



ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA

GRADU AMAIERAKO LANA INGENIARITZA KIMIKOA

HIDROGENOAREN EKOIZPENA
BIOMASAREN PIROLISIA ETA
ERREFORMATZEAREN BIDEZ:
OPERAZIO BALDINTZEN
OPTIMIZAZIOA

Ikaslea *García Badiola, Aline*
Data *2015eko iraila*

Zuzendaria
Maidor Amutio Izaguirre Dk.

Urte Akademikoa
2014/15

AURKIBIDEA

1. HELBURUAK	1
2. SARRERA.....	2
2.1. BIO-BIRFINDEGIA.....	2
2.1.1. Bio-olioaren ekoizpena pirolisi bidez.....	3
2.1.2. Bio-olioaren balorizazioa.....	3
2.2. HIDROGENOA ETA JASANGARRITASUNA.....	4
2.2.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera.....	4
2.2.2. Hidrogeno merkatuaren perspektibak.....	5
2.2.3. Hidrogenoaren erronkak eta etorkizun jasangarria.....	6
2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK.....	6
2.3.1. Gasifikazioa.....	6
2.3.2. Bio-olioaren erreformatua.....	8
2.3.3. Pirolisia eta erreformatua lerroan.....	9
3. ESPERIMENTALA.....	13
3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA.....	13
3.2. G90LDP KATALIZATZAILEA.....	13
3.3. PIROLISI ETA LURRUN BIDEZKO ERREFORMATZEAREN PLANTA PILOTUA.....	14
3.3.1. Solidoak elikatzeko sistema.....	14
3.3.2. Gasak elikatzeko sistema.....	14
3.3.3. Uraren elikatze sistema.....	16
3.3.4. Erreakzio sistema.....	16
3.3.5. Banaketa sistema.....	16
3.4. OPERAZIO BALDINTZAK.....	17

3.5. PRODUKTUEN ANALISIA.....	18
3.5.1. Gasen kromatografia	18
3.5.2. Gasen mikro-kromatografia	20
4. EMAITZAK.....	23
4.1. ERREAKZIO INDIZEAK.....	23
4.2. TENPERATURAREN ERAGINA.....	23
4.2.1. Hasierako konbertsioa	23
4.2.2. Produktuen hasierako etekinak.....	24
4.2.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa.....	25
4.3. DENBORA ESPAZIALAREN ERAGINA.....	27
4.3.1. Hasierako konbertsioa	27
4.3.2. Produktuen hasierako etekinak.....	28
4.3.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa.....	28
4.4. S/B ERLAZIOAREN ERAGINA.....	29
4.4.1. Hasierako konbertsioa	30
4.4.2. Produktuen hasierako etekinak.....	30
4.4.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa.....	31
5. ONDORIOAK	33
6. BIBLIOGRAFIA.....	35

1. HELBURUAK

Gizateriaren garapen eta aurrerapen jasagarri batek, energia iturrien eta petrolioaren alternatiba diren lehengaien zentzuzko ustiapen bat eskatzen du, petrolioaren agortzeari aurre egin eta ahal den neurrian emisioak murriztu ahal izateko.

Hidrogenoa, bektore energetiko garbitzat hartzen da, eta oso alternatiba egokia da ingurugiroan eta giza osasunean eragin negatiborik ez duelako (ez du kutsatzailerik sortzen, ura bakarrik) eta eduki energetiko handia duelako. Gaur egun, hidrogeno gehiena metanoaren lurrun bidezko erreformatutik lortzen da, CO₂ kantitate handiak igortzen dituen iturri fosil bat. Beraz, lortu nahi dena ingurumena zaintzea bada, bere produkzioa biomasa bezalako energia iturri berriztagarrietara lotuta egon beharko litzateke.

Biomasa, energiaren arloan, prozesu biologiko batean sortzen den eta energia iturri bezala erabil daitekeen materia organikoa da. Biomusak hurrengo hamarkadan zehar hazkuntza handia jasango du eta energia berriztagarriaren iturri izango da. Izan ere, ingurunean naturalki edo gizakiaren jardueren ondorioz sortzen diren hondakinak oso ugariak dira eta hauen bidez energia lortzea posible da.

Hau guztia kontuan hartuta, Gradu Amaierako Lan honekin lortu nahi dena, hidrogenoaren ekoizpena ikertzea da, biomasaren pirolisi eta jarraian buruturiko lurrun bidezko hegazkorren erreformatze bidez. Helburu nagusia biomasaren pirolisiko produktuen erreformatzearen operazio baldintzak optimizatzea da nikelezko katalizatzaile komertzial bat erabiliz, eta horretarako:

- Tenperaturak erreformatuko produktuetan duen eragina aztertzea.
- Erreformatze etaparako denbora espazial optimoa zein den aztertzea.
- Ur/biomasa erlazioak erreformatuko produktuetan duen eragina aztertzea.

2. SARRERA

2.1. BIO-BIRFINDEGIA

Gaur egungo egoera sozioekonomikoa kontuan hartuta, begi bistakoa da energiaren eskaria gero eta handiagoa dela. Hau dela eta, agortze bidean dagoen petrolioaren ordezeko energien beharra aurreikusten da. Egoera honetan, biomasa eta giza kontsumoen hondakinak erregaiak edo produktu kimikoak sortzeko erabiltzen diren baliabide fosilen (petrolio, ikatza, gas naturala) lehengai osagarri bezala erabiltzen hasi dira.

Berrikuntzarako behar honek, tradizioz energia eta sintesi organikorako lehengaien horniketaz arduratzen ziren petrolio findegiak eta bere deribatuak transformatzen dituzten enpresek, beste iturri fosilen ustiapenari (ikatz eta gas naturala) eta erregai berrien (H₂ bezala) eta petrolioaren deribatuen lehengai bitartekarien, ordezkoen edo osagarrien sorketari ekitea eragin du. Horrela, ingeniariak kimikoak petrolioaren industriaren garapenean garrantzi handia izan du eta biomasa eta hondakinak bezalako beste iturri fosilen garapenean garrantzia handia dauka.

Ingeniariak kimikoaren ikuspuntutik, Bio-birfindegia, biomasatik erregaiak, energia eta produktu kimikoak sortzeko ekipoak eta konbertsio prozesuak integratzen dituen instalazioa da. Biomasa terminoak, basogintzan eta nekazaritzan, kultiboetan eta hauen deribatuetan jatorria duten material hondakinak biltzeaz gain, elikagaien eta paperaren industriako hondakinak eta udal hondakinen konposatu organikoak ere barneratzen ditu. Gainera, kultibo espezifiko landareak eta itsas kultibokoak ere gehitu behar dira. Bere konposizioa eta balorizazio bidea kontuan hartuta, araztegien lokatzak ere biomasatzat har daitezke.

Gaur egun, biomasa lignozelulosikoa balioztatzeke teknologia berrien garapenak interes berezia dauka planetako karbono iturri ugariena izategatik. Biomasa lignozelulosikoa zelulosaz, hemizelulosaz eta ligninaz osatuta dago. Zelulosa (glukosaren polimero kristalinoa) eta hemizelulosak (polimero amorfo konplexu bat, xilosa monomero nagusizat duena) lurreko biomasaren % 60-90-a osatzen dute. Lignina (poliaromatiko oxigenatuek osatua), hirugarren konposatu nagusia da (Balat eta kol., 2009).

Lurreko biomasaren kultibo maximoaren ahalmenaren kasuan, 2050. urtean, 150-450 ale/urte kultibatuko direla estimatzen da, $25 \cdot 10^9$ - $75 \cdot 10^9$ petrolio upelen baliokide direnak. Biomasa lignozelulosiko lehorraren tona 1, 3.15 petrolio upelen baliokidea dela eta petrolio upel baten ahalmen energetikoa 5904 GJ-koa dela kontsideratuz, kasurik hoberenean, aurreikusitako petrolioaren eskariaren % 40-a beteko luke.

Biomasa lehengaitzat erabiltzen dituzten prozesuak, bitartekari bezala bio-olioa (pirolisi azkarraren bidez), alkoholak (hidrolisi-fermentazio bidez) eta sintesi gasa (gasifikazioa) lortzean oinarritzen dira. Hiru bitartekari hauek, orain arte petroliotik lortu diren erregaiak, sintesi lehengaiak eta deribatuak lortzea ahalbidetzen dute.

2.1.1. Bio-olioaren ekoizpena pirolisi bidez

Bio-olioa biomasaren pirolisi azkarraren produktu likidoa da. Pirolisi azkarra, tenperatura baxuan (450-550 °C), beroketa abiadura azkarrarekin (10^3 - 10^4 k s⁻¹) eta hegazkorren egoitza denbora laburrekin (<1 s) burutzen da, sortutako produktu hegazkorrek errektoretik irteterakoan berehala hoztuz. Lortzen diren ohiko etekinak hurrengokoak dira: % 60-75 bio-olio masan, % 15-25 txar eta % 10-20 gas. Gasa eta txarra azpi-produktuak dira eta erregai bezala erabil daitezke. Operazio baldintza hauek lortzeko bero eta materia transferentzia altua duten errektoreak erabiltzen dira, hegazkorren egoitza denbora baxuak lortzea ahalbidetzen dutenak, hala nola ohantze fluidizatuak, zirkulaziozko ohantzeak, errektore ablatiboak, errektore birakari konikoak, ohantze iturrituak, etab. (Bridgwater, 2012).

Bio-olioa, zelulosa, hemizelulosa eta ligninaren despolimerizazio eta zatikapen produktuez osatuta dagoen likido marroi, polar eta hidrofilikoa da. Produktu hauen banaketa eta hozketa azkarrak eta haien errektibitateak bio-olioa ezegonkorra izatea eragiten du.

Bio-olioa ur eta konposatu oxigenatuen arteko nahastea da, konposizioa biomasaren eta pirolisiaren baldintzen arabera izanik. Ur edukia % 21-27 tartean dago, masan, egurrarentzat, baina handiagoa da (% 39-51) nekazaritza hondakinarentzat eta bio-olioaren oxigenoaren eduki altua eragiten du, % 45-50 ingurukoa. Ur honen jatorria hurrengoa da: i) biomasaren ur askea, lurruntzean, bero transmisio hobetzen duena pirolisian eta; ii) zelulosak eta hemizelulosak askatutako ura.

Aipatu den bezala, bio-olioa ezegonkorra da eta biltegitzen denean zahartze prozesu bat jasaten du, non ur kantitatea eta biskositatea handitzen diren aldehido, zetonen edo beste konposatuen erreazio kimikoen ondorioz. Erreakzio hauetan aldagai nagusia tenperatura da. Izaera azidoak (pH= 2-4) propietate korrosiboak eranstean dizkio, hau dela eta, biltegitzeko altzairu herdoilgaitza, Co duten materialak eta zenbait polimero (polietilenoa, propilenoa eta poliesteren bidez egindako erretxinak) erabiltzen dira. Bio-olioaren biskositatea tarte zabal baten aurkitzen da (10-100 cP 40 °C-tan), beraz, ponpaketa eta atomizazioa errazteko asmoz neurrizko aurre-beroketa (80 °C-tik behera) bat egitea komeni da biskositatea txikitzeko. Azkenik, 20-60 °C-ko tartean, konduktibitate termikoa 0.35-0.4 W m⁻¹ k⁻¹-koa eta bero espezifikoak 2.5-3.5 kJ kg⁻¹ k⁻¹-koa da. Balio hauek, gainazaleko tentsioa bezala, 28-40 mN m⁻¹ inguruko tenperaturaren, gasolioak dituenak baino altuagoak dira bio-olioak duen ur kantitatea handia dela eta.

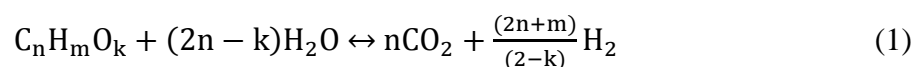
2.1.2. Bio-olioaren balorizazioa

Bio-olioak, zenbait abantaila aurkezten ditu erregai fosilekin konparatuz: i) CO₂-aren emisio neutroak; ii) SO_x-aren emisio ezak; iii) NO_x-aren emisio txikiagoak. Hala ere, erregai bezala zuzenean erabiltzeko eragozpen handiak ditu (ur eduki handia, bero ahalmen txikia, biskositate altua, azidotasuna eta ezegonkortasuna). Hau modu desberdinetan konpondu daiteke: diesela bezalako beste erregai batzuekin nahastuz edo emulsionatuz, tratamendu fisiko eta termikoen bidez, zatikapenerako distilazio molekularra bezala, edo transformazio katalitikoaren bidezko konposizioaren egokitzapena erabiliz (deshidratazioa, krakeoa, esterifikazioa, hidredesoxigenazioa).

Bio-olioa katalitikoki krakeatu daiteke, katalizatzaile azidoak erabiliz, hidrokarburoak sortzeko, bereziki olefinak eta aromatikoak. Bio-olioaren frakzio urtsuaren transformazio katalitiko bideragarria da eta desoxigenazio nabaria eragiten du, erregaitzat dituen propietateak hobetuz eta bere egonkortasuna handituz. Hala ere, bio-olio osoaren krakeoak arazo handi bat dauka, izan ere, lignina bir-polimerizatzen da katalizatzailearen ohandzearen gainean. Hau konpontzeko ohandze fluidizatuzko errektorea erabiltzea eta metanola elikatzea komeni da (Gayubo eta kol., 2009).

Bestalde, bio-olioa, ohiko elikadurarekin FCC unitateetan sar daiteke eskala handian biomasaren balorizazioa bultzatzeko.

Azkenik, bio-olioaren erreformatuaren bidezko hidrogenoaren ekoizpena garrantzia handia jasotzen ari da bibliografian.



Bio-olioaren erreformatu osoa (erreformatuaren eta ur lurrunaren erreakzioen konbinazioa) (1) erreakzioan erakusten da.

