

Gradu Amaierako Lana
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

Hidrogenoaren ekoizpena biomasaren pirolisia eta erreformatzearen bidez

Nikelezko katalizatzaileen eragina

Egilea:
Irati García González
Zuzendaria:
Maider Amutio Izaguirre Dk.
Maite Artetxe Uria Dk.

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. HIDROGENOAREN JASANGARRITASUNA	4
2.2.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera	4
2.2.2. Hidrogenoaren merkatuaren perspektibak	5
2.2.3. Hidrogenoaren erronkak eta etorkizun jasangarria.....	5
2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK.....	6
2.3.1. Gasifikazioa.....	6
2.3.2. Bio-olioaren erreformatua.....	7
2.3.3. Pirolisia eta erreformatua lerroan	9
3. ESPERIMENTALA	15
3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA	15
3.2. KATALIZATZAILEAK	15
3.2.1. G90LDP Katalizatzailea	15
3.2.2. Ikertutako katalizatzaileen prestakuntza	16
3.2.3. Katalizatzaileen karakterizazioa.....	17
3.3. PIROLISI ETA LURRUN BIDEZKO ERREFORMATUAREN PLANTA PILOTUA.....	18
3.4. OPERAZIO BALDINTZAK.....	21
3.4.1. Biomasaren pirolisia (Lehen etapa).....	21
3.4.2. Pirolisiaren irteerako hegazkorren lurrun bidezko erreformatua (Bigarren etapa).....	21
3.5. PRODUKTUEN ANALISIA.....	22
3.5.1. Gasen kromatografia (GC).....	22

3.5.2. Gasen mikro-kromatografia (μ GC).....	24
3.6. ERREAKZIO INDIZEAK.....	26
4. EMAITZAK.....	27
4.1. BIOMASAREN PIROLISIA OHANTZE ITURRI KONIKOAN (LEHEN ETAPA).....	27
4.2. KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIOAREN EMAITZAK.....	27
4.2.1. Konposizioa eta N_2 -ren adsortzio-desortzio analisiaren emaitzak	27
4.2.2. Propietate metalikoak. TPR ikerketen emaitzak	28
4.3. PIROLISIAREN IRTEERAKO HEGAZKORREN LURRUN BIDEZKO ERREFORMATUA (BIGARREN ETAPA). KATALIZATZAILEAREN ERAGINA.....	30
4.3.1. Portaera zinetikoa erreakzioaren hasieran ($t=0$)	30
4.3.2. Katalizatzaileen egonkortasuna	32
5. ONDORIOAK	39
6. NOMENKLATURA.....	41
7. BIBLIOGRAFIA.....	42

1.HELBURUAK

Gizateriaren garapen eta aurrerapen jasangarri batek, energia iturrien eta petrolioaren ordezeko 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 honek, hidrogenoaren lorpenerako biomasa begetalaren aprobetxamenduan aurreratzea du helburu, biomasaren pirolisia eta osteko, pirolisiaren irteerako hegazkorren lurrun bidezko erreformatze prozesuaren bitartez. Horretarako, lerroan dauden lehenengo etapa bat, pirolisia iturri ohantze konikodun erreaktore (CSBR) batean eta beste bigarren etapa bat, lurrun bidezko erreformatze katalitiko ohantze fluidizatuan, proposatu dira. Prozesu honetarako operazio baldintza optimo batzuetatik abiatuz, Lan honen helburu nagusia biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren lurrun bidezko erreformatze (BPH-SR) etaparako katalizatzaile egokia eta eraginkorra aurkitzea da. Hala nola, katalizatzaileak, aktiboa eta BPH-ren konbertsioa H₂ eraketarako zein nahi ez diren erreakzioak saihesteko hautakorra izateaz aparte, desaktibazioarako erresistentzia handia ere izan behar du.

Helburu nagusi honen lorpenerako, hurrengo planteatzen da:

- Bibliografiaren arabera antzeko prozesuetarako ohikoena den katalizatzaile komertzial bat aukeratzea, oinarri bezala izateko, eta zenbait katalizatzaile prestatzea, inpregnazio hezea metodoaren bidez.
- Katalizatzaileen karakterizazioa burutzea nitrogeno adsortzio-desortzio, TPR eta analisi kimiko (ICP-OES) teknikak erabiliz. Hauen emaitzei esker katalizatzaileen propietate fisiko-kimiko garrantzitsuenak zehaztu daitezke eta hauek, BPH-SR-an katalizatzaileen portaera katalitiko azaltzeko oinarri bezala balio dute.
- Katalizatzaileak konparatzea egokiena aukeratzeko. Lehenengo, prestatutako katalizatzaileen eta katalizatzaile komertzialaren portaera zinetikoa (zenbait produktuen etekina eta erreakzio produktuaren gas frakzioaren konposizioa) zero unean eta ondoren, denboran zehar ere zehaztea, katalizatzaileen egonkortasuna aztertzeko konbertsioaren, H₂ etekinaren eta gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioaren denborarekiko bilakaerekin.

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 (H_2 bezala) eta petrolioaren deribatuaren lehengai bitartekarien, ordezekoen 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 balioztatzeko 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 nagusitzat duena) lurreko biomasaren % 60-90a osatzen dute. Lignina (poliaromatiko oxigenatuz 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 % 40a 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, temperatura baxuan (450-550 °C), beroketa abiadura azkarrarekin (10^3 - 10^4 $\text{k}\cdot\text{s}^{-1}$) eta hegazkorren egoitza denbora laburrekin (<1 s) burutzen da, sortutako produktu hegazkorrek errektoretik irteterakoan berehala hoztuz. Lortzen diren ohiko etekinak hurrengoak dira: % 60-75 bio-olio masan, % 15-25 txarra 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 biltegitratzen denean zahartze prozesu bat jasaten du, non ur kantitatea eta biskositatea handitzen diren aldehido, zetonen edo beste konposatuen erreakzio kimikoen ondorioz. Erreakzio hauetan aldagai nagusia tenperatura da. Izaera azidoak (pH=2-4) propietate korrosiboak eranstean dizkio, hau dela eta, biltegitratzeko 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 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ -koa eta bero espezifikoa 2.5 - 3.5 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ -koa da. Balio hauek, gainazaleko tentsioa bezala, 28-40 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ inguruko tenperaturan, 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) CO_2 -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 emulsiionatuz, tratamendu fisiko eta termikoen bidez, zatikapenerako distilazio molekularra bezala, edo transformazio katalitikoaren bidezko konposizioaren egokitzapena erabiliz (deshidratazioa, krakeoa, esterifikazioa, hidroxigenazioa).

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

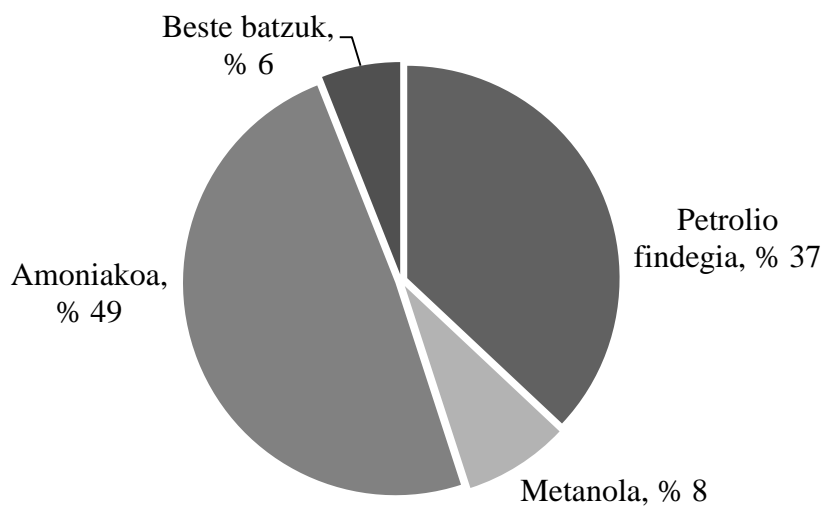
arazo handi bat dauka, izan ere, lignina bir-polimerizatzen da katalizatzailearen ohandzearen gainean. Hau konpontzeko ohandze fluidizatuzko erreaktorea erabiltzea eta metanola elikatzea komeni da (Gayubo eta kol., 2009). Bestalde, bio-olioa, ohiko elikadurarekin FCC unitateetan sar daiteke eskala handian biomasaren balorizazioa bultzatzeko (Ibarra eta kol., 2016). Azkenik, bio-olioaren erreformatuaren bidezko hidrogenoaren ekoizpena garrantzia handia jasotzen ari da bibliografian, 2.3. atalean azalduko den bezala.

2.2. HIDROGENOAREN JASANGARRITASUNA

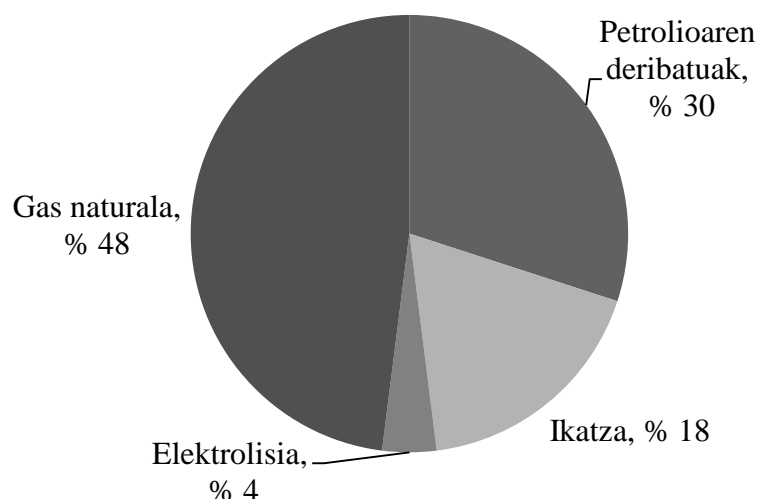
2.2.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera

H₂-aren kontsumo globala 400-500 m³N bilioi tartean dago (energiaren kontsumo totalaren % 3a), urteroko % 5-10 bitarteko igoera estimazioarekin (Kirtay, 2011). Munduko merkatuak 35 milioi euroak gainditzen ditu, hurrengo hiru arlotan banatzen direlarik: NH₃-aren produkzioan (ongarrien industriarako) (% 49a), petrolio frakzioen birfinketan (hidrotratamendua eta hidrokrakeoa) (% 37a), metanolaren sintesian (% 8a) eta aplikazio txikiagoetan, elikagaien industrian eta industria elektroniko eta metalurgikoetan adibidez (% 6a) (Koniczny eta kol., 2008). Datu hauek 1. Irudian irudikatu dira.

Gaur egun, H₂-aren % 48a gas naturaletik abiatuz produzitzen da, % 30a naftatik eta birfindegietako beste korronteetatik, % 18a ikatzetik eta % 4a elektrolisiaren bitartez (2. Irudia). Datu hauek, gaur egungo hidrogenoaren 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. Hidrogenoaren 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 % 60a gas naturalaren lurrun bidezko erreformatzearen bidez lortzen da; beraz, gas naturalaren prezioaren gorabeheren menpekoa da, eta aurreikusten den 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 lurrun bidezko krakeo termikoaren bitartez etilenoa lortzeko prozesuetan lortzen da. H₂-aren korrontearen purutasunak prozesuaren baldintzen arabera da eta % 15-50eko 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 lurrun 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 ekoizpena 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, biltegitratzean 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).

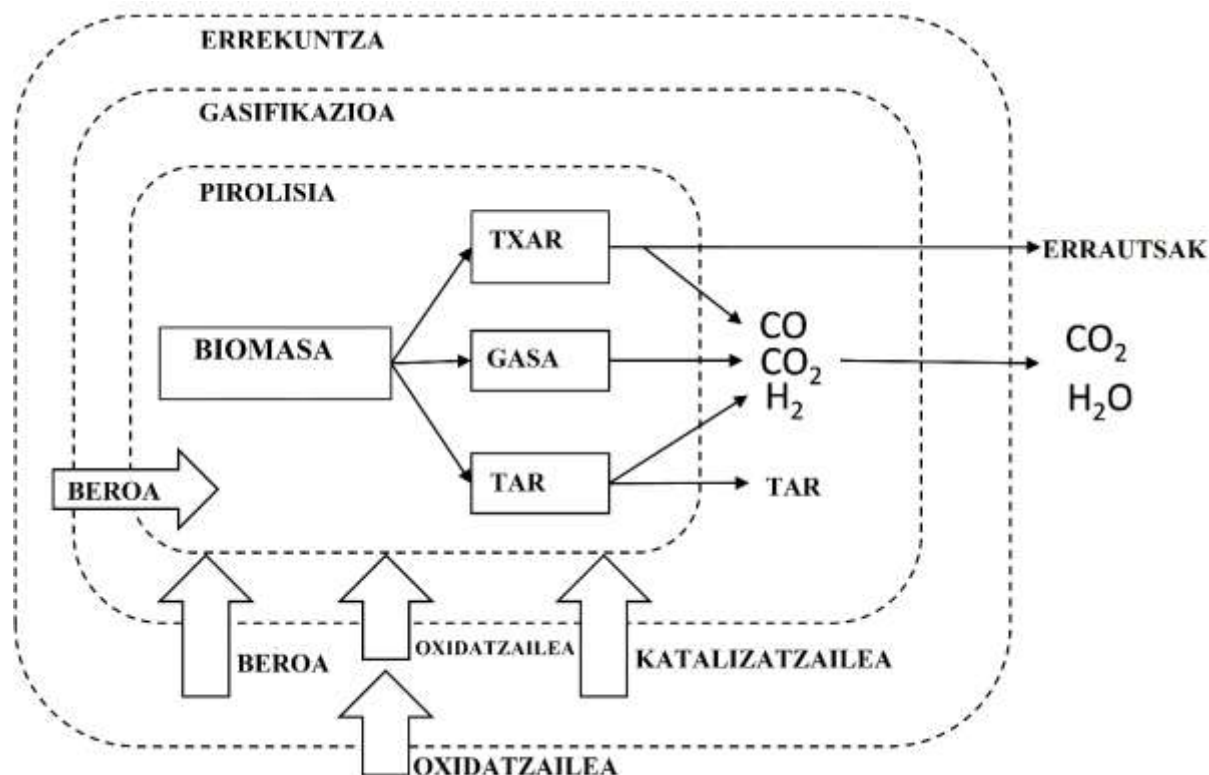
H₂-aren masa unitateko bero ahalmen handiak desabantaila bat dauka, izan ere, elementurik arinena denez, bolumen unitateko dentsitate txikia dauka eta beraz, kriogenikoki biltegitratzera (275 bar eta 30 K) presio altuko gordailuetan (700 bar) edo hoztutako gasa bezala (500 bar eta 200 K) behartzen du.

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 tenperatu altuan (>700 °C) eta agente oxidatzaile batekin (airea, oxigenoa, CO₂, ur lurrina edo hauen nahastea) ematen da, konbustiorako erlazioa estekiometriakoa baino txikiagoa izanik.

Gasifikazioa, gasifikatzailearen sekzioei dagokien etapen sekuentzia baten bidez ematen da (3. Irudia): i) elikaduraren beroketa eta lehorketa (<160 °C), H₂O-aren sarrerarekin eta solidoaren egitura porotsua eraldatuz; ii) pirolisia (<700 °C), krakeo erreakzioen bidez, zeinetan gas iraunkorrak (H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O eta NH₃), hegazkor kondentsagarriak (tar) eta hondakin solidoak (txar) sortzen diren; iii) gasifikazioa (erredukzio gunean), konbustioarekin batera erreakzioen multzo bat dira eta erreakzio baldintzen arabera da; iv) txarraren konbustioa, gas gehiago ekoizteko eta erredukzioa 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 gasifikaziorako, eskala handian, gehien erabiltzen diren errektoreak ohantze fluidizatuzkoak eta arrastekoak dira.

