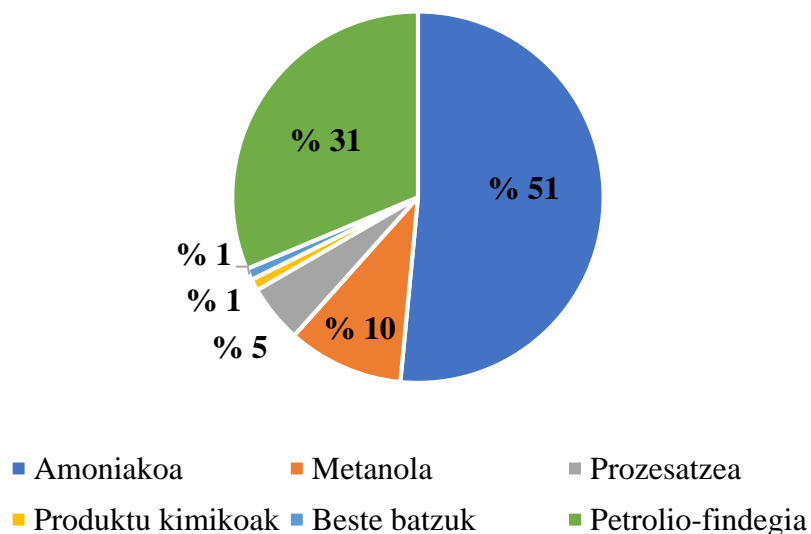
Energia eskariaren igoerak eta erregai fosilekiko energia menpekotasuna murrizteko xedea izanik, erregai jasagarrietatik eta lehengaietatik abiatuz energia garbia ekoizteko prozesu berriak aurkitzea da premia. Gaur egun, munduko energia primarioaren eskariaren ia % 80 petrolio gordinetik, gas naturaletik eta ikatzetik (Kirtay, 2011) dator. Hori dela eta, H<sub>2</sub> teknologien garapenak berotze globalarekin eta klima aldaketarekin erlazionaturiko arazoak arintzen lagundu dezake, baita CO<sub>2</sub> emisioak murrizten ere.

Egungo munduko hidrogeno produkzioa gutxi gorabehera urteko 8 EJ-koa da, ekoizpenaren % 96 erregai fosiletan oinarritzen delarik. H<sub>2</sub> iturriak gas naturala (% 48), petrolioaren deribatuak (% 30), ikatza (% 18) eta ur elektrolisia (% 4) dira (1. Irudia). Ondorioz, hidrogeno ekoizpena honen produkzio prozesuetan kontsumitutako erregai fosilen eta CO<sub>2</sub> emisioaren araberakoa dela esan daiteke.



1. Irudia. H<sub>2</sub> produkzioarako gaur egungo iturriak.

Produzitutako hidrogenoaren gehiengoa lehengaien ekoizpenerako erabiltzen da, hau da, findegietan, urea bezalako ongarrien amoniako produkzioarako, edo metanola bezalako beste produktu kimiko batzuk ekoizteko. Era honetan, hidrogenoaren kontsumo globala honela banatzen da: i) amoniakoaren produkzioa (% 51), ii) petrolio-findegia (hidokrakeoa, desulfurazio-prozesuak, etab.) (% 31), iii) metanolaren eta honen deribatuen sintesia (% 10), iv) prozesaketa (suziri eta automobiletarako erregaia, etab.) (% 5), v) beste produktu kimiko batzuen ekoizpena (polimeroak, poliuretanoak, etab.) (% 1), eta vi) metalen soldadurarako, altzairuaren tratamendu termikorako eta gas eta beira produkzioarako beharrezko hidrogeno likidoa (% 1) (2. Irudia).



## 2. Irudia. H<sub>2</sub> kontsumo globala.

Bestalde, energia eramaile bezala duen potentzialak, zenbait aplikaziotarako edozein energia motan transformatzeko alternatiba izatea eragiten du. Horrela, hidrogenotik energia produzitzerakoan CO<sub>2</sub> emisioak, eta ondorioz, berotegi-efektua murriztea lortzen da.

Hidrogenoaren aplikazio-arlo nagusiak hurrengoak dira (Ajanovic eta Haas, 2018):

- Garraio-sektorea: Garraioan hidrogenoa erregai gisa erabiltzeak, sektore honetako deskarbonizazioan lagundu dezake; izan ere, energia berriztagarrietatik ekoiztutako H<sub>2</sub>-ak CO<sub>2</sub> eta bestelako kutsatzaileak ekiditen ditu.
- Energia berriztagarri aldakorraren (VRE, variable renewable energy) integrazioa: Energia berriztagarrietatik ekoiztutako energiari dagokio, sistema energetikoko beste sektore batzuetan erabiltzeko biltegitatu edo transformatu daitekeena. Gainera, hidrogenoa elektrizitate bihurtu daitekela kontuan izanik, eta denbora luzez eta kantitate handian biltegitatu daitekeela jakinda, energia berriztagarrien urritasun egoeretan zein eskari altua dagoenean bere hornikuntza bermatuko litzateke.
- Industria: Industria energiaren bigarren kontsumitzailearik handiena da, sektore energetikoa eta gero, eta CO<sub>2</sub> emisio globalen laurdena adierazten du. Hidrogenoak emisio hauek murrizten lagunduko luke, industria sektore nagusietan erregai biologikoak, elektrizitate berriztagarriak edota H<sub>2</sub>-a bera erabiliz.

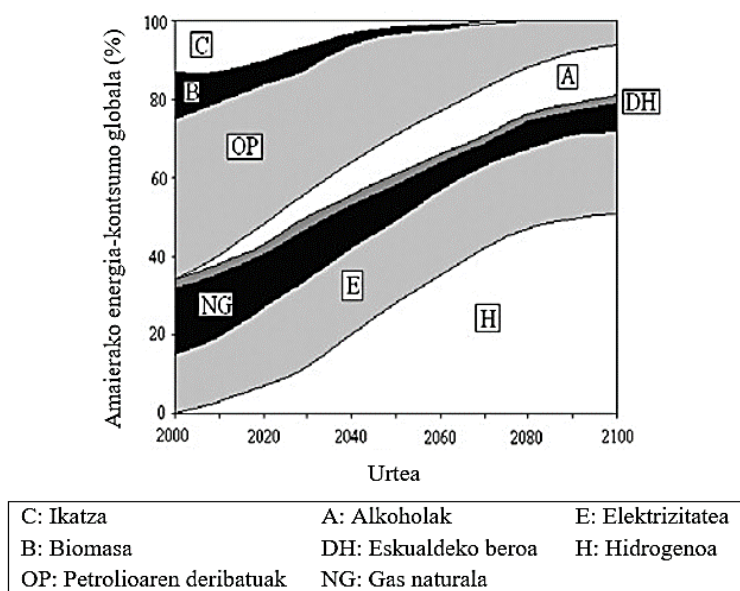
- Eraikuntzen berokuntza: Eraikuntzetan sektore industrialetan adina energia behar da (berogailuak, argiztapena, etxetresna elektrikoak, etab.). Energia honen % 75 erregai fosiletatik lortzen da; gehien bat gas naturaletik. Hidrogenoa gas naturalarekin batera erabil daiteke, metanazio bidez, edo zuzenean H<sub>2</sub> purua erabiliz.
- Hidrogenoa lehengai modura: Hidrogenoa industrian amoniakoa edo metanola produzitzeko eta baita petrolio-findegietan lehengai moduan erabiltzen da. Gainera, H<sub>2</sub> produkzio mundialaren gorakada dela eta, hurrengo hamarkadetan lehengaien eskaria areagotzea espero da.

## 2.2.2. Hidrogenoaren etorkizuna

Hidrogenoaren etorkizuna CO<sub>2</sub> emisioak murrizteko beharragatik dago sustatua; honen ekoizpena lehengaietatik eta energia berriztagarrietatik abiatuta izan behar delarik. Are gehiago, 2015eko Parisko Hitzarmenaren arabera mende honetako tenperatura globalaren igoera 2 °C-ra mugatu behar da, eta horretarako, aldaketa zorrotzak eman beharko dira 2050. urtea baino lehen CO<sub>2</sub> emisioak % 60 baten murrizteko (Nowotny eta kol., 2018).

Modu garbian eta eskala handiko energia berriztagarrietatik ekoiztutako hidrogenoa, gizartearen energia behar gehienak asetzeko erabiliko litzateke. Horrela, sistema energetikoa deszentralizatu eta dibertsifikatzen lagunduko luke, eta era berean, egungo erregai fosilekiko menpekotasuna eta aire kutsadura murrizten.

Jasangarritasunaren ikuspuntutik, gas naturalaren lurrun bidezko erreformatuko prozesuaren bidez hidrogenoaren ekoizpena ez da jasangarria prozesuan zehar ematen diren karbono dioxido emisioengatik. Beraz, emisio hauek saihesteko aukera onena uraren elektrolisia izango litzateke. Hala ere, teknologiak dituen mugak aintzat hartuta, oso kostu handiko prozesua da. Ondorioz, lehengai moduan gasifikazio bidezko biomasa lignozelulosika erabiltzea da aukera, eskuragai dagoen eta emisio nuluak eragiten dituen iturri berriztagarria izanik (3. Irudia).



## 3. Irudia. XXI. Mendean hidrogenoa produzitzeko teknologiek jasango duten eboluzioaren aurreikuspena (Kirtay, 2011).



## **2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK**

Biomasaren % 75 karbohidratoei dagokiola kontuan izanik, baliabide bereziki nabarmena da erregaiak ekoizteko lehengai moduan (bioerregaiak) edo hidrogenoa bezalako produktu kimikoen produkzioan erabiltzeko.

Interes berezia dago epe laburrean biomasatik H<sub>2</sub>-a ekoizteko prozesuak inplementatzeko. Izan ere, CO<sub>2</sub> emisio baxuak sortzen dituzte, biomasa mundu guztian eskuragarri dago eta baliabide naturalen ustiapenean integratu daiteke, eta ondorioz, ekonomia jasangarri bat sustatu.

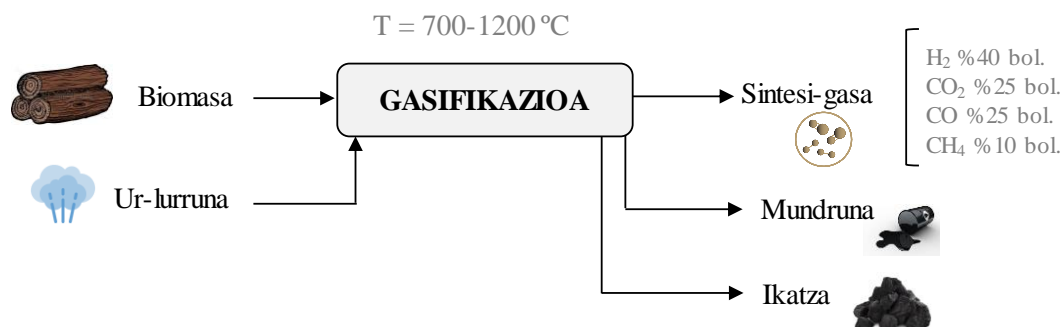
Bi bide desberdin erabiliz lor daiteke biomasa H<sub>2</sub> bihurtzea: prozesu biologikoetatik eta termokimikoetatik. Lehenengoari dagokionez, mikroorganismoen metabolismotik hidrogenoa ekoiztean datza, eta garapenean dagoen etorkizun handiko teknologia da. Gainera, H<sub>2</sub> produkzioarako iturri berriztagarriak erabil daitezke.

Baina literaturan gehien aztertu diren H<sub>2</sub>-aren produkzioarako teknologiak, prozesu termokimikoak dira. Izan ere, prozesu horiek orain arte petrolio eta ikatzarentzat garatu diren teknologietan oinarritu daitezke, berauek aprobetxatuz. Bide termokimikoak zuzenak edo zeharkakoak izan daitezke. Zuzeneko bideak era honetan sailkatzen dira: i) pirolisia (pirolisi katalitiko eta tenperatura altuko pirolisia), ii) gasifikazioa, iii) uraren bidezko gasifikazio gainkritikoa eta iv) biomasaren pirolisiaren bidezko hegazkorren lurrin bidezko erreformakuntza. Zeharkako bideak konposatu oxigenatuak lortzeko bitarteko etapak dituztenak dira, ondoren hauen erreformakuntza ematen delarik, hala nola, pirolisi azkarrean sortutako bio-olioaren erreformakuntza.

Bestalde, biomasaren pirolisi azkarretik sortutako hegazkorren erreformakuntza zuzena hidrogenoaren ekoizpenerako etorkizun handiko prozesua da, hainbat abantaila baititu; esaterako, prozesuaren optimizazioa, mundrunaren sorreraren saihespena, eta H<sub>2</sub>-aren produkzioa handitzea.

### **2.3.1. Biomasaren gasifikazioa**

Azken hamarkadetan, biomasaren lurrin bidezko gasifikazioa nahiko sakon ikertu da. Prozesu honen bidez, H<sub>2</sub>-an aberatsa den sintesi gasa lortzen da. Horrez gain, produktu gaseosoak zuzenean erregai bezala edota produktu bitartekari gisa erabili daitezke, erregaiak eta produktu kimikoak eskala handian produzitzeko. Halaber, prozesu honen inplementazioa baliabide naturalen kokapen geografikoaren arabera da, lehengaien garraio kostuak murrizteko. Biomasaren gasifikazio prozesu honen eskema 4. Irudian dago adierazita.



#### 4. Irudia. H<sub>2</sub>-a ekoizteko biomasaren lurrun bidezko gasifikazioaren eskema.

Prozesu honetan, aireak, oxigenoak, ur lurrunak edo horien nahasteak gasifikazio-agente gisa jokatzen du, eta H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> eta beste hidrokarburo batzuek osatutako sintesi-gasa lortzen da. Gainera, nahiz eta ur-lurruna gasifikazio-agente moduan erabiltzeak energia kostu handiagoa dakarren, hidrogenoaren formazioa faboratu eta bero-ahalmen altua duen gasa produzitzen du. Normalean, biomasaren gasifikazioa 700 °C eta 1200 °C tarteko tenperaturetan burutzen da.

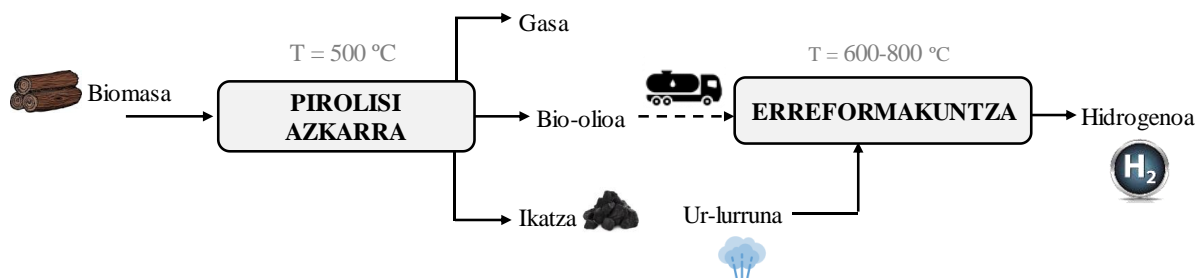
Gasifikazio prozesu honen bukaeran lortzen diren produktuen etekina eta propietateak hainbat faktorek baldintzaturik daude: errektorearen konfigurazioa, aukeratutako biomasa mota, baldintza operazioak eta katalizatzailearen erabilera. Hala ere, honakoa da produktuaren konposizio estandarra: i) gas-frakzioa (% 30-50 H<sub>2</sub>, % 25-40 CO, % 8-20 CO<sub>2</sub> eta % 6-15 CH<sub>4</sub>, bolumenean), ii) hidrokarburo aromatikoaren nahaste konplexu batek osatutako mundruna frakzioa, eta iii) ikatz frakzioa, gasifikatu ez den biomasatik eratortzen dena.