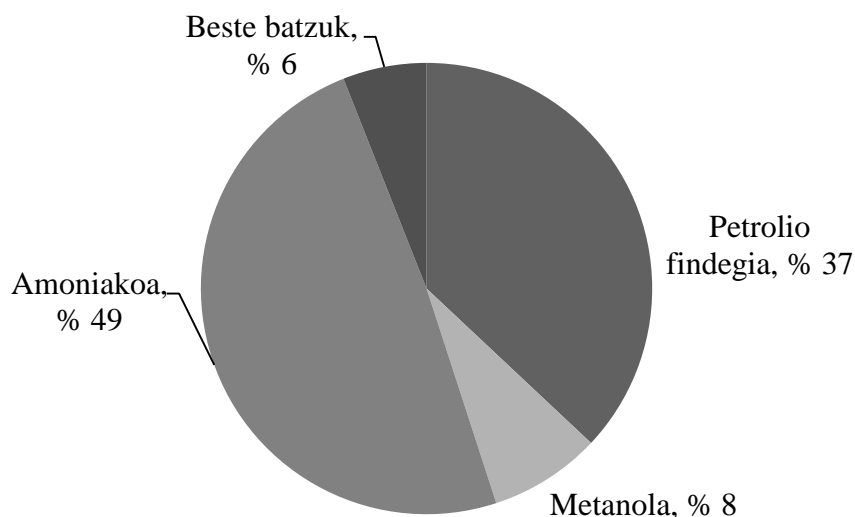
Lignina pirolitikoaren polimerizazioaren arazoa ekiditeko bio-olioaren konposatu modeloen erreformatua aztertu da eta naften erreformatu komertzialaren katalizatzaileak erabiltzeaz gain, Ni eta metal nobleekin (Pt, Pd, Rh, Ru) prestatutakoak ere erabili dira, γ -Al₂O₃, CeO₂ eta ZrO₂ euskarri bezala erabiliz. Gainera, bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatua ere aztertu da, zeinean kokeak katalizatzailearen desaktibazio azkarra eragiten duen. Azkeneko aldirian, bio-olio osoaren (frakzio astuna barne) erreformatua ere aztertu da, arazo nagusia katalizatzailearen koke bidezko desaktibazio altua izanik.

2.2. HIDROGENOA ETA JASANGARRITASUNA

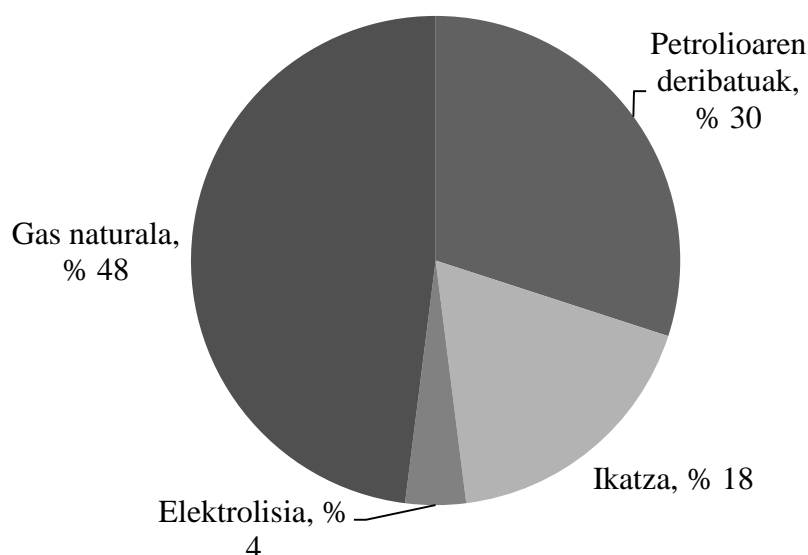
2.2.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera

H₂-aren kontsumo globala 400-500 Nm³ bilioi tartean dago (energiaren kontsumo totalaren % 3-a), urteroko % 5-10 bitarteko igoera estimazioarekin (Kirtay, 2011). Munduko merkatuak 35 milioi euroak gainditzen ditu, hurrengo hiru arlotan banatzen direlarik: NH₃-aren produkzioan (ongarrien industriadako) (% 49-a), petrolio frakzioen birfinketan (hidrotratamendua eta hidrokrakeoa) (% 37-a), metanolaren sintesian (% 8-a) eta aplikazio txikiagoetan, elikagaien industrian eta industria elektronikoa eta metalurgikoetan adibidez (% 6-a) (Koniczny eta kol., 2008). Datu hauek 1. Irudian irudikatu dira.

Gaur egun, H₂-oaren % 48-a gas naturaletik abiatuz produzitzen da, % 30-a naftatik eta birfindegietako beste korranteetatik, % 18-a ikatzetik eta % 4-a elektrolisiaren bitartez (2. Irudia). Datu hauek, gaur egungo H₂-aren sorketa erregai fosilen kontsumoari eta hauen produkzio prozesuak sortzen duten CO₂ emisioari lotuta dagoela argi uzten dute. Gainera, neurri handi batean kontsumoa industria petrokimikoan egiten da automobilgintzarako erregaiak sortzeko, CO₂ gehiago askatzen dutenak.



1. Irudia. H₂-aren kontsumo mundialaren banaketa industria sektorean.



2. Irudia. H₂ ekoizteko gaur egungo iturriak.

2.2.2. Hidrogeno merkatuaren perspektibak

Jasangarritasunari dagokionez, H₂-ak jokatzeko duen paperaren arabera hurrengo merkatuak desberdintzen dira (Levin eta Chahine, 2010): i) bere erabilpena eskala handian; ii) arlo komertzialetan; iii) azpiproduktu bezala sortua eta berreskuratua; iv) energia iturri edo bektore energetiko bezala.

H₂-aren erabilpenak eskala nagusian petrolioaren frakzioen erreformatua eta amoniako eta metanolaren produkzioak barne hartzen ditu. Hauek handitzen ari diren merkatuak dira, non, birfindegietako jasangarritasunak, kontsumo gizartearen eta bigarren mailako birfindegiko korronteen hondakinen balorizazioaren areagotzea behartzen duen.

H₂ beharren % 60-a gas naturalaren lurrin bidezko erreformatzearen bidez lortzen da; beraz, gas naturalaren prezioaren gorabeheren menpekota da, eta eskaintzaren handipena dela eta, hurrengo urteetan prezioak igoko direla estimatzen da.

Enpresa txikia eta ertainaren arloan H₂-aren merkatuak, metalen tratamendua, hidrogeno peroxidoaren produkzioa, beiraren fabrikazioa, mikroelektronika (erdieroaleen fabrikazioa), energia sorgailuak, sorgailuen hozketa eta elikadurak hartzen ditu barne (landare-olioen hidrogenazioa).

H₂-a azpiproduktu bezala, Cl eta NaOH-aren lorpenerako elektrokimika prozesuetan eta lurrin bidezko krakeo termikoaren bitartez etilenoa lortzeko prozesuetan lortzen da. H₂-aren korrontearen purutasunak prozesuaren baldintzen arabera da eta % 15-50-eko tartean aurkitzen da.

H₂-aren merkatua erregai eta bektore energetiko bezala CO₂-aren emisioak murriztearen beharragatik bultzatua da, horrek, bere lorpenerako lehengai eta energia berriztagarriak erabiltzera behartzen du.

2.2.3. Hidrogenoaren erronkak eta etorkizun jasangarria

Jasangarritasunaren ikuspuntutik H₂-aren ekoizpena gas naturaletik abiatuz ezin da mantendu lurrin bidezko erreformatuan askatzen den CO₂-a dela eta. CO₂-aren emisio ezak kontuan hartuta, H₂-a ekoizteko aukerarik hoberena H₂O-aren elektrolisia dela esan daiteke. Hala ere, mugapen teknologikoen ondorioz, prozesu honek kostu jasanezina dauka eta 2100. urtera arte ez da espero uraren elektrolisia erabiliko denik H₂-a ekoizteko. Beraz, ordura arte gas naturalaren bidez ekoizten jarraituko da, baina biomasa lignozelulosikoaren gasifikazioaren bidezko ekiozpena ere garatzen joango da (Barreto eta kol., 2003). Biomasaaren gasifikazioak CO₂-aren eraketa neto nulua dauka, era jasangarrian ekoiztuz gero.

H₂-a bektore energetiko bezala ezartzeko, garapen teknologikoaz gain, purifikazioan, biltegiatzean eta erregai gelaxken teknologietan ere behar da. Gainera, erregai gelaxkei dagokienez, aipatu behar da H₂-aren % 99.99 baino handiagoko kontzentrazioa behar dutela, beraz, produkzioa hidrokarburoen edo uraren elektrolisi bidezkoa denean, gainerako konposatuetatik ia libre egon behar da. Era berean, H₂O-aren edukia 5 ppm baino txikiagoa izan behar da H₂ konprimatuaren biltegiaren korrosioa ekiditeko (Levin eta Chahine, 2010).

H₂-aren masa unitateko bero ahalmen handiak desabantaila bat dauka, izan ere, elementurik arinena denez, bolumen unitateko dentsitate txikia dauka eta beraz, kriogenikoki (275 bar eta 30 K) presio altuko gordailuetan (700 bar) edo hoztutako gasa bezala biltegiatuzera (500 bar eta 200 K) behartzen du.

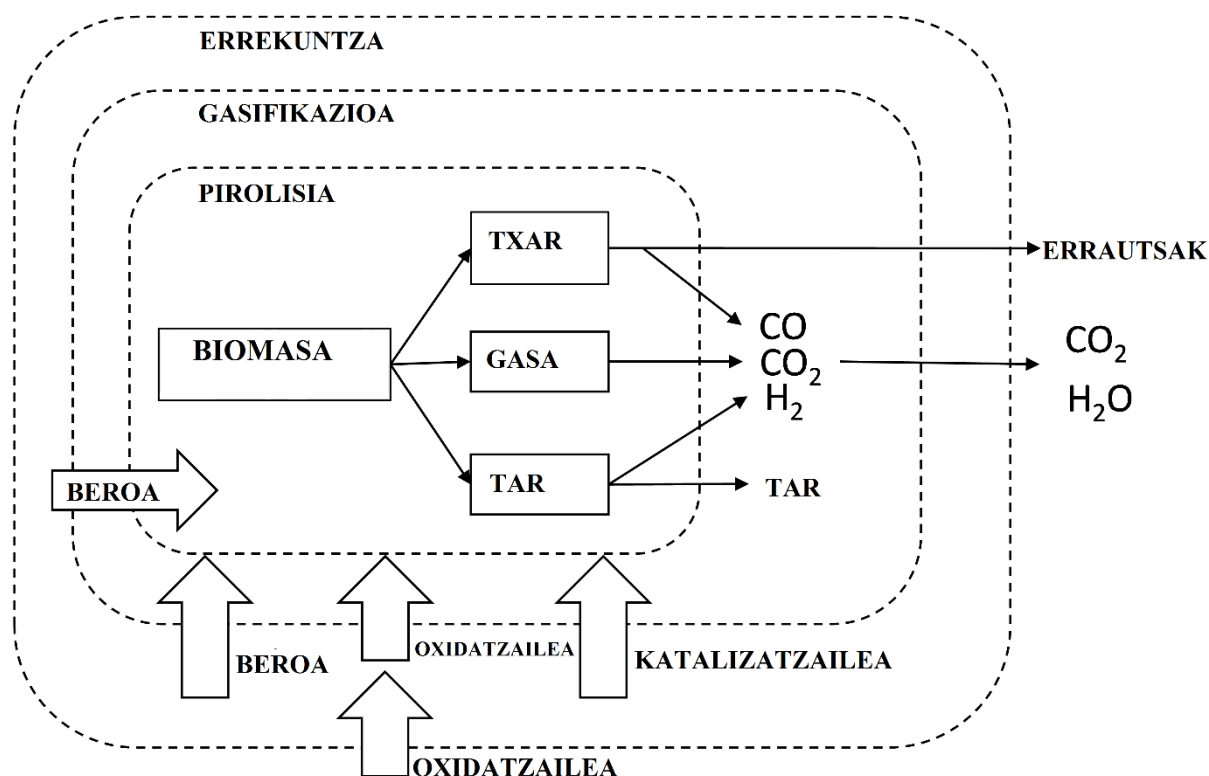
2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK

2.3.1. Gasifikazioa

Gasifikazioa, material hidrokarbonatuak, sintesi gasan (gehien bat CO eta H₂, CH₄, CO₂ eta H₂O-arekin azpiproduktu bezala) bihurtzen dituen prozesu termokimikoa da. Erreakzioa

temperatu altuan ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) eta agente oxidatzaile batekin (airea, oxigenoa, CO_2 , ur lurrina edo hauen nahastea) ematen da, konbustiorako erlazioa estekiometrikoa baino txikiagoa izanik.

Gasifikazioa, gasifikatzailearen sekzioei dagokien etapen sekuentzia baten bidez ematen da (3. Irudia): i) elikaduraren beroketa eta lehorketa ($< 160\text{ }^{\circ}\text{C}$), H_2O -aren sarrerarekin eta solidoaren egitura porotsua eraldatuz; ii) pirolisia ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), krakeo erreakzioen bidez, zeinetan gas iraunkorrak (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O eta NH_3), hegazkor kondentsagarriak (tar) eta hondakin solidoak (txar) sortzen diren; iii) gasifikazioa (erredukzio gunean), errektuntzarekin batera erreakzioen multzo bat dira eta erreakzio baldintzen arabera da; iv) txarraren errektuntza, gas gehiago ekoizteko eta erredukzio gunean beharrezko beroa sortzeko.



3. Irudia. Gasifikazioaren etapak (Knoef, 2005).

Gasifikazio produktuen konposizioa, etekina eta ezaugarriak lehengaiaren konposizioaren eta egituraren, gasifikazioaren baldintzen eta katalizatzailearen erabileraren arabera dira. Biomasa gasifikazioarako, eskala handian, gehien erabiltzen diren errektoreak ohantze fluidizatuzkoak eta arrastekoak dira.

Sintesi gasaren aplikazio komertzialetarako tar edukia gas 1 g/m^3 baino txikiagoa izan behar da. Tar-a hidrokarbuo kondentsagarrien nahaste konplexua da eta bere formazioa, bereziki, tenperaturaren arabera da, beraz, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tik gora lan egitea komeni da tar-a ekiditeko, baina horrek, errautsen fusioa dela eta ohantzearen aglomerazioagatik mugapena dakar. Tar-a eliminatzeko metodoak hurrengo eran sailkatzen dira: i) primarioak, in situ sintesi gasaren tratamendurarekin errektorean; ii) sekundarioak, gasaren lerroko garbiketarekin.