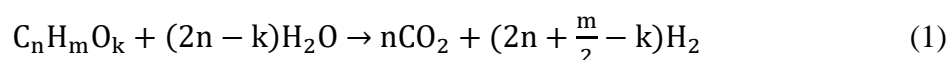
Sintesi gasaren aplikazio komertzialetarako tar edukia gas 1 g/m^3 baino txikiagoa izan behar da. Tarra hidrokarburo kondentsagarrien nahaste konplexua da eta bere formazioa, bereziki, tenperaturaren arabera da, beraz, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ -tik gora lan egitea komeni da tarra ekiditeko, baina horrek, errautsen fusio dela eta ohantzearen aglomerazioagatik mugapena dakar. Tarra eliminatzeko metodoak hurrengo eran sailkatzen dira: i) primarioak, *in situ* sintesi gasaren tratamendurekin 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 eskala nagusian balorizatzea da. Hala ere, bio-olioan aurkitzen diren ligninaren pirolisiaren deribatuak, hau berotzean, lurrunketan eta erreformatze errektorean sortzen den bir-polimerizazioagatik arazoak sortzen ditu. Arazo hauek eragina daukate, errektorearen elikaduran, errektorearen funtzionamenduan eta katalizatzailearen desaktibazioan (kanpo eta barne kokearen sorketaren ondorioz). Bio-olio osoa elikatzean hoztutako atomizazio ahoak behar dira blokeoa saihesteko. Gainera, ohantze fluidizatu edo zirkulazioko ohantzeak erabili behar dira, ohantzearen eta kokez estalitako partikulen aglomerazioa ekiditeko. Katalizatzailearen kokearen bidezko desaktibazioa murrizteko ur lurrin erlazio altuarekin, metanola elikatuz edota tenperatura altuan lan egin behar da kokearen gasifikazioa emateko (katalizatzailearen mugimendua, ohantzearen homegeneitatea edo ohantze fluidizatuzko isotermizitatearen 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 ohantze fluidizatuzkoak dira eta erabilitako katalizatzaileak naften erreformaturako komertzialak diren katalizatzaileak izateaz gain, Ni eta zenbait metal nobleekin (Pt, Pd, Rh, Ru) prestatutakoak ere izan dira, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , La_2O_3 eta TiO_2 euskarri bezala erabiliz (Matthew eta kol., 2009). Garrantzitsua da, atrizioagatik gerta daitekeen material galera murriztea ohantze fluidizatuan erabiltzen diren katalizatzaileen kasuan. Horren arabera katalizatzaileen euskarriak aukeratzeko dira. Remiro eta kol.-ek (2013a) bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatuaren azterketa burutu dute, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ euskarria duen Ni-ezko katalizatzailea erabiliz eta H_2 -aren selektibitatea % 100a izanik.

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



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

- Erreformatu-krakeo 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 nabarmentzen dute. Horrek, bio-olioa, gutxienez, metanolaren % 10arekin egonkortzea eskatzen du.
- Erreformatua bi etapetan: Wu eta kol.-ek (2008) erreformatua bi etapa katalitikoetan burutu dute seriean kokatutako bi ohantze 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 ohantze finko batean erreformatzen direlarik. Autore hauek katalizatzaileak erregeneratzeko gaitasuna azpimarratzen dute koke bidezko gasifikazioa erabiliz.

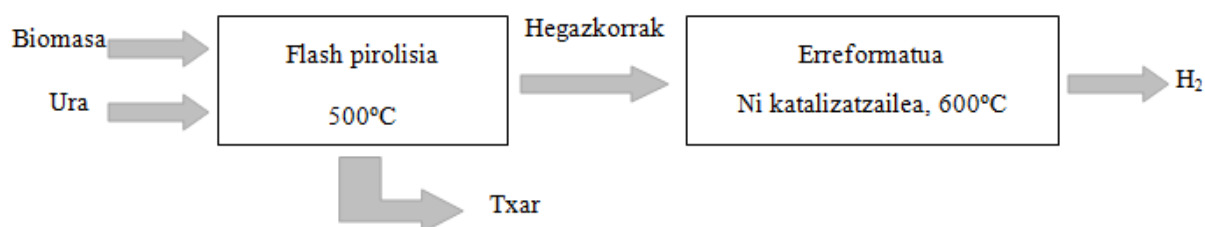
Remiro eta kol.-ek (2013b) bibliografian erabilitako zenbait estrategien analisisia egin eta gero seriean kokatutako bi errektore erabiltzen duen prozesua proposatzen dute: bata tratamendu termikokoa, non lignina pirolitikoak jalkitzen den eta bestea, irteerako hegazkorren erreformatu katalitikoakoa.

2.3.3. Pirolisia eta erreformatua lerroan

Abantailak

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

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

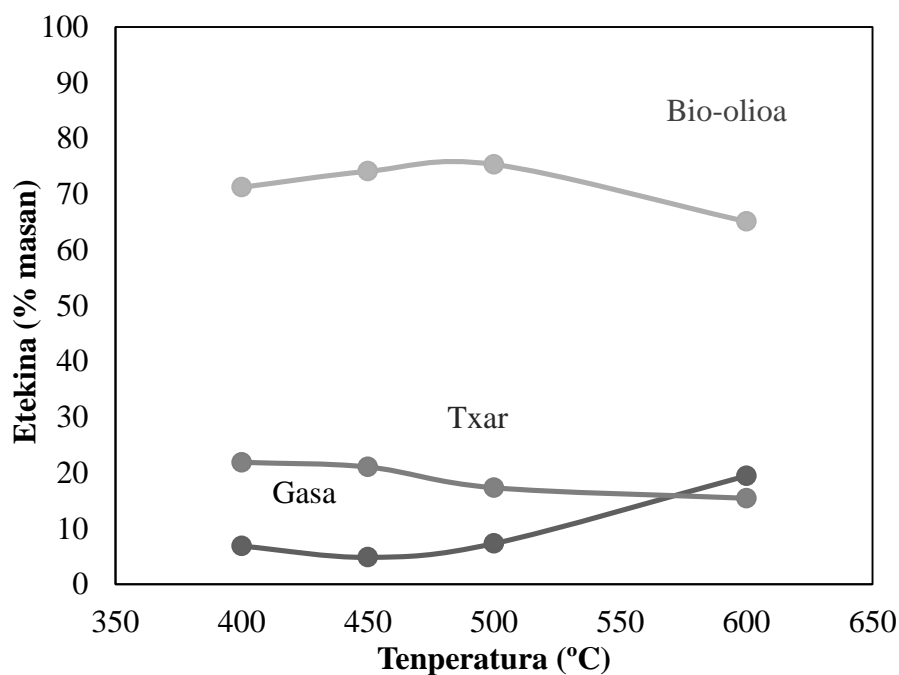


4. Irudia. Biomasatik abiatuta hidrogenoa sortzeko prozesu integratua.

Biomasaren pirolisia iturri ohantze konikoan

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

Planta pilotu mailan, iturri ohantze konikoaren funtzionamendu egokia frogatu da zerrautsaren eta nekazal eta basogintza hondakinen pirolisirako, (Amutio, 2011). Iturri ohantze 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 eta kol., 2012).



5. Irudia. Pinu zerrautsaren pirolisian temperaturaren eragina bio-olio, txar eta gasaren errendimenduan (Amutio eta kol., 2012).

Produktuen konposizioa:

- Gas frakzioa: Gehien bat karbono monoxidoz eta dioxidoz osatuta dago eta krakeo termikoaren ondorioz, bere errendimendua temperaturarekin 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 % 40a. Gehien agertzen diren hurrengo konposatuak fenolak izango litezke (ligninaren deribatuak). 1-2. Taulatan bio-olioa osatzen duten talde funtzionalen etekinak erakusten dira, bere errendimendu maximoko temperaturan.

1. Taula. 500 °C-tan bio-olioaren konposatuen etekina (% masan) (Amutio eta kol., 2012).

Konposatuak	Etekinak
azidoak	2.73
aldehidoak	1.93
alkoholak	2.00
zetonak	6.37
fenolak	16.49
furanoak	3.32
sakaridoak	4.46

2. Taula. 1. Taularen jarraipena.

Konposatuak	Etekinak
beste batzuk	0.06
identifikatu gabeak	12.61
ura	25.36
Bio-olioa	75.33

- Txarra: Biomazaren pirolisian elikatutako zerrautsaren itxura mantentzeko ezin da, baina askoz ere hauskorragoa eta porotsuagoa da, eta karbono kantitate handiagoa dauka. Biomazak % 50eko karbonoa izanik, txarrean, % 80 lortzen da 500 °C-tan eta % 90a 600 °C-tan.

Iturri ohantze konikoan egindako pirolisi azkarraren zailtasun batzuk, behar den N₂-aren emari handiarekin lotuta daude. Hutsan 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 eta kol., 2012). UPV/EHU-ren “Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea” 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).

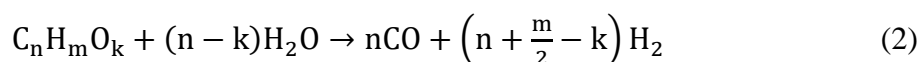
Erreformatua

Azken urte hauetan interes handia ikusi da erreformatuaren bidez hidrogenoa lortzeko prozesuetan, bereziki biomazatik abiatzen direnetan. Ikerketa hauek, gehienetan, ez dira biomazatik 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, direla eta.

Biomazaren pirolisia eta erreformatua lerroan ia ez da ikertu bibliografian. Gainera, saiakuntza gehienak dimentsio txikiko errektoreetan 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 errektore bat erabili dute beste ohantze finkoko errektore batez jarraiturik erreformatua egiteko. Koik eta kol.-ek (2013) elikadura jarraituko sistema bat erabili zuten, pirolisi zein erreformaturako ohantze finkoko bi errektorez osatua. Xiao eta kol.-ek (2011) prozesu jarraitua proposatu dute ere, non ohantze fluidizatuan egiten den pirolisiari, ohantze finkoan burutzen den erreformatuak jarraitzen dion.

BPH-SR erreakzioak hurrengokoak dira:

Bio-olioaren erreformatua:



Metanoaren erreformatua:

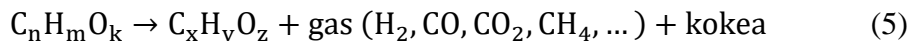


Water Gas Shift (WGS):



Gainera, hurrengo erreakzio sekundarioak ematen dira:

Deskonposaketa termikoa:



Metanazioa:



Boudouard erreakzioa:



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

❖ Katalizatzaileak:

Prozesu kimiko industrialen iraultzarik handienak katalizatzaile egokien aurkikuntzari eta erabilerari lotuta daude. Katalizatzaileak erreakzio homogeenetan edo heterogeenetan erabili daitezkeen arren, gaur egun industrian eta ekonomian eraginik handiena duten katalizatzaileak solidoak dira. Hauek, hain zuzen ere, biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren erreformatu katalitikoak burutzeko erabili dira. Katalizatzaile egoki batek hurrengo betebeharrak izan behar ditu:

- i) Erreakzio-abiadura handiagoa egitea (hots, erreakzioa azkarrago gertatzen da). Betebehar honi “aktibitatea” deritzo.
- ii) Produktu jakin bat emango duen erreakzioa indartzea (hotz, nahi ez diren erreakzioak saihestea edo erreakzio nagusia indargetzea). Betebehar honi “hautagarritasuna” deritzo.
- iii) Ordeztu beharra izan gabe luzaro erabili ahal izatea. Betebehar honi “desaktibazioarako erresistentzia” deritzo.

Katalizatzaileak, propietate fisiko egokiak eduki ditzan, aipatutako betebeharrak behar bezala burutu ahal izateko, osagai bat baino gehiagoren nahastea izan behar du. Material edo osagai hauek hiru osagai primarioetan banandu daitezke: (Barona eta Ereña, 1997).

- i) Fase aktiboa, osagai nagusia edo katalizatzailea bera. Erreakzioa gertarazten duen osagaia da eta horretarako gune aktiboak izeneko zenbait puntutan adsortzio kimikoa gertatuko da. Katalizatzaile metalikoen kasuan gune aktibo hauek atomo metalikoz edo oxido metalikoen molekulaz osaturik daude.
- ii) Euskarria edo fase aktiboa ezartzen den osagai solidoa. Katalizatzaileari propietate fisiko hobeak emango dizkio:
 - Gainazal espezifiko handiagoa
 - Erreakzionatzaileak katalizatzailearaino heltzeko erraztasun handiagoa
 - Erresistentzia mekaniko hobea

Euskarria oso garrantzitsua da baina eman ditzakeen propietateen artean oreka lortu behar da. Adibidez, nahiz eta ikatz aktiboaren gainazal espezifikoa oso handia izan daitekeen (1500 m²/g inguru), beraren erresistentzia mekanikoa desegokia da. Bestalde, erresistentzia mekaniko ona lortu nahi bada zeramikazko esfera solido oso txikiak aukera daitezke euskarri gisa, baina kasu honetan gainazal espezifikoa txikiegia izan daiteke.

- iii) Promotorea. Katalizatzailearen aktibitatea edota egonkortasuna areagotu egiten ditu.

Tomishige et kol-ek (2003) eta Tsyganok et kol-ek (2003) biomasatik eratorritako tarraren SR prozesuetarako egindako ikerketetan konprobatu dute Rh, Ni eta Pt direla katalizatzaileen base metalikorik onenak. Ikerketetan Rh eta Pt erreformaturako aktibitate altua erakusten duten arren, beraien kostu altuak mugatzen du haien erabilera industria aplikazioetan. Aldiz, nikelak kostu baxua eta bizitza denbora luzea dituen ikerketa gehienak nikelazko katalizatzaileetan zentratu dira eta orain arte, prozesu hauetarako gehien erabiltzen den metala bihurtu da (Matthew eta kol., 2009). Hala ere, arazo garrantzitsuak ere erakusten ditu; hala nola, katalizatzailearen desaktibazioa sinterizazio termikoagatik (tenperatura eta ur lurrunaren presio partzial altuan lan egiteagatik) eta, batez ere, kokearen formazioagatik. Hortaz, katalizatzailearen egonkortasuna alderdi oso garrantzitsua da eta hainbat autorek frogatu dute katalizatzaileen euskarri egoki baten hautaketak edota gehigarriak gehitzeak kokearen sorrera minimizatzen dutela. Dena dela, oraindik ikerketa asko egiten jarraitu behar dira elementu hauen eragina desaktibazio mekanismoetan zein den aztertzeko. Horrela, metal alkalinoak eta lurralkalinoak kokearen gasifikazioa areagotu eta olefinen adsortzioa ezabatzen dituzte, azken hauek kokea nikelaren gainean ezartzea dakartelarik (Ross eta kol., 2005). Bestalde, oso garrantzitsua da katalizatzailearen aktibitatean aldaketak sortu gabe kokeagatik desaktibazioarako erresistentzia handitzen dituzten promotoreak ere sartzea.

Hainbat autorek ikertu dituzte erreformatze erreakzioetan nikelazko katalizatzaileari, zehazki, euskarriak gehitzeak eragiten dituzten efektuak. Merkatuan sartzeko helburuz, lurrun bidezko erreformatze prozesuetarako gehien erabiltzen den nikelazko katalizatzailearen euskarria alumina (Al₂O₃) izan da, erreakzio baldintzen gehienetan duen sendotasun eta egonkortasun kimikoagatik (Navarro et kol., 2015). Alumina egokia da gas naturalaren (metanoa) lurrun bidezko erreformatze katalitikorako, baina biomasatik eratorritako konposatuek katalizatzaile konbentzionalen jardueran negatiboki eragiten duten ezpurutasun sorta zabala dute. Hortaz, biomasarekin errendimendu katalitiko hobetzeko bi proposamen daude; alde batetik, Al₂O₃

euskarria aldatu, bera bakarrik erabili beharrean beste gehigarri batekin konbinatuz (promotorea) eta, bestaldetik, euskarri guztiz desberdin bat erabiltzea.

Bigarren proposamena kontuan edukiz, hainbat autorek SR prozesua ikasi dute euskarri desberdinak dituzten nikelzko katalizatzaileak erabiliz eta haien aktibitatea eta egonkortasuna konparatu dituzte.