Prozesurako errektoreen hainbat konfigurazio desberdin erabili diren arren, eskala handietan erabiltzeko egokiena ohantze fluidizatua dela ikusi da. Izan ere, faseen arteko kontaktu ona, tenperaturen kontrola eta malgutasun operatiboa bermatzen ditu, biomasaren konbertsio altua lortuz.

Bestalde, katalizatzaileei dagokienez, nabarmenak dira dolomita edo olibina bezalako katalizatzaile primarioak, kostu baxua izatearen eta eskuragarri egotearen abantaila baitute (Shahbaz eta kol., 2017). Nikelezko katalizatzaileak erabiliz, aldiz, mundrunaren krakeorako eta erreformakuntzarako aktibitate handiago bat lortzen da.

#### 2.3.2. Bio-olioaren erreformakuntza

Bio-olioaren erreformakuntza (5. Irudia) hidrogenoaren produkzioarako zeharkako bide termokimikoa da. Biomasaren pirolisiko bio-olioren edo produktu likidoaren energia-dentsitatea biomasarena baino altuagoa da. Horrenbestez, garraio-kostu baxuagoak ditu eta hortaz, bio-olioa eskala handiko unitate katalitiko zentralizatu batean balioztatzea ahalbidetzen du. Ondorioz, biomasaren pirolisia biomasa eskuragarri dagoen lekuetan burutu daiteke, ondoren lortzen den bio-olioa bapore katalitikoko erreformakuntza unitateetara garraiatzen delarik.



### 5. Irudia. H<sub>2</sub> ekoizteko bio-olioaren erreformakuntza prozesua.

Prozesu honek bi etapa ditu: biomasaren pirolisi azkarra, eta bio-olioaren erreformakuntza. Izan ere, lehenengo etapan ematen den biomasaren deskonposizio termikotik lortzen den bio-olioa da bigarren etapara elikatzen dena.

Bio-olioa biomasak duen uraren eta konposatu oxigenatuen hainbat talde funtzionalen arteko nahaste konplexua da; hala nola, azidoak, alkoholak, aldehidoak, zetonak, fenolak (Amutio eta kol., 2012). Hala ere, bio-olioaren konposizioa erabilitako biomasaren arabera aldatzen da. Halaber, bio-olioa oso ezegonkorra da. Izan ere, bere biskositate altuak, bero ahalmen baxuak, eta oxigeno eduki handiak eta korrosibitate altuak, bio-olioaren biltegitzean hainbat arazo sortzen dituzte, baita erreformakuntzako etapara elikatzekeo zailtasunak ere.

Produktu oxigenatuek duten berezko ezegonkortasunak bio-olioaren deskonposizio termikoa bultzatzen du, erreformakuntza prozesuko katalizatzailean kokea sortzea eraginez. Honek, erreaktorea blokeatzeaz gain, katalizatzailea desaktibatzen du. Eta koke bidezko katalizatzailearen desaktibazio hau, kokearen gasifikazioa emanez murriztu daiteke. Era berean, prozesu honetarako ohantze fluidizatuko erreaktoreak ohantze finkoak baino egokiagoak direla ikusi da.

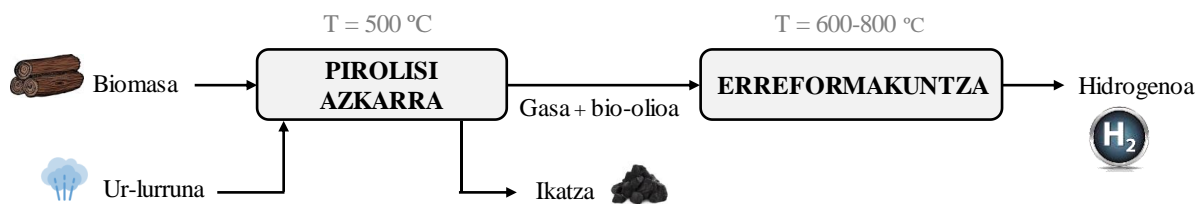
Erreformakuntza etaparako, nikela oinarritzat duten katalizatzaileak dira erabilienak, aktibitate egokia izateaz gain, beste metal batzuk baino merkeagoak baitira. Gainera, katalizatzailearen erabilpenak, bio-olioko konposatu oxigenatuen eta WGS erreakzioaren erreformakuntza sustatzen du, era honetan hidrogenoaren konbertsio eta etekin altuagoak lortzen direlarik.

#### 2.3.3. Biomasaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan

Hidrogenoaren produkzioarako biomasaren pirolisia eta hegazkorren erreformakuntza lerroan egitea oso aukera interesgarria da biomasaren gasifikazioan eta bio-olioaren erreformakuntzan azaltzen diren arazoak saihesteko. Izan ere, unitate berean bi erreaktore egoteak pirolisi eta erreformakuntza etapetarako baldintza optimoak aukeratzea ahalbidetzen du.

Hortaz, gasifikazio prozesukoak baino tenperatura baxuagoetan operatzeak eta erreformakuntzan aktibitate altuko katalizatzaileen erabilera mundunaren agerpena ekiditzeaz gain, materialen kostuak murriztu eta sinterizazioaren bidezko katalizatzailearen desaktibazioa saihesten ditu (Barbarias eta kol., 2016a). Gainera, biomasaren ezpurutasunak pirolisiko erreaktorean mantentzen direnez, katalizatzailearekin izan dezaketen kontaktu zuzena ekiditen da. Teknologia hau, gasifikazio prozesuan ez bezala (non produktu nagusia sintesi-gasa den), hidrogenoaren produkzioa bideratutakoa da.

6. Irudian biomasaren pirolisia-erreformakuntza prozesuaren eskema dago adierazita.

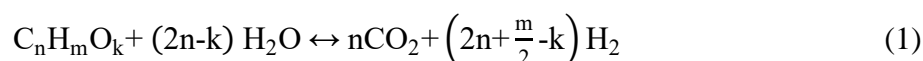


## 6. Irudia. Biomasaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan.

Bio-olioaren erreformakuntzarekin alderatuz, pirolisi-erreformakuntza prozesuak duen abantaila nagusia bio-olioaren maneia da. Lorturiko konposatu hegazkorrek lerroan baloratzean baporizazioarekin eta biltegitratzearekin erlazioaturiko arazoak saihesten dira, biomasaren pirolisiaren erreformakuntzan hidrogenoaren etekin altuagoak lortzen direlarik.

Halaber, honakoak dira biomasaren pirolisiko hegazkorren erreformakuntza prozesuko erreakzio nagusiak:

Bio-olioaren erreformakuntza osoa:



Metanoaren lurrun bidezko erreformakuntza:

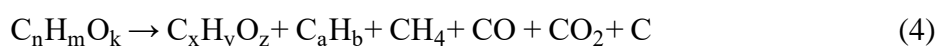


Water Gas Shift (WGS):

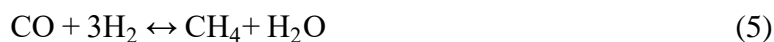


Horrez gain, prozesuan zehar erreakzio sekundario batzuk ere ematen dira:

Bio-olioaren krakeoa:



Metanazioa:



*Boudouard* erreakzioa:



Interkonbertsioa:



Laburbilduz, prozesuan hidrogenoaren ekoizpena faboratzeko erreformakuntza prozesuan kontutan hartu beharreko operazio aldagai garrantzitsuenak tenperatura, denbora espaziala eta

S/C erlazioa dira. Ikerketa gehienek arabera, temperatura altua, denbora espazial baxua eta S/C erlazio altuak H<sub>2</sub> produkzioaren etekina handitzen dute.

Haatik, pirolisi-erreformakuntza lerroan ez da asko ikertu bibliografian. Esaterako, Koike eta kol.-ek (2013) pirolisirako zein erreformakuntzarako oihantze finkoko bi erreaktore erabili zituzten, era jarraituan kokaturik. Wu eta kol.-ek (2013), berriz, era ez-jarraituan bi etapak oihantze finkoko erreaktorean burutu zituzten. Horrez gain, Xiao eta kol.-ek (2011) pirolisi-erreformakuntza prozesua era jarraituan ikertu zuten, lehenengo etapa oihantze fluidizatuan eta bigarrena, aldiz, finkoan. Bestalde, azken urteotan Euskal Herriko Unibertsitateko ikerketa taldeek biomasaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan aztertu dute, iturri oihantze konikodun erreaktorean eta oihantze fluidizatuko erreaktorean, hurrenez hurren. Prozesu honetan, lehenengo etapen biomasaren deskonposizio termikotik lortzen den bio-olioa bigarren etapa elikatzen da, azken honen erreformakuntzatik hidrogenoa ekoizten delarik.

### 2.3.3.1. Biomasaren pirolisia

Iturri oihantze konikodun erreaktoreak, gas-solido kontaktu ona bermatzeaz gain, biomasaren pirolisia burutzeko interesgarriak diren beste hainbat ezaugarri ditu: eraikuntza eta diseinu erraza, karga galera txikia, partikulen arteko kontaktu indartsua, faseen arteko materia- eta bero-transmisio ahalmen handiak, gas emariko aldakortasuna, gasaren erresidentzi-denbora laburra eta solidoen erregimeneko operazio jarraiturako erraztasuna. Gainera, ezaugarri hauek bio-olio etekin altuak lortzea ahalbidetzen dute, beste teknologia batzuetan baino altuagoak, alegia.

Erreaktore honetan ematen den biomasaren pirolisiko produktuak hiru motatako frakzioetan bereiz daitezke: gasak (non CO<sub>2</sub> eta CO nagusi diren), bio-olioak (konposatu oxigenatuez osaturiko nahastea, fenolak nagusiki) eta ikatza (pirolisiko frakzio solidoa, hauskorra eta porotsua, karbono kantitate altuarekin).

Arestian aipatu gisan, biomasa motak eragin handia dauka produktuen etekin eta konposizioan. Horregatik, biomasa desberdinak erabilia zenbait ikerketa burutu dira, konposizioaren arabera aplikazioak ere ezberdinak izan daitezkeelako. Jarraian, 1. Taulan Euskal Herriko Unibertsitateko (EHU) Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea ikerkuntza taldeak iturri oihantze konikodun erreaktorean lortutako zerrautsa (Amutio eta kol., 2012), laranja- (Alvarez eta kol., 2018) eta arroz-azalaren (Alvarez eta kol., 2014) pirolisiaren emaitzak adierazi dira.

**1. Taula.** Arroz-azalaren, pinu-zerrautsaren eta laranja-azalaren pirolisiko frakzioen etekinak (% masan) 500 °C-an (Amutio eta kol., 2012; Alvarez eta kol., 2014, 2018).

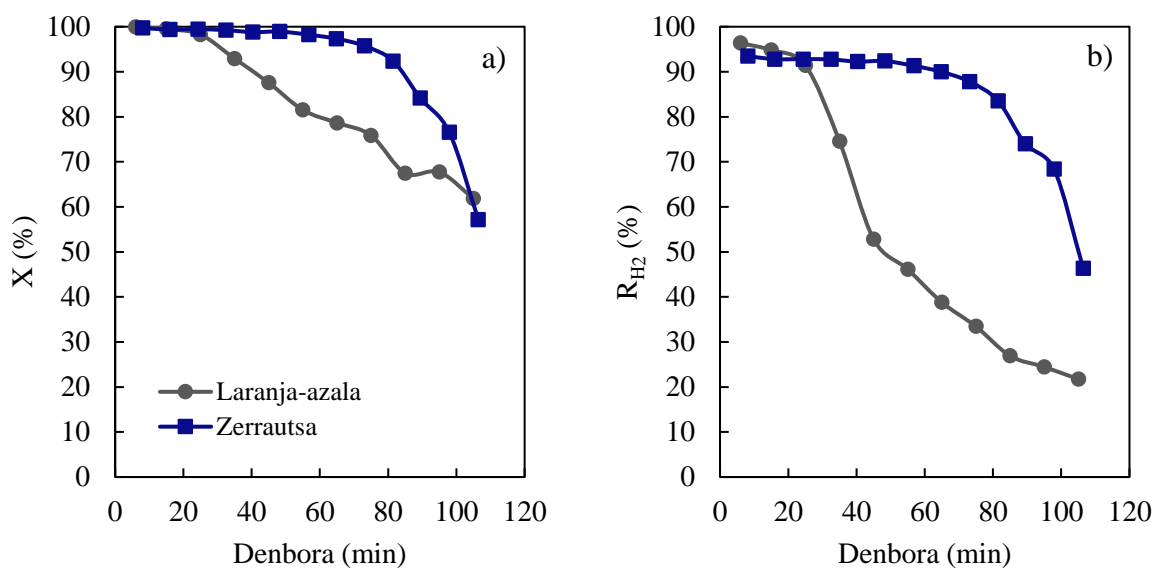
<b>Frakzioa</b>	<b>Konposatua</b>	<b>Arroz-azala</b>	<b>Pinu-zerrautsa</b>	<b>Laranja-azala</b>
<b>Gasa</b>		5.85	7.33	15.78
	CO <sub>2</sub>	2.55	3.27	12.31
	CO	2.95	3.38	2.72
	Beste batzuk	0.35	0.68	0.75
<b>Bio-olioa</b>		68.8	75.33	54.9
	Azidoak	7.0	2.73	3.33
	Aldehidoak	2.0	1.93	-
	Alkoholak	-	2.00	2.6
	Zetonak	7.5	6.37	7.68
	Fenolak	9.0	16.49	0.94
	Eterrak	2.4	-	-
	Anh.	0.9	-	-
	Karboxilikoak			
	Furanoak	4.6	3.32	11.79
	Sakaridoak	1.1	4.46	1.58
	Nitrogenatuak	1.4	-	-
	Hidrokarburoak	-	-	0.01
	Identifikatu gabeak	9.9	12.61	4.29
	Ura	23.0	25.36	22.4
<b>Ikatza</b>		25.35	17.34	29.32

Ikus daitekeenez, hiru biomasetako pirolisian bio-olioa da etekin altuena duen frakzioa, honen konposatu nagusia ura izanik. Orokorrean, bio-olioko konposatuen etekin handienak pinu-zerrautsa erabilia lortzen dira. Furanoen kasuan, aldiz, laranja-azaletik abiatuta etekin handiagoak lortzen direla antzeman daiteke. Bestalde, aipatu beharra dago arroz-azalean eta pinu-zerrautsen pirolisian fenolak nabarmenak diren arren, laranja-azaletik lortutako bio-olioan hauen agerpena ia nulua dela. Ikatzari dagokionez, gehien laranja-azalaren pirolisian sortzen da, eta gutxien zerrautsarenean. Gasaren etekina ere, laranja-azalaren lortutakoa da handiena, arroz-azalaren pirolisian lortzen denaren hirukoitza izanik.

### 2.3.3.2. Pirolisiko hegazkorren erreformakuntza lerroan

Bio-olioaren eta bio-olio gordinaren erreformakuntzarako gehien erabiltzen diren erreaktoreak ohandze finkokoa eta fluidizatua dira. Halaber, etapa honen arazo nagusia, katalizatzailearen gainazalean kokearen metaketaren ondorioz ematen den desaktibazioa da. Remón eta kol., (2013) -ek bio-olioaren frakzio likidoaren erreformakuntza ohandze finkoko zein fluidizatuko erreaktorean aurrera eramatean, ohandze fluidizatuan katalizatzailearen desaktibazio tasa txikiagoa dela ikusi zuten.

EHUko Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea ikerkuntza taldeak pinu-zerrautsaren (Arregi, 2017) eta laranja-azalaren (Robledo, 2019) pirolisiko hegazkorren erreformakuntza lerroan ikertu zuten, ohandze fluidizatuko erreaktorea erabiliz. Jarraian, ikerketa horietan, biomasaren pirolisitik lorturiko produktuen konbertsioak (7a. Irudia) eta hidrogenoaren errendimenduak (7b. Irudia) denboran zehar izandako portaera adierazi da.