2.3.2. Bio-olioaren erreformatua

Bio-olioaren balorizazioaren interes nagusia biomasa lignozelulosikoa geografikoki urrun dauden puntuetan (biomasa eskuragarri dauden lekuak) pirolizatu eta ondoren bio-olioa garraiatu eta eskala nagusian balorizatzea da. Hala ere, bio-olioan aurkitzen diren ligninaren pirolisiaren deribatuak, hau berotzean, lurrunketan eta erreformatze erreaktorean sortzen den bir-polimerizazioagatik arazoak sortzen dituzte. Arazo hauek eragina daukate, errektorearen elikaduran, funtzionamenduan eta katalizatzailearen desaktibazioan (kanpo eta barne kokearen sorketaren ondorioz). Bio-olio osoa elikatzean hoztutako atomizazio ahoak behar dira blokeoa saihesteko. Gainera, ohandze fluidizatu edo zirkulazioko ohandzeak erabili behar dira, ohandzearen eta kokez estalitako partikulen aglomerazioa ekiditeko. Katalizatzailearen kokearen bidezko desaktibazioa murrizteko ur lurrun erlazio altuarekin, metanola elikatuz edota tenperatura altuan lan egin behar da kokearen gasifikazioa emateko (katalizatzailearen mugimendua, ohandzearen homegeneitatea edo ohandze fluidizatuzko isothermizitatearen bidez).

Bio-olio osoaren tratamenduak dituen arazoak direla eta, frakzio urtsuaren balorizazioa ikertu da lehenik. Frakzio hau bio-olio osoari ura gehitzean ematen den fase banaketaren ondorioz lortzen da eta konposatu polimerizagarrien edukia bio-olio osoarena baino txikiagoa denez, zailtasun gutxiago aurkezten ditu. Gehien erabiltzen diren errektoreak ohandze fluidizatuzkoak dira eta erabilitako katalizatzaileak Ni-ezkoak dira, nahiz eta fase aktiboan metal nobleak erantsita daukaten katalizatzaileak ere erabili diren. Ohantze fluidizatuan erabiltzen diren katalizatzaileen kasuan, atrizioagatik gerta daitekeen material galera murriztea garrantzitsua da. Horren arabera katalizatzaileen euskarriak aukeratzen dira. Remirok (2012) bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatuaren azterketa burutu du, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ euskarria duen Ni-ezko katalizatzailea erabiliz eta H_2 -aren selektibitatea % 100-a izanik.

Bio-olio osoaren balorizaziorako dauden zailtasunak direla eta, autore gutxik aztertu dute honen erreformatua etapa katalitiko batean. Biomazaren ligninaren pirolisiaren deribatuen bir-polimerizazioaren arazoa konpontzeko hurrengo estrategiak nabarmendu dira:

- Erreformatu-kraqueo zikloetan operatzea: Sekuentzialki bi etapa burutzean datza. Lehenengo etapa bio-olioaren erreformatuarena da, eta bigarrena, katalizatzailea desaktibatuta dagoenean, kokearen konbustioaren bidez katalizatzailea erregeneratzean datza.
- Metanola elikatzea: Czernik eta kol.-ek (2007) biomazaren pirolisia geografikoki urrun dauden puntuetan egin eta bio-olioaren erreformatua era zentralizatuan egitea nabarmetzen dute. Horrek, bio-olioa, gutxienez, metanolaren % 10-arekin egonkortzea eskatzen du.
- Erreformatua bi etapetan: Wu eta kol.-ek (2008) erreformatua bi etapa katalitikoetan burutu dute seriean kokatutako bi ohandze finkoekin, lehenengo dolomita erabiliz (kokearen metaketa nagusia jasotzen duena) eta ondoren Ni/MgO katalizatzailea. Konbertsio altua lortzeko $850\text{ }^\circ\text{C}$ -tik gora lan egin behar da eta S/C erlazioa 12 baino handiagoa izatea eskatzen da.
- Lignina pirolitikoaren aurretiazko banaketa: Wang eta kol.-ek (2007) bio-olio osoa lurruntzen dute lurrungailuan ligninaren pirolisiaren deribatuak bir-polimerizatuz

eta hegazkorrak ohandze finko batean erreformatzen direlarik. Autore hauek katalizatzaileak erregeneratzeko gaitasuna azpimarratzen dute koke bidezko gasifikazioa erabiliz.

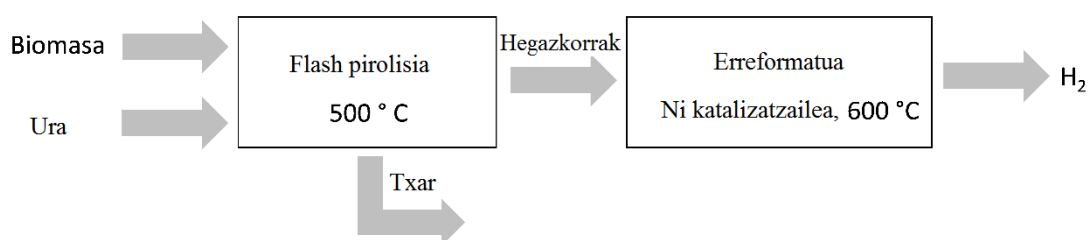
Remirok (2012) bibliografian erabilitako zenbait estrategien analisia egin eta gero seriean kokatutako bi errektore erabiltzen duen prozesua proposatzen du: bata tratamendu termikokoa, non lignina pirolitikoa jalkitzen den eta bestea, irteerako hegazkorren erreformatu katalitikoakoa.

2.3.3. Pirolisia eta erreformatua lerroan

Abantailak

Biomasaren gasifikazioan zein bio-olioaren erreformatuan dauden zailtasunak direla eta, biomasaren pirolisia eta sortutako hegazkorren erreformatu katalitikoak lerroan egitea proposatzen da (4. Irudia). Estrategia honek, beste aukerekiko honako abantailak aurkezten ditu:

- i) Biomasaren gasifikazio katalitikoari dagokionez: Bi etapak, gasifikazioa baino temperatura baxuagoetan ematen direnez, prozesuaren etekin energetikoa handitzen da, tarraren eliminazioaren errendimendu altuagoa lortuz eta katalizatzailearen sinterizazioa ekidituz.
- ii) Bio-olioaren erreformatuari dagokionez: Pirolisiaren hegazkorrak zuzenean balorizatzean, kondentsazio etapa eta ondorengo bio-olioaren lurrunketa, masa galerak eta lignina pirolitikoaren bir-polimerizazio arazoak sortarazten dituenak, saihesten da.



4. Irudia. Biomasatik abiatuta hidrogenoa sortzeko prozesu integratua.

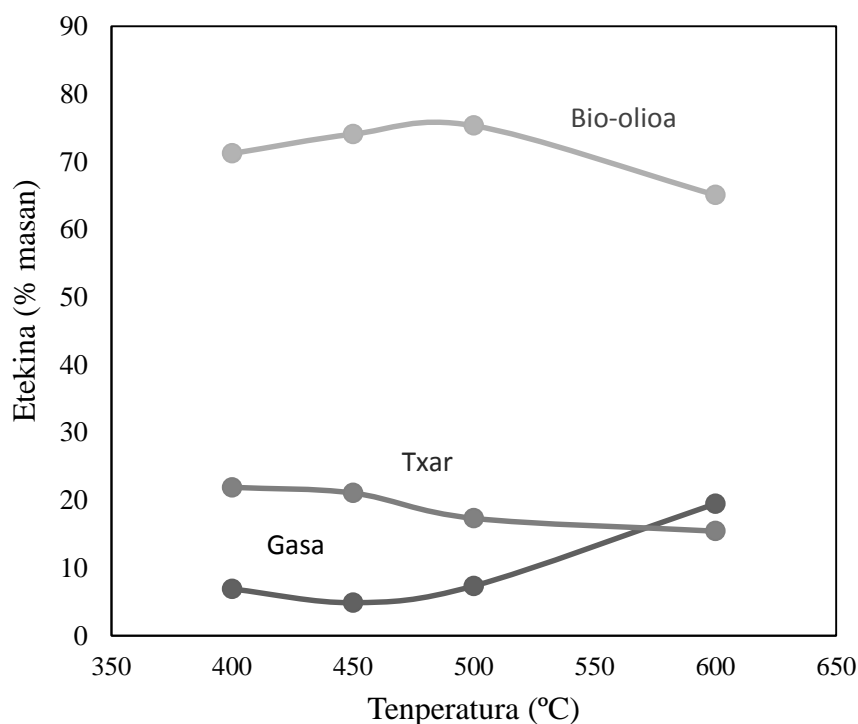
Biomasaren pirolisia iturri ohandze konikoan

Errektore honen abantailak ohandze errektoreen ohiko ezaugarriak dira neurri handi batean eta errektorearen geometria konikoagatik bultzatuak dira: eraikitze eta diseinatzeko erraztasuna, karga galera txikia, partikulen arteko kontaktu ona, faseen arteko bero eta materia transferentziarako abiadura handia, gas fluxuaren aldakortasuna, gasaren erresidentzia denbora laburra eta solidoarentzako erregimen jarraian lan egiteko erraztasuna.

Planta pilotu mailan, iturri ohandze konikoaren funtzionamendu egokia frogatu da zerrautsaren eta nekazal eta basogintza hondakinen pirolisirako, (Amutio, 2011). Iturri ohandze konikoko

erreaktorea, bereziki egokia da biomasaren tratamendu fisiko edo kimikoa behar denerako eta erreaktore fluidizatuaren ereduaren aurrean hurrengo abantailak erakusten ditu: i) erreaktorearen diseinu erraza eta ekonomikoa; ii) erregimen jarraituan prozesuaren baldintza aldakorrak; iii) egitura eta granulometria desberdineko biomasa materialak trata daitezke banantze arazorik barik; iv) are/biomasa erlazio murriztua; v) gas-solido bero transmisio ahalmen handia, beraz, elikatutako biomasaren beroketa azkarra eskaintzen du; vi) hegazkorren erresidentzia denbora laburra, PAH-en formazioa murrizten duena; vii) banantze arazo txikiak dentsitate desberdineko solidoekin, katalizatzailea in situ erabiltzea ahalbidetzen duena.

Pinu zerrautsarekin, bio-olioaren errendimendu maximoa 500 °C inguruko tenperaturan lortzen da (5. Irudia) (Amutio, 2011). Calonaci eta kol.-ek, (2010) iturri ohantze konikoko emaitzak, bibliografian dauden beste teknologia batzuekin lortutakoekin egindako konparazioaren arabera, esan daiteke bio-olioaren errendimendua balio maximotik hurbil dagoela.



5. Irudia. Pinu zerrautsaren pirolisian tenperaturaren eragina bio-olio, txar eta gasaren errendimenduan (Amutio, 2011).

Produktuen konposizioa:

- Gas frakzioa: Gehien bat karbono monoxidoz eta dioxidoz osatuta dago eta krakeo termikoaren ondorioz, bere errendimendua tenperaturarekin batera handitzen da.
- Bio-olioa: Zenbait konposatu oxigenatuen nahastea da. Konposatu nagusia ura da eta 400 °C-tan likidoaren % 33 inguru osatzen du, eta 600 °C-tan % 40-a. Gehien agertzen diren konposatuak fenolak izango litezke (ligninaren deribatuak). 1. Taulan bio-olioa osatzen duten talde funtzionalen etekinak erakusten dira.

1.Taula. Tenperaturaren eragina bio-olioaren konposatuen etekinean (% masan) (Amutio, 2011).

Konposatuak	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C
azidoak	2.49	2.99	2.73	2.50
aldehidoak	2.44	2.03	1.93	4.29
alkoholak	1.75	2.00	2.00	1.47
zetonak	6.44	7.52	6.37	3.78
fenolak	15.42	15.44	16.49	11.18
furanoak	3.30	3.25	3.32	1.51
sakaridoak	5.26	4.09	4.46	2.28
beste batzuk	0.09	0.07	0.06	0.24
identifikatu gabeak	10.70	11.60	12.61	10.66
ura	23.33	25.09	25.36	27.17
Bio-olioa	71.23	74.09	75.33	65.08

- Txarra: Biomاسaren pirolisian elikatutako zerrautsaren itxura manten dezakeen solidoa da, baina askoz ere hauskorragoa eta porotsuagoa da, eta karbono kantitate handiagoa dauka. Biomاسak % 50-eko karbonoa izanik, txarrean, % 80 lortzen da 500 °C-tan eta % 90-a 600 °C-tan.

Iturri ohantze konikoan egindako pirolisi azkarraren zailtasun batzuk, behar den N₂-aren emari handiarekin lotuta daude. Hutsean lan egiteak N₂-aren emaria txikitzea ahalbidetzen du, energia beharrak murriztuz eta bio-olioaren berreskurapena faboratuz. Bestalde, prozesua erregimen autotermikoan burutu daiteke bio-olioaren kalitatea jaitsi barik (Amutio, 2011). UPV/EHU-ren PROCAT-VARES taldearen eta Ikerlan-IK4 zentro teknologikoaren lankidetzari esker 25 kg h⁻¹-ko planta bat lanean dabil iturri ohantze konikoko errektore batekin, non emaitza itxaropentsuak lortu diren (Fernandez-Akarregi eta kol., 2013).

Erreformatua

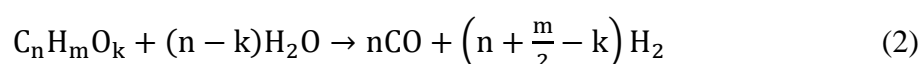
Azken urte hauetan interes handia ikusi da erreformatuaren bidez hidrogenoa lortzeko prozesuetan, bereziki biomasatik abiatzen direnetan. Ikerketa hauek, gehienetan, ez dira biomasatik abiatzen. Bio-olioaren produkzioa eta bere ondorengo lurrunketa eta erreformatua era banatuan egitea proposatzen dute. Aurretik aipatu den bezala, bio-oliotik abiatzen diren prozesu hauek operazio arazoak erakusten dituzte, kokearen sorrerak eragiten duen

desaktibazioa eta bio-olioaren lurrunketari lotutako arazoak, beroketa ematen den bitartean ligninaren deribatuen bir-polimerizazioak eta ondorengo hondakin solidoen eraketa sortuak.