Hala nola, Sun et kol.-ek (2005) etanolaren lurrun bidezko erreformatze katalitikoaren temperatura baxuan (250 °C-tan) ikertu dituzte, nikela hiru euskarri ezberdinekin erabiliz, eta hauen aktibitatearen ordena honakoa dela ondorioztatu dute: $\text{Ni/La}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Y}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

Beste ikerketa batean, Matsumura eta kol.-ek (2004) metanoaren SR aztertu dute $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 eta Ni/ZrO_2 katalizatzaileekin eta metanoaren konbertsio gehiena eta kokizazio gutxiena ZrO_2 euskarriarekin lortu dute. Gainera, erreformatzea 500 °C-tan egitean, lurrunak Ni-a NiO-ra gradualki oxidatzen duela ikusi dute $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ eta Ni/SiO_2 katalizatzaileetan, eta beraz hauen desaktibazioa ematen dela. Ni-aren erredukzioa ZrO_2 -rekin egiteko beste biek baino temperatura altuagoak behar dira, Ni/ZrO_2 katalizatzailean metal euskarriaren arteko interakzio sendoa dagoela frogatuz.

Miyazawa eta kol.-ek (2006), zehatz eratorritako sintesi gasaren lurrun bidezko erreformatzerako zenbait katalizatzaile ebaluatu dituzte, euskarri bezala oxido metaliko ezberdinak erabiliz. 600 °C-tan tarra suntsitzeko daukaten aktibitate erlatiboa honakoa dela aurkitu dute: $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni/TiO}_2 > \text{Ni/CeO}_2 > \text{Ni/MgO}$.

Bestaldetik, L. García eta kol.-ek (2000) adierazten dute magnesioak lurrunaren adsortzio kapazitatea hobetzen duela eta, gainera, NiO/MgO disoluzio solutua nikela egonkortzen eta katalizatzailearen sinterizazioa saihesten dituela.

Ikusten den bezala, erreformatu prozesuen erronka nagusia aktibitate altua eta kokearen bidezko desaktibazioarako erresistentzia altua dituen katalizatzaileak garatzen datza. Hala baina, biomasaren pirolisia eta erreformatua lerroan egiten den prozesuak esfortzu gehigarria eskatzen du katalizatzaileen egonkortasunari eta erregenerazioari dagokionez. Izan ere, prozesu honetan biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorrak diren konposatu guztiak tratatzen dira eta ez haietako batzuk soilik, orain arte bio-olioaren erreformatuaren ikerketetan gertatzen den bezala. Halatan, erreformaturako katalizatzaileei dagokionez irekitako arlo handia aurkitzen dugu. Horrela, bibliografian ikusgai dauden aipaturiko konposatu oxigenatuen eta bio-olioaren erreformatuaren ikerketak, biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren lurrun bidezko erreformaturako katalizatzaileak garatzeko oinarri gisa balio izango dute.

3.ESPERIMENTALA

3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA

Oraingo lanean 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 jarraitua lortzea eta partikula handiagoekin, berriz, ez dira betetzen flash pirolisirako beharrezkoak diren bero transmisio baldintzak. 3. Taulan erabili den biomasaaren propietateak (% masan) laburbildu dira.

3. Taula. Pinu zerrautsaren karakterizazioa.

Analisi elementala (% masan)	
C	49.33
H	6.06
N	0.04
O	44.57
Berehalako analisia (% masan)	
Hezetasuna	9.2
Material hegazkorra	73.4
Karbono finkoa	16.7
Errautsak	0.5

Analisi elementala LECO CHNS-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 analisia (material hegazkorra, karbono finkoa eta errautsak) TA Instruments-en TGA Q5000IR 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. KATALIZATZAILEAK

3.2.1.G90LDP Katalizatzailea

Gas naturalaren SR prozesuetarako erabiltzen den nikelzko katalizatzaile komertzial bat erabili da, pirolisiaren irteerako hegazkorren ur lurrin bidezko erreformatze prozesuan duen aktibitatea testatzeko eta bere emaitzak laborategian prestatutako katalizatzaileekin konparatzeko. 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 erreazio baldintzetan burutu den ikerketa fluidodinamiko kontuan hartuta.

3.2.2. Ikertutako katalizatzaileen prestakuntza

Katalizatzaileak prestatzeko prozedura honako etapez osaturik dago: a) euskarria hustu eta, behar izanez gero, dagokion aurretratatamendua egin; b) berau fase aktiboa duen disoluzioz busti (errota-baporean); c) soberako disoluzioa kendu; d) lehorketa, kiskaltzea eta aktibazioa elkarren segidan burutu.

Katalizatzaileen prestakuntzan kiskaltze eta beroaren bidezko aktibazioa oso garrantzitsuak dira. Kiskaltzeak propietate fisikoak mugatzen ditu eta aktibazioa, katalizatzaile metalikoen kasuan, aktibitate maximoko balentzi egoera lortzeko behar den oxidazioa edo gehienetan erredukzioa izaten da. (Ereña eta kol., 2001)

Ikerketa honetarako, laborategian bi katalizatzaile prestatu dira Ni-zko katalizatzailearen euskarri bezala MgO (Sigma Aldrich 220361) eta γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, 43857) metal oxidoak erabiliz. Katalizatzaileen aukeraketa bilaketa bibliografian oinarrituz egin da, batez ere bio-olioaren erreformatuaren (2.3.2. Atala) bibliografian. Aluminarena oinarri moduan izateko egin da, ohikoena delako, eta, bestaldetik ere, G90 katalizatzaile komertzialarekin konparatu ahal izateko. MgO-arena, euskarriak zein eragina duen ikusi eta hobekuntzak bilatzeko prestatu da.

Bi euskarriek, fase metalikoarekin lotu baino lehen, aurretratatamendu desberdinak jasan dituzte nahi diren ezaugarri fisikoak eta propietate mekanikoak izateko. Erositako MgO-a 0.4-0.8 mm-ko partikula tamaina tartean bahetu izan da. Aldiz, *pellet* eran erositako γ -Al₂O₃ lehenengo, ehotu eta biribildu (0.4-0.8 mm) egin da, eta ostean, airean kiskaldu da 1000 °C-tara 5 orduz, egonkorragoa den α -Al₂O₃-ra partzialki bilakatu asmoz. Aurre-kiskalketa hau, tenperaturapean gertatzen den fase aldaketa hori erreaktore barruan ez gertatzeko egin da, gainera, katalizatzailearen zenbait propietate mekaniko (atrizioa, erresistentzia...) arinki hobetzen dira.

Ni/MgO katalizatzailea inpregnazio hezearen bidez prestatu da, Fatsikostas eta kol.-ek (2002) erabilitako metodoa jarraituz. BÜCHI R-114 errota-baporean hutsean eta 70 °C-tara Ni disoluzioa (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Carlo Erba Reagents, % 99), nikelaren edukia katalizatzailean % 10 pisutan izateko beharrezko kontzentrazioarekin, astiro gehitzen da MgO (0.4-0.8 mm) euskarriaren gainean. Inpregnazioa bukatzean, lortutako solidoa 110 °C-tan lehortzen uzten da 24 orduz eta ostean, airean kiskaltzen da 500 °C-tara (5 °C/min) 3 h-tan zehar aitzindari metalikoaren (nitratua) guztizko deskonposizioa ziurtatzeko. Bibliografiaren arabera, kiskaltze tenperatura hau egokiena da, tenperatura altuagoetan egitekotan NiO-ren erredukzio tenperatura handiagoa delako eta, gainera, erredukzio kantitatea murrizten baita (Miyazawa eta kol., 2006).

Ni/Al₂O₃ katalizatzailea ere inpregnazio hezearen bidez prestatu da, Ni/MgO-arekin jarraitu den metodo eta baldintza berdinekin.

Ni disoluzioa (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Carlo Erba Reagents, % 99), nikelaren edukia katalizatzailean ere % 10 pisutan izateko beharrezko kontzentrazioarekin, Al₂O₃ euskarriarekin inpregnatzean, lortutako solidoa 110 °C-tara 24 orduz lehortzen da eta gero, airean kiskaltzen da 700 °C-tara 3h-tan zehar.

Prestakuntza amaitzeko, esperimentuak egin baino lehen, katalizatzaile guztiak %10 H₂ duen H₂/N₂ korrontearekin erreduzitzen dira. Izan ere, Ni disoluzioa kiskaldu ostean NiO eran dago eta nikela erreakziorako aktiboa izateko Ni⁰ eran egon behar da, erredukzioarekin lortzen dena. Hiru katalizatzaileen erredukzioak 710 °C-tara (katalizatzailearen TPR-aren arabera aukeratuta, 4.1.2. atalean azaltzen den bezala) 4 orduz egin dira.

3.2.3.Katalizatzaileen karakterizazioa

Propietate fisikoak. Egitura mikro eta mesoporotsua

❖ N₂-aren adsortzio-desortzio analisia

Katalizatzaileen portaera zinetikoa propietate fisikoen araberakoa da. N₂-aren adsortzio-desortzio isotermak analizatuko diren materialen hurrengo propietate fisikoei buruzko informazioa eskuratzea baimentzen dute: BET gainazal espezifikoia (S_{BET}), mikro-mesoporoen bolumen espezifikoia (V_{poroen}), poroen bolumen-banaketa eta poroaren batz besteko diametroa (d_{poroaren}).

Katalizatzaile freskoen gainazal espezifikoaren balioa N₂-aren adsortzio fisikoaren datuak Brunauer, Emmett eta Teller-ek 1938. urtean proposatutako isotermaren ekuazioari doitu (BET izeneko ekuazioari doitu) lortzen da. Mikroporoen bolumena t metodoaren arabera zehaztu da, Harkins-Hura ekuazioan oinarritzen dena. Metodoa, balore esperimentalak 3-6 Å bitarteko t lodiera estatistikora doitu burutzen da, erreferentziako isoterma bezala Boer eta kol.-ek (1965) proposatutako t kurba unibertuala hartuz. Poroen bolumen totala presio altuko lautadako inflexio puntuan (P/P_s=0.98) dagoen adsorbato kantitatearen arabera zehazten da, Gurvitsch (Greg eta kol., 1982) metodoa jarraituz. Mesoporoen bolumena, beraz, bolumen totalaren eta mikroporoen bolumenaren arteko diferentziarekin kalkulatu da. Poroen bolumen-banaketa eta poroaren batz besteko diametroa BJH (Barrer-Joyner-Halenda) metodoaren bidez zehazten dira.

Katalizatzaile bakoitzerako N₂-ren adsortzio-desortzioa *Micromeritics ASAP 2010* ekipo batean burutu da hurrengo prozeduraren bidez. Lehenengo, katalizatzaile-lagina, bere gainazalean adsorbatu litezkeen espurutzunak kentzeko gasgabetzen da 2·10⁻³ mmHg-ko hutsean eta 150 °C-tara 8 orduko denbora minimoko beroketagatik jarraituz. Gasgabetu eta gero, N₂-ren adsortzio-desortzioa (*Air Liquid*, % 99.9995) nitrogeno likidoaren tenperaturara (77 K) egiten da.

Propietate kimikoak. Konposizio kimikoa

❖ Plasmako erretiludun emisio optikoaren espektrometria (*ICP-OES*)

Teknika hau erabili da prestatutako katalizatzaileen Ni-aren eduki metalikoa zehazteko. Horretarako, lehenengo, analizatzeko proportzionatutako katalizatzailearen lagina disolbatzen da hurrengo eraso azido protokoloaren bitartez:

- i) HNO₃:H₂SO₄ kontzentratuarekin eraso 24 orduz 190 °C-tara dagoen ontzi itxian. Lurrunketa totala.
- ii) Lortutako hondakina berriro HNO₃ kontzentratuarekin eraso da, bere ondorengo diluziorako.

Prozedura honekin disoluzio ia osoa lortzen da, zentrifugazio ostean bakarrik nabaria den hondakin disolbaezinaren kantitate txikia izanik. Katalizatzailearen hauts lagina zein azken diluzioa ± 0.0001 g zehaztasunarekin neurtzen duen balantza batean pisatu dira, horrela diluzio bolumetrikotan sartutako akatsak saihestuz.

Analisiak UPV/EHU-ko Zerbitzu Orokorretan (SGIker) egin dira, plasmako erretiludun emisio optikoko espektrometro (Perkin Elmer, 8300) baten bidez.

Propietate metalikoak

Programatutako erredukzio tenperaturak (*TPR*) katalizatzailean dauden konposatu metaliko erreduzigarrien kopuru eta erredukzioa gertatzen deneko tenperatura zehazten ditu. Informazio honekin, iturri bibliografikoen bidez, katalizatzailearen oxido metaliko erreduzigarrien ikasketa kualitatiboa (oxidazio egoera desberdinak edo metal-euskarri interakzio desberdinak) egiten da.

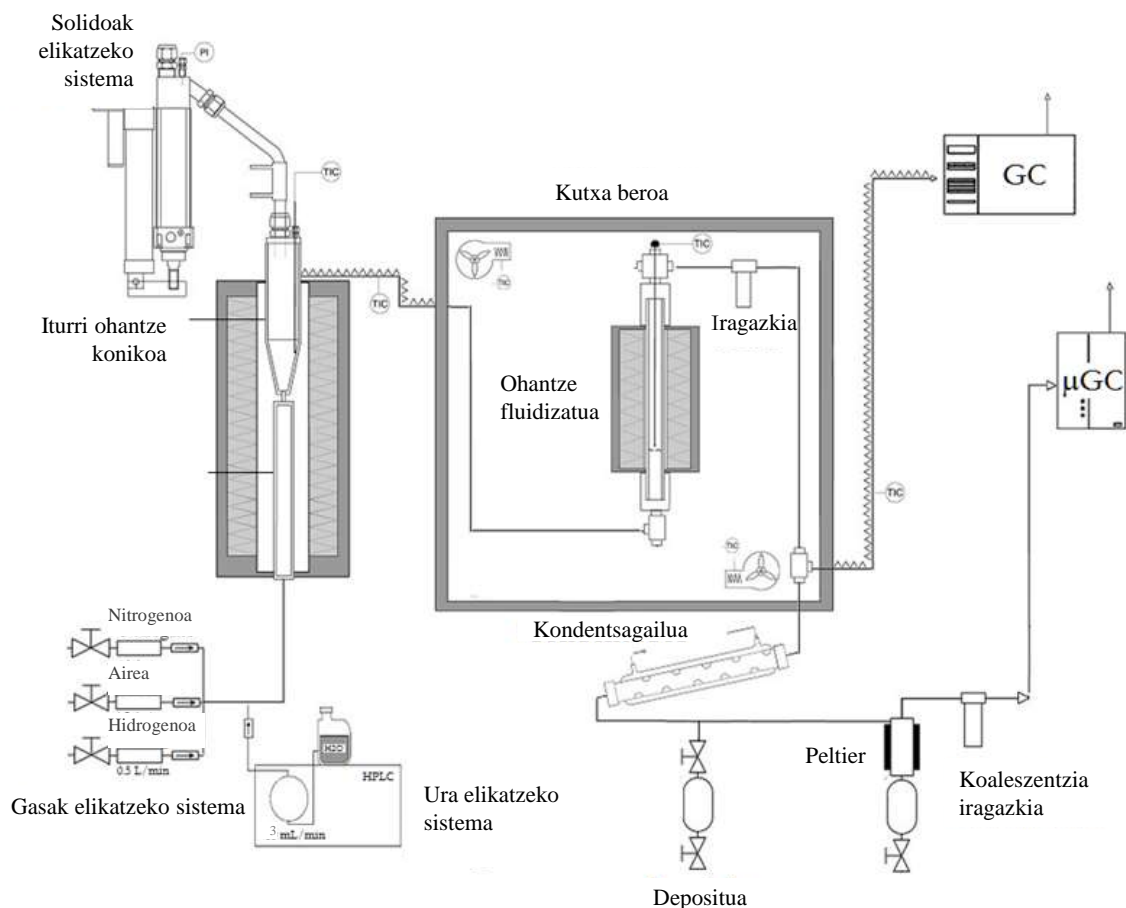
Analisi termikoan oinarritzen den teknika hau, solido metalikoko lagin batetik korrante jarraituko erredukzio-gas emaria pasaratzean (gehienetan gas inerte batean disolbatutako H_2) eta tenperaturaren igoera lineal baten eraginpean jartzean datza. Erredukzio-abiadura, kontsumitutako hidrogeno edukia era jarraian neurtuz zehazten da, erredukzio-eremua jarraitzea eta laginean dauden erreduzitu daitezkeen konposatuen jatorria ezagutzea baimentzen dituena. Analisi hauek, *AutoChem 2920 de Micrometrics* ekipo batean burutu dira; laginean egon litezkeen zikinkeriak edo ezpurutasunak kentzeko helioarekin ekortzea (garbiketa) egindakoan, katalizatzaileko 200 mg laginetik % 10 H_2 (bolumenean) duen Ar korronea pasaratzen da. Ondoren, laginak ingurumen tenperaturatik 900 °C-ra arte berotzen da beroketa abiadura konstante (5 °C/min) batekin, tenperatura eta TCD detektagailuaren seinaleak etengabe erregistratzen diren bitartean. Erredukzio prozesuaren zehar eratzten den ura, papila deituriko 1-propanol/ N_2 (likidoa) disoluzio biskatsuan atxikituta geratzen da. Azken hau, laginaren eta detektagailuaren artean kokatuta dago, TCD seinalean interferentziak saihesteko.