**7. Irudia.** Laranja-azalen eta zerrautsen pirolisian lortutako a) produktuen konbertsioaren eta b) hidrogenoaren errendimenduaren (%) denboran zeharreko bilakaera (Arregi, 2017; Robledo 2019).

Produktuen konbertsioei dagokienez, hasieran, zero denboran bi biomasekin konbertsioa ia maximoa dela ikus daiteke; baina erreakzioa aurrera joan ahala, pirolisiko produktuen konbertsioa txikituz doa. Izan ere, katalizatzailearen gainazalean metatzen den kokeak honen desaktibazioa eragiten du, eta horren ondorioz, erreakzioan zehar produktuak erreformatzeko ahalmena galduz doa. Bestalde, laranja kurbari erreparatuz, konbertsioak azkarrago jaisten direla ikusten da. Hortaz, elikadurak katalizatzailearen desaktibazioan eragin zuzena duela esan daiteke.

Esan bezala, katalizatzailea erreakzioak aurrera egin ahala desaktibatuz doa; hori dela eta, hidrogenoaren etekina ere jaisten da bai laranja-azalaren bai zerrautsaren kasuan. Hala ere, aipatu beharra dago bi etekinen artean desberdintasun nabarmena dagoela. Nahiz eta hasierako minutuetan hidrogenoaren etekina maximoan egon, erreakzioa aurrera joan ahala laranja-azaleko pirolisiko hidrogenoaren errendimenduak jaitsiera esanguratsua jasaten du, biomasa honekin katalizatzailearen desaktibazioa askoz azkarrago ematen denaren seinale.

### 3. ESPERIMENTALA

#### 3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA

Ikerketa honetan erabili den biomasa arroz-azala (*Oryza sativa*) da, zuzenean arroz industriatik datorrena da, Ebro Foods S.A. -k hornitua. Arestian adierazi den bezala, biomasa hau biodegradatzeko zaila den hondakin bat da, eta ia erabilpenik ez duen arren, arroza prozesatzeko plantetan sortzen den arroz-azal kantitatea oso ugaria da.

2. Taulan laburbildu diren biomasaren ezaugarri nagusiak determinatzeko, ekipo desberdinetan prozedura desberdinak jarraitu dira. Alde batetik, hezetasuna neurtzeko, *Mettler Toledo HR73 Halogen Moisture* analizatzailea erabili da, eta analisi elementala burutzeko, berriz, *LECO CHNS-932* eta *VTF-900* ekipoa; datuak prozesatzeko ordenagailura lerroan konektatuta dagoen *SARTORIUS M2P* ( $\pm 0.001$  mg-ko zehaztasunarekin) ultramikrobalantza erabiliz. Bestetik, berehalako analisia, TA Instruments *TGA Q500IR* termobalantzan burutu da. Horretarako, lehenik eta behin lagina (gutxi gorabehera 10 mg) giro tenperaturatik 800 °C-ra berotu da, 15 °C min<sup>-1</sup>-ko beroketa arrapala batekin, 100 mL-ko N<sub>2</sub> emaria erabiliz; atmosfera inertean galdutako masa material hegazkorrari dagokiona izanik. Jarraian, airea sartuz karbono finkoa erretzen da, geratzen den masa errautsena delarik. Era berean, bero-ahalmenak *Parr 1256* ponpa kalorimetriko isoperibolikoan neurtu dira.

**2. Taula.** Arroz-azalaren propietateak.

<b>Analisi elementala (% masan)</b>	
Karbonoa	42
Hidrogenoa	5.4
Nitrogenoa	0.4
Sufrea	-
Oxigenoa*	39.3
<b>Berehalako analisia (% masan)**</b>	
Material hegazkorra	70.5
Karbono finkoa	16.6
Errautsak	12.9
<b>Bero-ahalmena (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>	16.8
<b>Hezetasuna</b>	1.1

\* Oxigeno portzentajea diferentziaz kalkulatu da:

O(%)=100-Errautsak(%)-C(%)-N(%)-H(%)-S(%)

\*\* Oinarri lehorrean

Horrez gain, errautsaren konposizio kimikoa, silikatoa eta konposatu metaliko nagusiak barne, (3.Taula) X-Izpien fluoreszentsia (*AXIOS* modeloa, *PANalytical*) bidez determinatu da.



### 3. Taula. Arroz-azalaren errautsen konposizio kimikoa.

Konposatua	% masan
SiO <sub>2</sub>	98.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	0.11
MnO	0.01
MgO	0.11
CaO	0.23
Na <sub>2</sub> O	0.1
K <sub>2</sub> O	0.38
TiO <sub>2</sub>	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08
SO <sub>3</sub>	-

### 3.2. KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA

Erreformakuntza etapan erabilitako katalizatzailea, CH<sub>4</sub>-a erreformatzeko ahalmena duen *ReforMax*<sup>®</sup> 330 (G90LDP) izeneko katalizatzaile komertziala da, *Süd Chemie* enpresak hornitua. Fluidizazio-erregimen egonkor bat lortzeko, katalizatzaileak 0.4-0.8 mm-ko tamaina izan behar du; horretarako, jatorriz zulatutako eraztun itxura daukan (19 x 16 mm) katalizatzaile hau ehotu eta bahetu da. Fase metalikoa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ca-az dopatuta dagoena) euskarri duen nikela da, masan % 14 NiO duena. Bestalde, enpresarekin sinatutako konfidentzialtasun hitzarmenagatik, ezin daiteke katalizatzailearen konposizioa jakinarazi. Haatik, honen formulazio kimikoa NiO, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konposatuetan oinarrituta dagoela aipatu daiteke.

#### 3.2.1. Propietate fisikoak

Katalizatzailearen propietate fisikoak (4. Taula) N<sub>2</sub> adsortzio/desortzio analisiko isotermen bitartez lortu dira, hala nola, BET gainazal espezifikoa (S<sub>BET</sub>), poroen bolumen espezifikoa (V<sub>poro</sub>), poroen bolumen-banaketa eta poroen batz besteko diametroa (d<sub>poro</sub>), 4. Taulan adierazi direnak.

Horretarako, prozesua *Micromeritics ASAP 2010* ekipoa burutu da. Lehenik eta behin, katalizatzailearen lagina gasgabetu behar da, bere gainazalean izan ditzakeen ezpurutasunak kentzeko. Prozesu hau hutsean egiten da (2·10<sup>-3</sup> mmHg-tan), eta gutxienez 8 ordu irauten duen beroketa-prozesu bat ematen da, 150 °C-ra. Behin gasgabetuta, nitrogenoaren adsortzio/desortzioa (*Air Liquid*, % 99.9995) burutzen da, N<sub>2</sub> likidoaren tenperaturan (77 K, alegia).

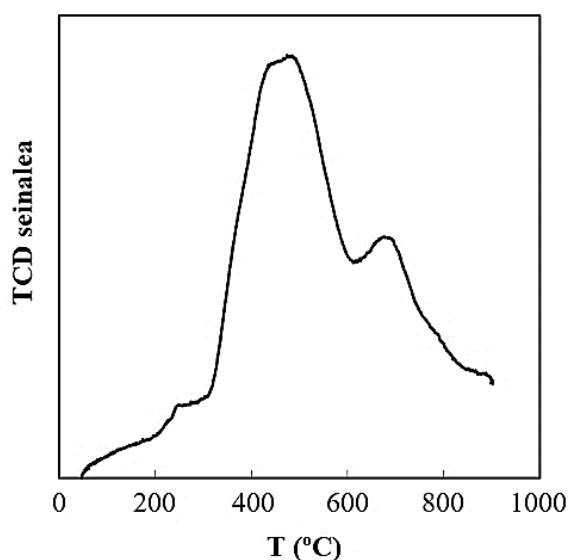
### 4. Taula. Katalizatzailearen propietate fisikoak.

Katalizatzailea	NiO (% masan)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>poro</sub> (Å)
<i>ReforMax</i> <sup>®</sup> 330	14	19	0.04	122

### 3.2.2. Propietate metalikoak

Programatutako erredukzio-tenperaturak (TPR) katalizatzaileko erreduzitutako konposatu metalikoak determinatzea ahalbidetzen du. Oxido metalikoen analisi kualitatiborako teknika hau solido batetik korrante jarraituko erredukzio-gas bat (normalean, gas inerte baten diluituriko H<sub>2</sub>-a) pasaratzen datza. Tenperaturaren sekuentzia lineal bat jarraitzen da. Erredukzio abiadura determinatzeko kontsumitutako hidrogenoa era-jarraian neurtzen da; horrela, laginean dauden erreduzitutako konposatuen jatorria ezagutzen da. Teknika hau *Micromeritics AutoChem 2920* ekipo batean burutzen da, non bolumenean % 10 H<sub>2</sub> duen Ar (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) korrantea katalizatzaile-laginetik pasaratzen den. Ondoren, lagina giro tenperaturatik 900 °C-ra berotzen da, 5 °C min<sup>-1</sup>-ko abiadura konstantean; tenperatura eta TCD seinaleak uneoro erregistratuz. Erredukzioan zehar sortzen den ura laginaren eta detektagailuaren artean kokatuta dagoen 1-Propanol/N<sub>2</sub> disoluzioan atxikitzen doa, TCD seinalean interferentziak saihesteko.

8. Irudian katalizatzailearen TPR profila erreparatu daiteke. Hau, funtsezkoa izan da erredukzioarako beharrezko tenperatura zehazteko, erreformakuntza etapan erabili baino lehen. Jakina denez, profila ez dago soilik funtzio metalikoen naturaren menpe, euskarri metalikoen interakzioen eragina ere baitute.



8. Irudia. *ReforMax*<sup>®</sup> 330 katalizatzailearen TPR profila.

TPR profilari erreparatuz, 550 °C inguruan piku nagusi bat antzeman daiteke, eta beste txikiago bat, berriz, 700 °C-an. Hornitzaileak emandako konposizio generikoagatik lehenengo pikua  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> euskarri duen NiO-aren erredukzioak eragindakoa dela jakin daiteke, eta era berean, bigarrena NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ren espinelari dagokiona dela. Bestalde, sinatutako konfidentzialtasun hitzarmena dela eta, ezin izan dira lan honetan XRD emaitzak azaldu.

### 3.3. DESAKTIBATURIKO KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA: KOKEAREN NATURA ETA EDUKIA

Katalizatzailean ezarritako kokearen natura eta kokapenarekin erlazionaturiko aspektuak kokearen edukia kalkulatzeko ahalbidetzen duen programatutako oxidazio tenperaturaren bidez (TPO) aztertu dira.

Desaktibatutako katalizatzaileetan eraturako koke kantitatea aire konbustioaren bidez determinatu da, masen-espektrometro bat (*Thermostar Balzers Instrument MS*) lerroan akoplatuta duen termograbitrikoa (*T.A. Instruments TGA Q5000*) erabiliz.

Konbustio hau, normalean, laginak TPO analisiaren hasieran eta amaieran duen masa diferentziaren arabera da. Hala ere, metalaren fase aktiboa (Ni) konbustioa ematen den aldi berean oxidatzen dela kontuan izanik, konbustioan zehar laginaren masa areagotuz doa. Hortaz, koke kantitatea determinatzeko prozedura hau ezegokia da.

Koke kantitate baxuak (< % 10 masan) zehazteko aukera egoki bat aparatu termograbitriko batera lerroan konektaturik dagoen masa-espektrometro batean neurketak egitea da. Espektrometro honek, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO eta CO<sub>2</sub>-ri dagozkien 14, 18, 28 eta 44 seinaleak irarri ditzake, hurrenez hurren. Haatik, kokearen edukia estimatzeko CO<sub>2</sub> seinalea baino ez da erabiltzen. Alde batetik, konbustioan eraturiko H<sub>2</sub>O eta hezetasunari dagokiona ezin direlako bereizi, eta bestetik, irteerako korronteko CO edukia arbuigarria delako, zuzenean CO<sub>2</sub>-ra oxidatzen baita. Konbustio osoa ematen denez, koke edukia (C<sub>C</sub>, % masan) honela definitzen da:

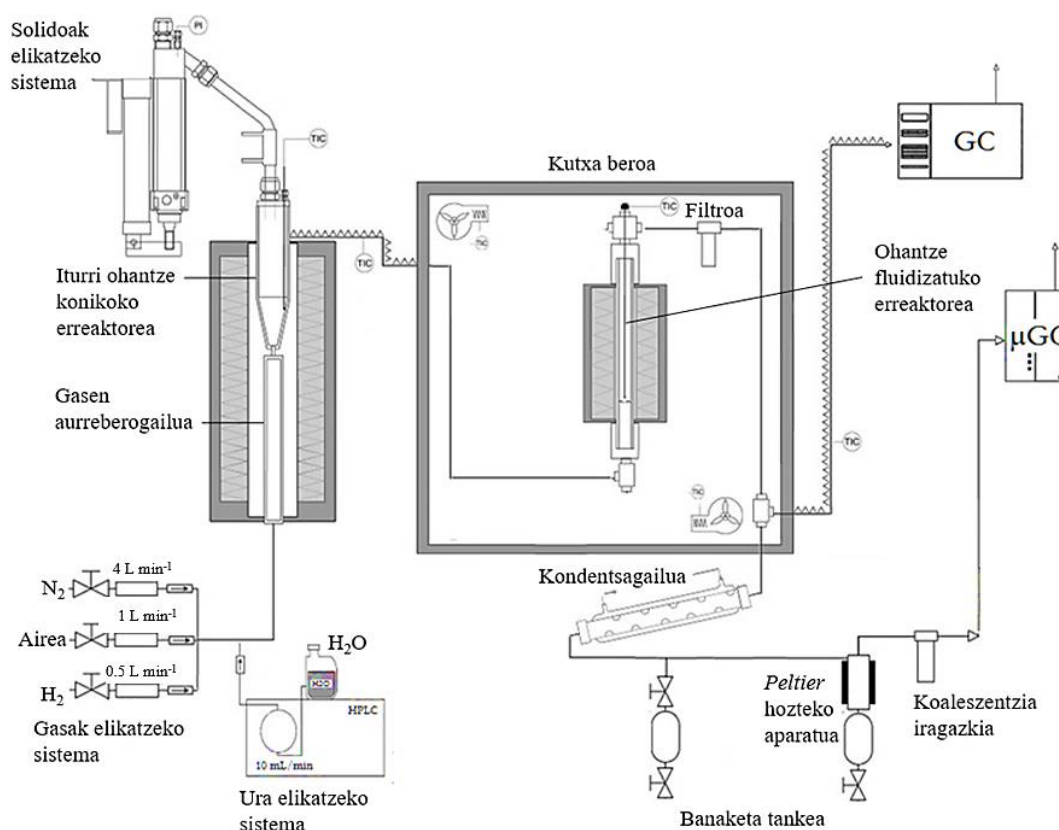
$$C_C = \frac{m_{CO_2} \cdot 12g_C / 44g_{CO_2}}{W} \cdot 100 \quad (9)$$

non m<sub>CO<sub>2</sub></sub> konbustioan sortutako CO<sub>2</sub>-aren masa eta W kokea guztiz erre ostean geratzen den katalizatzailearen masa diren.

Prozedura aurrera eraman ahal izateko, lehenik eta behin seinalea egonkortzeko N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) korronte bat pasarazten da, ondoren, 10 °C min<sup>-1</sup>-ko arrapalarekin, lagina 200 °C-ra berotzen delarik. Tenperatura horretan, 20 minutuz mantentzen da katalizatzailea guztiz lehor egon dadin. Izan ere, lagin hezetik aire korronte bat pasatzen bada, masa-galera horretan kokeaz gain ura ere egongo litzateke. Hortaz, behin lagina lehortuta, 100 °C-ra hozten da, eta 5 minututan zehar tenperatura konstante mantendu eta gero, airearekin (50 mL min<sup>-1</sup>) oxidatzen da. Horretarako, tenperatura 5 °C min<sup>-1</sup>-ko arrapalaz 800 °C-raino igotzen da. Tenperatura hau 30 minutuz konstante mantentzea beharrezkoa da kokearen konbustio totala bermatzeko. Azkenik, katalizatzaile lagina giro tenperaturaraino hozten da.