Biomasaren pirolisia eta erreformatua lerroan ia ez da ikertu bibliografian. Gainera, saiakuntza gehienak dimentsio txikiko erreaktoretan eta erregimen ez-jarraituan burutu dira, beraz, emaitzak ez dira oso fidagarriak industria arlora estrapolatzeko. Horrela, Wu eta kol.-ek (2013) era ez-jarraituan operatzen duen ohantze finkoko pirolisi erreaktore bat erabili dute beste ohantze finkoko erreaktore batez jarraiturik erreformatua egiteko. Koik eta kol.-ek (2013) elikadura jarraituko sistema bat erabili zuten, pirolisi zein erreformaturako ohantze finkoko bi erreaktorez osatua. Xiao eta kol.-ek (2011) prozesu jarraitua proposatu dute ere, non ohantze fluidizatuan egiten den pirolisiari, ohantze finkoan burutzen den erreformatuak jarraitzen dion.

Biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren erreformatu erreakzioak hurrengoak dira:

Bio-olioaren erreformatua:



Metanoaren erreformatua:

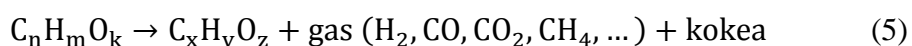


Water Gas Shift:



(2), (3) eta (4) erreakzioez gain, erreakzio sekundarioak ere ematen dira.

Deskonposaketa termikoa:



Metanazioa:



Boudouard erreakzioa:



(5), (6) eta (7) erreakzioetan, erreformatuan ematen diren erreakzio sekundarioak agertzen dira.

Erreformatu erreakzioa oso endotermikoa da eta metanoaren kasurako izan ezik, itzulezina da. Produktuen banaketa metanazio eta Water Gas Shift erreakzioen oreka termodinamikoaren arabera da. Hau guztia kontuan hartuz, hidrogenoaren produkzioa, temperatura altuetan, presio baxuetan eta karbono/ur erlazio handietan elikadura nahastean faboratua egongo da. Praktikan, orekako konposizioa seriean edo paraleloan ematen diren erreakzioen ondorioz eralda daiteke.

3. ESPERIMENTALA

3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA

Erabilitako biomasa egur-industriatik (zerrategia) ekarritako pinu zerrautsa izan da, tratamendurik jaso gabekoa. Zerrautsa Restsch SM 2000 errota baten bidez birrindu da 1-2 mm tarteko partikula tamaina lortu arte. Tamaina honek planta pilotuko elikadura sistemak ongi funtzionatzea ahalbidetzen du. Izan ere, partikula txikiagoekin zaila da emari txikietarako elikadura jarraia lortzea eta partikula handiagoekin, berriz, ez dira betetzen flash pirolisirako beharrezkoak diren bero transmisio baldintzak. 2. Taulan erabili den biomasaren propietateak laburbildu dira.

2. Taula. Biomasaren propietateak (% masan).

Analisi elementala (% masan)	
C	46.9
H	4.9
N	0.9
O	47.0
Berehalako analisisia (% masan)	
Hezetasuna	9.2
Material hegazkorra	89.3
Karbono finkoa	10.3
Errautsak	0.4

Analisi elementala LECO CHN-932 eta VTF-900 analizatzailearekin egin da. Analizatzailearen datuen prozesaketa ordenagailuarekin konektatutako SARTORIUS M2P ultra-mikrobalantzak burutzen du. Hezetasuna, Mettler Toledo HR73 Halogen Moisture Analyzer analizatzailearen bidez neurtu da. Berehalako analisisia (material hegazkorra, karbono finkoa eta errautsak) TA Instruments-en TGA Q500IR termobalantzan burutu da. Lehenik eta behin, lagina 900 °C-ra arte berotzen da atmosfera inertean eta masa galera hau material hegazkorrari atxikitzen zaio. Gero, airea sartzen da, karbono finkoaren konbustioa eragiten duena, errautsak soilik gelditzen direlarik.

3.2. G90LDP KATALIZATZAILEA

Gas naturalaren erreformatze prozesuetarako erabiltzen den nikelezko katalizatzaile komertzial bat erabili da. Enpresa hornitzailearekin sinatutako konfidentzialtasun hitzarmena dela eta ezin da katalizatzailearen konposizioa argitu, aldiz, bere formulazio kimikoa NiO, CaAl₃O₄ eta Al₂O₃ dela adieraz daiteke.

G90 izeneko katalizatzaileak, Süd Chemie izeneko enpresak hornitu du zulatutako eraztun eran (19 x 16 mm), Ca-rekin dopatuta dagoen nikelzko fase metalikoaz eta Al₂O₃-zko euskarriaz osatua dago.

Katalizatzaile hau 0.4-0.8 mm-ko partikula tamaina tartean birrindua eta bahetua izan da. Partikula tamaina hau optimotzat hartu da erreakzio baldintzetan burutu den ikerketa fluidodinamikoa kontuan hartuta.

3.3. PIROLISI ETA LURRUN BIDEZKO ERREFORMATZEAREN PLANTA PILOTUA

6. Irudian pirolisi eta ur lurrun bidezko erreformaturako erabili den ekipoaren eskema erakusten da eta aurretik hotzean egindako ikerketa fluidodinamikoetan eta biomasa, plastiko eta pneumatikoak bezalako hondakin ezberdinen pirolisian oinarritzen da. Plantak, ohantze fluidizatu bat ere badauka, pirolisiaren produktuak erreformatzeko eta gas bihurtzeko erabili dena.

Planta hurrengo osagaiez osatuta dago:

- i) Solidoak elikatzeko sistema
- ii) Gasak elikatzeko sistema
- iii) Ura elikatzeko sistema
- iv) Erreakzio sistema
- v) Banaketa sistema

Orain, aipatutako elementu guzti hauek deskribatuko dira.

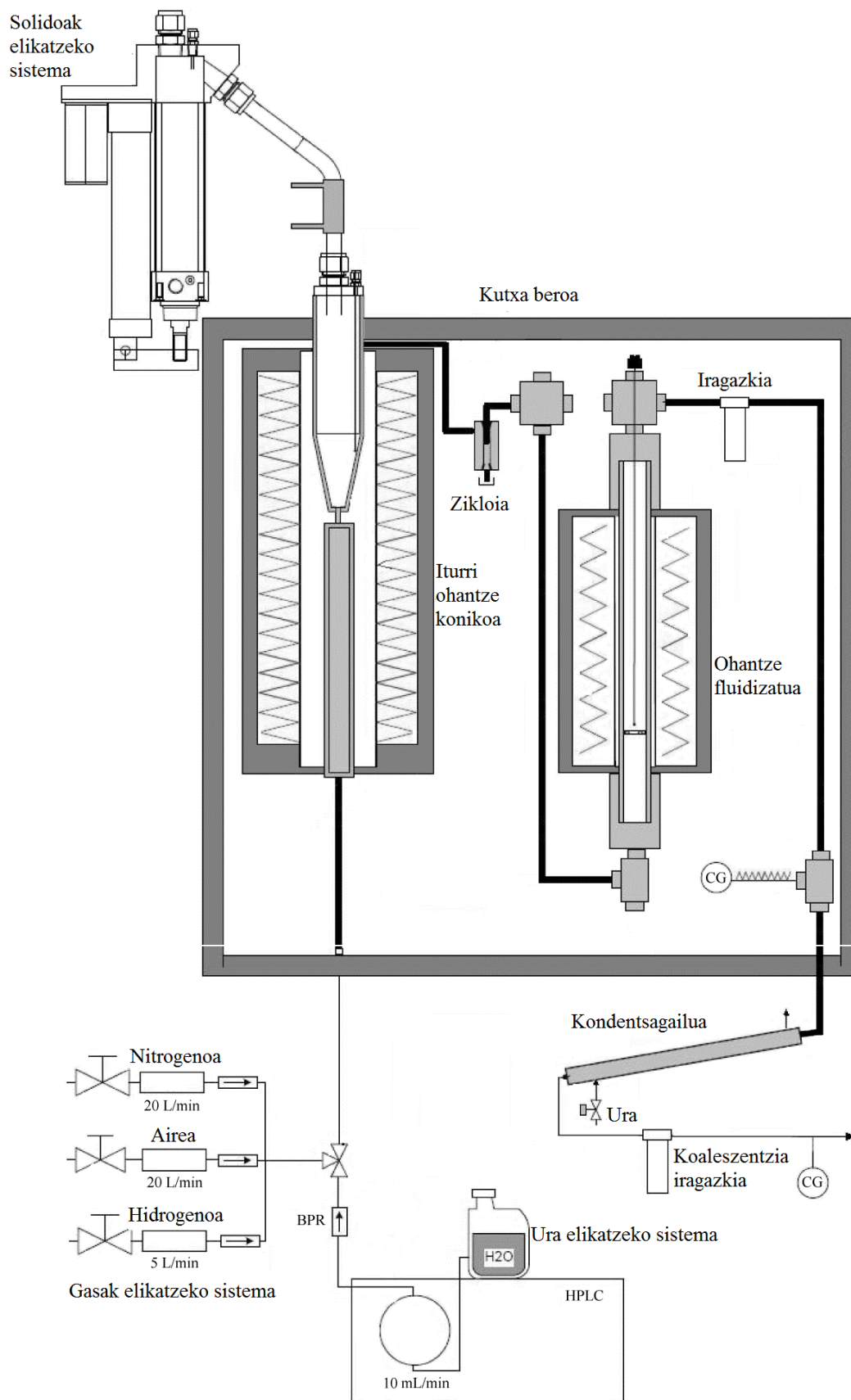
3.3.1. Solidoak elikatzeko sistema

Pirolisi erreaktorean solidoak elikatzeko sistema 2 cm-ko barne diametroa eta 20 cm-ko ibilaldia duen pistoi zilindrikoaz osatuta dago. Pistoi honek funtzionamendu elektrikoa dauka. Solidoaren dosifikazioa errazteko, kontrol unitatean kokatutako etengailu batek eragiten duen bibragailu bat dauka. Gainera, goiko aldean 1/8"-ko sarrera dauka nitrogeno korrante gehigarri bat elikatzeko, horrela, dosifikatzailean gerta daitekeen lurrunaren kondentsazioa ekiditen da.

Biomasa elikatzaillearen goiko partetik elikatzen da. Pistoia igotzean, biomasak gainezka egiten du eta 3/4"-ko diametroa duen hodi baten bidez erreaktorera sartzen da eta kontrakorrantean zirkulatzen duen ur korrontearekin errefergeratzen da. Pistoiaren igotze abiadura Toho 204 kontrolatzailearen bidez erregulatzen da.

3.3.2. Gasak elikatzeko sistema

Pirolisi erreaktorearen beheko aldetik nitrogenoa, airea eta hidrogenoa elika daitezke. Eskuzko balbula batzuen bitartez gas bakoitzaren sarrera erregulatzen da sistemara eta fluxu masikozko neurgailu bat erabiltzen da bakoitzaren emaria erregulatzeko. Gainera, jariakinak atzera bueltatzea ekiditen duten balbula batzuk daude.



6. Irudia. Biomasaren pirolisia eta ur lurrun bidezko erreformatze prozesurako planta pilotuaren eskema.

3.3.3. Uraren elikatze sistema

HPLC motako ponpa bat erabili da erreformaturako beharrezkoa den ur lurrina sortzeko. Desplazamendu positibozko ponpa bat da, zeinaren diseinuzko emari maximoa 10 ml/min-koa den.

3.3.4. Erreakzio sistema

Erreakzio sistema, biomasaren pirolisian erabiltzen den iturri ohantze konikodun erreaktore batez eta lurrin bidezko erreformatuan erabiltzen den ohantze fluidizatu batez osatuta dago. Elementu hauek kutxa bero baten barruan kokatzen dira, non 300 °C-ko temperatura mantentzen den lehenengo etapan sortutako bio-olioaren konposatu pisutsuen kondentsazioa saihesten duelarik. Kutxak, 800 mm-ko altuera, 800 mm-ko zabalera eta 300 mm-ko sakonera dauka.

Pirolisi erreaktorea

Pirolisi erreaktorea iturri ohantze konikodun erreaktore bat da. Goiko aldean bi sarrera ditu, bat solidoak sartzeko eta bestea temperatura kontrolatzen duen termoparearentzat. Erreaktorearen beheko aldean gasen aurreberogailua kokatzen da, hauek pirolisi prozesuan beharrezkoa den temperatura lortu arte berotzeko. Aurreberogailua kuartzozko tutuez beteta dago bero transferentziaren etekina handitzeko.

Erreaktore osoa zeramikazko zuntzez betetako altzairu herdoilgaitzaz osatutako karkasa duen labe baten barnean kokatuta dago, zein erresistentzia baten bidez berotzen den. 520 mm-ko luzera eta 1250 W-ko potentzia dauka, eta erreakzioa emateko eta gasen elikadura korronea aurreberotzeko beharrezkoa den energia ematen du.

Ura, pirolisi erreaktorearen beheko partetik sartzen da eta kaxa barruan dagoen lurrungailuaren bidez lurruntzen da erreaktorera sartu aurretik.

Lurrin bidezko erreformatze katalitikorako erreaktorea (ohantze fluidizatu)

440 mm-ko luzera eta 1 ½"-ko diametroa duen erreaktore zilindrikoa da. Barnean, katalizatzailearen ohantzea ipintzeko helburuarekin altzairuzko sare hirukoitza dauka. Zikloitik datozen gasak ohantzearen beheko aldetik sartzen dira fluidizazioa eragiteko eta produktuen irteera goiko aldetik gertatzen da.

Erreaktorea zeramikazko zuntzez betetako altzairu herdoilgaitzaz osatutako karkasa duen labe baten barnean kokatuta dago, zein erresistentzia baten bidez berotzen den. 305 mm-ko luzera eta 550 W-ko potentzia dauka eta 800 °C temperaturara arte heltzeko bero energia ematen du.

3.3.5. Banaketa sistema

Pirolisi prozesutik datozen gasak erreaktorearen goiko aldetik ateratzen dira eta zikloi batera bideratzen dira ohantzetik arrastatu diren txar partikulak kentzeko. Behin gasak ohantze fluidizatutik irtendakoan, beste zenbait elementuetatik pasatzen dira likido-gas banaketa burutzeko.