3.3. PIROLISI ETA LURRUN BIDEZKO ERREFORMATUAREN PLANTA PILOTUA

6. Irudian biomasaren pirolisi eta lerroan hegazkorren ur lurrin bidezko erreformaturako erabili den laborategi eskalako plantaren eskema erakusten da. Plantak pirolisi etaparako CSBR bat eta pirolisiaren produktuak erreformatzeko eta gas bihurtzeko erabili den ohantze fluidizatu bat ere badauka. CSBR pirolisia, aurretik hotzean egindako ikerketa fluidodinamikoetan eta biomasa, plastiko eta pneumatikoak bezalako hondakin ezberdinen pirolisitik lortutako esperientzian oinarritzen da.

Planta hurrengo osagaiez osatuta dago:

- 1) Solidoak elikatzeko sistema
- 2) Gasak elikatzeko sistema
- 3) Ura elikatzeko sistema
- 4) Erreakzio sistema
- 5) Banaketa sistema



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

Solidoak elikatzeke sistema

Pirolisi erreaktorean solidoak elikatzeke 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 aldetik nitrogeno korrante txiki gehigarri bat elikatzen da, dosifikatzailean gerta daitekeen lurrunaren kondentsazioa ekiditeko.

Gasak elikatzeke sistema

Pirolisi erreaktorearen beheko aldetik nitrogenoa (erreaktorea berotzeko), airea (txarra erretzeko) eta hidrogenoa (erredukzioa egiteko) 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.

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.

Erreakzio sistema

Erreakzio sistema, biomasaren pirolisian erabiltzen den iturri ohantze konikodun errektore batez eta lurrin bidezko erreformatuan erabiltzen den ohantze fluidizatu batez osatuta dago. Azken hau, interkonektatutako tutueriekin, zikloiarekin eta iragazkiarekin batera, kutxa bero baten barruan kokatzen da, non 300 °C-ko tenperatura mantentzen den lehenengo etapan sortutako bio-olioaren konposatu pisutsuen eta ur lurrunaren kondentsazioa saihesten duelarik. Kutxak, 800 mm-ko altuera, 800 mm-ko zabalera eta 300 mm-ko sakonera dauka.

Pirolisi errektorea

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

Errektore 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 errektorearen beheko partetik sartzen da eta erresistentzia batetik pasatuz 400 °C-ra berotzen da errektorera sartu aurretik.

Lurrin bidezko erreformatze katalitikorako errektorea (ohantze fluidizatu)

440 mm-ko luzera eta 1 ½"-ko diametroa duen errektore 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.

Errektorea 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 tenperaturara arte heltzeko bero energia ematen du.

Banaketa sistema

Pirolisi prozesutik datozen gasak errektorearen 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 daitezen.

Irteerako korronea hozten da eta lagin bat hartzen da analisi kromatografikoa egin ahal izateko eta gainerakoa hozkailu batera eramaten da, non erreakzio produktuek tutuaren barnetik zirkulatzen duten eta urak kanpotik. Azkenik, produktuak koaleszentzia iragazki batetik pasatzen dira. Iragazki honen helburua emultsioak eta lainoak koaleszentzia printzipioaren bitartez atxikitzea da. Mikro-tantek iragazkian talka egiten dute eta aurretik kondentsatu ez den frakzio likidoa batzen da.

3.4. OPERAZIO BALDINTZAK

3.4.1. Biomasaren pirolisia (Lehen etapa)

Biomasaren pirolisia presio atmosferikoan eta 500 °C-tan burutu da. Izan ere, hau da tenperatura optimoa pirolisi zinetika azkar bat izateko eta frakzio likidoa maximizatzeko (Amutio eta kol., 2012).

Iturri ohandze konikodun erreaktorean burutzen den pirolisi erreakzioarako agente inerte bat behar da ohandzeen fluidizazioa eragiteko. Normalean nitrogenoa erabili ohi da, baina kasu honetan ura erabili da, erreformatze etapan beharrezkoa delako, eta horrela irteerako gasak ez dira nitrogenotan diluitzen eta ez da banaketa etaparik behar. Gainera, pirolisiko tenperatura (500 °C) nahiko baxua denez urak erreakzioetan parte hartzeko, ez du pirolisi produktuetan eragiten (Arregi eta kol., 2016).

Ohandzearen fluidizazio egokia ziurtatzeko eta iturri ohandze konikodun erreaktorean mugimendu indartsua ziurtatzeko 30 g hare erabili dira (partikularen diametroa 0.3-0.355 mm artean). Gainera, hare honek, ohandzearen isotermizitatea eta bero transmisio altua bermatzen ditu. Erreaktorera era jarraian elikatutako ur eta biomasa emariak 3 mL/min eta 0.75 g/min izan dira, beraz erabilitako ur biomasa erlazioa (S/B) 4koa izan da. Ur/biomasa erlazio hau, baldintza optimoena dela frogatu da aurretik egindako ikerketetan (Arregi eta kol., 2016).

3.4.2. Pirolisiaren irteerako hegazkorren lurrun bidezko erreformatua (Bigarren etapa)

BPH-SR katalitikoa, katalizatzaile guztientzako, 600 °C-tan eta 16.7 g_{katzaitzaile}·min/g_{biomasa} W/F₀ denbora espazialarekin burutu da. Izan ere, operazio baldintza optimoenak direla frogatu da nikelzko katalizatzaile komertzialarekin aurretik egindako ikerketetan (Arregi eta kol., 2016). Ohantze fluidizatuan 25 g-ko ohandzea erabili da, non 12.5 g harea (partikularen diametroa 0.3-0.355 mm artean) eta beste 12.5 g katalizatzailea (erabilitako hiru katalizatzaile ezberdinen tamaina 0.4-0.8 mm artean) diren. Tamainen aukeraketa ohandze fluidizatuaren funtzionamendu egokirako aurretik egindako ikerketa fluidodinamikoan oinarrituta egin da.

Esperimentuak egin baino lehen, katalizatzaile bakoitzak % 10 H₂ duen H₂/N₂ korronea erabiliz erreduzitu (aktibatu) dira, hirurak 710 °C-tan (katalizatzailearen TPR-aren arabera aukeratuta) 4 ordutan zehar. Bestalde, biomasaren elikadura emaria 0.75 g/min izateko elikagailuaren abiadura ere kalibratu da.

Produktuen analisia kromatografo eta mikro-kromatografo bat erabiliz burutu da. Egoera iraunkorra lortzen denean, tenperatura konstantea, eta presioaren igoera ikusten denean (iturri ohandze konikodun erreaktorean gasak eratzen hasi dira erreakzioa ematen hasi direnak) 0 unetzat hartzen da eta lagina bidaltzen zaio mikro-kromatografoari. Analisiak irauten dituen 20-21 minutuetan zehar 4 aldiz hartuko da lagina mikro-kromatografoan eta behin bakarrik kromatografoan (analisi denbora luzeagoa behar duelako).

Denbora hau pasa eta gero, erreakzioa gelditzen da eta kromatografoak bidalitako lagina analizatu arte itxaroten da prozesua errepikatzeko. Erreakzioa geldituta dagoen bitartean, iturri ohandze konikodun erreaktorean pirolisi erreakzioagatik sortutako txarra erretzen da, honen beheko partetik aire korrone bat sartuz.

3.5. PRODUKTUEN ANALISIA

Produktuak kuantifikatzeko asmoz, bigarren erreaktoretik irteten diren produktu hegazkorren korronea *Varian 3900* kromatografoa erabiliz lerroan analizatu da.

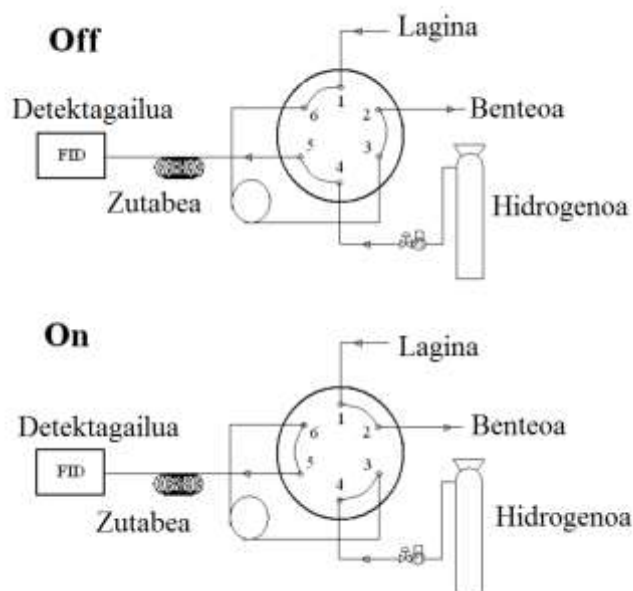
Gainera, produktu astunak kondentsatu eta gero, gas iraunkorrek *Agilent Technologies 490* gasen mikro-kromatografoan analizatu dira. Horrela, lehenengo kromatografoan kuantifikatu ezin izan diren produktuak kuantifikatu ahal dira.

3.5.1. Gasen kromatografia (GC)

Varian 3900 gas kromatografoa, balbulaz, injektore batez, zutabe batez eta FID detektagailu batez osatuta dago.

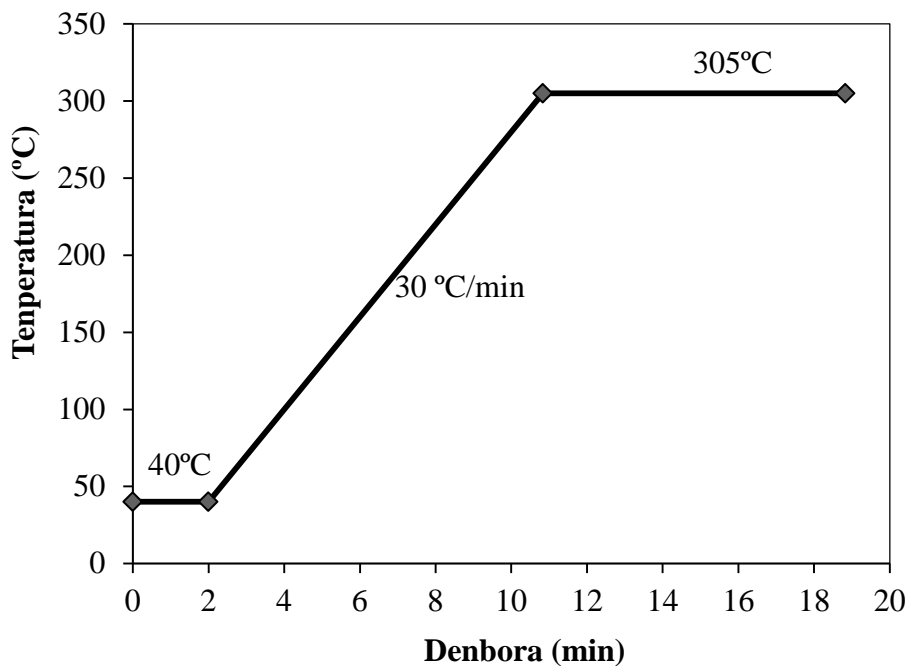
Produktuen korronea kutxa berotik irteteen lehenengoko lagina hartzen da gasen kromatografoan analizatzeko. Produktu astunen kondentsazioa ekiditeko, kromatografoaren korrone honen frakzio txiki bat 280°C -tan dagoen lerro termostatizatu baten bidez kromatografora bidaltzen da, benteora konektatuta dagoen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

Ikus daitekeenez, “off” posizioan laginak loop-etik zirkulatzen du eta gero, atmosferara bidaltzen da. H_2 -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, H_2 loop-etik pasaratzen da bere edukia injektorera arrastatuz, non, laginaren zati txiki bat zutabean injektatzen den eta gainerakoa benteora bidaltzen den.



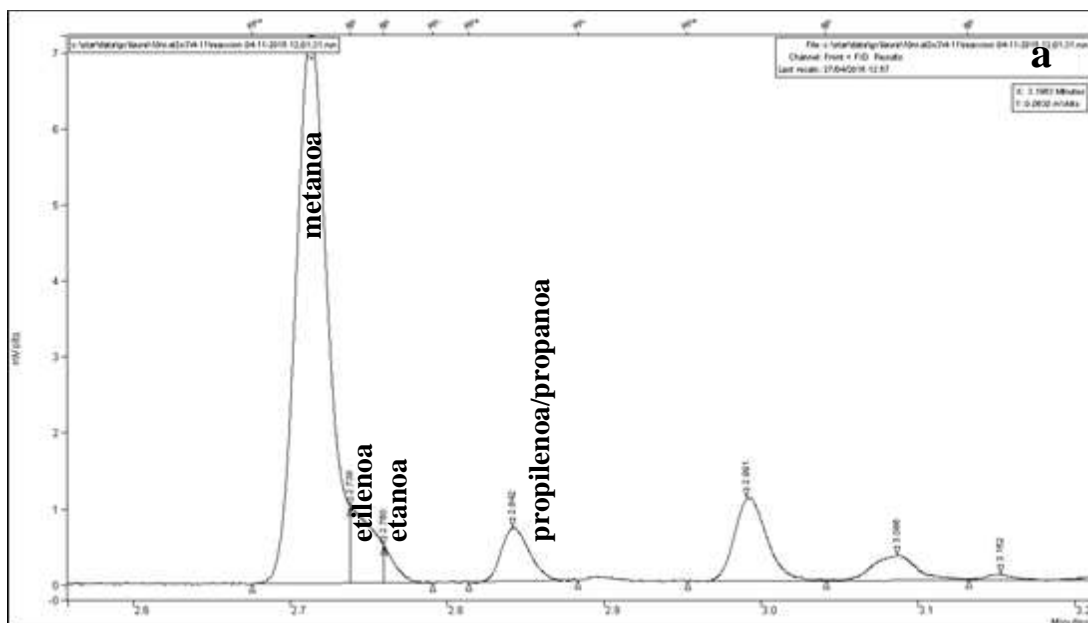
7. Irudia. Kromatografoaren lagin balbularen eskema.