### 3.4. PIROLISI ETA ERREFORMAKUNTZAREN PLANTA PILOTUA

Pirolisian eta erreformakuntzan erabilitako planta pilotuaren eskema orokorra 9. Irudian dago adierazita. Planta hau aurretik pinu-zerrautsaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan aztertzeko erabili izan da (Arregi, 2017). Unitatea bi erreaktorek osatzen dute. Alde batetik, biomasaren pirolisirako iturri ohantze konikodun erreaktorea (CSBR) dago, eta pirolisiko hegazkorren erreformakuntza burutzeko, berriz, ohantze fluidizatuko erreaktorea (FBR).



## 9. Irudia. Pirolisi eta erreformakuntzaren planta pilotuaren eskema.

Laborategi eskalan egindako planta hau hurrengo sistemez osatuta dago: 1) solidoen elikadura-sistema, 2) gasen elikadura-sistema, 3) uraren elikadura-sistema, 4) erreakzio-sistema, 5) produktuen banaketa-sistema, eta azkenik, 6) kontrol-sistema. Horrez gain, instalazioak filtroko buxadurak eragindako presio galeraren gorakadak detektatzeko manometro diferentziala dauka.

Jarrian, planta pilotua osatzen duten sistema bakoitza deskribatu da.

### 3.4.1. Solidoen elikadura-sistema

Solidoen elikadura-sistema 30 mm-ko barne diametroa duen ontzi zilindriko batez osatuta dago, ardatz bertikal baten bidez 60 cm-tako ibilbide pistoira konektatuta dagoena. Pistoia igotzean, biomasa sistemaren goiko alderantz bultzatzen da. Gainera, kontrol-sisteman dagoen etengailu batek bibragailua abiarazten du, biomasaren dosifikazioa errazteko, hain zuzen ere.

Biomasa dosifikatzaileak sistemak goialdean duen sarrera tutu baten bidez sartzen da. Pistoia igotzen doan heinean, biomasa erreaktorean erortzen da, tutu baten zehar. Tutu hori txorrotako urarekin hozten da, erreaktorera sartu aurretik biomasaren fusioa ekiditeko. Bestalde, hegazkorren korrontearen zein elikagailuko baporearen kondentsazioa saihesteko, N<sub>2</sub> emari txiki bat elikatzen da sistemara.

Pistoia igotzearen indizea *Toho TTM-204* kontrolagailu batekin erregulatzen da, eta % 0-100 tarteko abiadurarako programatuta dago. Balio maximoa, % 100, 80 mm min<sup>-1</sup>-eko abiadurari dagokio, biomasaren 5 g min<sup>-1</sup>-eko emari maximoa adierazten duena.

### 3.4.2. Gasen elikadura-sistema

Gasen elikadura-sistema hau, pirolisiko errektorearen beheko aldetik N<sub>2</sub>, airea eta H<sub>2</sub> elikatzeke prestatuta dago. Hori dela eta, hurrengo osagaiak instalatu dira:

- Eskuzko balbulak (HOKE): Gasak sistemara sartzeko 3 eskuzko irekitze balbula daude, bakoitza gas bati dagokiona. Bakoitzerako diseinaturiko tenperatura eta presio maximoak 232 °C eta 345 bar dira, hurrenez hurren.
- Fluxu masakoko kontrolagailuak (MFC): Gasen emari kontrola fluxu masakoko kontrolagailuen (*Bronkhorst High-Tech*) bidez ematen da. Hauek, gehienez 8 bar-etan operatzeko diseinaturik daude; sarrerako presio maximoa 4 bar izanik, eta irteerakoa, aldiz, 1 bar. Halaber, H<sub>2</sub> emari kontrolagailuak gehienez 5 L min<sup>-1</sup> elikatu ditzake, eta N<sub>2</sub> eta airearenak, 10 L min<sup>-1</sup>.
- Atzera ezineko balbulak (HOKE): Fluxuak kontrako noranzkoan zirkulatzea saihesten dute, eta fluxu masakoko kontrolagailuen ostean kokatzen dira. Balbula hauen diseinuko tenperatura eta presio maximoak 177 °C eta 414 bar dira, hain zuzen ere. Erreaktorera batera sartzeko hiru gasak batzen dira.

### 3.4.3. Uraren elikadura-sistema

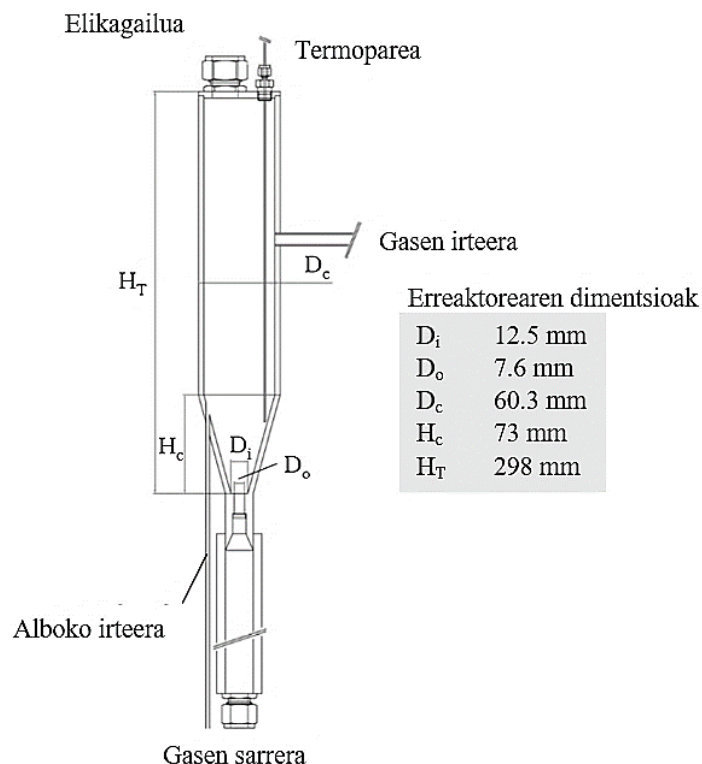
Erreformakuntza etaparako eta errektoreen fluidizaziorako beharrezkoa den ur emaria neurtzeko, zehaztasun altuko *Gilson 307* ponpa erabili da. Desplazamendu positiboko ponpa da, eta 5 mL min<sup>-1</sup>-ko emari maximatorako dago diseinaturik. Urak atzeraezineko balbula baten zehar zirkulatzen du, kontrapresioan. Era berean, ponparen buruan erreazio-sistemarekiko 34 bar-etako gainpresioa sortzen du, ponparen funtzionamendua hobetuz. Bestetik, konbekzio labera sartu baino lehen, ura kutxa beroaren barruan kokatuta dagoen kartutxo berogailu baten bidez lurruntzen da.

### 3.4.4. Erreakzio-sistema

Erreakzio-sistema lerroan kokatuta dauden bi errektorez osatzen da. Alde batetik, piroisili etapako iturri ohantze konikodun errektorea, eta bestetik, erreformakuntza katalitikorako ohantze fluidizatuko errektorea. Aipaturiko azken elementua altzairu herdogaitzeko konbekzio labe (800 x 800 x 800 mm) baten barruan dago kokatuta. Labe barruan, 1500 W-ko bi kartutxo berogailu daude; horrez gain, kutxako tenperatura 300 °C-ra mantentzeko konbekzio behartua eragiten duten haizagailu zentrifugoak daude. Horrela, konposatu astunen kondentsazioa saihesten da ohantze fluidizatuko errektorerara sartzekoan zein irteterakoan.

#### Pirolisi errektorea

Pirolisi errektorea, iturri ohantze konikodun errektorea da (10. Irudia). Honen beheko aldeak sekzio konikoa du, eta goikoak, berriz, zilindrikoa. Erreaktorearen dimentsioak hurrengoak dira: altuera totala 297 mm; sekzio konikoaren altuera 77 mm eta sekzio konikoaren angelua, 30°. Sekzio zilindrikoaren diametroa, 54.8 mm, ohantze hondoaren diametroa, 12.5 mm eta gasaren sarrerako diametroa, 4.9 mm.



### 10. Irudia. Iturri ohandze konikoko erreaktorearen eskema eta horren dimentsioak.

Ohantzearen egonkortasuna operazio baldintzen moldakortasunak bermatzen du, gas emari tarte handiekin lan egitea ahalbidetuz. Partikulen abiadura handitzean, horien arteko talka eta energia maximoa lortzen dira, ohantzearen segregazioa saihesten delarik. Gainera, gasaren abiadura handietan erreaktoreko erresidentzi-denborak 1 s eta 20 ms balioetaraino murrizten dira; hortaz, erreakzio sekundario bidezko hegazkortasunen transformazioa minimizatzeaz gain, biomasaren pirolisian bio-olioaren etekina maximizatzen da (Amutio eta kol., 2012).

Bai fase gaseosoaren bai fase solidoaren abiadura handiak, eta bien arteko kontrakorronteko kontaktuak, bi faseen arteko bero transferentzia areagotzen du. Ezaugarri guzti hauengatik, aldiuneko pirolisirako iturri ohandze konikodun erreaktorearen portaera egokia da. Batez ere, ehundura irregularreko pirolisirako, tamaina ez uniformerako edota material likatsuetarako; izan ere, gas-solido kontaktuen teknologiak erabiltzerako orduan oso mugakorrak dira.

Horrez gain, ohantzeko tenperatura kontrolatzeko, erreaktoreko goiko aldean termopare bat dago. Erreaktoarek behealdean altzairu herdoilgaitzeko karkasa zilindriko bat (aurre-berogailua) du, gasa erreaktorera sartu baino lehen berotzeko; 31 cm-tako altuera eta 2.7 cm-tako barne diametroa dituena. Erreaktoarea kutxa baten barruan dago kokatuta; altzairu herdoilgaitzez eginda dago eta zeramikako zuntzez egindako paretak ditu. 52 cm luzera eta 1250 W potentziako labe honek, erreakzioa nahi den tenperaturan mantentzeko eta gas korrontea erreaktorera sartu aurretik erreakzio tenperaturara berotzeko beharrezko beroa ematen du.

Bestalde, pirolisi erreaktorean sortutako ikatz partikulak eliminatzeko irteera hoditeria bat instalatzen da. Era honetan, ohantzean metatzea saihesten delarik.

### Erreformakuntza katalitikoko erreaktorea

Erreformakuntza katalitikoko erreaktorea altzairuzko ohantze fluidizatuko erreaktore zilindriko bat da, bere dimentsioak hurrengoak izanik: luzeera 440 mm eta barne diametroa 38.1 mm.

Erreaktore hau altzairu herdogaitzeko karkasa batez osatutako labe baten barruan dago. Karkasako paretak zeramikazko zuntzez eginda daude. Labeak 305 mm-ko luzera eta erreazio tenperatura mantentzeko beharrezko potentzia (550 W) du. Erreakzio-tenperatura hori kontrolatzeko, ohantze katalitikoan termopare bat kokatzen da.

#### **3.4.5. Produktuen banaketa-sistema**

Partikulen banaketarako sistema filtro batez eta zikloi batez osatzen da.

- Zikloia. Eraginkortasun altuko zikloi honek, pirolisiko erreaktoretik irteten diren gasetan atxikita dauden ikatz partikulak eliminatzen ditu. Gas korrontea aldameneko sarreratik elikatu eta zikloiaren goialdetik ateratzen da.
- Filtroa. Erreformakuntza etapako erreaktoretik irteten den korronte hegazkorra iragazki batetik pasatzen da, katalizatzaileko koke-partikulak kentzeko.

Filtrotik pasa ondoren, ohantze fluidizatuko erreaktoretik irteten den produktu hegazkorra “T” juntura batera zuzentzen da, non gas kromatografia bidezko analisisian aztertuko den lagina hartzen den. Gainerako gasa L-G banaketa-sistemara bideratzen da. Azken hau, kondentsagailu batez, banaketa-tanke batez eta koaleszentzia iragazki batez osaturik dago.

- Kondentsagailua. Tutu bikoitzeko karkasadun kondentsagailua da. Gas korrontea tutu barrutik pasatzen da, giro tenperaturan dagoen ura, aldiz, karkasatik.
- Banaketa-tankea. Hegazkortasun txikia duten produktuak kondentsazio bidez banatzeko diseinatuta dago, eta bere kapazitatea 150 mL-koa da. Produktu likidoak tankeko behealdetik irteten dira, eta kondentsatu ez diren gasak, berriz, goialdetik.
- Koaleszentzia iragazkia (SMC). Iragazki honen bitartez mikrotantak (lainoak) gas korrontean atxikitzen dira, diseinuko presio maximoa 10 bar-etakoa izanik.

#### **3.4.6. Kontrol-sistema**

Prozesu honetarako espresuki diseinaturiko *Adkir* programa informatikoak, prozesuko aldagai nagusiak kontrolatu eta monitorizatzen ditu. Doikuntza puntuak zenbait gailutara (kontrolagailuak, automata programagarriak, etab.) bidaltzen dira. Horrenbestez, prozesua aurrera doan heinean, *RS-485* komunikazio digitalaren bidez grafikoak irudika daitezke.

*Adkir* aplikazioak fabrikatzaile desberdinetako protokoloak kudeatu ditzake. Are gehiago, horietako elementu bakoitzarekin operatu dezake, nahiz eta desberdintasun batzuk izan, hala nola, komunikazio abiadura, mezuetak bits kantitatea edota parekotasuna. Gainera, programa hau bereziki erabilgarria da, oso moldakorra baita.

### 3.5. OPERAZIO-BALDINTZAK

#### 3.5.1. Pirolisiko etapa

Pirolisi etaparako operazio-baldintza egokiak aurretik pinu-zerrautsaren pirolisian egindako ikerkuntzan zehaztutakoak izan dira (Amutio eta kol., 2012).

Aukeratutako biomasaren pirolisi tenperatura 500 °C-koa izan da. Izan ere, tenperatura honen azpitik lan egitean, ez da biomasaren degradazio totala ematen, eta tenperatura altuagoetan, aldiz, frakzio likidoko (bio-oila) kantitate txikiagoa lortzen da (Amutio eta kol., 2012).

Fluidizazioa eragiteko, ur-lurruna erabili da. Pirolisian 500 °C-ko tenperaturan operatzean, ur honek ez du eraginik pirolisiko produktuetan (Arregi, 2017). Bai ur-lurrunaren emaria bai harearen partikulen tamaina, jariakinen baldintza fluidodinamikoaren arabera ezarri dira, ohandzearen fluidizazio erregimen egokia eta iturri ohandze konikodun errektorearen mugimendu indartsua bermatzeko. Hortaz, 3 mL min<sup>-1</sup>-ko ur emaria erabili da, 3.73 NL min<sup>-1</sup>-eko gas emariari dagokiona (gutxi gorabehera 1.2 aldiz iturri ohandze finkoko errektorearen abiadura minimoa), eta bestetik, 0.3-0.35 mm tarteko silikato harearen 30 g. Baldintza hauetan lan egitean, ohandzearen fluidizazio indartsu bat lortzen da, eta lehenengo etapan sortzen den ikatzaren une oro ohandzearen alboko irteera batetik eliminatzen da, ontzi batean batzen delarik. Era honetan, ikatza akumulatzea saihesten da.

#### 3.5.2. Pirolisiko hegazkorren lurrun bidezko erreformakuntzaren etapa

Lehenengo etapan bezala, ikerketa taldeak (Arregi, 2017) burututako ikerketa lana oinarritzat hartu da operazio-baldintza egokiak finkatzeko.