Lehenengo, gasak iragazki batetik pasatzen dira, erreformatze errektoretik ekar ditzaketen koke partikulak bertan gera daitezten. Irteerako korronea hozten da eta lagin bat hartzen da analisi kromatografikoa egin ahal izateko eta gainerakoa hozkailu batera eramaten da, non erreazio produktuak tutuaren baretik zirkulatzen duten eta ura kanpotik.

Azkenik, produktuak koaleszentzia iragazki batetik pasatzen dira. Iragazki honen helburua emultsioak eta lainoak koaleszentzia printzipioaren bitartez atxikitzea da. Mikro-tantak iragazkian talka egiten dute eta aurretik kondentsatu ez den frakzio likidoa batzen da.

3.4. OPERAZIO BALDINTZAK

Biomasaren pirolisia presio atmosferikoan eta 500 °C-tan burutu da. Izan ere, tenperatura honetan frakzio likidoa maximizatzen dela frogatu da aurretik egindako ikerketetan (Amutio, 2011).

Saiakuntzetan erabilitako operazio baldintzak 3. Taulan erakusten dira. Erreformatze etapan tenperaturaren eragina 550-700 °C artean ($0.28 \text{ g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}$ -ko denbora espaziala eta 4-ko ur/biomasa erlazioarekin), denbora espazialaren eragina 0.14-0.42 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}$ artean (600 °C-ko tenperatura eta 4-ko ur/biomasa erlazioarekin) eta S/B erlazioaren eragina 3-6 artean (600 °C-ko tenperatura eta $0.28 \text{ g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}$ -ko denbora espazialarekin) aztertu dira. Elikatutako ur emaria 3 mL/min-koa izan da.

3.Taula. Erreformatze etaparen ikerketan erabilitako operazio baldintzak.

Ikerketa	Tenperatura (°C)	Denbora espaziala ($\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}$)	Ur biomasa erlazioa (S/B)
Temperaturaren eragina	550-700	0.28	4
Denbora espazialaren eragina	600	0.14-0.42	4
Ur/biomasa erlazioaren eragina	600	0.28	2-5

Iturri ohandze konikodun errektorean burutzen den pirolisi errektoreko agente inerte bat behar da ohandzeen fluidizazioa eragiteko. Normalean nitrogenoa erabili ohi da, baina kasu honetan ura erabili da, erreformatze etapan beharrezkoa delako. Gainera, pirolisiko tenperatura (500 °C) nahiko baxua denez urak errektoretan parte hartzeko, irteerako gasak ez dira nitrogenotan diluitzen eta ez da banaketa etaparik behar.

Ohandzearen fluidizazio egokia ziurtatzeko eta iturri ohandze konikodun errektorean mugimendu indartsua ziurtatzeko 50 g hare erabili dira (partikularen diametroa 0.3-0.355 mm artean). Gainera, hare honek, ohandzearen isotermizitatea eta bero transmisio altua bermatzen ditu.

Ohantze fluidizatuan 25 g-ko ohantzea erabili da, non erabilitako katalizatzailearen eta harearen tamainak 0.4-0.8 mm eta 0.3-0.355 mm-koak diren. Tamainen aukeraketa ohantze fluidizatuaren funtzionamendu egokirako egindako ikerketa fluidodinamikoan oinarrituta egin da.

Esperimentuak egin baino lehen, katalizatzailea %10 hidrogeno duen nitrogeno korronea erabiliz erreduzitu da 710 °C-tan (katalizatzailearen TPR-aren arabera aukeratuta) 4 ordutan zehar.

Produktuen analisia kromatografo eta mikro-kromatografo bat erabiliz burutu da. Egoera iraunkorra lortzen denean, tenperatura konstantea, eta presioaren igoera ikusten denean (iturri ohantze konikodun erreaktorean gasak eratzten hasi dira, erreakzioa ematen hasi direnak) 0 unetzat hartzen da eta lagina bidaltzen zaio mikro-kromatografoari. Analisia irauten dituen 8-10 minutuetan zehar 3 aldiz hartuko da lagina mikro-kromatografoan eta behin bakarrik kromatografoan. Denbora hau pasa eta gero, erreakzioa gelditzen da eta kromatografoak, bidalitako lagina analizatu arte itxaroten da prozesua errepikatzeko.

3.5. PRODUKTUEN ANALISIA

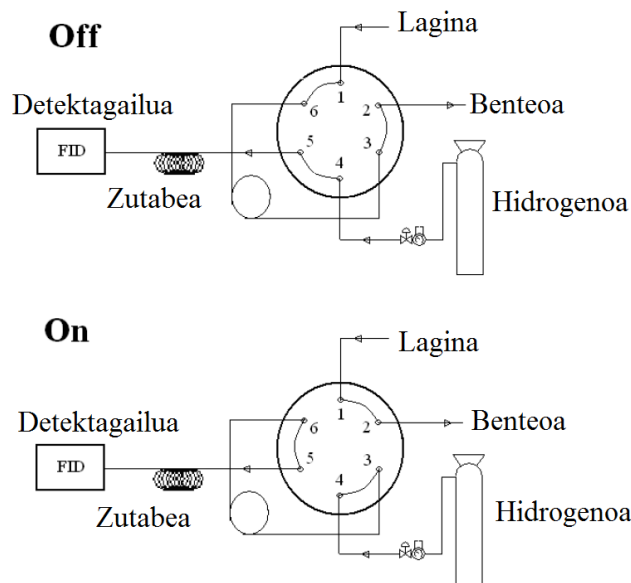
Produktuak kuantifikatzeko asmoz, bigarren erreaktoretik irteten den produktu hegazkorren korronea HP 6890 kromatografoa erabiliz lerroan analizatu da. Gainera, produktu astunak kondentsatu eta gero, gas iraunkorrak Varian 4900 gasen mikro-kromatografoan analizatu dira. Horrela, lehenengo kromatografoan kuantifikatu ezin izan diren produktuak kuantifikatu ahal dira.

3.5.1. Gasen kromatografia

HP 6890 gas kromatografoa, balbulaz, injektore batez, zutabe batez eta FID detektagailu batez osatuta dago.

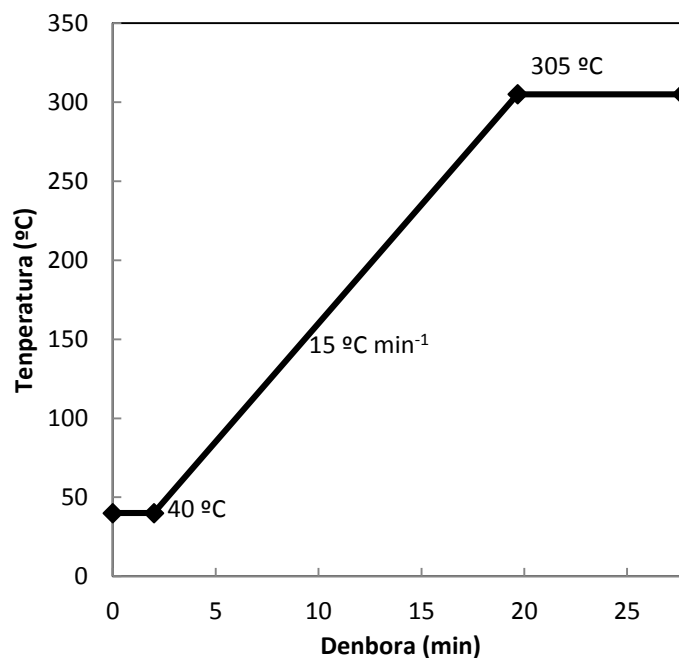
Produktuen korronea kutxa berotik irteteen lehenengoko lagina hartzen da gasen kromatografoan analizatzeko. Produktu astunen kondentsazioa ekiditeko, kromatografoaren korrone honen frakzio txiki bat 280 °C-tan dagoen lerro termostatizatu baten bidez kromatografoa bidaltzen da, benteora konektatuta dagoen ponpa bat erabiliz. 7. Irudian kromatografoaren balbularen eskema agertzen da.

Ikus daitekeenez, “off” posizioan laginak loop-etik zirkulatzen du eta gero, atmosferara bidaltzen da. H₂-ak, gas eramaile bezala erabiltzen dena, zutabea zeharkatzen du eta detektagailura heltzen da. Eragile pneumatiko bat erabiliz balbula biratzen da “on” posiziora pasatzeko. Modu honetan, H₂ loop-etik pasarazten da bere edukia injektorera arrastatuz, non, laginaren zati txiki bat zutabean injektatzen den eta gainerakoa benteora bidaltzen den.



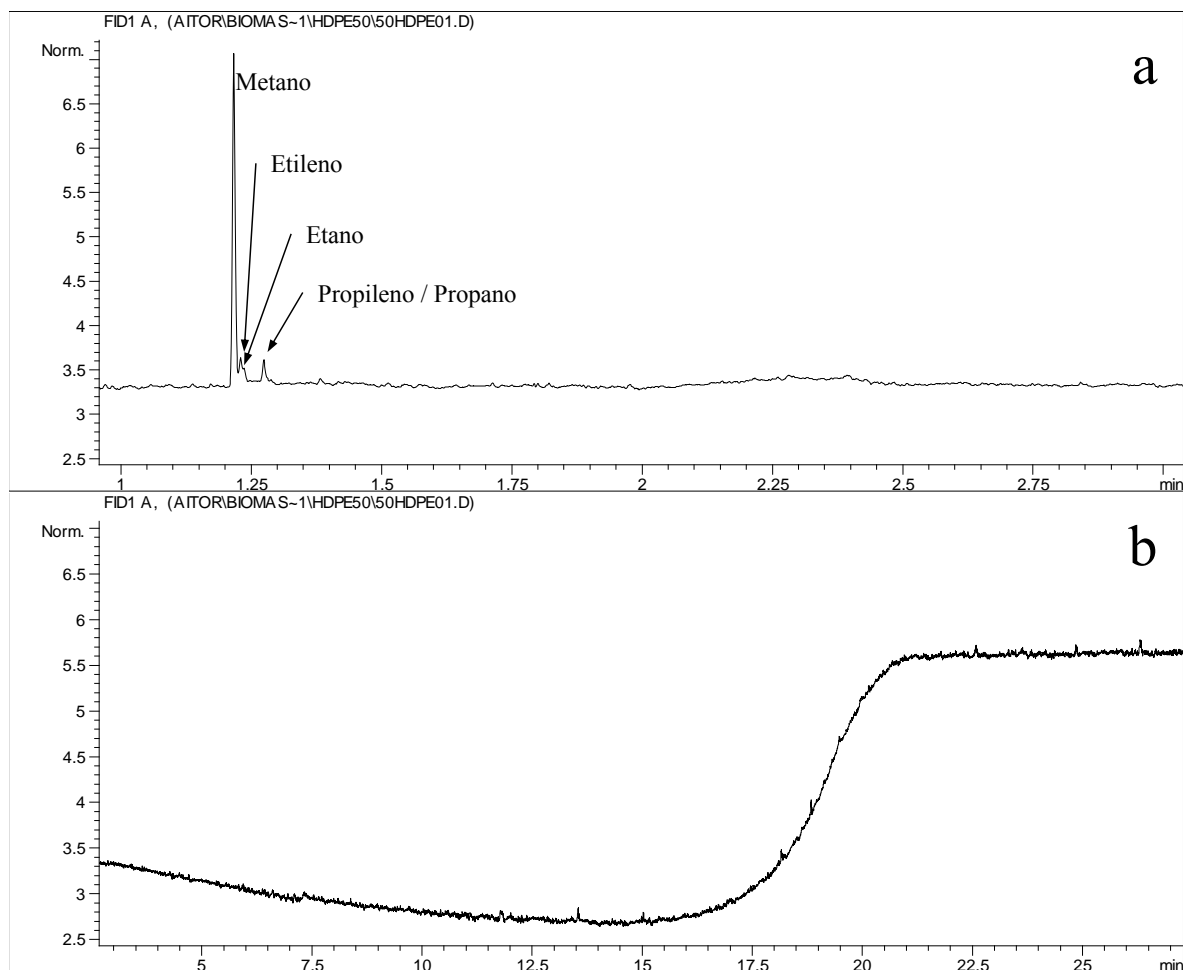
7. Irudia. Kromatografoaren lagin balbularen eskema.

Labe kromatografikoan erabilitako tenperatura programa 8. Irudian agertzen da. Lehenengo eta behin, 2 min 40 °C-tara, konposatu arinen artean banaketa ona lortzeko. Ondoren, tarte bat 15 °C min⁻¹ 305 °C lortu arte konposatu astunak irteteko. Azkenik, zutabean laginaren arrastorik ez gelditzeko tenperatura horretan mantentzen da 8 minututan zehar.



8. Irudia. Labe kromatografikoan erabilitako tenperatura programa.

Adibide bezala, 9. Irudian zero unean eta 700 °C-tan erreformatze etapan lortzen diren produktuen kromatograma agertzen da.