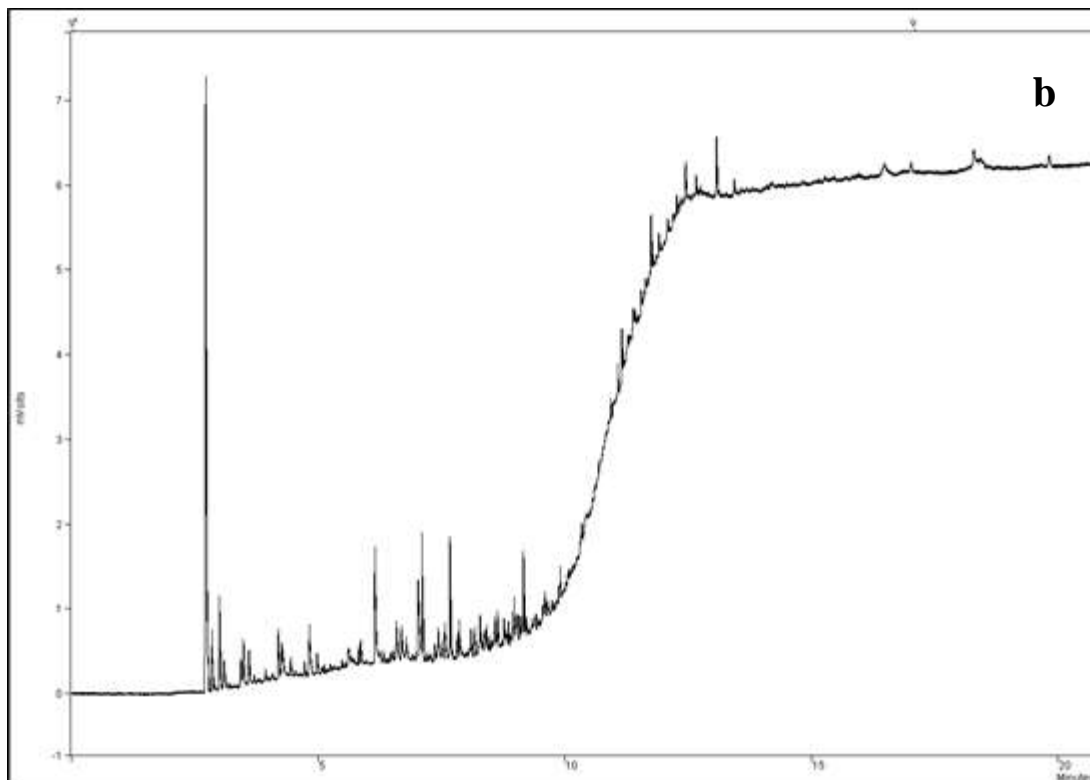
Labe kromatografikoan erabilitako temperatura programa 8. Irudian agertzen da. Lehenengo eta behin, $2 \text{ min } 40^{\circ}\text{C}$ -tara, konposatu arinen artean banaketa ona lortzeko. Ondoren, tarte bat $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 305°C lortu arte konposatu astunak irteteko. Azkenik, zutabean laginaren arrastorik ez gelditzeko temperatura horretan mantentzen da 8 minututan zehar.



8. Irudia. Labe kromatografikoan erabilitako tenperatura programa.

Adibide bezala, 9. Irudian zero unean eta 600 °C-tan erreformatze etapan lortzen diren produktuen kromatograma agertzen da.





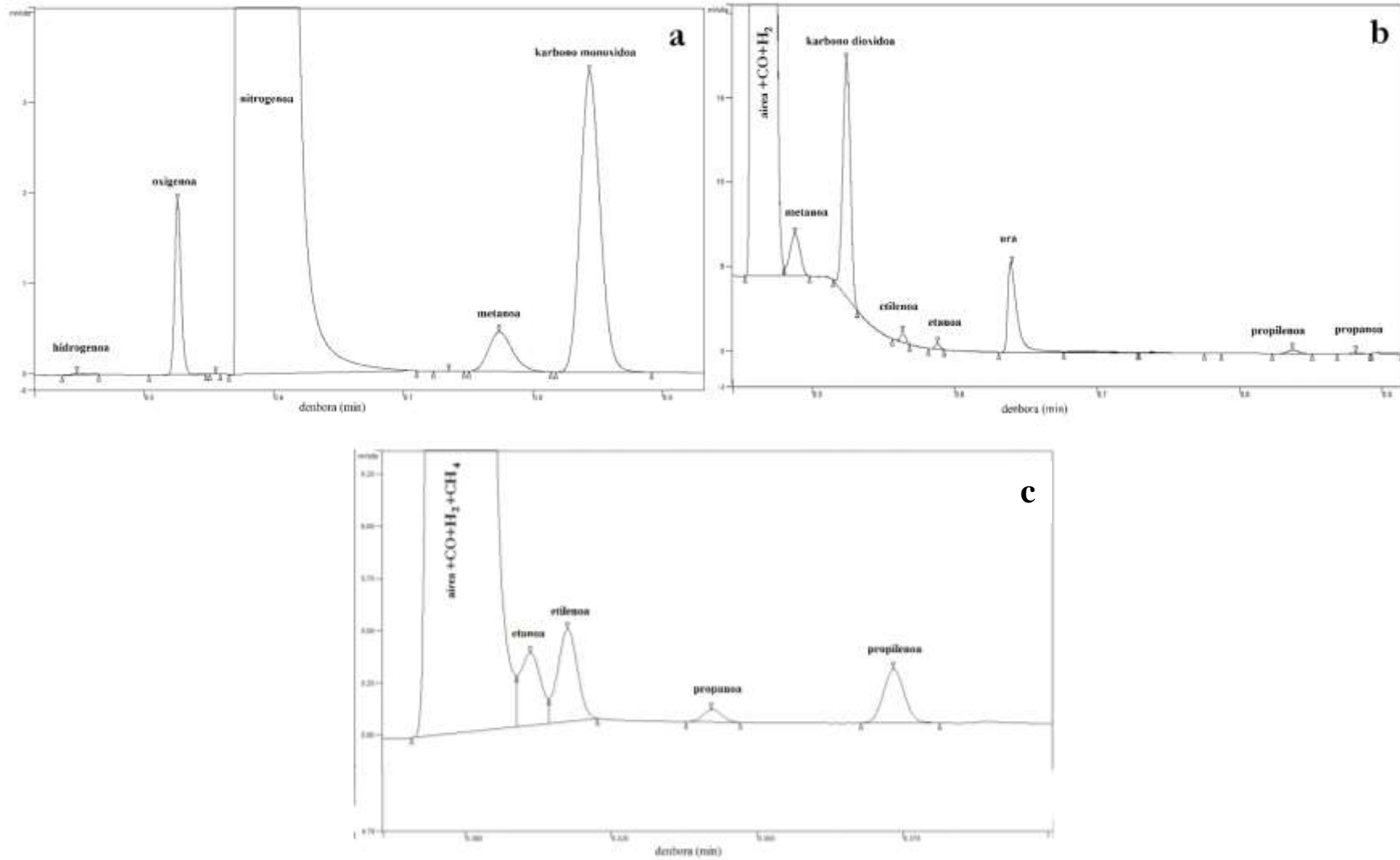
9. Irudia. Erreformatuaren produktuen kromatograma 600 °C-tan zero unetik a) 3. minutura arte, b) analisia bukatu arte.

3.5.2. Gasen mikro-kromatografia (μ GC)

Agilent Technologies 490 gasen mikro-kromatografoa gas ez-kondentsagarrien analisirako erabili da. Kromatografo honek lau kanal ditu, hiru modulu analitiko osaturik, injektorea, zutabea eta detektagailua barne hartzen dutenak:

- A kanal analitikoa: Bahe molekular moduko zutabe molekularraz, Molecular Sieve 5 (10 m x 0.12 mm) eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago, eta H₂-a, O₂-a, N₂-a, CH₄-a eta CO-a analizatzeko konfiguratuta dago.
- B kanal analitikoa: Porapak Q (PPQ, 10 m x 0.32 mm) zutabe kapilarraz eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago. Kanal honetan, CH₄-a, CO₂-a, etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa analizatzen dira.
- C kanal analitikoa: CPSil (8 m x 0.02 mm) zutabe kapilarraz eta mikro TCD detektagailuz osatuta dago. C₂-C₅ hidrokarburoen analisirako prestatuta dago, baina praktika honetan bakarrik etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa kontuan hartzen dira.

10. Irudian, mikro-kromatografoari bidalitako lagin baten A, B eta C kanaletan lorturiko kromatogramak agertzen dira.



10. Irudia. Mikro-kromatografoarekin lortutako kromatograma baten adibidea: a) A kanala, b) B kanala eta c) C kanala.

3.6. ERREAKZIO INDIZEAK

Biomasaren pirolisiaren irteerako hegazkorren lurrin bidezko erreformatua (BPH-SR) ikertzeko eta lortutako emaitzak konparatu ahal izateko, 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 batuketa konbertsioaren berdina izan behar da.

Hidrogenoaren etekina hurrengo eran definitzen da,

$$R_{H_2} = \frac{\text{lorturiko mol H}_2}{\text{mol H}_2 \text{ teorikoak}} \quad (13)$$

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.EMAITZAK

4.1. BIOMASAREN PIROLISIA OHANTZE ITURRI KONIKOAN (LEHEN ETAPA)

Atal honetan laburbiltzen dira lehenengo etapatako irteeratik lortzen diren produktuak, biomasaren pirolisia lurrunarekin eta 500 °C-tan burutzean hain zuzen ere. Hauek, bigarren etapa, erreformatu katalitikora, sartzen den korrontea osatzen baitute.

Pirolisi etapa lurrun ingurumenpean egin da, erreformatze etapan beharrezkoa den ur lurrina pirolisi erreaktorera sartu baita, non agente fluidizatzaile baten rola jokatzen duen. Aurreko ikerketa batek (Arregi, 2013) erakusten du biomasaren pirolisian ur lurrunak efektu arbuiagarria duela, prozesu honetan erabilitako tenperatura moderatuagatik (500 °C). Izan ere, ikerketa honetan eta agente fluidizatzaile bezala nitrogenoa erabiltzen duen aurreko batean (Amutio eta kol., 2012) produktuen frakzio-banaketa analogoa lortzen dira.

Lehen etapa honetan, pirolisian, Amutiok (2011) jarraitutako prozedura berdina bete dela kontuan izanik, bere ikerketan lorturiko produktu berdinak sortzen direla kontsideratzen da. Pirolisi etapatik lortutako konposatu nagusia produktu likidoa edo bio-olioa da, zeinaren etekina (masan) % 75ekoa den, biomasaren pirolisi azkarrerako erreaktore honen ezaugarri bikainengatik; bereziki, bere bero transferentzia abiadura handia, egoitza denbora laburra eta erreakzio ingurumenetik txarraren eliminazio azkarra. Bio-olioaren produktu nagusiak zenbait konposatu oxigenatuen nahaste konplexua da, zeinen etekina (% masan) hurrengoak dira: fenolak (% 16.5), zetonak (% 6.4), sakaridoak (% 4.5), furanoak (% 3.3), azidoak (% 2.7), alkoholak (% 2.0) eta aldehidoak (% 1.9), Gainera, ura ere lortzen da, ~% 25, eta erreformatze etapan erreaktibo bezala ere jokatuko du.

Gas frakzioari dagokionez, % 7.3 etekinarekin lortzen da eta osatuta dago, gehien bat, karbono monoxidoz eta dioxidoz (bietarako antzeko produkzioa, ~% 3.3) eta, kontzentrazio baxuagoekin, CH₄-z, C₂-C₄ hidrokarburoz eta H₂-z.

Erreformatu erreaktorera sartzen den biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren korronteari dagokion formula molekularra zehaztuta izan da gas eta bio-olio frakzioen konposizioetan oinarrituz: CH_{1.93}O_{0.92}.

4.2. KATALIZATZAILEEN KARAKTERIZAZIOAREN EMAITZAK

4.2.1. Konposizioa eta N₂-ren adsortzio-desortzio analisiaren emaitzak

3. Taulan bildu dira erabilitako katalizatzaile metalikoen eduki metalikoak zein euskarrien eta katalizatzaile guztien propietate fisikoak. G90 katalizatzaile komertziala ez da ICP-OES erabiliz analizatu (enpresa hornitzailearekin sinatutako konfidentzialtasun hitzarmenean idatzita dagoen moduan), eta konposizioaren aldetik eskuragarriak diren datu bakarrak haiek emandakoak dira.

3. Taula. BPH-SR-rako erabilitako katalizatzaile freskoen eduki metalikoa eta propietate fisikoak.

Katalizatzailea	Karga metalikoa, % _{pisua}	S _{BET} , m ² /g	V _{poroen} , cm ³ /g	d _{poroaren} , Å
Al ₂ O ₃		87.16	0.38	173.20
10Ni/Al ₂ O ₃	7.96	76.16	0.32	165.81
MgO		1.04	0.0004	27.98
10Ni/MgO	10.29	5.92	0.02	151.79
G90LPD	11.34 (% 14NiO) ^a	19	0.04	122

^a Hornitzaileak emandako datua

Ni/MgO katalizatzailearen estimatutako eduki metalikoa eta nominala nahiko berdinak direla ikus daiteke, inpregnazio hezea ondo egin dela adieraziz. Aldiz, Ni/Al₂O₃ katalizatzailearen karga metaliko nominala estimatutakoa baino txikiagoa dela ikusi da, katalizatzailea prestatzerakoan, zenbaiten, akats posible baten arrazoiagatik edo analisiaren berearen ziurgabetasunagatik, analisi prozedurak duen zailtasuna dela eta. Hau dela eta, Ni/Al₂O₃ katalizatzailearen eta komertzialaren karga metaliko nominalen artean dagoen ezberdintasun adierazgarria kontuan hartuko da ondorengo emaitzak aztertzerakoan.

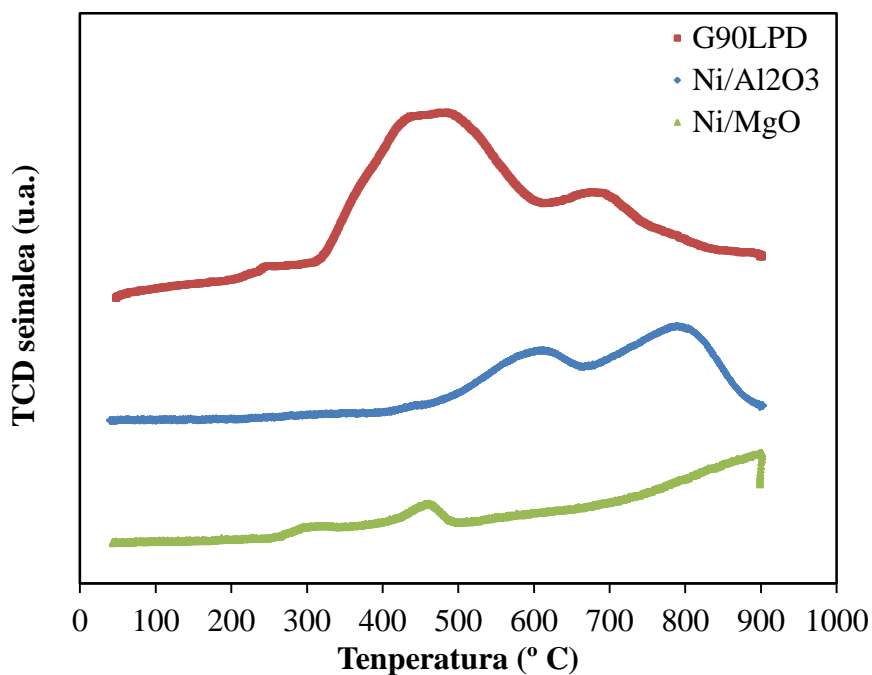
Propietate fisikoen emaitzei erreparatuz, material guztiak mesoporotsuak direla erakusten du, guztien poroaren batz besteko diametroa 2.5-20 nm bitartekoa izanik. Alabaina, MgO euskarria mikroporotsua ez izateko mugan dago, poroen batz besteko diametroa ~3 nm-koa baitauka, beraz, esan daiteke mikroporo kopuru altua daukala eta honek, katalizatzailearen propietateetan eragina izan dezake. Bestalde, prozesuan erabilitako hiru katalizatzaileak konparatuz gero beha daiteke elkarren artean nahiko ezberdinak direla, Ni/Al₂O₃ katalizatzaile mesoporotsuagoa izanik eta honekin batera, BET gainazal espezifiko handiena edukiz.

Al₂O₃ euskarriari % 10 Ni (nominala, % 8) gehitzeak BET gainazal espezifikoaren, mesoporoen bolumenaren eta batz besteko tamainaren murrizketa txikia dakar. Hortaz, nikelaren erasoagatik poroen estutzea sortzen da, efektu hau oso esanguratsua izan gabe.