Ohandze fluidizatuko errektore honetan, saiakuntza fluidodinamikoak pirolisiko errektoretik irteten den korrante hegazkorrari dagokion gasaren emari totalarekin egin dira; 25 g-ko ohandzea izanik. Horregatik, aukeratutako katalizatzaile partikula eta silikato harearen tamaina egokienak 0.4-0.8 mm eta 0.3-0.35 mm izan dira, hurrenez hurren. Are gehiago, operazio-baldintza hauetan, fluidizazio abiadura, minimoa baino 3 edo 4 aldiz txikiagoa da; eta honela, nahiz eta katalizatzailean koke eduki handia egon fluidizazio totala bermatzen da, katalizatzailearen higadura motelduz.

Erreformakuntza etapan 600 °C-ko tenperatura ezarri da. Izan ere, tenperatura 700 °C-raino igotzeak, produktuen errendimendua eta konposizioa mugatzen du, eta gainera, nikelaren sinterizazioa eragin dezake. Tenperatura baxuagoetan operatzean, aldiz, biomasaren pirolisian konbertsio balio baxuagoak lortzen dira, operazio arazoak eta katalizatzailean kokearen akumulazioa eraginez (Arregi, 2017).

Horrez gain, 4ko bapore/biomasa ratioa finkatu da, eta biomasaren eta uraren 0.75 g min<sup>-1</sup> eta 3 mL min<sup>-1</sup> emari jarraituak, hurrenez hurren. Balio hauek aukeratzekoan kontuan izan da bai emari bai ratio handiagoak erabilita H<sub>2</sub> errendimendua hobetzen den era beran, prozesuaren berokuntza baldintza altuagoak behar direla.

### 3.6. PRODUKTUEN ANALISIA

Erreformakuntza etapako errektoretik irtendako hegazkorrak gas kromatografo baten bidez analizatu dira, lerroan; eta beste gasak, aldiz, gasen mikro-kromatografo bat erabiliz. Behin gas

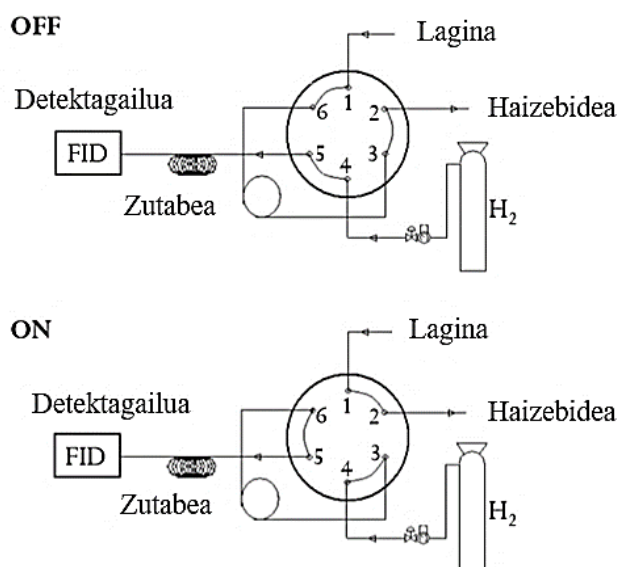


inerte batean diluituta, erreformatuntza irteerako korronteko lagina 280 °C-an termostatizatutako lerro batetik injektatu da gasen kromatografoa. Bestalde, mikro-kromatografoko analisirako, lehenik eta behin erreformatutik datorren korrontea txorrotako ura erabiliz kondentsatu da, ondoren, koaleszentzia iragazkitik pasatuz. Analisi bakoitzerako, egoera egonkorrean lagin bat baino gehiago hartu da.

### 3.6.1. Gasen kromatografia (GC)

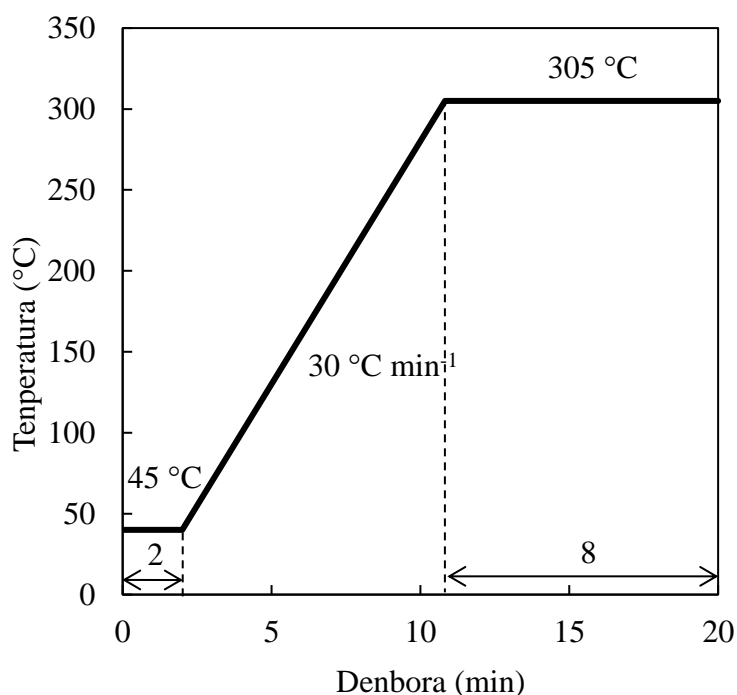
*Varian 3900* gasen kromatografoa laginketa balbula batez, injektore batez, zutabe batez eta sugar ionizazio detektagailu batez (FID) osatuta dago.

Kromatografoko laginketa balbularen eskema 11. Irudian azaltzen da. ‘Off’ posizioan hurrupaketa ponparen bitartez *loop*-a zeharkatzen du. Hidrogenoak gas eramaile bezala jokatzen du, zutabea zeharkatu ondoren detektagailura heltzen delarik. Balbula eragingailu pneumatiko baten bidez biratzen da, “on” posiziora aldatuz, eta era honetan, fluxu alderantzikatzea ematen da. Horrela, H<sub>2</sub>-a *loop*-etik pasarazten da honen edukiera injektorera hel dadin. Aipaturiko injektore hau *split/splitless* motakoa da, non laginaren zati txiki bat baino ez den zutabera injektatzen, gainerakoa haizebidera bidaliz.



### 11. Irudia. *Varian 3900* gasen kromatografoaren laginketa balbularen eskema.

Zutabea *HP Pona* bat da eta labe kromatografoan erabilitako tenperatura programa 12. Irudian erreparatu daiteke: hidrokarburo arinen arteko bereizketa on bat izateko, lehenengo 2 minutu 40 °C-ra berotu behar da; ondoren, 30 °C min<sup>-1</sup>-eko sekuentzia bat 305 °C-arte eta tenperatura horretan 10 min mantentzen da produktu guztiak zutabetik irteten direla ziurtatzeko.



## 12. Irudia. Varian 3900 gasen kromatografoaren tenperatura-programa.

Varian 3900 kromatografo honek FID detektagailu bat dauka, eta hidrokarburoen azalera/masa erlazio proportzional bat ematen du, horregatik, hidrokarburoen faktorea bat dela kontsidera daiteke. Bestalde, konposatu heteroatomikoak ez dira hidrokarburoen era berean oxidatzen, beraz, kromatografoko azalera ez da produktuaren masarekiko proportzionala izango. Konposatu oxigenatuen kasuan, oxigenoa erretzen ez denez, azalera dagokien masa baino txikiagoa da. Hori dela eta, FID detektagailurako konposatu oxigenatu arinen eta astunetarako hurrengo 5. Taulako erantzun faktoreak erabili behar dira (Arregi, 2017):

### 5. Taula. Erreformatuko etaparako konposatu arinen eta astunetarako erantzun faktoreak.

Konposatua	Erretentzio denbora (min)	Faktorea
Arina	< 6.1	2.75
Astuna	> 6.1	1.75

### 3.6.2. Gasen mikro-kromatografia

Varian 4900 mikro-kromatografoa H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO eta CO<sub>2</sub> kontzentrazioak kuantifikatzeko eta etano/etileno eta propano/propileno erlazioak zehazteko erabili da, konposatu hauek GC-n teilakatuta agertzen baitira. Kromatografo hau lau kanalez osatuta dago, injektorea, zutabea eta detektagailua dituzten lau moduluz. Hala ere, proiektua burutzeko hiru baino ez dira erabili:

- A kanal analitikoa: Bahe molekular motako zutabe kapilarra, *Molecular Sieve 5* (10 x 0.12 mm) eta TCD mikro detektagailuaz osaturik dago eta H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> eta CO konposatuak analizatzen ditu.

- **B kanal analitikoa:** *Porapak Q* (PPQ, 10 m x 0.32 mm) zutabe kapilarrak eta *micro TCD* detektagailuak osatzen dute. Bestalde, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, etilenoa, etanoa, propilenoa, propanoa eta konposatu oxigenatuak analizatzen ditu.
- **C kanal analitikoa:** *Plot Alumina* (10 m x 0.32 mm) eta *micro TCD* detektagailuak osatutako kanal hau etanoa, etilenoa, propanoa, propilenoa eta C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> hidrokarburoak eta baita buteno eta pentenoen isomeroak ere analizatzeko prestatuta dago.

Mikro-kromatografoko A, B eta C kanalak refluxudun mikroinjektore modulu bat dute, bolumen aldakorrekua, hain zuzen ere. Bestalde, aurre zutabe batek eta presio puntu batera konektatuta dagoen zutabe analitiko batek osatzen dute. Hauek, *backflush* izeneko denboran, gas eramailean zehar fluxuaren alderantzikatzea ahalbidetzen dute. Behin konposatu horiek zutabe analitikoan zehar pasatuta, non konposatuen banaketa ematen den, *backflush* balbula aktibatzen da, fluxua aurreko zutabera alderantzikatuz eta gainerako konposatuak haizagailura bidaliz.

Horrez gain, mikro-kromatografoan injekzio sistemen kontrol termostatikoa burutu daiteke, hau da, laginaren sarrerako sistemaren eta kanal bakoitzean zeharreko 110 °C arteko tenperatura independenteen kontrola. 6. Taulan kromatografoaren analisi metodo baldintzak daude adierazita.

#### 6. Taula. *Varian 4900* mikro-kromatografoaren analisi metodorako baldintzak.

Parametroa	MS5	PPQ	Alumina
Zutabeko tenperatura (°C)	80	95	110
Injektorearen tenperatura (°C)	110	110	110
Presioa (psi)	20	20	23
<i>Blackflush</i> denbora (s)	12	9	9
Injekzio denbora (ms)	20	50	20
Analisi denbora (s)	240	240	240

### 3.7. ERREAKZIO INDIZEAK

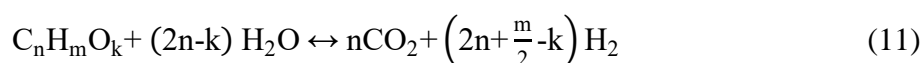
Prozesuko emaitzak kuantifikatzeko, hurrengo erreakzio indizean definitu dira:

- **Karbonodun konposatuen etekina ( $Y_i$ , %):** Pirolisiko hegazkorren korrontean oinarrituta,  $i$  produktu edo frakzio bakoitzaren etekina kalkulatu da:

$$Y_i = \frac{F_i}{F_{\text{hegazkor}}} \cdot 100 \quad (10)$$

non  $F_i$  eta  $F_{\text{hegazkor}}$   $i$  produktuen eta pirolisiko hegazkorren fluxu molarrak diren, karbono eduki unitateetan.

- **Hidrogenoaren etekina ( $Y_{H_2}$ , %):** Estekiometrikoki lor daitekeen maximoarekiko lortu den H<sub>2</sub> portzentajea da, hurrengo estekiometria kontutan izanik:



$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2}^0} \cdot 100 \quad (12)$$

non  $F_{H_2}$  eta  $F_{H_2}^0$  erreformatuko irteeran lortutako eta teorikoki lortu beharko litzatekeen  $H_2$  fluxu molarrak diren.

- Konbertsioa ( $X$ , %): Produktu gaseoso bezala errekueratutako  $C$  molen eta erreformatuko etapara elikatu direnen arteko erlazio bezala definitu da:

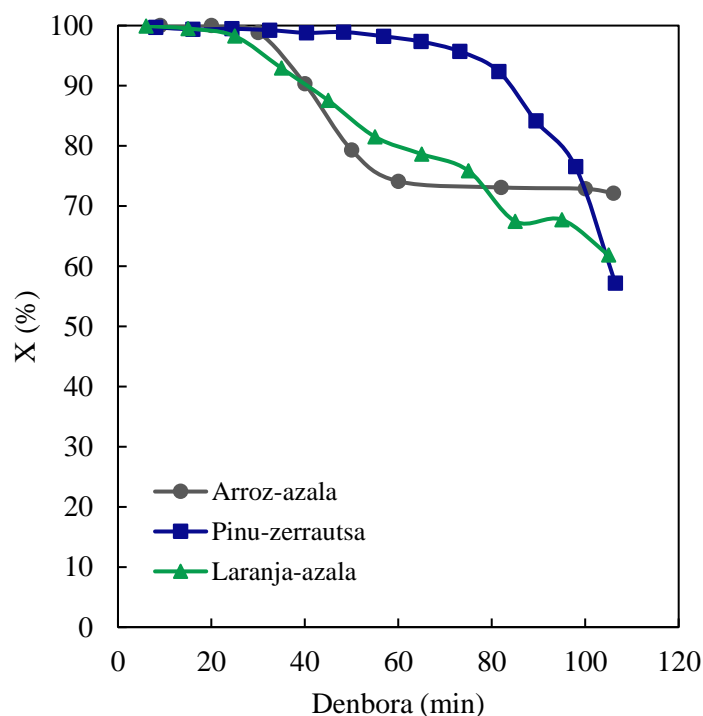
$$X = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{hegazkor}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Estimaturiko konbertsiorako ez da ikatzaren karbono edukiera kontuan hartzen; izan ere, aldi oro iturri ohantze konikodun erreaktorean metatzen dena baztertzen da eta hortaz, ez da erreformatuko etapara elikatzen.

## 4. EMAITZAK

### 4.1. KONBERTSIOA

Konbertsioak erreformakuntza erreakzioan zehar izandako portaera aztertzea ezinbestekoa da prozesuaren eraginkortasunerako. Horregatik, lehenik eta behin, lan honetan ikertu den arroz-azalen pirolisian lortutako produktuen konbertsioaren (%) denboran zeharreko bilakaera adierazi da, eta berau aurreko ikerketetan lortutako laranja-azal (Robledo, 2019) eta pinu-zerrautsarentzako (Arregi, 2017) emaitzekin konparatu da (13. Irudia).



#### 13. Irudia. Arroz-azalen, laranja-azalen eta pinu-zerrautsen pirolisian lortutako produktuen konbertsioaren (%) denboran zeharreko bilakaera.

Denboran zehar konbertsioak izandako bilakaerari erreparatuz, erreakzioa aurrera joan ahala produktuen konbertsioak joera beherakorra du. Hasieran, konbertsioa maximoa da, hau da, biomasen deskonposaketan lortzen diren produktuak ia % 100 erreformatzen dira, katalizatzailea fresko baitago. Baina arestian aipatu gisan, erreakzioan zehar katalizatzailearen gainazalean kokea metatuz doa eta honen ondorioz, katalizatzaileak pirolisiko produktuak erreformatzeko gaitasuna galtzen du. Gainera, aktibitate galera hori desberdina da elikatzen den biomasaren arabera. Arroz-azalaren kasuan, erreformakuntza erreakzioaren 30. minutura arte ia maximoan mantentzen da. Hortik aurrera, 60. minutura arte, alegia, konbertsioak beheraka da bat jasaten du, katalizatzailearen narriaduraren ondorioz. Halaber, erreakzioa bukatutzat ematen den arte konbertsioa % 70 inguruan egonkortzen da.