9. Irudia. Erreformatuaren produktuen kromatograma 700 °C-tan zero unean a) 3. minutura arte, b) 3. minututik aurrera.

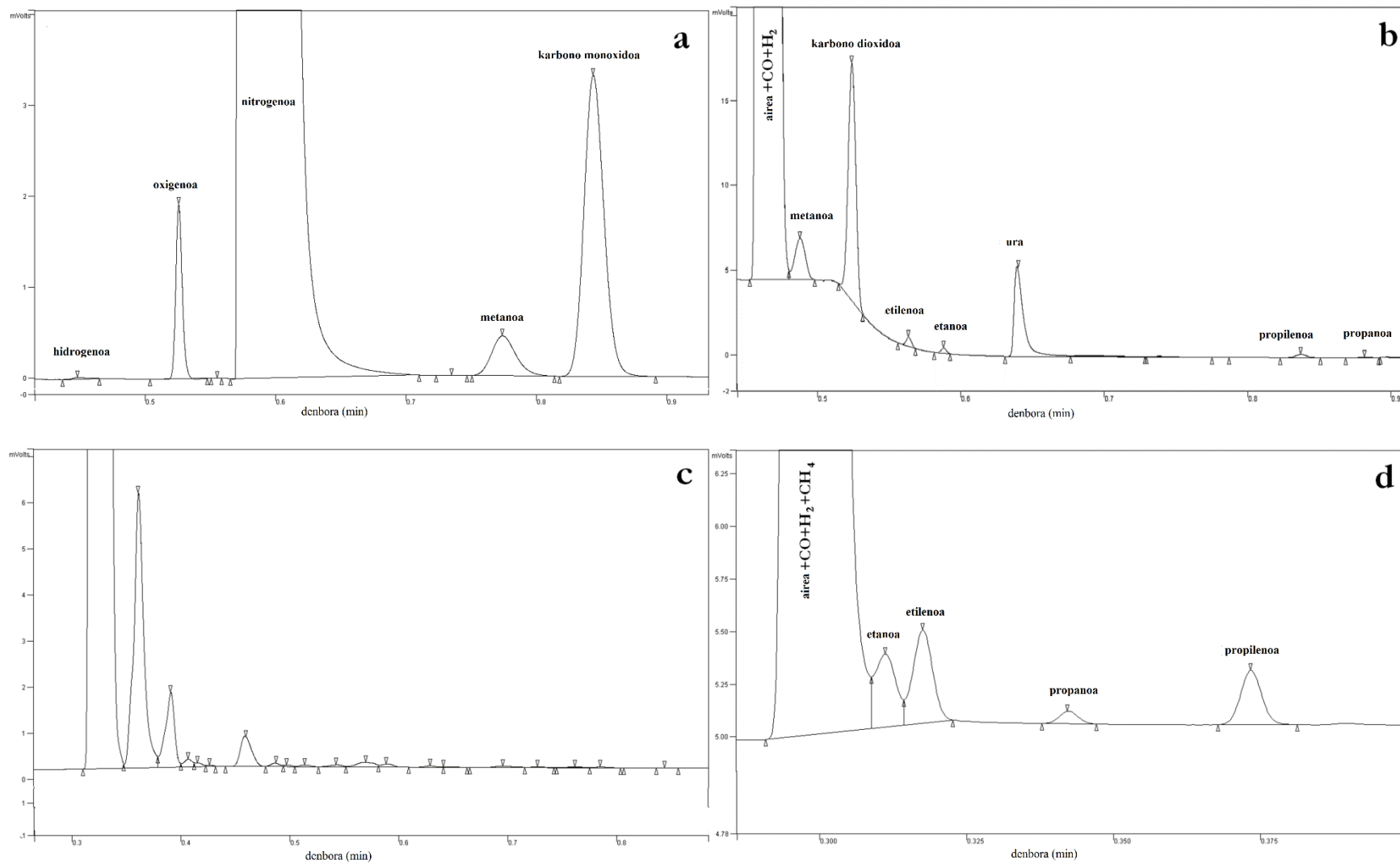
3.5.2. Gasen mikro-kromatografia

Varian 4900 gasen mikro-kromatografoa gas iraunkorren analisirako erabili da. Kromatografo honek lau kanal ditu, lau modulu analitiko osaturik, injektorea, zutabea eta detektagailua barne hartzen dutenak.

- 1 kanal analitikoa: Bahe molekular moduko zutabe molekularraz, Molecular Sieve 5 (10 m x 0.12 mm) eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago, eta H₂, N₂, CH₄ eta CO analizatzeko konfiguraturuta dago.
- 2 kanal analitikoa: Porapak Q (PPQ, 10 m x 0.32 mm) zutabe kapilarraz eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago. Kanal honetan, CH₄, CO₂, etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa analizatzen dira.
- 3 kanal analitikoa: CPSil (8 m x 0.02 mm) zutabe kapilarraz eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago. C₆-C₁₂ hidrokarburoen analisirako prestatuta dago.

- 4 kanal analitikoa: Plot Alumina motako zutabe kapilarrak (10 m x 0.32 mm) eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago. Kanal hau, hidrokarburo arinen (< C6, buteno eta pentenoen isomeroak barne hartuz) analisirako konfiguratuta dago.

10. Irudian, mikro-kromatografoaren 1, 2, 3 eta 4 kanaletan lorturiko kromatogramak agertzen dira.



10. Irudia. Mikro-kromatografoarekin lortutako kromatograma baten adibidea a) 1 kanala, b) 2 kanala, c) 3 kanala eta d) 4 kanala.

4. EMAITZAK

4.1. ERREAKZIO INDIZEAK

Hurrengo erreakzio indizeak erabili dira: konbertsioa, X , eta produktuen etekinak, R_i .

Konbertsioa hurrengo eran definitzen da,

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

Karbonodun konposatuen etekinak hurrengo eran definitu dira:

$$R_{CO_2} = \frac{CO_2\text{-an lorturiko mol C}}{\text{elikatutako mol C}} \quad (9)$$

$$R_{CO} = \frac{CO\text{-an lorturiko mol C}}{\text{elikatutako mol C}} \quad (10)$$

$$R_{CH_4} = \frac{CH_4\text{-an lorturiko mol C}}{\text{elikatutako mol C}} \quad (11)$$

$$R_{HC} = \frac{HC\text{-etan lorturiko mol C}}{\text{elikatutako mol C}} \quad (12)$$

Produktu guztiak gasaren konposatuak direnez, etekin hauen gehiketa ((9), (10), (11) eta (12) ekuazioak) konbertsioaren ((8) ekuazioa) berdina izan behar da.

Hidrogenoaren etekina hurrengo eran definitzen da,

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

(13) ekuazioan aipatzen diren H_2 mol teorikoak, gasean dauden hidrokarburo guztiak eta karbono monoxidoa erreformatzean lortzen diren H_2 molak dira, irteerako gasaren konposizioa H_2 eta CO_2 baino ez izanik.

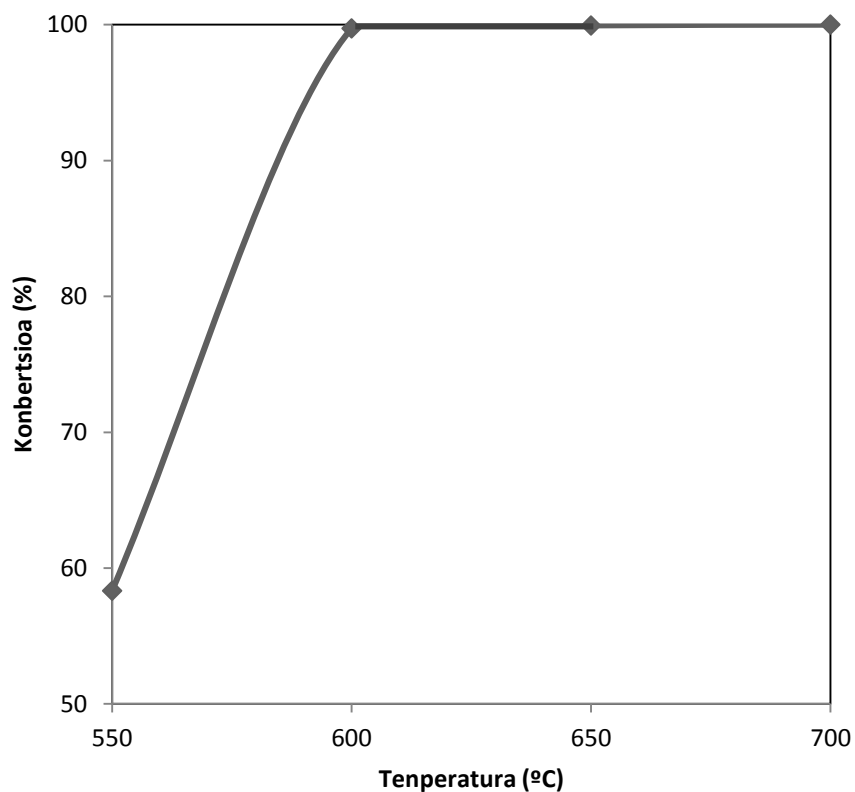
4.2. TENPERATURAREN ERAGINA

Lehenengo etapan lortzen diren gasak eta bio-olioa bigarren etapa batera pasatzen dira, non lurruna erabiliz erreformatzen diren. Atal honetan, tenperaturak, gasaren konbertsioan, produktuen etekinetan eta gasaren konposizioan duen eragina aztertu da

Kalkuluak, katalizatzailearen masa konstantearekin egin dira, 12.5 g, beraz, denbora espaziala $0.28 \text{ g}_{\text{katalizatzaile}} \text{ h}_{\text{gbiomasa}}^{-1}$ izan da eta $S/B = 4$.

4.2.1. Hasierako konbertsioa

11. Irudian erreformatuko produktuen konbertsioa irudikatu da 550, 600, 650 eta 700 °C-tan.



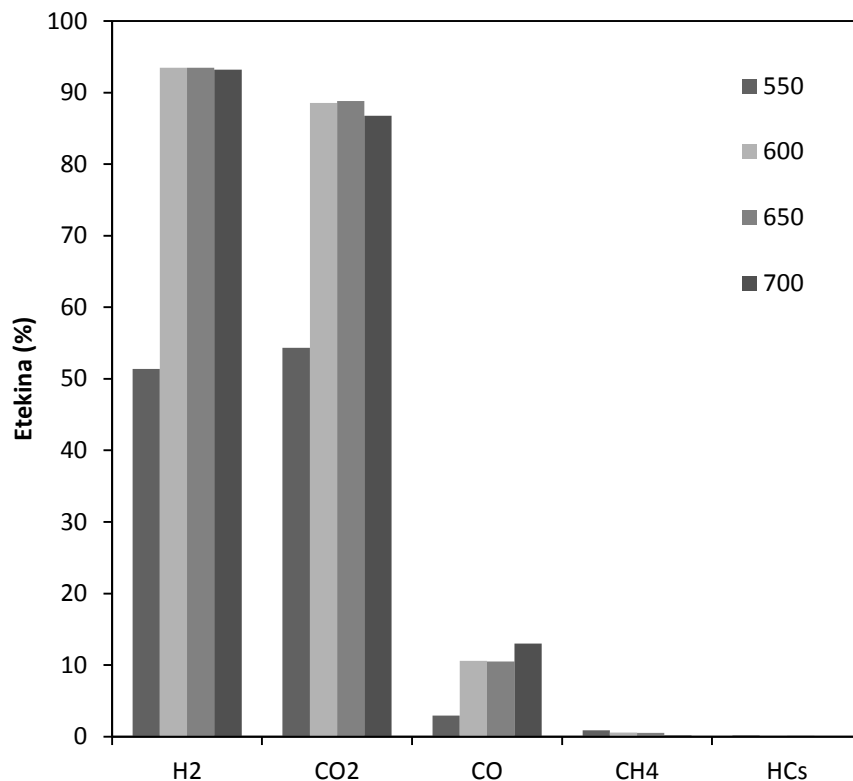
11. Irudia. Temperatura desberdinetan lortzen den konbertsioa.

Ikus daitekeen bezala, 550 °C-tan konbertsioa baxua da, baina 600 °C-tik gora % 99 baino handiagoko konbertsioa lortzen da, beraz, horrek esan nahi du ez dela beharrezkoa 600 °C-tik gora lan egitea, temperatura horretan, jada, konbertsio altua lortzen delako.

Gainera, 600 °C-tik gora konbertsioan ez da aldaketa nabarmenik antzematen, beraz, esan daiteke temperatura honetatik aurrera aldagai honek ez duela eragin handirik hasierako konbertsioarengan.

4.2.2. Produktuen hasierako etekinak

12. Irudian temperatura desberdinetan lortu diren konposatuaren etekinak alderatzen dira.



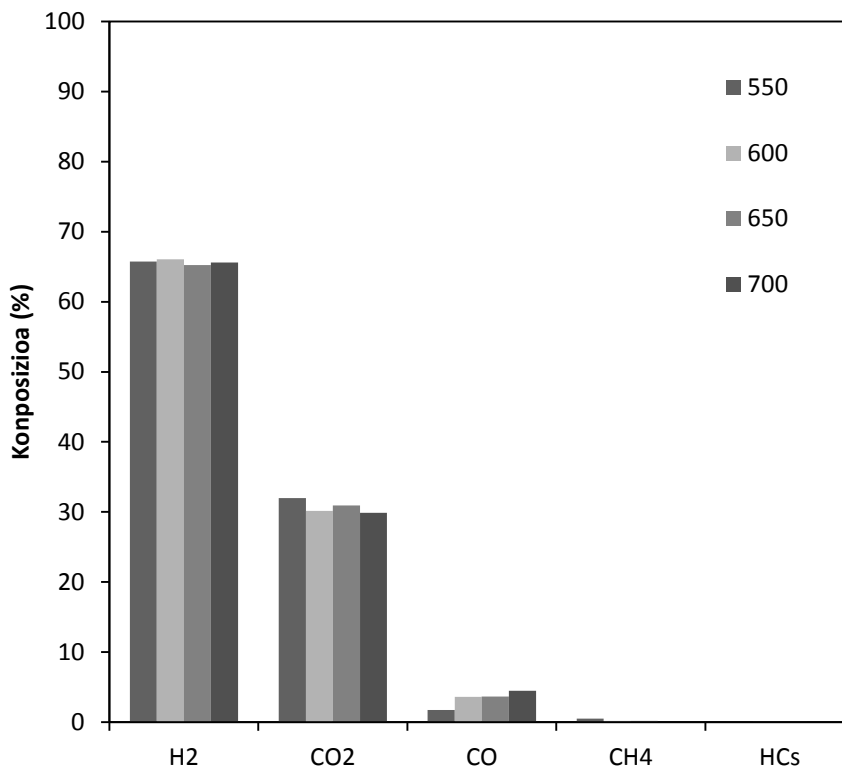
12. Irudia. Konposatu desberdinen etekina tenperatura desberdinetan.

12. Irudian ikus daitekeen bezala, etekinek, konbertsioaren joera bera jarraitzen dute, tenperaturarekin batera handituz doaz. Kasu honetan ere, 600 °C-tik gora, H₂ eta CO₂-aren etekinetan aldaketa txikiak daude, hau, tenperatura horretan lortzen den konbertsio altuaren ondorioa da.

Bestalde, 650 °C-tik gora, CO₂ eta CO artean kontrako efektua gertatzen dela ikus daiteke. CO₂-aren etekina murriztuz doa eta CO-arena handiagotuz, hau, WGS erreakzioak eragiten du (4). Izan ere, erreakzio hau itzulgarria da eta tenperatura altuetan hidrogenoaren kontsumoa faboratzen da CO-a sortzeko, hidrogenoaren etekina murriztuz, beraz, efektu hau ekiditu behar da.