Bestalde, MgO euskarriari % 10 Ni gehitzeak BET gainazal espezifikoaren, mesoporoen bolumenaren eta, batez ere, poroaren batz besteko tamainaren igoera itzela dakar. Hau gertatzen da, seguru aski, nikelaren parte bat jalkitzen delako euskarriaren poro txikienak blokeatzen.

4.2.2. Propietate metalikoak. TPR ikerketen emaitzak

11. Irudian erakutsi dira laborategian prestatutako katalizatzaileen eta katalizatzaile komertzialaren TPR profilak. Ikusten den bezala, profil hauek ez daude soilik funtzio metalikoaren jatorriaren mendean, euskarriek ere paper garrantzitsua daukate katalizatzaileen erreduzigarritasunean.



11. Irudia. BPH-SR-rako katalizatzaileen TPR profilak.

G90 katalizatzaile komertzialaren TPR profilak bi piku adierazgarri aurkezten ditu: bietan handiena, 500 °C inguruan, Al₂O₃ euskarriarekin elkar eragiten duen NiO-ren erredukzioari dagokio; eta txikiena, 700 °C-ra, NiAl₂O₄ (espinela) espezieari egokitu behar zaio, hornitzaileak emandako informazioarekin bat etorritz.

Ni/Al₂O₃ katalizatzailearen TPR profila erreparatzean ere bi piku detektatzen dira. Lehenengo pikua, 500 °C-tik 650 °C-ra doana, komertzialean bezala, Al₂O₃ euskarriarekin interakzionatzen dagoen NiO espezieari dagokio; bestalde, 700 °C-tik aurrera agertzen den bigarren pikua, diluituta dauden NiAl₂O₄-ko espeziei egokitu behar zaie. Hauen agerpena bibliografiaren arabera 650 °C-tik aurrera gerta daiteke, baina aurreko ikerketetan (Peñasola, 2012) katalizatzaile berdinarekin egindako XRD analisietan ez dira espezie hauen existentziarik identifikatu. Hala baina, XRD analisiek ez dute ziurtatzen espezie hauek ez existitzea, baina egotekotan bere proportzioa txikia dela egiaztatzen dute.

Prestatutako Ni/MgO katalizatzaileak, piku oso txikiko TPR profila dauka, maximoa 450 °C izanik. Hau, Ni-MgO duten elkarrekintza bortitzagatik gertatzen da.

Aurreko ikerketaren arabera (Arregi eta kol., 2016), katalizatzaile komertzialaren aktibazioa 710 °C-ko tenperaturaren egitean fase metalikoaren erredukzio osoa lortu da. Hau kontuan izanda, hiru katalizatzaileak tenperatura berdinean aztertzeko eta 11. Irudiari jarraikiz, katalizatzaileen aktibazioak errektorean bertan, saiakera zinetikoarekin hasi baino lehen, 710 °C-ra burutu dira (erreformate erreakzio tenperatura baino tenperatura altuagoan).

4.3. PIROLISIAREN IRTEERAKO HEGAZKORREN LURRUN BIDEZKO ERREFORMATUA (BIGARREN ETAPA). KATALIZATZAILEAREN ERAGINA

Lehenengo etapan lortzen diren gasak eta bio-olioa bigarren etapa batera pasatzen dira, lurrun bidezko erreformatua burutzen den tokian.

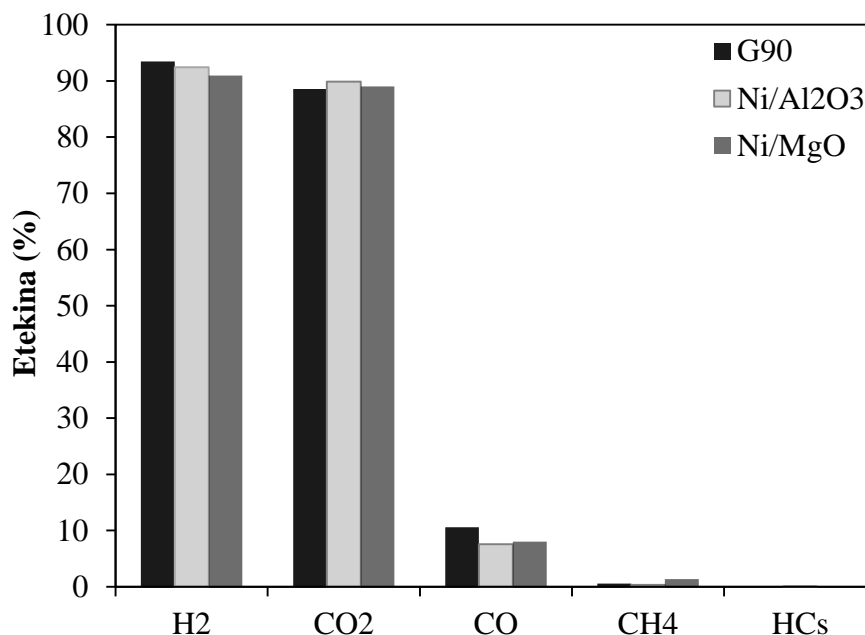
Atal honetan, katalizatzaile komertzialaren eta laborategian prestatutako katalizatzaileen BPH-SR erreakzioarako egokitasuna (katalizatzaileen aktibitatea, hautagarritasuna eta egonkortasuna) aztertu eta konparatu dira, ondoren hidrogenoaren ekoizpenerako hobereena aukeratzeko.

4.3.1. Portaera zinetikoa erreakzioaren hasieran ($t=0$)

Atal honetan, laborategian prestatutako katalizatzaileen eta katalizatzaile komertzialaren portaera zinetikoa (zenbait produktuen etekina eta erreakzio produktuaren gas frakzioaren konposizioa) zero unean konparatzen dira, ondoren katalizatzaile hauen egonkortasunaren (aktibitatearen bilakaera denboran zehar) ikerkuntzarekin jarraitzeko. Saiakuntza zinetikoak operazio baldintza berdinekin burutu dira hiru katalizatzaileentzat: $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S/B=4$; $W/F_o=16.7\text{ g}_{\text{katalizatzaile}}\cdot\text{min}/\text{g}_{\text{biomasa}}$. Hauek, nikelezko katalizatzaile komertzialarekin aurretik egindako ikerketaren arabera (Arregi eta kol., 2016) optimoenak izanik.

BPH-SR produktuen hasierako etekina

12. Irudian hiru katalizatzaile ezberdinekin prozesutik lortu diren gas frakzioaren konposatuen hasierako etekinak alderatzen dira.



12. Irudia. BPH-SR-tik lortutako konposatuen hasierako etekina Ni-zko katalizatzaile ezberdinentzat. Operazio baldintzak: $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S/B=4$; $W/F_o=16.7\text{ g}_{\text{katalizatzaile}}\cdot\text{min}/\text{g}_{\text{biomasa}}$.

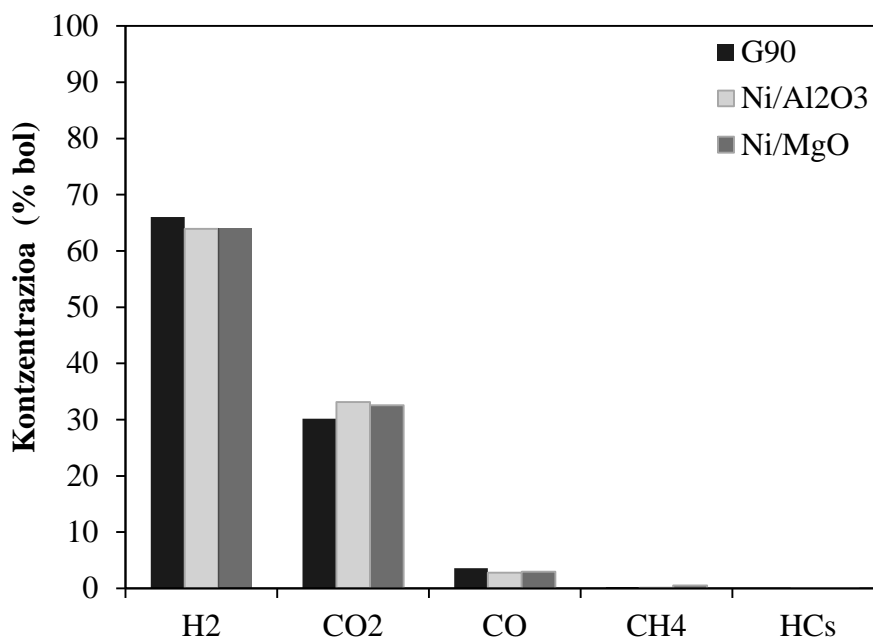
Hasteko, zero denboran hiru katalizatzaileen aktibitatea eta hautagarritasuna oso ona dela ikusten da, erreformatu erreakzio nagusiaren produktuen (H₂ eta CO₂) etekina altua baita (BPH-en konbertsioa ia % 100 izanik hiru katalizatzaileentzat).

Bestaldetik, nahiz eta hiru katalizatzaileentzat H_2 etekina antzekoa izan, ikus daiteke katalizatzaile komertzialarekin etekin altuena lortzen dela eta baxuena Ni/MgO-arekin. Alabaina, Ni/Al₂O₃-k G90 katalizatzaileak baino Ni kantitate baxuago duela kontuan izanik, Ni kantitatearekiko berez lortzen den H_2 etekina lehenengoarekin handiagoa da.

Gainera, hasierako CH₄ etekinaren emaitzarekin Ni/MgO katalizatzailearen egonkortasun txikiagoa susmatu daiteke, izan ere, honekin CH₄-aren etekina beste bien bikoitza baino gehiagokoa da; hala nola, % 1.38 (Ni/MgO), % 0.56 (G90) eta % 0.35 (Ni/Al₂O₃). Hau, metanazio erreakzio sekundarioa (6) gehiago faboratzen ari delako ematen da.

BPH-SR produktuen gas ez-kondentsagarrien frakzioaren hasierako konposizioa

13. Irudian BPH-SR erreakzio katalitikoaren (primario eta sekundarioak) produktuetatik kondentsagarriak ez diren gas frakzioaren (H_2 , CO₂, CO, CH₄ eta etileno, etano, propileno eta propano hidrokarburoak) konposizioa (% bolumenean) 0 unean irudikatu da.



13. Irudia. BPH-SR-tik lortutako gas ez-kondentsagarrien frakzioaren hasierako konposizioa (% bolumenean) Ni-zko katalizatzaile ezberdinentzat. Operazio baldintzak: $T=600\text{ }^\circ\text{C}$; $S/B=4$; $W/F_o=16.7\text{ g}_{\text{katalizatzaile}}\cdot\text{min}/\text{g}_{\text{biomasa}}$.

Beha daitekeenez, H_2 -ren hasierako konposizioa Ni/Al₂O₃ eta Ni/MgO katalizatzaileentzat berdina da (% 64), eta pixka bat handiagoa katalizatzaile komertzialarentzat (% 66). Gainera, azken honekin, etekinarekin gertatzen den bezala, (2) eta (3) erreformatu erreakzioengatik bestekin baino CO kontzentrazio gehiago eta CO₂ gutxiago lortzen dira. Aldiz, Ni/Al₂O₃ eta Ni/MgO katalizatzaileek WGS erreakzioa faboratzen dute gehiago.

Gainerako azpiproduktuak (hidrokarburoak) katalizatzaileak desaktibatzen hasten denean ematen diren deskonposizio termikoaren erreakzioen produktuak dira, eta beraz, zero unean hauen kontzentrazioa oso baxuak dira hiru katalizatzaileentzat.

Beraz, hasierako portaera zinetikoa aztertuta, esan daiteke hiru katalizatzaileak pinu zerrautsaren pirolisitik lortzen diren hegazkorren erreformaturako egokiak direla. Hala ere,

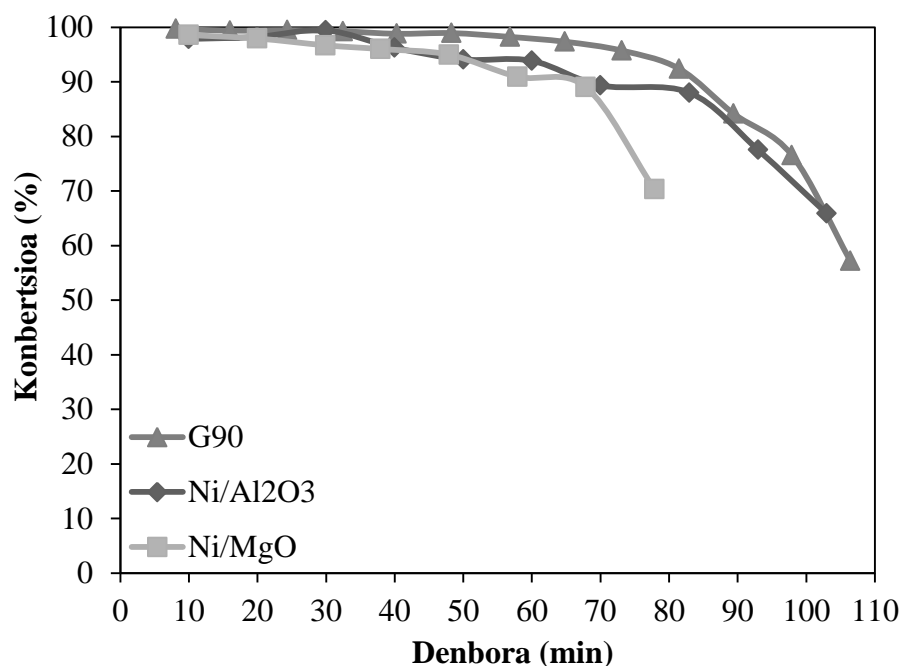
emaitzak ikusita ere esan daiteke hidrogenoaren ekoizpenerako G90 katalizatzaile komertziala besteak baino aproposagoa dela.

4.3.2. Katalizatzaileen egonkortasuna

Katalizatzaileen aukeraketa egokia, hauek aktiboak eta H₂ eraketarako hautakorrek izateaz aparte, desaktibazioarako erresistentzia handia ere izatea behar du. Horretarako, laborategian prestatutako katalizatzaileekin eta katalizatzaile komertzialarekin saiakera zinetikoak egin dira denboran zehar hauen desaktibazioa adierazgarria dela ikusi arte (GC eta μ GC kromatogramak aztertuz), noiz erreazio saiakera bukatutzat ematen den, eta ondoren lortutako emaitzak analizatu dira. Saiakuntza zinetikoak 4.3.1. Atalean adierazitako operazio baldintza berdinekin burutu dira hiru katalizatzaileentzat.

Biomasaren pirolisitik sortutako hegazkorren konbertsioa

Erreformatu prozesuaren zehar deskonposizio termiko erreazioarekin sortzen den kokearen metaketak BPH-en konbertsioaren jaitsiera dakar hiru katalizatzaileentzat, 14. Irudian ikusten den bezala, konbertsio maximoa zero denboran lortuz, ~% 98 Ni/Al₂O₃ eta Ni/MgO bi katalizatzaileentzat eta % 99.7 G90-rentzat. Hau gertatzen da zero denboran katalizatzaileak freskoak direlako eta aktibitate maximoa daukatelako, horrela erreformatu erreazioaren (1) produktuen (H₂ eta CO₂) konbertsiorik handiena lortuz. Erreakzioak aurrera joan ahala, kokearen formazioagatik katalizatzaileek galtzen doaz beraien aktibitatea (desaktibatzen dira) eta erreformatu erreazioa eraginkortasuna galtzen doa, konbertsioa gutxituz.