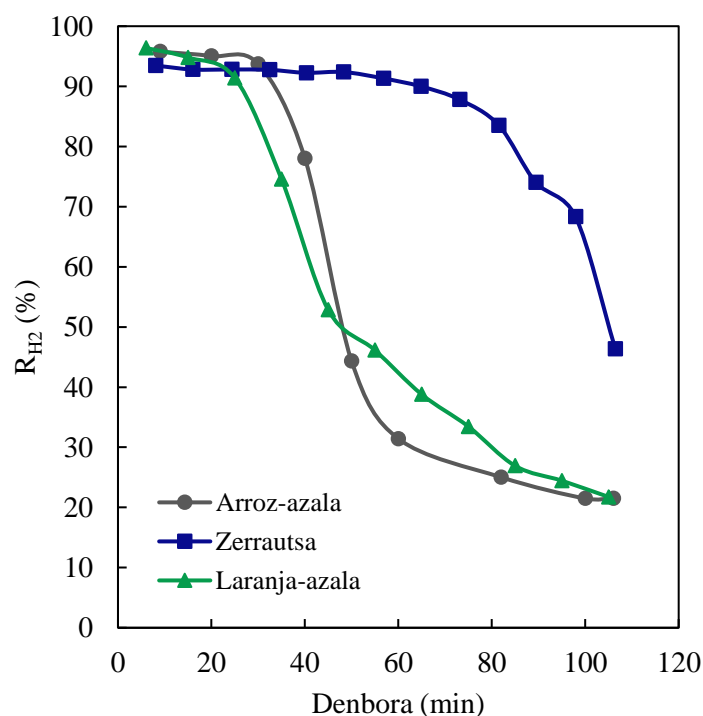
Aurreko ikerketetan laranja-azala elikatzean, berriz, katalizatzailearen desaktibazioa arinago hasten da. 25. minutuan konbertsioa jaitsiz doa egonkortu gabe erreakzioa bukatzen denera arte. Bestalde, zerrautsaren pirolisiko produktuekin erreformakuntzako konbertsioa nahiko konstante mantentzen da 60. minutura arte. Baina, erreakzioaren denbora horretara heltzean

beherakada nabarmena jasaten du, eta laranja-azalaren antzera, erreakzioa bukatzean konbertsioa % 60 inguruan aurkitzen da.

## 4.2. PRODUKTUEN ETEKINAK

Erreformakuntza etapako erreaktorearen irteeran lortu diren produktuak bi frakzio desberdinetan taldekatu dira: produktu gaseosoak eta likidoak (ura eta konbertitu ez diren konposatu oxigenatuak). Gas frakzioan nagusi diren konposatuak  $H_2$ ,  $CO_2$  eta  $CO$  dira, baina horiez gain  $CH_4$  eta hidrokarburo arinen (nagusiki etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa) kontzentrazio baxuak ere antzeman daitezke.

14. Irudian arroz-azala elikatzean erreakzioan zeharreko  $H_2$  etekinaren eboluzioa azaltzen da. Etekin maximoa erreformakuntza etapa hasieran lortzen dela ikus daiteke, etekin hori % 95.78koa izanik. Erreakzioa aurrera joan ahala, katalizatzailea bai erreformakuntza (1. ekuazioa) bai WGS (3. ekuazioa) erreakzioarako desaktibatzen da; horregatik, hidrogeno etekina jaisten da. Aipagarria da,  $H_2$  etekinaren beherakada hori 13. Irudiko konbertsioarenarekin alderatuz gero, biek tendentzia bera jarraitzen dutela. Hasierako minutuetan, estekiometrikoki lortu beharko litzatekeenaren inguruan mantentzen da, katalizatzailea fresko baitago; baina erreakzioaren 30. eta 60. minutuen artean etekinak ikaragarrizko beherakada jasaten du, bere balioa % 93.72tik % 31.43raino murriztuz. Halaber, hortik aurrera, hidrogeno errendimendua polikiago jaisten doa, eta erreakzioa bukatu baino lehen % 21 inguruan egonkortzen da, momentu horretarako, hein batean katalizatzaileak erreformatzeko gaitasuna galdu duelarik.



### 14. Irudia. Arroz-azalen, laranja-azalen eta zerrautsen pirolisian lortutako hidrogenoaren errendimenduaren (%) denboran zeharreko bilakaera.

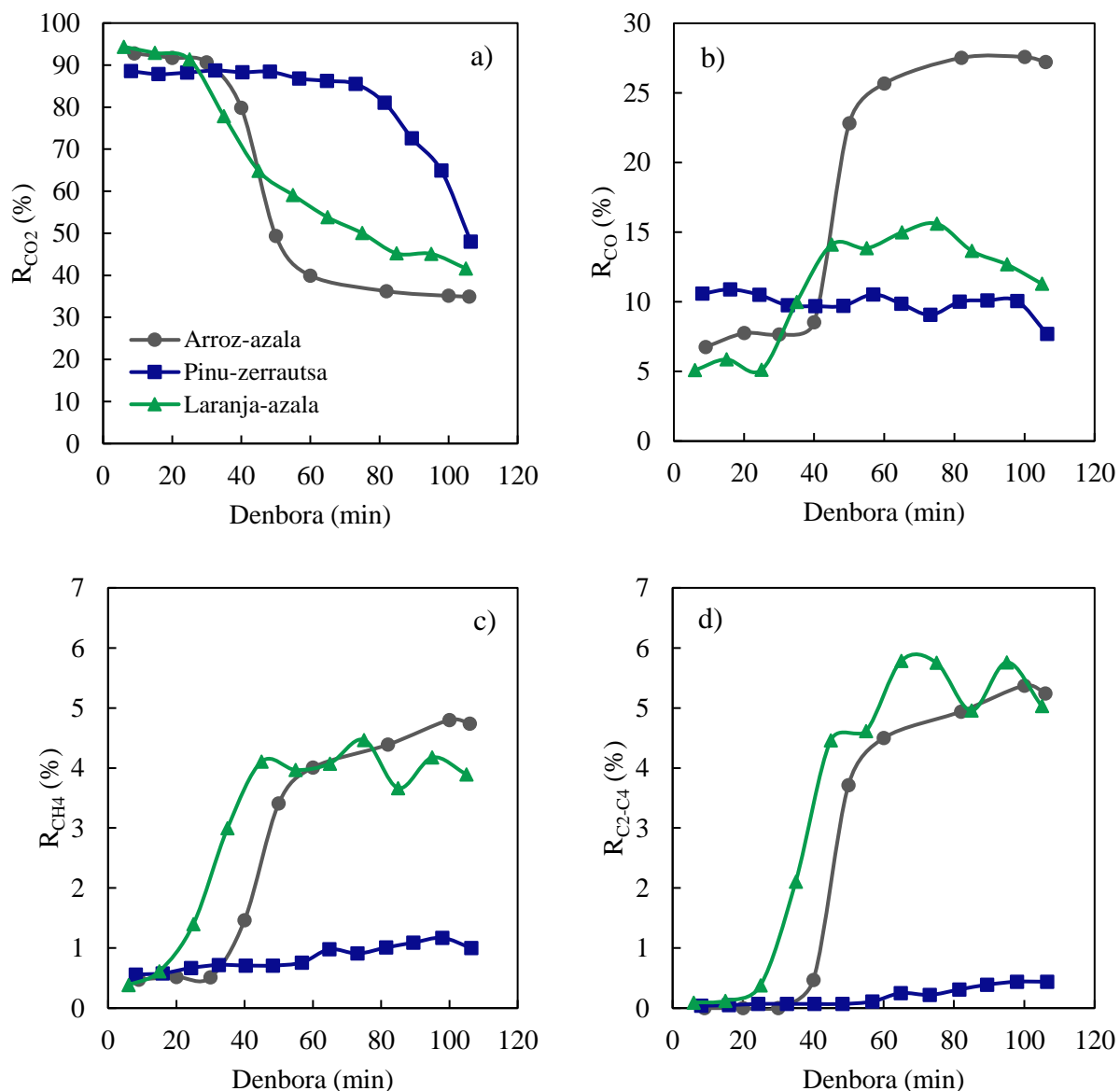
Gauza bera gertatzen da laranja-azala elikatzean; erreakzioa hasi berri dagoenean  $H_2$ -aren etekin maximoa (% 96.37) lortzen da. Hala ere, arroz-azalarekin baino arinago hasten da katalizatzailea bere aktibitatea galtzen. Nahiz eta desaktibatzeke denbora gutxiago behar duen,

erreformakuntza bukaeran arroz-azalean lorturiko hidrogenoaren antzeko etekina lortzen da, % 21.53, alegia. Pinu-zerrautsarekin hidrogeno etekinak duen portaera aipaturiko bi biomasenarekiko guztiz ezberdina da. Izan ere, hidrogenoaren etekina bere maximoan mantentzen da gutxi gorabehera erreazioaren 60. minutura arte. Hortik aurrera pirolisiko produktuak erreformatzeko kapazitate galera nabarmentzen da, pixkanaka H<sub>2</sub> errendimendua jaisten delarik. Erreakzioaren azken unean, estekiometrikoki lor daitekeenarekiko lortzen den hidrogeno kopurua % 46.37koa da, laranja- eta arroz-azala elikatzean lortzen denaren bikoitza.

Era berean, 15. Irudietan indibidualki produktu bakoitzaren etekina aztertu daiteke; arroz-azalaren kasurako zein aurreko ikerketetan laranja-azala eta pinu-zerrautsa elikatu denerako.

Karbono dioxidoaren etekinak (15a. Irudia) hidrogenoaren portaera bera duela antzematen da. Arroz-azala elikatzean, CO<sub>2</sub>-ren etekina bere maximoan dago katalizatzailea desaktibatzen hasten den arte. Momentu horretan, hau da, 30. minutuan, katalizatzailearen zikintzearen ondorioz, WGS erreazioak CO<sub>2</sub> produzitzeko gaitasuna galtzen du eta horregatik, etekinak beherakada bortitza jasaten du 30. minutuko periodoan % 90.68tik % 39.93raino. Ondoren, pixkanaka % 35 inguruan egonkortzen da.

Laranja-azala elikatzean, aldiz, katalizatzaileak desaktibatzeke denbora gutxiago behar du, 25. minutuan etekina jaisten hasten baita. Gainera, honen beherakada arroz-azalarekin baino motelagoa da; eta erreazioa bukatutzat ematean % 41.64ko CO<sub>2</sub> etekina lortzen da. Bestalde, zerrautsarekin nahiko konstantea da karbono dioxido etekina; erreformakuntzako 60.minutuara arte % 88 inguruan nahiko konstante mantentzen da, eta hortik aurrera pixkanaka beheraka doa, 80. minututik aurrera % 48.04 balioraino abiadura handiagoan jaisten delarik.



**15. Irudia.** Pirolisiko produktuen erreformakuntza etapako etekina (%) denboran zehar: a)  $CO_2$ ; b)  $CO$ ; c)  $CH_4$  eta d)  $C_2-C_4$ .

Esan bezala, desaktibazioaren ondorioz, etapa honetan nagusi diren erreformakuntza eta WGS erreakzioak aktibitate galera jasaten dute. Horrenbestez, etapa 600 °C-an burutzean, bio-olioaren krakeoa (4. ekuazioa) eman daiteke. Bio-olioaren krakeotik, konposatu arinak lortzeaz aparte, kokea ere sortzen da, arestian aipatu gisan, aktibitate galera azkartzen duen faktore nagusia izanik. Bestalde, 15b. Irudian ikus daitekeen moduan, arroz-azalarekin WGS erreakzioa desfaboratzean  $CO$  ez da bilakatzen; beraz, katalizatzailea desaktibatzen hasten den momentutik produktu bitartekari honen etekina handitzen da, aktibitate galera WGS erreakzioarentzat ematen baita nagusiki. Erreakzioaren lehen 40 minutuetan errendimendua % 6.75tik % 8.53raino handitzen da, baina  $CO_2$ -ren etekina jaisten den momentu berean,  $CO$ -rena 10 minututan % 22.82 izateraino heltzen da. Etekinak egoera egonkor bat lortzen du bere azken balioa % 27.22 izanik.

Aurreko ikerketetan laranja-azala eta pinu-zerrautsa elikatzerakoan; aitzitik, erreakzio bukaeran lortu diren  $CO$  etekinak arroz-azalarekin lortu denaren erdia baino baxuagoak izan dira, %



11.29 eta % 7.69, hurrenez hurren. Zerrautsaren kasuan, CO etekin konstante bat lortzen da erreazio osoan zehar. Laranja-azalarekin, berriz, hasieran % 5 inguruan konstantea da, baina 25. minutuan katalizatzailearen desaktibazioa nabarmentzen da 20 minutuko periodoan CO errendimendua % 14.11 arte igotzen denean. Bestaldetik, erreformakuntza erreazioiko 75. minutuan etekin maximora (% 15.61) heltzen den arren, pixkanaka bere amaierako balioraino jaisten da.

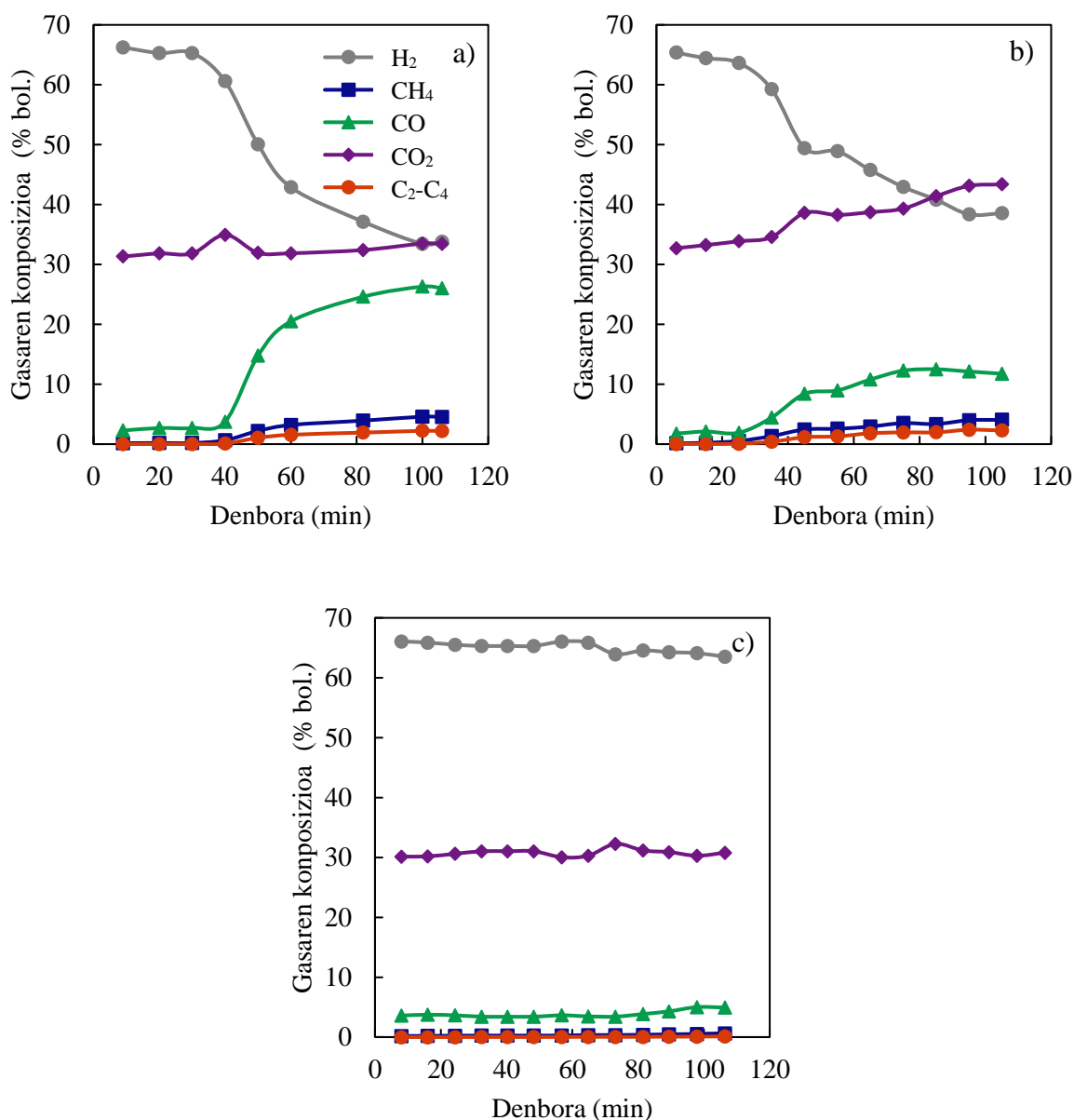
Bukatzeko, 15c. eta 15d. Irudiak, metano eta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburo etekinen eboluzioari dagozkienak dira. Hauek, konbertsioaren kontrako portaera jasaten dute. Aztertutako denboran zehar, arroz-azalaren kasuan, CH<sub>4</sub> zein C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> etekina handituz doa. Erreakzio hasieran, hidrokarburoen etekina nulua da eta konbertsioak beherakada jasaten duenean agertzen dira, hauen etekina esponentzialki handitzen delarik. Izan ere, hidrokarburoak sortzeko konposatu oxigenatuen krakeo termikoa, erreformakuntza erreazioekiko paraleloa da eta katalizatzaileak aktibitatea galtzen duen heinean faboratzen da. Horrenbestez, erreformakuntza abiadura moteldu ahala, krakeoaren bidezko produktuen formazioa indartzen da. Gainera, azpimarratu beharra dago hidrokarburoen etekinak beste produktuenekin konparatuz askoz txikiagoak direla; erreazio amaieran metanoan dagoen karbono kopurua % 4.74 baita, eta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoetan, berriz, % 5.24.