4.2.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa

13. Irudian konposatu bakoitzaren konposizioa 550, 600, 650 eta 700 °C-tan irudikatu da.



13. Irudia. Konposatu desberdinen konposizioa temperatura desberdinetan.

13. Irudian gasaren konposizioaren aldaketa (% bolumenean) temperatura desberdinetan eta 0 unean agertzen da. Beha daitekeenez, hidrogenoaren konposizioa konstante mantentzen da, beraz, esan daiteke temperaturak ez duela eragin handirik hidrogenoarengan. Hala ere, garrantzia handiagoa emango zaio 600-700 °C tarteari 550 °C-tan lortzen den konbertsioa temperatura altuagoetan lortzen dena baino txikiagoa delako, beraz, temperatura hau ez da egokia prozesu honetarako.

Aldiz, etekinarekin gertatzen den bezala, WGS erreakzioaren eraginagatik temperatura handitzean CO₂-aren kontzentrazioa txikitzen da % 31.97-tik % 29.86-ra eta CO-arena handitu % 1.74-tik % 4.47-ra.

Metanoak CO-aren kontrako joera jarraitzen du 600 °C-tan bere konposizioa % 0,51-koa izanik eta minimoa 700 °C-tan lortuz % 0,06-arekin.

Gainerako azpiproduktuak (etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa) katalizatzailea desaktibatzen hasten denean ematen diren deskonposizio termikoaren erreakzioen produktuak dira, eta beraz, zero unean hauen kontzentrazioak oso baxuak dira.

Beraz, esan daiteke 600 °C-tako temperatura dela pinu zerrautsaren pirolisitik lortzen diren hegazkorren erreformaturako temperatura optimoa, konbertsio altua lortzen den temperaturarik baxuena delako, horrela energia beharrianak murriztuz eta hidrogeno etekin altua lortzen delako.

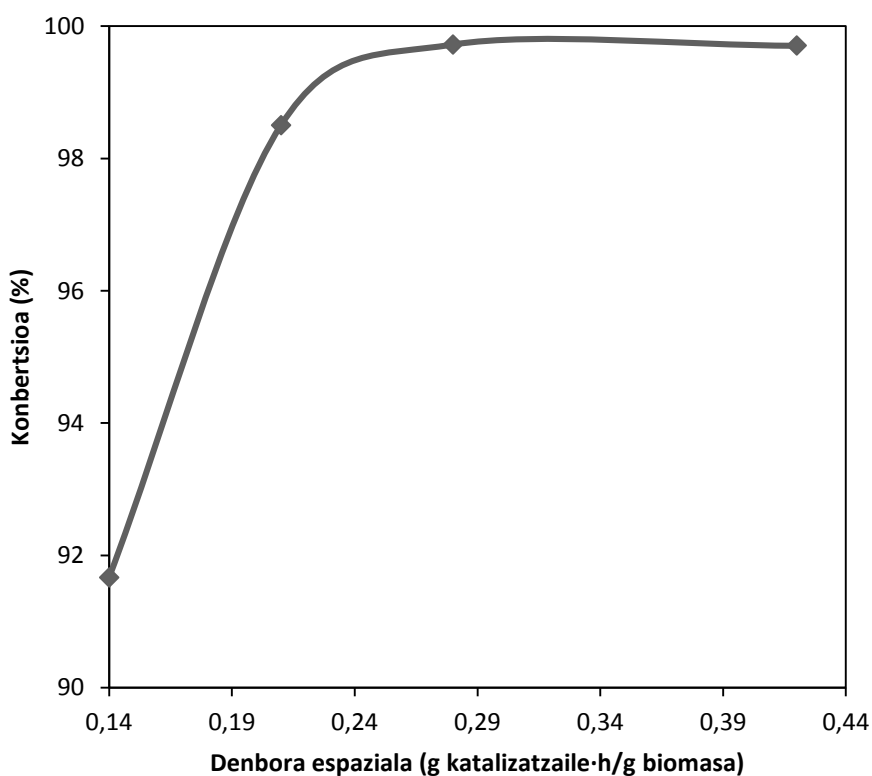
4.3. DENBORA ESPAZIALAREN ERAGINA

Etapa honetan denbora espazialak konbertsioan, produktuen etekinetan eta gasaren konposizioan duen eragina aztertu da tenperatura eta S/B erlazioa konstante mantenduz (600 °C eta 4).

Prozesuan erabili diren denbora espazialak 0.14, 0.21, 0.28 eta 0.42 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ dira 6.3, 9.4, 12.5 eta 18.8 g katalizatzaileari dagozkienak.

4.3.1. Hasierako konbertsioa

14. Irudian erreformatuko produktuen konbertsioa irudikatu da aurretik aipatutako denbora espazialean.



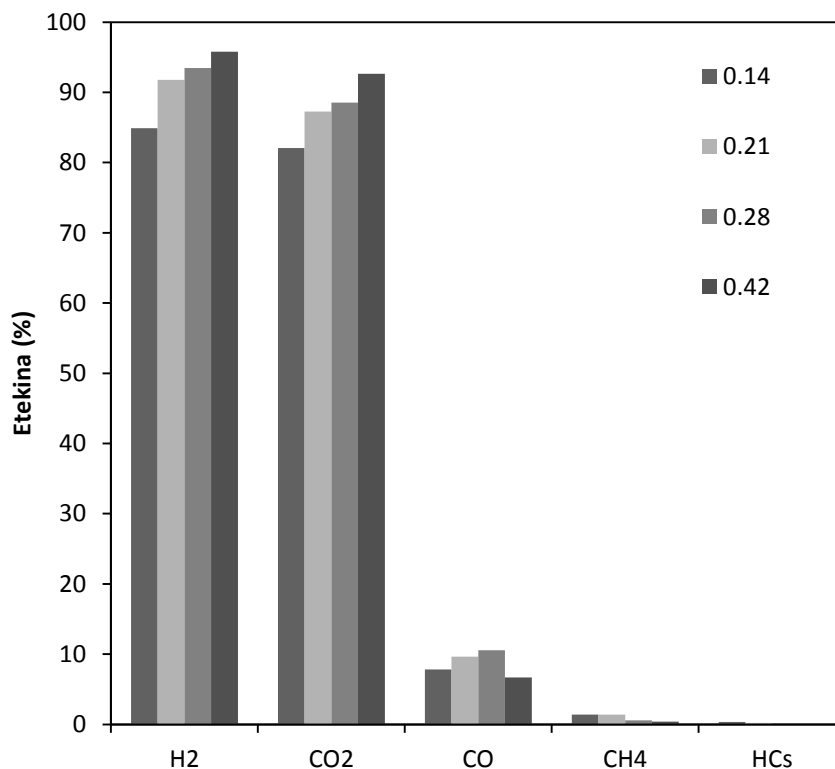
14. Irudia. Denbora espazial desberdinetan lortzen den konbertsioa.

Temperaturarekin gertatzen den bezala, denbora espaziala handitzean konbertsioa handitzen da. Hala ere, kasu honetan, konbertsioa % 91-etik gorakoa da denbora espazialaren balio guztietarako. Gainera, denbora espaziala 0.28 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ baino handiagoa den kasuetarako konbertsioa % 100-etik hurbil dagoela ikus daiteke, beraz, hori izango litzake prozesu honetarako balio optimoa, hortik aurrera denbora espaziala handitzean konbertsioa konstante mantentzen delako.

Esandakoa kontuan hartuz, denbora espaziala 0.28 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \cdot \text{h} / \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ baino balio handiagoetarako konbertsioan eragin handirik ez duela aipa daiteke.

4.3.2. Produktuen hasierako etekinak

15. Irudian 0.14, 0.21, 0.28 eta 0.42 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \text{ h } \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ denbora espazialean lortu diren produktuen etekinak agertzen dira.



15. Irudia. Produktu desberdinen etekinak denbora espazial desberdinetan.

Denbora espazialaren handipenak, pirolisiaren hegazkorren erreformatze erreakzioak areagotzea eragiten du, beraz, produktuen etekinak ere handitzen dira. Denbora espaziala 0.14-tik 0.42 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \text{ h } \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ -ra handitzean, H₂ eta CO₂-aren etekinak % 84.9-tik % 95.8-ra eta % 82.1-tik % 92.64-ra handitzen dira, hurrenez hurren.

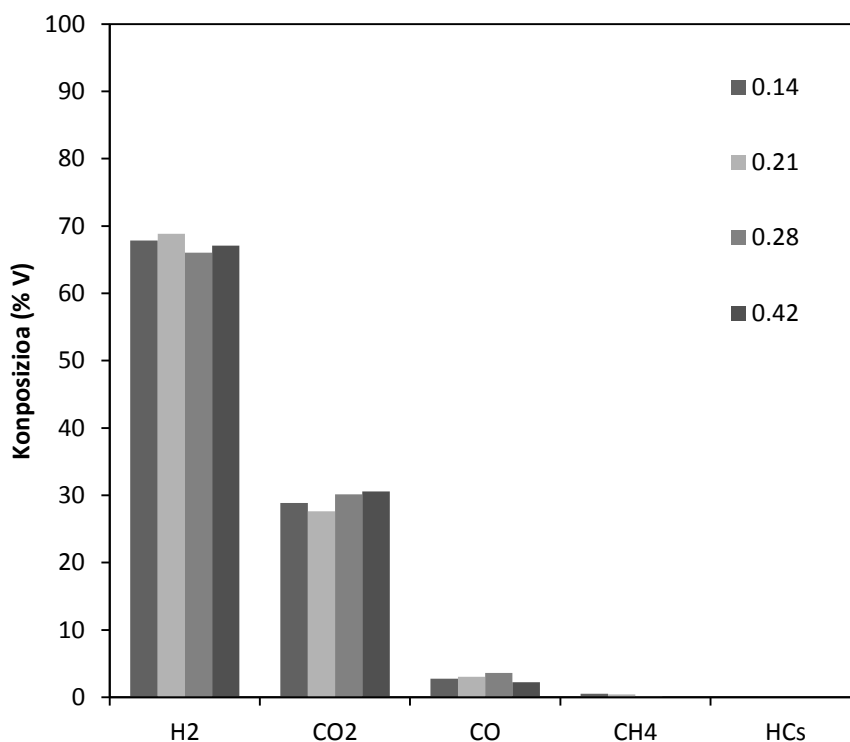
Ikus daitekeenez, 0.14 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \text{ h } \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ erabiliz, produktuen etekinak baxuak dira konbertsioa txikia delako.

Bestalde, 0,28 $\text{g}_{\text{katalizatzaile}} \text{ h } \text{g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ -tik aurrera CO, CH₄ eta hidrokarburoen etekina murrizten da. Hau gertatzen da denbora espazialarekin batera, erreakzioan erabiltzen den katalizatzaile kantitatea handitzen delako, eta beraz, (1) erreakzioa eskuinerantz desplazatzen delako H₂ eta CO₂-aren etekinak handituz.

Gainera, metanoaren eta hidrokarburoen etekinaren murrizketak, katalizatzaile kantitatea handitzean, erreakzio sekundarioen etekina murrizten dela adierazten du.

4.3.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa

16. Irudian gas frakzioaren konposizioa denbora espazial desberdinetan agertzen da.



16. Irudia. Erreformatze gasaren konposizioa denbora espazial desberdinetan.

16. Irudiaren arabera, denbora espazialak konposizioarengan eragin txikia duela esan daiteke, kasu guztietan nahiko konstante mantentzen delako. H₂-aren konposizioan ez da joerarik nabarmentzen, aldiz, CO₂-aren kasuan denbora espaziala handitzean konposizioa handitzen da % 28.84-tik % 30.57-ra, eta CO eta CH₄-ren kasuetan kontrako joera ikusi da 0,28 g_{katalizatzaile} h g_{biomasa}⁻¹ baino denbora espazial altuagoak erabiltzean.

Emaitza hauek ikusita, 0,28 g_{katalizatzaile} h g_{biomasa}⁻¹ denbora espaziala erabiltzea nahikoa dela ondorioztatzen da, konbertsio eta hidrogeno etekin altuak lortzeko. Katalizatzaile kantitate altuago bat jarriz lortzen den hobekuntza txikia da horrek suposatuko lukeen kostuarekin alderatuz gero.

4.4. S/B ERLAZIOAREN ERAGINA

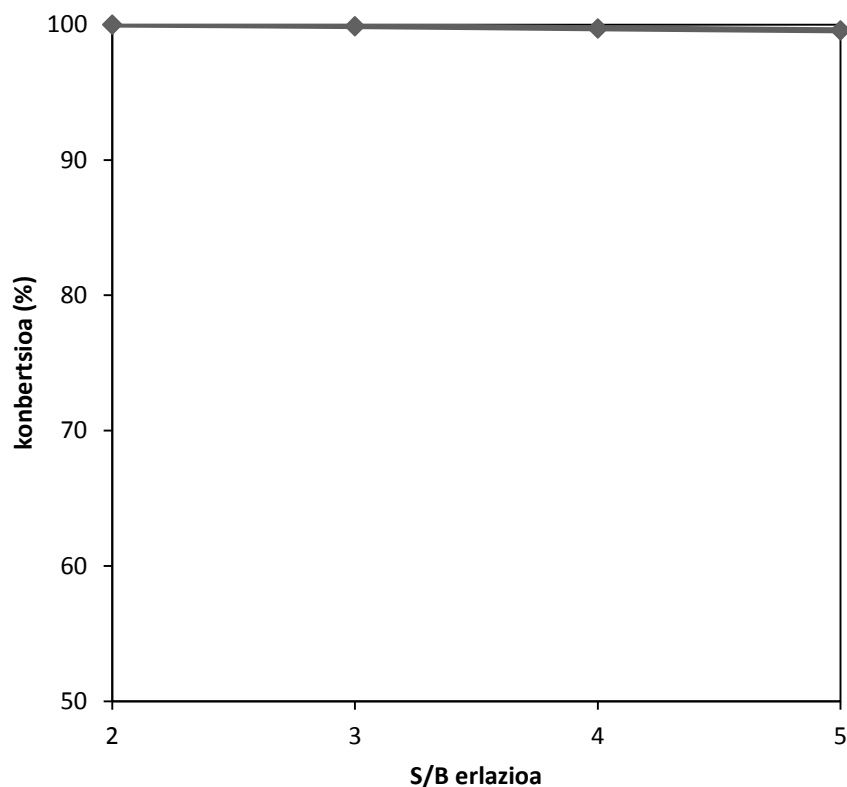
Prozesu honetan ur /biomasa erlazioak konbertsioan, produktuen etekinetan eta gasaren konposizioan duen eragina aztertu da tenperatura eta denbora espaziala konstante mantenduz (600 °C eta 0.28 g_{katalizatzaile}·h/g_{biomasa}), 3 ml min⁻¹-eko ur emaria erabiliz eta biomasaren elikadura 0.6-1.5 g min⁻¹ izanik.