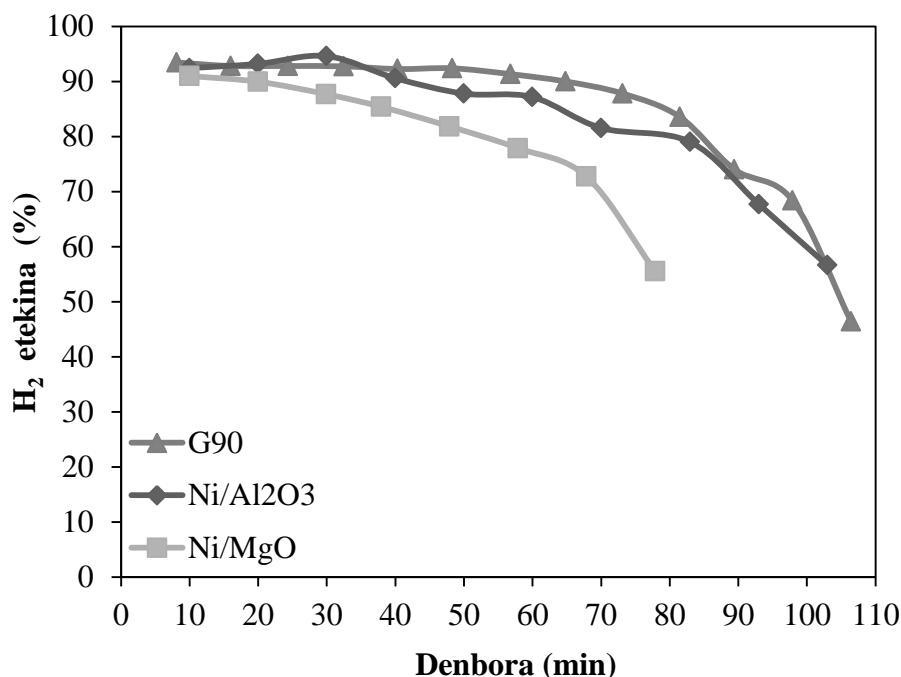
14. Irudia. BPH-en konbertsioaren denborarekiko bilakaera Ni-zko katalizatzaile ezberdinentzat. Operazio baldintzak: $T=600$ °C; $S/B=4$; $W/F_0=16.7$ g_{katalizatzaile}·min/g_{biomasa}.

Hiru katalizatzaileen artean azkarren desaktibatzen dena Ni/MgO dela ikus daiteke, izan ere, erreazioaren 65-70 tarteko minututik aurrera konbertsioa nabarmenki gutxitzen da, 10 minututan % 89tik ~% 70era. Aldiz, Ni/Al₂O₃ eta G90 katalizatzaileak 80 minutura arte nahiko egonkorrak mantentzen direla ikusten da, G90-rekin konbertsio pixka bat altuagoak

lortuz denboran zehar (Ni kantitatearekiko berez baxuagoak), baina momentu horretan katalizatzaileak nahiko desaktibatuta daude eta egonkortasuna galtzen dute, konbertsioaren jaitsiera ekarriz.

H₂ etekina

15. Irudian katalizatzaile ezberdinekin lortu den H₂ etekinak alderatzen dira.



15. Irudia. H₂-ren etekinaren denborarekiko bilakaera Ni-zko katalizatzaile ezberdinentzat. Operazio baldintzak: $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S/B=4$; $W/F_o=16.7\text{ gkatzaitzaile}\cdot\text{min}/\text{gbiomasa}$.

15. Irudian ikus daitekeen bezala, H₂ etekinek, konbertsioaren joera bera jarraitzen dute hiru katalizatzaileentzat, denborarekin gutxituz doaz. Izan ere, erreakzioak aurrera joan ahala, kokearen formazioagatik hasierako katalizatzaile freskoek beraien aktibitatea galtzen doaz eta erreformatu erreakzioa gero eta ez eraginkorragoa izaten doa, erreakzioaren produktuen (H₂ eta CO₂) etekina gutxituz, konbertsioarekin gertatzen den moduan.

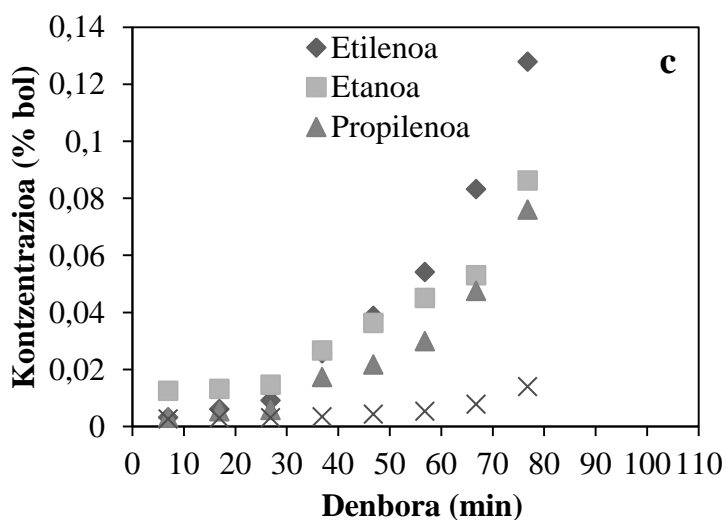
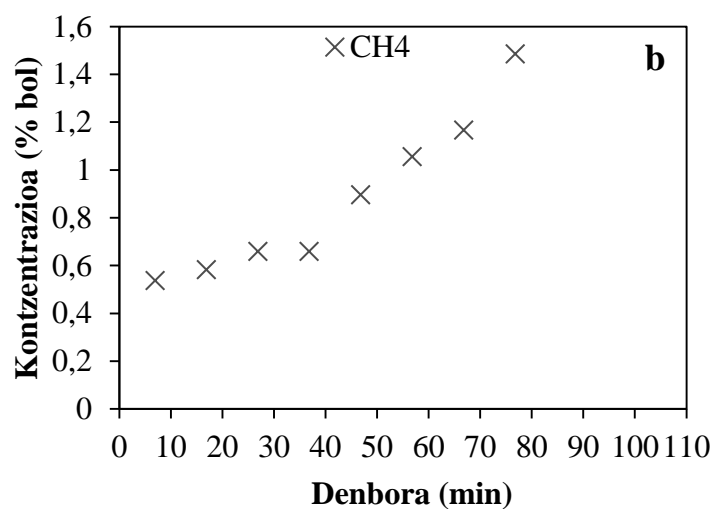
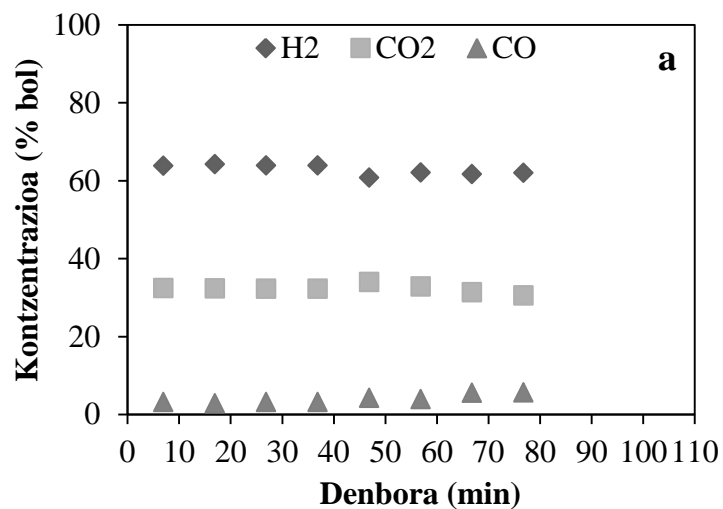
Kasu honetan ere, 15. Irudian ikus daiteke hiru katalizatzaileekin H₂ etekin maximoa denbora zeroan (katalizatzaileak fresko daudenean, aktibitate maximoko momentuan) lortzen dela, (ikus ere 12. Irudia): ~% 91 (Ni/MgO), ~% 92 (Ni/Al₂O₃) eta ~% 93 (G90). Momentu horretatik aurrera, Ni/MgO katalizatzaileak motel baina etengabeko desaktibazioarekin jarraitzen du, konbertsioarekin bezala, erreakzioaren 65-70 tarteko minutura arte, noiz egonkortasuna galtzen duen eta H₂ etekina 10 minututan nabarmenki jaisten da ~% 56ra. Gainera, honekin beste katalizatzaileekin baino H₂ etekin gutxiago lortzen da denbora osoan zehar.

Bestalde, Ni/Al₂O₃ katalizatzaileak desaktibazio motel eta etengabekoa erakusten du ere, baina Ni/MgO baino beranduago desaktibatzen da, gutxi gora behera 80 minutuan, noiz 20 minutu ondoren H₂ etekina ~% 57ra jaisten den. Beraz, honek, H₂ etekin onargarriak lortzen dituen erreakzioaren denbora gehiago jasateko prest dago. 15. Irudian ikus daiteke G90 katalizatzailea aktibo mantentzen dela ere lehenengo 80 minutuetan, H₂ etekin altuak lortuz. Momentu horretan, Ni/Al₂O₃ katalizatzailearen momentu berdinean, desaktibatzen hasten da

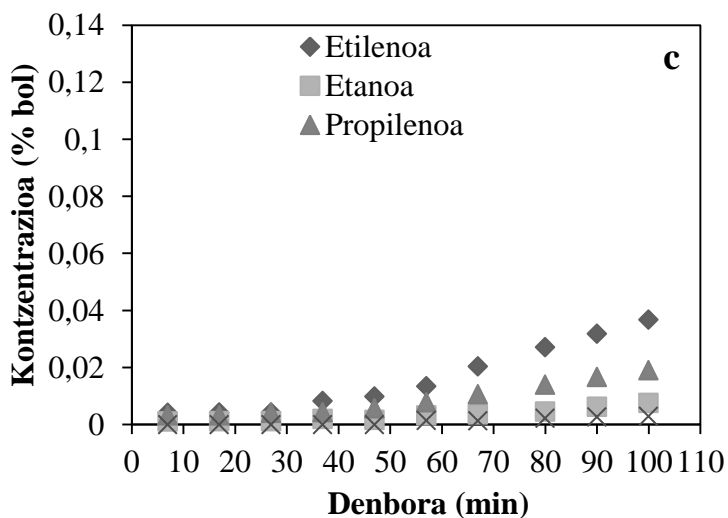
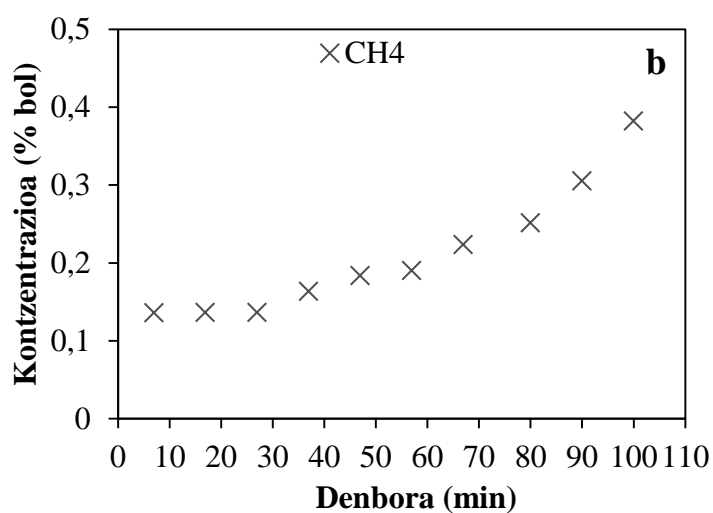
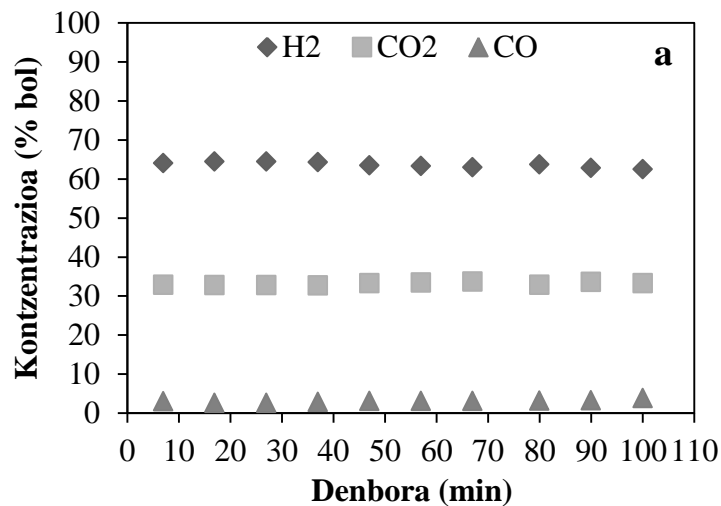
eta orduan, H₂ etekina arinki jaisten da. G90-aren aktibitatea Ni/Al₂O₃ katalizatzailearen denbora berdina irau arren, lehenengoarekin denboran zehar H₂ etekin gehiago lortzen dela ikus daiteke. Baina, kontuan izan behar da, Ni/Al₂O₃-ren karga metalikoa G90-arena baino baxuagoa dela eta orduan, Ni/Al₂O₃ katalizatzailearekin erreakzio denbora osoan lortzen den H₂ etekina Ni kantitatearekiko handiagoa da.

Gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioa

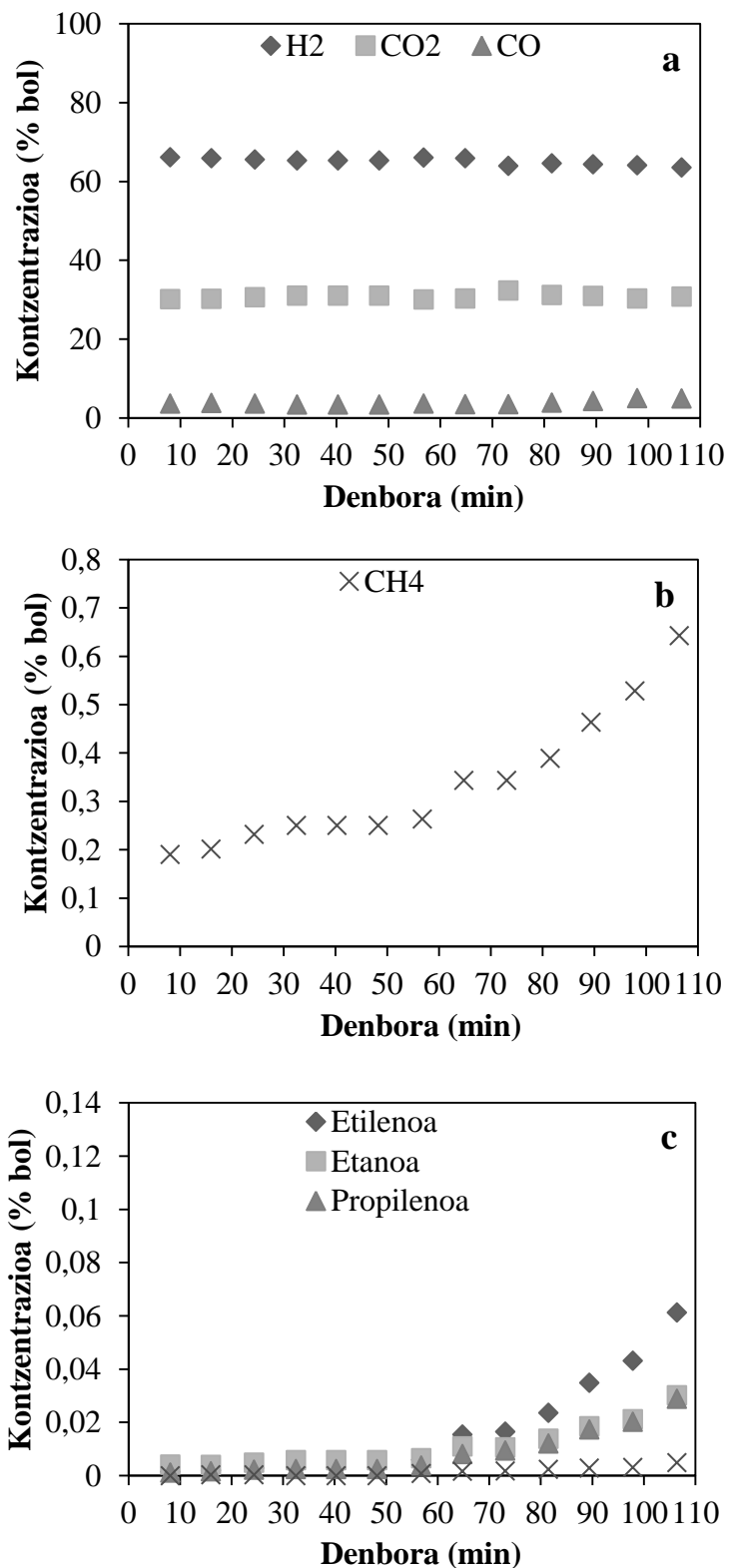
16-18. Irudietan biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren lurren bidezko erreformatutik lortzen diren gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioaren bilakaera katalizatzaile ezberdinentzat alderatzen da.