Horrez gain, elikadura gisa zerrautsa erabiliz, metanoa zein gainerako hidrokarburoen etekina bukaeran bakarrik igotzen dela ikusten da. Laranja-azalaren kasuan, aldiz, arroz-azalaren tendentzia bera jarraitzen dute: hasieran konstanteak, eta katalizatzailea desaktibatzen hasten denean etekinak areagotzen dira. Are gehiago, zerrautsarekin ez bezala (% 1 CH<sub>4</sub> eta % 0.44 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), laranja-azala elikatuz amaieran lorturiko etekinak arroz-azalaren nahiko antzekoak dira, hain zuzen ere, % 3.89 CH<sub>4</sub> eta % 5.03 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

### 4.3. GASAREN KONPOSIZIOA

Aurretik aipatu den moduan, katalizatzailearen gainazalean kokea metatu ahala bio-olioa erreformatzeko eta WGS erreazioaren bidez CO konbertitzeko gaitasuna galtzen da. Hortaz, desaktibazioak produktuen kontzentrazioan duen eragina aztertzeko xedearekin, erreazioan zeharreko gas frakzioan nagusi diren konposatuen konposizioa analizatu da (16. Irudia).

Lehenik eta behin, 16a. Irudian arroz-azaleko gas ez-kondentsagarrien eboluzioa azaltzen da. Gutxi gorabehera erreazioiko 30. minutuan katalizatzailea desaktibatzen hasten dela ikus daiteke, gas frakzioko hidrogeno bolumena nabarmenki murrizten delarik. Hasieran, katalizatzailea fresko dagoenean erreformakuntza eta WGS erreazioak indartuta daude, eta horregatik, hidrokarburo oxigenatuak, hein handi batean erreformatzen dira; hidrogenoan aberatsa den gas frakzioa lortuz. Era berean, ia CO guztia CO<sub>2</sub>-ra bilakatzen da, CO gasaren bolumenean antzeman daitekeen moduan. Baina erreformatzeko gaitasuna galtzen hastean, hidrogeno bolumena % 65.30tik (30. minutuan) % 33.80raino txikitzen da, eta CO bolumena, berriz, nabarmenki handitzen da erreazio bukaeran gas frakzioko bolumenaren % 26.05 izanik. Bestalde, CO<sub>2</sub>-ren konposizioa nahiko konstante mantentzen da erreazioan zehar. Bukaeran, goranzko joera bat du eta gas frakzioan lortzen den karbono dioxido konposizioa % 33.45 da, ia hidrogenoaren berdina, alegia. Azkenik, metano eta hidrokarburo arinen konposizio bolumetrikoa beste konposatuenarekiko oso txikia da; izan ere, desaktibazioa ematen den arte ez dira agertzen, eta erreazioa eteteen hauen balioa % 4.54 eta % 2.17 da, hurrenez hurren.



**16. Irudia.** Denboran zeharreko gas ez-kondentsagarrien konposizioaren bilakaera (% bolumenean); a) Arroz-azala, b) Laranja-azala eta c) Pinu-zerrautsa.

Halaber, laranja-azalaren kasuan (16b. Irudia), arestian konbertsioaren eta etekinen kasuan ikusi den era berean, arroz-azalaren antzeko tendentzia jarraitzen du gasen konposizioaren eboluzioak. Hala ere, esan bezala, katalizatzaileak bere aktibitatea galtzeko denbora gutxiago behar du, eta ondorioz, gas frakzioko hidrogeno konposizioa arinago hasten da murrizten. Amaieran, bere konposizioa % 38.54 da, arroz-azalarekin lortzen dena baino pixka bat handiagoa. Horrez gain, aipagarria da kasu honetan frakzioan nagusi den gas ez-kondentsagarria CO<sub>2</sub> dela, bolumenean bere konposizioa % 43.37 izanik. Beste alde batetik, karbono monoxidoak askoz igoera txikiagoa du, eta bere amaierako konposizioa arroz-azalaren kasukoaren erdia baino baxuagoa da (% 11.75 bol.). Desaktibazioa ematen denean, metanoa eta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoak agertzen dira, baina aurreko biomasa elikatzean bezala, hemen ere hauek bolumenean duten konposizioa oso txikia de beste konposatuekin alderatuz.

Pinu-zerrautsa elikagai gisa erabiltzean (16c. Irudia), ez da katalizatzailearen desaktibazioa nabarmentzen eta korronteko produktu gaseoso guztien konposizioa konstantea da erreazioan zehar. Hori dela eta, beste bi biomasekin ez bezala, erreazio bukaeran hidrogenoan aberatsa den gas frakzioa lortzen da, bolumen totalaren % 63.51 delarik. Bestaldetik, CO<sub>2</sub> erreazio osoan zehar bolumenean % 30 inguruan egonkorra da eta CO, berriz, % 4 biran. Hau da, ez da WGS erreazioaren desfaborazioa gailentzen. Horrez gain, CH<sub>4</sub> eta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> azpiproduktuen agerpena arbuigarria dela esan daiteke.

#### 4.4. KATALIZATZAILEAREN DESAKTIBAZIOA

Prozesu katalitiko industrialen bideragarritasuna eta funtzionamendua, hein handi batean katalizatzailearen bizi iraupenaren baldintzapean daude. Horregatik, erreformatuntza katalitikoko etaparako ezinbestekoa da katalizatzailearen desaktibazioari buruzko ezagutza zehatz bat izatea, katalizatzaile egonkorrena aukeratzeko, honen deskonposizioa saihesteko eta erregeneraziorako estrategiak diseinatzeko.

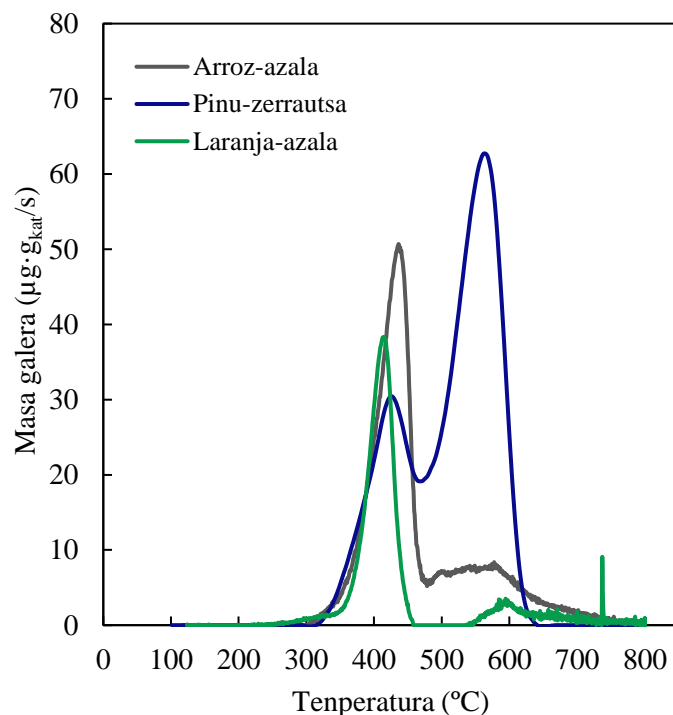
Katalizatzailearen desaktibazioaren arrazoiak ugariak diren arren (pozoitzea, zikintzea, degradazio termikoa, fase katalitikoaren galera edota higadura), nikela base metaliko bezala erabiltzen den erreformatuntza erreazioetan desaktibazioaren kausa ohikoenak metalen sinterizazioa eta kokearen deposizioa dira (Argyle eta Bartholomew, 2015), azken hau katalizatzailearen deskonposizioaren arrazoi nagusia izanik. Kasu honetan, elikatutako biomasek sufrikerik ez dutenez, ezin izan da desaktibazioa honen pozoiduragatik eman. Halaber, erreformatuntza katalitikoan 850 °C baino tenperatura baxuagoan eman denez, 600 °C-an hain zuzen ere, ez da nikel partikula kristalinoen sinterizazioa ematen. Horrenbestez, prozesuko etapa honetako katalizatzailearen desaktibazioa kokearen jalkitzearen ondorioz eman dela ondorioztatu daiteke. Hau da, hidrokarburoen arteko erreazioetan, erreakzionatzaileak eta produktuak degradatzen dira, gero eta pisu molekula altuagoa eta H/C erlazio baxuagoa dituzten egiturak sortuz, egitura aromatikoak (grafitoa eta ikatz garatuak), alegia. Honek, poroetan kokearen agerpena sustatzen du, katalizatzailearen aktibitate galera eraginez.

Kokearen ezaugarriak (konposizioa/estruktura, morfologia eta erreaktibotasuna) katalizatzaile motaren arabera ez ezik, erreformatutako konposatuen eta erreazio baldintzen arabera alda daitezke. Gainera, metatutako kokearen morfologiak eta kokapenak sortutako koke kantitate totalak baino eragin handiagoa dute. Horrenbestez, programatutako oxidazio tenperaturaren (TPO) analisisia burutu da. Metodo hau oso eraginkorra da; izan ere, kokearen edukieraz gain, estruktura desberdinegatik (H/C erlazioa), estruktura porotsuko posizioagatik eta gune aktiboekiko erlazioagatik tenperatura desberdinetan erretako koke motak bereiztea ahalbidetzen du.

Literaturan, bi morfologia desberdin identifikatu dituzte: i) koke amorfoa edo kapsulatua, gune metalikoen buxadura eragiten duena, eta ii) koke egituratua edo harizpiz eratutakoa kokea. Azken honek, ez du katalizatzailearen errendimenduan eragiten, filamentuen hazkunde masiboaren ondorioz erreaktiboak gune aktiboetara heltzea zaildu ezean (Valle, B. eta kol., 2018). TPO analisisietan lehenengo agertzen den kokea amorfoa da (< 475 °C); izan ere, koke mota honen konposizioa alifatikoetan aberatsagoa izatearen ondorioz, arinagoa, amorfoagoa eta errekontzarako errazagoa izan ohi da. Gainera, koke mota honen gune metalikoen kokapenak ere konbustioa sustatzen du. Horrenbestez, nikel kapsulatuari dagokion kokeak zuzenean katalizatzailearen desaktibazioa indartzen du. Beste alde batetik, koke egituratuaren konbustio tenperaturak (> 475 °C), egitura erabat ordenatua duten aromatikoaren presentzia edota kokea

nikeletik urrun kokatuta egotea adierazten du. Hortaz, koke mota honen konbustioa edota gasifikazioa ez da katalizatzen.

17. Irudian hiru biomasekin lortutako TPO profila dago adierazita. Elikadura gisa arroz-azala erabiltzean, katalizatzaile laginaren kurbak 430 °C inguruan tontor bat du, koke amorfoari dagokiona. Bigarren tontorra; berriz, ez da ondo gailentzen; beraz, koke mota honen eduki txikia izateaz gain, kokeak izaera heterogeneoa duela ondoriozta daiteke.



#### 17. Irudia. Pinu-zerrautsaren eta laranja- eta arroz-azalaren prozesuko katalizatzailearen TPO profilak.

Era berean, laranja-azalaren kasuan koke amorfoaren konbustioa 414 °C -an ematen da, baina kasu honetan errekuntzan jasaten duen masa galera askoz txikiagoa da. Koke egituratuak konbustioa 584 °C-an jasaten du; hala ere, masa galera soilik 3.44 µg·gkat/s -koa da. Eta azkenik, pinu-zerrautsaren emaitzak beste bi biomasenekin alderatuz, azken honen TPO profilaren itxura erabat ezberdina da. Kasu honetan, koke amorfoaren konbustioa 425 °C-an ematen da, eta arroz- eta laranja-azalaren kasuan ez bezala, 563 °C-an erretako koke egituratuaren edukia ugaria da. Haatik, koke kapsulatuak katalizatzailearen desaktibazioan bigarren kokeak baino eragin handiagoa du. Horregatik, aurreko emaitzetan ikusi den gisan, zerrautsa elikatzean katalizatzailearen gaitasunak galera txikiagoa jasaten du; nahiz eta koke egituratu kantitatea oso handia izan, sortzen den kokea nikel gune metalikoetatik urrun metatzen baita. Bestalde, arroz- eta laranja-azalarekin abiatutako erreformatuko katalizatzailea gehiago desaktibatzen da, koke kapsulatuak zuzenean aktibitate galeran eragiten duelako.

#### 4.5. BIOMASA MOTAREN ERAGINA

Elikatutako biomasa motak prozesuarengan duen eragina nabaria da erreazioaren hasierako momentutik. Haatik, eragipena nabarmenagoa da katalizatzailearen desaktibazioan hau fresko dagoenean baino. Katalizatzailea fresko dagoenean lortzen diren emaitzei erreparatu, kasu

guztietan hasierako konbertsioa % 100 ingurukoa dela ikus daiteke (13. Irudia). Gainera, lortzen diren hidrogeno etekinak (14. Irudia) ere altuak eta oso antzekoak dira (% 95.78, 96.37 eta 93.45; arroz-azala, laranja-azala eta pinu-zerrautsarentzako, hurrenez hurren), zerrautsaren kasuan zerbait baxuagoa izanik. CO<sub>2</sub>-ren etekinei erreparatuz (15a. Irudia) gauza bera gertatzen dela ikusten da; aitzitik, CO etekinen (15b. Irudia) kasuan dago ezberdintasunik altuena, arroz-azalarekin % 6.75eko errendimendua lortzen baita katalizatzailea fresko dagoenean, eta laranja-azalarekin eta pinu-zerrautsarekin, % 5.08 eta % 10.58, hain zuzen ere. Honen ondorioz, gasaren hasierako konposizioa hiru biomasetan berdintsua dela esan daiteke (16. Irudia).

Hala ere, aipatu bezala, desberdintasun handiena erreakzio denborak konbertsio, produktuen etekin eta gasaren konposizioan duen eraginean aurkitzen da. Aurreko ikerketetan ikusi denez, pinu-zerrautsaren kasuan konbertsioa nahiko konstante mantentzen da hasierako minutuetan, baina erreakzioaren puntu batetik aurrera agerikoa da katalizatzailearen desaktibazioa, eta horren ondorioz, konbertsioa oso abiadura handian jaisten hasten da. Laranja-azala elikatzean, aldiz, konbertsioa modu konstantean jaisten da erreakzioa hasi eta gutxira. Bestalde, arroz-azalarekin nahiko azkar jaisten da; ez zerrautsaren kasuan bezain azkar, baina bai laranja-azalarekin baino abiadura handiagoan. Gainera, erreakzio momentu batean egoera pseudoegonkor batera heltzen da, non denbora luzez konbertsioa konstante mantentzen den (13. Irudia).