Ur/biomasa erlazioa aldatzeko bi aukera daude, elikatutako ur kantitatea aldatzea edo biomasa kantitatea aldatzea. Bi kasuetan aldaketak ezin daitezke oso handiak izan erreaktoreen fluidodinamika ez aldatzeko. Kasu honetan, biomasa kantitatea aldatu da eta ur emaria mantendu da.

Hala ere, denbora espaziala konstante mantendu nahi denez eta biomasa kantitatea aldatu denez, katalizatzaile masa ere aldatu behar izan da.

4.4.1. Hasierako konbertsioa

17. Irudian produktuen konbertsioa 2, 3, 4 eta 5 ur/biomasa erlazioak erabiliz irudikatu da.

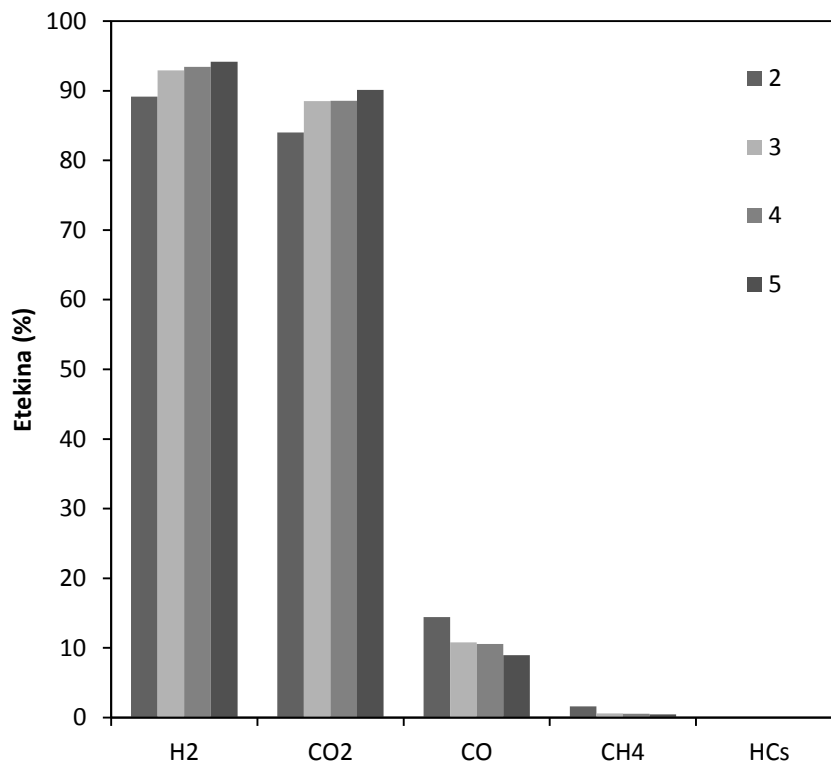


17. Irudia. Produktuen konbertsioa S/B erlazio desberdinetan.

Irudian antzeman daiteke nola ur/biomasa erlazioak ez duela eragin handirik konbertsioan, erlazio guztietan konbertsioa % 99-tik gora mantentzen baita, hau da, konbertsioa totala da.

4.4.2. Produktuen hasierako etekinak

18. Irudian erreformatzearen produktu desberdinen etekina agertzen da S/B erlazio desberdinetarako.

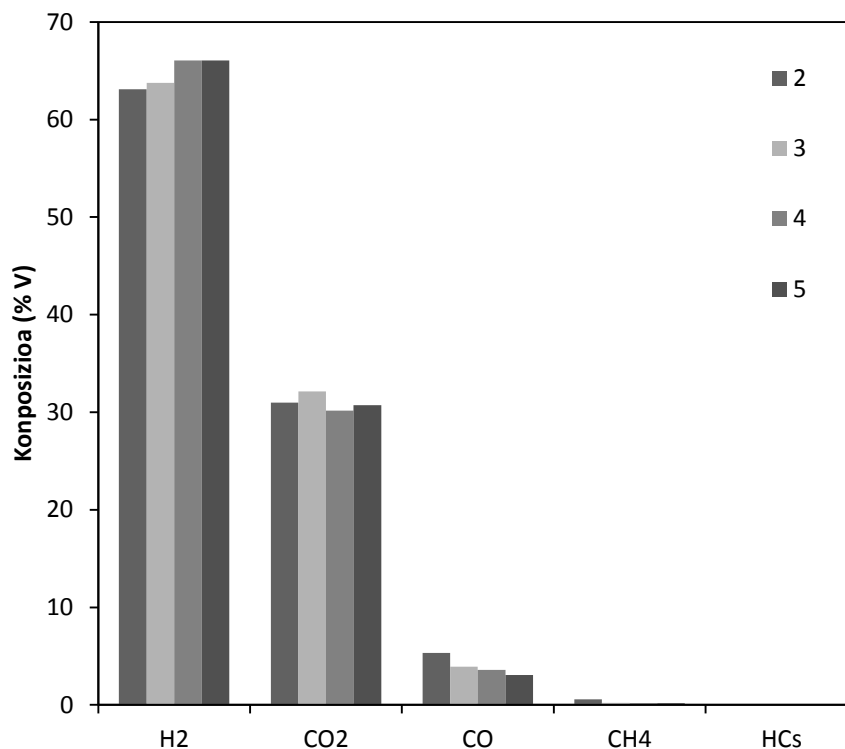


18. Irudia. Produktuen etekina S/B erlazio desberdinetan.

18. Irudian ikus daitekeen bezala, kasu honetan ur/biomasa erlazioa handitzean CO, CH₄ eta hidrokarburoen etekina txikitzen da eta H₂ eta CO₂-arena aldiz, handitu. Izan ere, S/B erlazioa handitzean ur gehiago sartzen ari da erreakzioan elikatutako biomasarekiko, eta beraz, WGS erreakzioa, (4) ekuazioa, faboratuta dago CO-aren etekina murriztuz eta H₂ eta CO₂-arena handituz.

4.4.3. Gas frakzioaren hasierako konposizioa

19. Irudian erreformatze etapan lorturiko gasaren konposizio desberdinak 2, 3, 4 eta 5 ur/biomasa erlazioak erabiliz agertzen dira.



19. Irudia. H₂, CO₂, CO, CH₄ eta HC-en konposizioa ur/biomasa erlazio desberdinetan.

Irudi honetan ikus daitekeen bezala, H₂-aren konposizioa handituz doa ur/biomasa erlazioa handitzean. Hala ere, S/B=4-tik gora erabiltzen denean konstante mantentzen da. Bestalde, CO eta CH₄-ren konposizioak txikituz doaz ur/biomasa erlazioa handitzean.

Lortutako emaitzak aztertu ondoren S/B = 4-tik gora lan egiteak ez duela merezi ondorioztatzen da, erlazio altuagoak erabiltzeak uraren lurrunketa energia kostu altuak dakartzalako.

5. ONDORIOAK

Aurkeztu diren emaitzetatik hurrengoko ondorioak lor daitezke:

Bi etapako prozesuari buruz

Lan honetan proposatu den bi etapako prozesua (pirolisia eta lurrin bidezko erreformatua lerroan) egokia da pirolisian lorturiko hegazkorretatik abiatuz hidrogenoa lortzeko. Gainera, erabili den nikelezko katalizatzaile komertziala oso egokia da konposatu oxigenatuak erreformatu ahal izateko. Bestalde, prozesuaren funtzionamendu egokirako, erreaktoreen aukeraketa oso aldagai garrantzitsua da.

Iturri ohantze konikodun erreaktorea (CSBR) biomasaren pirolisian bio-olioaren frakzioa maximizatzeko teknologia egokia dela esan daiteke, eraikitze eta diseinatzeko erraza delako, erregimen jarraituan baldintza aldakorrek dituelako, egitura eta granulometria desberdineko biomasa materialak trata daitezkeelako banantze arazorik gabe, produktu hegazkorren erresidentzia denbora laburra eta materia transferentziarako abiadura handia daukalako, ez dituelako banatze arazorik dentsitate desberdineko solidoekin, beraz, katalizatzailea in situ erabil daiteke eta biomasa partikulak berotzeko duen abiadura handiagatik.

Ohantze fluidizatuzko erreaktoreari dagokionez, egokia da biomasaren pirolisiko produktu hegazkorren konbertsio altua lortzen duelako aztertutako baldintzetan eta ohantzearen eta kokez estalitako partikulen aglomerazioa saihesten duelako.

Prozesuaren operazio baldintzei buruz

Emaitzak ikusita, 550 °C-ko tenperatura, prozesu honetarako baxuegia dela ondoriozta daiteke izan ere, produktuen konbertsio baxua lortzen da. 600 °C-tik gora produktuen konbertsioa % 99-tik gorakoa da. Gainera, ez da komeni 600 °C baino gehiago erabiltzea, 650 °C-tik gora CO-aren etekina handitzen delako CO₂-arena txikitzen den bitartean WGS (4) ekuazioaren eraginez. Beraz, erabili beharreko tenperatura optimoa 600 °C direla esan daiteke

Temperaturarekin gertatzen den bezala, denbora espaziala handitzean produktuen konbertsioa handitzen da, eta 0.28 g_{katalizatzaile} h g_{biomasa}⁻¹-tik gora % 100-etik hurbil dago. 0.14 g_{katalizatzaile} h g_{biomasa}⁻¹-ko denbora espaziala erabiliz etekin baxuak lortu dira, konbertsioa ere baxua delako. Aldiz, 0.28 g_{katalizatzaile} h g_{biomasa}⁻¹-tik aurrera CO₂ eta H₂-ren etekinak handitzen dira CO-arena txikitzen den bitartean. Hau, denbora espaziala handitzean katalizatzailearen masa handitzen delako gertatzen da, eta horrek, (1) erreakzioak eskuinerantz desplazatzea eragiten duelako. CH₄ eta hidrokarburoen etekina murriztuz doa katalizatzailearen masa handitzean erreakzio sekundarioak ere murrizten direlako.

Azkenik, produktuen konbertsioari begiratuz, S/B erlazioak eragin handia ez daukala ondoriozta daiteke, izan ere, konbertsioa, % 99-tik gora mantentzen da erabilitako erlazio guztietarako. Hala ere, aipatu beharra dago S/B erlazioa handitzean, erreaktorean sartzen ari den biomasarekiko ur kantitatea handitzen dela, WGS erreakzioa ((4) ekuazioa) faboratuz, H₂ eta CO₂-aren etekinak handituz eta CO-arena murriztuz. CH₄ eta hidrokarburoen etekinak ere, S/B erlazioa handitzean, txikitzen dira. Beraz, S/B erlazio optimoa, erabilitakoen artean 2 baino

handiagokoak direla esan daiteke, betiere kontuan izanik ez dela komeni erlazio handiak erabiltzea lurrunketak kostu energetiko handiak dituelako.

Hau guztiz kontuan hartuz, operazio baldintza optimoak $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.28\text{ g}_{\text{katalizatzaile}}\text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ eta $S/B > 2$ direla ondoriozta daiteke.

Etorkizunerako proposaturiko lana

Biomasaren pirolisia eta erreformatua lerroan bi etapako prozesua hobetzen eta ikertzen jarraitzeko hurrengo pausua katalizatzailearen desaktibazioa aztertzea izango litzateke. Izan ere, lan honetan 0 denborako emaitzak bakarrik aztertu dira, operazio baldintza optimoak finkatzeko asmoz, eta ez da erreakzio denborak konbertsio eta etekinengan duen efektua aztertu. Jakina da erreformatu erreakzioetan kokearen bidezko desaktibazioaren eraginez katalizatzailearen aktibitatearen galera ematen dela. Gainera, biomasaren pirolisiko hegazkorren izaera konplexua eta astuna dela eta, desaktibazio handia espero daiteke, bio-olioaren erreformatzean bibliografian egindako ikerketetan ikusi izan den bezala. Hau dela eta, katalizatzailearen egonkortasuna eta kokearen sorrera ikertu beharra dago, prozesuaren ezagutzan sakontzen jarraitzeko asmoz.

7. BIBLIOGRAFIA

Amutio, M., Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de Spouted Bed Cónico. Tesi Doktoral, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbo, 2011.

Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., 2009. Main routes for the thermos-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers. Manage.*, 50, 3147-3157.

Barreto, L., Makihira, A., riah, K., 2003. The hydrogen economy in the 21 st century: a sustainable development scenario. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 267-284.

Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, 68-94.

Calonaci, M., Grana, R., Hemings, E.B., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., 2010. Comprehensive kinetic modeling study of bio-oil formation from fast pyrolysis of biomass. *Energy Fuels*, 24, 5727-5734.

Czernik, S., Evans, R., French, R., 2007. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catal. Today*, 129, 265-268.

Elordi, G., Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted bed Cónico. Tesi Doktoral, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbo, 2010.

Fernandez-Akarregi AR, Makibar J, Lopez G, Amutio M, Olazar M., 2013. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process. Technol.*, 112, 48-56.

Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao. J., 2009. Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil. *Energy Fuels*, 23, 4129.

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

Knoef, H., 2005. Handbook of Biomass Gasification, H. Knoef. BTG-Biomass Technology Group (BTG), The Netherlands, Cap. 3.

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.

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

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

Remiro, A., Producción de hidrógeno mediante reformado con vapor del bio-oil. Tesi Doctorala, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbo, 2012.

Wang, Z., Pan, Y., Dong, T., Zhu, X., Kan, T., Yuan, L., Torimoto, Y., Sadakata, M., Li, Q., 2007. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O--based catalysts. *Appl. Catal., A*, 320, 24-34.

Wu, C., Huang, Q., Sui, M., Yan, Y., Wang, F., 2008. Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system. *Fuel Process. Technol.*, 89, 1306-1316.

Wu C, Wang Z, Huang J, Williams PT., 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.