Horrez gain, aipatu beharra dago orain arte pinu-zerrautsa elikadura gisa erabilia egindako esperimenduetan ez dela inoiz katalizatzailearen aktibitate galera osoa behatu, hots, guztiz desaktibatu baino lehen erreakzioa bukatutzat eman baita. Hori dela eta, elikadura honekin desaktibazioaren portaera nolakoa den ikusteko premiazkoa da etorkizunean ikerketa berriak aurrera eramatea. Hala ere, arroz-azalarekin konparatuz, desberdintasuna nabaria izango dela aurreikusi daiteke, mekanismoaren diferentzia oso argi nabarmentzen baita.

Halaber, H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> etekinen eboluzioak gauza bera adierazten dute (14. eta 15a. Irudiak, hurrenez hurren). Bestalde, arroz-azala elikatzean, katalizatzailea desaktibatzen denean CO etekina beste bi biomasen kasuan baino askoz altuagoa da, WGS erreakziorako katalizatzailea arroz-azalarekin gehiago desaktibatzen denaren seinale (15b. Irudia). Horregatik, erreakzio bukaeran arroz-azalarekin lortzen den konbertsioa altuagoa da, konbertsio hau denboran zehar konstante mantentzen delarik.

Aktibitate galera ezberdin hau kokearen analisiaren bidez egiaztatu daiteke (17. Irudia). Arestian aipatu bezala, bi koke mota daude: amorfoa eta estrukturatua. Arroz- eta laranja-azalak lehen motako kokea dutela ikusi da, hau da, amorfoa, eta zerrautsaren kasuan, berriz, katalizatzailearen gainazalean amorfoa zein estrukturatua metatzen dira. Halaber, bibliografian (Valle, B. eta kol., 2018) desaktibazioaren eragile nagusia koke amorfoa dela ikusi da, nikel partikulen gainean metatzen dena baita. Lan honetako emaitzak aztertuz ere argi eta garbi egiazta daiteke katalizatzailearen aktibitate galera koke amorfoaren sorreraren ondorioz ematen dela.

Aipaturiko desaktibazio desberdintasun hau biomasa bakoitzak duen hegazkorren konposizio ezberdinarekin azal daiteke (1. Taula). Lehenik eta behin, esan beharra dago hiru biomasen kasuan pirolisi hegazkorren konposaketa nahiko antzekoa dela (konposatuak nahiko berdintsuak dira, proportzioak dira aldatzen direnak), batez ere arroz-azal eta pinu-zerrautsaren kasuan. Hori dela eta, hasiera batean, desaktibazio bilakaera eta koke mota antzekoak izango zirela esan zitekeen, baina emaitzak aztertuz erabat desberdinak direla ikusi da.

Zerrautsaren kasuan, konposatu nagusiak fenolak dira. Bibliografiako ikerketa batzuetan fenolek koke kantitate altua sortzen dutela (Remón eta kol., 2015) ikustean, desaktibazioaren sortzaile nagusia zirela uste izan da. Hala ere, pinu-zerrautsaren kasuan lortutako kokearen izaerari erreparatuz, fenolek kantitate altuetan sortzen duten kokea, estrukturatua dela esan daiteke. Izan ere, fenolek beraien egituragatik polimerizatzeko joera dute, eta beraz, koke estrukturatuagoa sortuko dutela ondoriozta daiteke, hau da, bigarren kokea. Koke mota hau, nikel partikuletatik urrunago kokatu ohi da eta ez du horrenbesteko eraginik desaktibazioan. Haatik, arrozak ere fenolak dituen arren, sortzen den bigarren koke kantitatea hain esanguratsua ez dela ikusten da. Arroz-azalaren bio-olioaren konposaketa behatuz, koke amorfoaren sorrera hegazkorrek duten azido kantitate altuagoari egotzi dakiok. Laranja-azalaren pirolisi hegazkorrek aldaketa nabarmenagoa erakusten dute, furano gehiago eta fenol gutxiago izanik. Lehen aipatu bezala, hasiera batean erreformatzeko gaitasun errazagoa izan beharko lukete, fenol kantitate txikiak baitituzte. Aitzitik, biomasa hau elikatzean katalizatzaile honek ere oso desaktibazio altua jasaten du, koke amorfoa sortzen delako. Beraz, kasu honetan koke amorfo honen erantzule furanoak izango lirateke.

Lortutako emaitzei erreparatuz, argi dago zinez zaila dela desaktibazioaren erantzule diren konposatuak identifikatzea, bibliografian egindako ikerketa urrietan ere ez baita oraindik ondorio argirik atera. Hala, Remón eta kolaboratzaileek bio-olioa eratzen duten konposatu indibidualak ikertu zituzten, banaka zein nahasketan daudenean berauen desaktibazioa eta eragina aztertuz. Konposatuok nahasketan daudenean banaka erakusten dutenaren oso portaera desberdina zutela ikusi zuten (Remón eta kol., 2015). Beraz, horrek eragin lezake konposatu berdinek (edo oso antzekoek) desaktibazio portaera ezberdina erakustea, hegazkorren korrontea osatzen duten gainerako konposatuekin ematen diren interakzio ezberdinak direla eta.

## 5. ONDORIOAK

### Arroz-azalaren pirolisia eta erreformakuntza

Lan honetan, hidrogenoa ekoizteko elikadura gisa arroz-azala erabili da. Lehenengo, biomasaren pirolisi azkarra iturri ohantze konikodun erreaktorean burutu da; jarraian, deskonposaketa termikoko hegazkorren erreformakuntza eman delarik, ohantze fluidizatuko erreaktorean, hain zuzen ere. Erreakzioan zehar, katalizatzailearen gainazalean metatzen den kokearen ondorioz, katalizatzaileak erreformatzeko gaitasuna galdu duela ikusi da. Gainera, desaktibazioa hasi denean konbertsioaren jaistea nahiko azkarra izan da. Haatik, erreakzioaren momentu batean egoera pseudoegonkor bat lortu du eta egoera horretan konbertsioa konstante mantendu da.

Horrez gain, kokearen metatzearen ondorioz erreformakuntza eta WGS erreakzioak ahultzean,  $H_2$  eta  $CO_2$  etekinak era esanguratsuan murriztu dira.  $CO$ -ren kasuan, berriz, desaktibazioa hastean etekina nabarmenki handitu da. Era berean, katalizatzaileak aktibitatea galtzen hastean, hidrokarburoak agertuz doazela ikusi da, nahiz eta beste konposatuaren aldean askoz proportzio txikiagoan izan den.

### Biomasa motaren eragina

Ikerketa lerro honen helburu nagusia elikadura desberdinetarako baliagarria den prozesu hau industria eskalara eramatea izanik, lan honetan arroz-azala elikatu eta lortu diren emaitzak aurreko ikerketetan beste biomasekin lorturikoekin alderatu dira. Argi ikusi da hasieran (katalizatzailea fresko dagoenean) lortzen diren emaitzak oso antzekoak direla, baina erreakzio denborak produktuengan duen eragina oso ezberdina dela biomasa bakoitzarentzat.

Esan bezala, hegazkorren erreformakuntza etapan katalizatzaile komertzialak kokearen metatzearen ondorioz aktibitate galera jasaten duela ikusi da. Arroz- eta laranja-azala elikatzean katalizatzaileak pinu-zerrautsaren kasuan baino askoz denbora gutxiago behar izan du desaktibatzen hasteko, konbertsioaren murriztea azkarrago erreparatu baita. Halaber,  $H_2$  eta  $CO_2$  etekinen eboluzioak konbertsioaren joera bera izan dute. Bestalde, arroz-azala elikatzean, desaktibazioa eman ondoren lortutako  $CO$  etekina beste bi biomasen kasuan baino askoz altuagoa izan da, arroz-azalarekin WGS erreakziorako katalizatzailea gehiago desaktibatzen denaren seinale. Horregatik, erreakzio bukaeran arroz-azalarekin lortzen den konbertsioa altuagoa da.

Katalizatzailearen desaktibazio desberdinak sortutako kokearen izaera eta edukiaren ondorio izan dira. Izan ere, kokea bi motakoa izan daiteke, hau da, amorfoa edo estrukturatua. Lehenak, katalizatzailearen nikel partikuletan metatzen denez, desaktibazioan eragin zuzena du, eta bigarrena, aldiz, gune metalikoetatik urrun kokatzean ez du aktibitate galera horretan ia eraginik. Halaber, arroz- eta laranja-azalak elikatzean, sortzen den kokea amorfoa dela ikusi da eta horregatik, emaitzei erreparatuz, biomasa hauen kasuan katalizatzaileak erreformatzeko gaitasun galera handiagoa jasan du. Bestalde, pinu-zerrautsak gehienbat koke estrukturatua du, kokearen desaktibazioa askoz motelagoa izatea eraginez. Are gehiago, zerrautsaren deskonposizioan fenolak nagusi direla ikusi da, eta hauek, koke estrukturatuagoa sortzeko joera handia dute. Hala ere, ezinezkoa izan da aktibitate galera hori eragiten duten hegazkorreko konposatuak zeintzuk diren determinatzea.

### Etorkizuneko ikerketak

Biomasa motak erreformakuntza prozesuaren egonkortasunean duen eragina hobeto ulertzeko asmoz, izaera eta konposaketa ezberdinak dituzten lehengaiak aztertu beharko lirateke. Hasiera batean beste biomasa lignozelulosiko batzuk (eukaliptoia, akazia, karkexa edota giesta) talde berekoen portaera antzekoa izan beharko luketela pentsatu zen arren (aurreko ikerketa batzuetan beraien pirolisiko bio-olioaren konposaketa antzekoa dela ikusi baita), lan honetan biomasa lignozelulosikoekin ere emaitza oso desberdinak lortzen direla ikusi da. Horregatik, etorkizunari begira, interesgarria izango litzateke hauek hidrogeno produkzioarako baloratzea. Era berean, lignozelulosikoak ez diren beste biomasa batzuk ikertu beharko lirateke, konposizio aldetik guztiz ezberdinak diren elikaduren eragina aztertzeko (hala nola algak, edota araztegi hondakinak).

Horrez gain, bio-olioa eratzen duten konposatuak indibidualki edo nahastean daudenean desberdinki portatzeak hainbat zailtasun eragiten ditu hauekin lan egiterako orduan. Hala ere, aipaturiko biomasekin batera, kontutan hartu beharko lirateke hidrogenoa ekoizteko pirolisi-erreformakuntza azterlanean sakontzeko. Ikerketa guztiak, bi etapako sistema berean eta finkatuta dauden operazio baldintza optimoenetan egin beharko lirateke, etapa katalitikorako nikelezko katalizatzaile bera erabiliz. Era honetan, elikadura mota hauek erreakzioan zehar duten eboluzioa eta katalizatzailearen desaktibazioan duten eragina aztertuko litzateke, beraien arteko konparaketa egitea ahalbidetzen delarik.



## 6. NOMENKLATURA

BET	Brunauer, Emmett, Teller
BTX	Bentzenoa, toluenoa, xilenoa
C <sub>C</sub>	Kokearen edukia ( $\mu\text{g}_{\text{koke}} / 100 \mu\text{g}_{\text{katalizatzaile}}$ )
CSBR	Iturri ohandze konikodun erreaktorea
D <sub>C</sub>	Iturri ohandze konikodun erreaktorearen sekzio zilindrikoaren diametroa (mm)
d <sub>poro</sub>	Poroaren batazbesteko diametroa (Å)
DME	Dimetil eterra
FCV	Erregai-gelaxkadun ibilgailua (Fuel cell vehicle)
F <sub>i</sub>	i produktuaren emari molarra, karbono edukiaren arabera ( $\text{mol min}^{-1}$ )
FID	Sugarren ionizazio-detekttagailua (Flame Ionization Detector)
F <sub>hegazkor</sub>	Pirolisiko hegazkorren emari molarra ( $\text{mol min}^{-1}$ )
F <sub>H<sub>2</sub></sub>	Hidrogenoaren fluxu molarra
F <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup>	Hidrogenoaren fluxu molar teorikoa
GC	Gasen kromatografia
H <sub>C</sub>	Iturri ohandze konikodun erreaktorearen sekzio konikoaren altuera (mm)
H <sub>T</sub>	Iturri ohandze konikodun erreaktorearen altuera totala (mm)
m <sub>H<sub>2</sub></sub>	Produzitutako H <sub>2</sub> -ren fluxu masikoa ( $\text{g min}^{-1}$ )
MS	Masa-espektometroa
S/C	Ur-lurrun eta biomasaren karbonoaren arteko erlazioa (Steam/C)
S <sub>BET</sub>	BET gainazal espezifikoa ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
TCD	Eroankortasun termikoaren detekttagailua (Thermal conductivity detector)
TPR	Erredukzioa Tenperatura Programatuan
V <sub>poro</sub>	Poroaren bolumena ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
VRE	Energia berriztagarri aldakorra (Variable renewable energy)
W	Katalizatzailearen masa
WGS	Water Gas Shift

X	Konbertsioa (%)
XRD	X izpien bidezko difrakzioa (X-Ray Diffraction)
$Y_{H_2}$	Hidrogenoaren etekina (%)
$Y_i$	i karbonodun konposatuaren etekina (%)

## 7. BIBLIOGRAFIA

Ajanovic, A., Haas, R., 2018. Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector. *Energy Policy*, 123, 280-288.

Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., 2012. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resour. Conserv. Recycling*, 59, 23-31.

Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2014. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 128, 162-169.

Alvarez, J., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Amutio, M., Lopez, G., Freire, F. B., Haghshenasfard, M., Hosseini, S. H., Olazar, M., 2018. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 224, 111-120.

Argyle, M.D., Bartholomew, C.H., 2015. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, 5, 145-269.

Arregi, A., 2017. Pyrolysis and in-line Catalytic Steam Reforming of Biomass and Biomass/Plastic Mixtures for H<sub>2</sub> Production. PhD Thesis, University of the Basque Country, Bilbao.

Barbarias, I., Lopez, G., Alvarez, J., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., 2016a. A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chem. Eng. J.*, 296, 191-198.

Bridgwater, T., 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 62, 118-130.

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

Koike, M., Ishikawa, C., Li, D., Nakagawa, Y., Tomishige, K., 2013. Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. *Fuel*, 103, 122-129.

Mohammed, I.Y. Lim, C.H., Kazi, F.K., Yusup, S., Lam, H.L., Abakr, Y.A., 2017. Co-pyrolysis of rice husk with underutilized biomass species: A sustainable route for production of precursors for fuels and valuable chemicals. *Waste Biomass Valor*, 8 (3), 911-921.

Nowotny, J., Dodson, J., Fiechter, S., Gür, T.M., Kennedy, B., Macyk, W., Bak, T., Sigmund, W., Yamawaki, M., Rahman, K.A., 2018. Towards global sustainability: Education on environmentally clean energy technologies. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 81, 2541-2551.

Remón, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., García, L., Arauzo, J., 2013. Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Appl. Catal., B*, 132-133, 433-444.

Remón, J., Broust, F., Volle, G., García, L., Arauzo, J., 2015. Hydrogen production from pine and poplar bio-oils by catalytic steam reforming. Influence of the bio-oil composition on the process. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 5593-5608.

Robledo, M., 2019. Elikaduraren eragina biomasaren pirolisi eta erreformatzearen bidezko hidrogenoaren ekoizpenean. Gradu Amaierako Lana, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbo.

Shahbaz, M., Yusup, S., Inayat, A., Patrick, D.O., Ammar, M., 2017. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 73, 468-476.

Valle, B., Aramburu, B., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2018. Steam reforming of raw bio-oil over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of temperature on product yields and catalyst deactivation. *Fuel*, 216, 463-474

Wu, C., Wang, Z., Huang, J., Williams, P.T., 2013. Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel*, 106, 697-706.

Xiao, X., Meng, X., Le, D. D., Takarada, T., 2011. Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization. *Bioresource Technol.*, 102 (2), 1975-1981.