16. Irudia. BPH-SR-tik lortutako gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioaren (% bolumenean) denborarekiko bilakaera Ni/MgO katalizatzailearentzat: a) Produktu nagusiak; H₂, CO₂, CO, Azpiproduktuak; b) CH₄ eta c) etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa. Operazio baldintzak: $T=600$ °C; $S/B=4$; $W/F_0=16.7$ g_{katalizatzaile}·min/g_{biomasa}.



17. Irudia. BPH-SR-tik lortutako gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioaren (% bolumenean) denborarekiko bilakaera Ni/Al₂O₃ katalizatzailearentzat: a) Produktu nagusiak; H₂, CO₂, CO, Azpiproduktuak; b) CH₄ eta c) etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa. Operazio baldintzak: $T=600$ °C; $S/B=4$; $W/F_0=16.7$ g_{kataiztzaile}·min/g_{biomasa}.



18. Irudia. BPH-SR-tik lortutako gas ez-kondentsagarrien frakzioaren konposizioaren (% bolumenean) denborarekiko bilakaera G90 katalizatailearentzat: a) Produktu nagusiak; H₂, CO₂, CO, Azpiproduktuak; b) CH₄ eta c) etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa. Operazio baldintzak: $T=600$ °C; $S/B=4$; $W/F_0=16.7$ g_{katalizataile}·min/g_{biomasa}.

16-18. Irudietan (a) ikusten denez, hiru katalizatzaileentzat erreformatu erreazioaren produktu nagusien kontzentrazioak ez dira asko aldatzen denborarekin. Izan ere, hirurentzat H_2 kontzentrazioa % 60-70 bitartekoa da erreazio denbora osoan, G90-arentzat beste bientzat baino pixka bat altuagoa izanik, eta katalizatzaile bakoitzaren erreazio bukaeran kontzentrazioa gutxi jaisten dela bereizten da. CO_2 kontzentrazioa ere gutxi gora behera konstante mantentzen da (% 30-35 bitartean). CO kontzentrazioari dagokionez, hiru katalizatzaileentzat gutxika eskas handitzen doa, erreazio hasieratik bukaeraraino unitate bat handituz: Ni/MgO eta G90 katalizatzaileentzat % 4tik % 5ra eta Ni/ Al_2O_3 -rentzat % 3tik % 4ra.

Beraz, katalizatzaileen desaktibazioak konbertsioa eta, beraz, etekinak nabarmen txikitzen ditu, baina erreformatzen den produktuak konposizio bera, edo oso antzekoa, du.

Ostera, 16-18. Irudietan (b eta c) ikus daiteke denborarekin bai aldatzen diren kontzentrazioak, nahiz eta hauek baxuak izan, erreformatu erreazioaren azpiproduktuenak (CH_4 eta C_2-C_3) dira, eta beraz desaktibazioa jarraitzeko erabili daitezke.

Azpiproduktu hauek katalizatzaileak desaktibatzen hasten direnean ematen diren metanazio eta deskonposizio termikoaren erreazio sekundarioen produktuak dira, eta beraz, zero unean, hiru katalizatzaile freskoekin, hauen kontzentrazioak oso baxuak dira.

Ni/MgO katalizatzailearekin, jada lehenengo erreazioetan besteekin baino azpiproduktuen kontzentrazio altuagoak agertzen direla ikus daiteke, aurreko ataletan erreazio hasieratik ikusten diren konbertsio eta H_2 etekin baxuagoen lorpenak azaltzen duena. Adibidez, lehenengo 20 minutuetan lortzen den CH_4 eta etano kontzentrazioak hurrengoak dira katalizatzaile ezberdinentzat: % 0.59 eta ~% 0.013 (Ni/MgO), ~% 0.14 eta ~% 0.001 (Ni/ Al_2O_3) eta ~% 0.20 eta ~% 0.004 (G90). Ni/MgO katalizatzailearekin jarraituz, ikus daiteke azpiproduktu hauen kontzentrazioen bilakaera pixka bat handitzen doala lehenengo 35-40 bitarteko minutura arte, noiz bilakaera azkar eta esponentzialki handitzen hasten den. Hau gertatzen da momentu horretan katalizatzailea nahiko desaktibatzen hasten delako, izan ere, handik aurrera, metanazio eta deskonposizio termikoaren erreazio sekundarioak gero eta gehiago indartzen doaz, kokearen formazioa areagotuz. Horregatik, azpiproduktu hauen kontzentrazio eta kokearen metaketa nahiko handiak direnean H_2 etekina nabarmenki jaisten da. Kasu honetan, hau 65-70 bitarteko minututik aurrera gertatzen dela ikus daiteke 15. Irudian.

Halaber, Ni/ Al_2O_3 eta G90 katalizatzaileak desaktibaziorako erresistentzia handiagoa, eta nahiko antzekoa, daukatela ikus daiteke, konbertsio eta H_2 etekin altuak lortzeko gertatzen den bezala, Ni/MgO baino denbora gehiagotan zehar aktibo mantenduz. Alabaina, biekin azpiproduktuen kontzentrazio baxuak ekoizten dira, denborarekin pixka bat handituz, 60-70 bitarteko minutura arte, noiz hauek nabarmenki igotzen hasten diren. Momentu honetatik aurrera, bi hauekin ere, azpiproduktuen kontzentrazioen bilakaera esponentzialki handitzen doaz, hau katalizatzaileak nabarmenki desaktibatzen ari direla adieraziz, kokearen formazioa dela eta. Orduan, denbora gutxi ondoren, kokearen metaketa hainbeste denean, katalizatzaileak guztiz desaktibatzen dira eta horratik bien H_2 etekinek jaitsiera itzela jasaten dute. Hau, bi katalizatzaileentzat, 80 minutu ostean gertatzen da.

Hortaz, guztia aztertuta laburbildu daiteke katalizatzaileen egonkortasun ordena hurrengoa dela: G90 > Ni/ Al_2O_3 > Ni/MgO.

5.ONDORIOAK

Aurkeztu diren emaitzetatik hurrengoko ondorioak lor daitezke:

Bi etapako prozesuari buruz

Lan honetan proposatu den bi etapako prozesua (biomasaren pirolisia, iturri ohantze konikodun errektorean, eta lerroan lurrin bidezko erreformatua, ohantze fluidizatuzko errektorean) pirolisian lorturiko hegazkorretatik abiatuz H₂-a lortzeko alternatiba egingarria izatea erakutsi du. Gainera, pirolisia eta erreformatu etapen banaketak hainbat abantaila praktiko ditu: ikuspuntu eraginkorretik, etapa bakoitzaren operazio baldintza optimoak bereiz lortzea aukera ematen du, eta erreformatze katalitikoaren errendimenduaren ikuspuntutik. Bestaldetik, bibliografian oraindik prozesu honen garapen teknologikoa guztiz egin gabe dagoelako nabarmentzekoa da elikadura jarraituarekin lan egiten dela.

Biomasaren pirolisia etaparako (lehen etapa), pirolisi zinetika azkartu eta bio-olioaren frakzioa maximizatzen dituen operazio baldintza optimoak ondorengoak direla frogatu da aurretik egindako hainbat ikerketan: Amutio eta kol.-ek (2012) egindako ikerkuntzaren arabera, $P=atmosferikoa$ eta $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, eta bestaldetik ere, Arregi eta kol.-en (2016) arabera, *agente inerte*a (ohantzeen fluidizazioa eragiteko)=*ur lurrina* eta *ur biomasa erlazioa* (S/B)=4.

Lurrin bidezko erreformatu etaparako (bigarren etapa), biomasaren pirolisitik sortutako hegazkorren konbertsio altua lortzea faboratzen duten operazio baldintza optimoenak Arregi eta kol.-ek (2016) frogatu dute hurrengoak direla: $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eta $W/F_0=16.7\text{ }g_{katzailtzaile}\cdot\text{min}/g_{biomasa}$. Bestalde, erabilitako katalizatzaileak, laborategian prestatutako biak zein komertziala, BPH-SR prozesu honetarako aktibitate altua daukatela ikusi da, hau da, H₂ etekina optimizatzeko egokiak dira.

Erreformatuko katalizatzaileen eraginari buruz

Hasteko, ikusten da denbora zeroan hiru katalizatzaileen aktibitatea eta hautagarritasuna oso ona dela, erreformatu erreazio nagusiaren produktuen (H₂ eta CO₂) etekin altua eta BPH-en konbertsio maximoa (hirurentzat ia erabatekoa) lortzen baitira.

Bestaldetik, erreazio-denbora aurrera joan ahala, kokearen formazioak konbertsioa eta erreformatu erreazioaren azken produktuen (H₂ y CO₂) etekinak gutxitu daitezela eragiten du, bai erreformatu (1) bai WGS (4) erreazioetarako katalizatzaileen aktibitate galera gradualagatik. Honenbestez, katalizatzaileen kokearen bidezko desaktibazioagatik, erreformatu erreazio sekundarioak denborarekin gero eta gehiago indartzen doaz, hauetatik lortutako azpiproduktuak (etileno, etano, propileno eta propano) handituz.

Hala ere, konbertsioan eta H₂ etekinean oinarrituz, katalizatzaileen aktibitatearen ordena hurrengoa da: G90 > Ni/Al₂O₃ > Ni/MgO. Beraz, alumina euskarriak magnesioarenak baino askoz eraginkorragoak dira. Alabaina, prestatutako Ni/Al₂O₃ katalizatzaileak G90-ak baino Ni kantitate gutxiago du, hortaz, Ni kantitatearekiko lortzen den (diren) konbertsio eta H₂ etekinak handiagoak dira.

Katalizatzaileen erreformaturako egokitasuna beraien propietateen arabera azaldu daiteke. Aktibitate gutxiena duen katalizatzaileak Ni/MgO izatearen arrazoiatariko bat S_{BET} baxuena izatea da. Izan ere, katalizatzaileak zenbat eta S_{BET} txikiagoa eduki orduan eta aktibitate

baxuagoa izango du, zeren erreakzionatzaileak katalizatzaileeraino heltzeko erraztasun txikiagoa emango du eta. Bestalde, frogatu da G90 katalizatzaile komertzialak laborategian prestatutako Ni/Al₂O₃ katalizatzailea baino aktibitate pixka bat altuagoa duela, S_{BET} txikiagoa izan arren. Hori gertatzen da, G90-ak Ni/Al₂O₃-ak baino karga metaliko gehiago duelako, % 11.34 ~% 8 baten aurrean. Izan ere, erreakzioa gertarazten duen osagaia fase aktiboa dela kontuan izanik, katalizatzaileen aktibitateari dagokionez, baldin eta S_{BET} balioa oso txikia ez bada, hau baino propietate fisiko garrantzitsuagoa (adierazgarriagoa) eta eraginkorragoa da karga metalikoa.

Etorkizunerako proposaturiko lana

Biomasaren pirolisia eta erreformatua lerroan bi etapako prozesua hobetzen eta ikertzen jarraitzeko hurrengo lan bideak proposa daitezke:

- i. Ikerketa hau errepikatu berriro Ni edukia % 10 (pisutan) duen Ni/Al₂O₃ katalizatzailearekin. Horrela, karga metaliko berdina izanik, G90 katalizatzailearekin konparatuz prozesu honetarako ikerkuntza honekin susmatzen den egokitasun hobea benetan duen aztertu daiteke. Horrela balitz, sinpleagoa izateagatik konposatu gutxiago dituelako, prestatzeko errazagoa den katalizatzailea lortuko genuke.
- ii. Katalizatzaileen kokearen bidezko desaktibazioagatik, hauen ezaugarrien hondatzearen ikerketa.
- iii. Airearekiko errekontzaren bidezko katalizatzaileen erregenerazioaren ikerketa, erreakzio/erregenerazio zikloetan operatu ahal izateko.
- iv. Katalizatzailearen gaineko koke formazioaren murriztapena eta biomasaren errendimendu katalitikoa hobetu. Horretarako;

Alde batetik, nikelazko katalizatzailearentzako beste euskarri guztiz desberdinen ikerketa egin, bio-olioaren erreformatuaren (2.3.2. Atala) bibliografian oinarrituz (SiO₂, TiO₂, ZrO₂...).

Bestaldetik, Al₂O₃ euskarria bera bakarrik erabili beharrean beste gehigarri batekin konbinatzearen ikerketa egin, hau da, promotoreen sarrera ikertu. Izan ere, bibliografian agertzen denez, promotoreak (hala nola, La₂O₃, CeO₂...) erreformatu erreakzioetarako katalizatzailearen aktibitatea edota egonkortasuna areagotu egiten dituzte eta.

- v. Ni ez den beste base metaliko desberdina (hala nola, Rh eta Pt) duten katalizatzaileekin ikerketa berdina egin. Izan ere, bibliografiaren arabera, nikelarekin batera, Rh eta Pt metalek prozesu antzekotarako (biomasatik eratorritako tarraren SR prozesuetarako) katalizatzaileen base metalikorik onenak dira. Gainera, aurretik egindako ikerketetan Rh eta Pt erreformaturako aktibitate altua erakusten dute.

6.NOMENKLATURA

d_{poroaren}	Poroaren batz besteko diametroa (Å)
S_{BET}	Gainazal espezifikoa (m^2/g)
V_{poroen}	Mikro-mesoporoen bolumen espezifikoa (cm^3/g)
W/F_o	Denbora espaziala ($g_{\text{katzaitzaile}} \cdot \text{min}/g_{\text{biomasa}}$)

Akronimoak

BET	Brunauer, Emmett eta Teller
BPH	Biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorrak
BPH-SR	Biomasaren pirolisian sorturiko hegazkorren lurrun bidezko erreformatua
CSBR	Iturri ohande konikodun erreaktorea (Conical Spouted Bed Reactor)
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Sugarraren ionizazio detektagailua (Flame Ionization Detector)
GC	Gas kromatografia
HPLC	Bereizmen handiko kromatografia likidoa (High Performance Liquid Chromatography)
PAH	Hidrokarburo poliaromatikoak (Polyaromatic hydrocarbons)
S/B	Ur lurrun biomasa emarien erlazioa (Steam/Biomass)
S/C	Ur lurrun karbono emarien erlazioa (Steam/Carbon)
SR	Lurrun bidezko erreformatua (Steam Reforming)
TCD	Konduktibitate termikoaren detektagailua (Thermal Conductivity Detector)
TPO	Programatutako oxidazio tenperatura (Temperature Programmed Oxidation)
WGS	Water Gas Shift
XRD	X izpien Difrakzioa (X Ray Diffraction)
μGC	Gasen mikro-kromatografia

7.BIBLIOGRAFIA

- Amutio, M., 2011. *Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de Spouted Bed Cónico*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao.
- 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.
- Arregi, A., 2013. *Producción de hidrógeno a partir de biomasa por pirolisis y reformado con vapor en línea*. Proyecto de Fin de Master, Universidad del País Vasco, Leioa.
- Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., 2016. Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis and in-line steam reforming. *RSC Adv.*, 6, 25975-25985.
- 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.
- Barona, A., Ereña, J., 1997. Katalizataile solidoak eta euren erabilera industria kimikoan. *Ekaia*, 6, 95-107.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, 68-94.
- Czernik, S., Evans, R., French, R., 2007. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catal. Today*, 129, 265-268.
- Ereña, J., Barona, A., Aguado, R., 2001. Katalizataileen prestakuntza industri prozesuetarako. *Ekaia*, 13, 93-104.
- Fernandez-Akarregi A.R., Makibar J, Lopez G, Amutio M, Olazar M., 2013. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel. Process. Technol.*, 112, 48-56.
- Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chornet, E., 2000. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A*, 201, 225-239.
- 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 (8), 4129-4136.
- Ibarra A., Rodríguez E., Sedrant U., Arandest J.M., Bilbao J., 2016. Synergy in the Cracking of a Blend of Bio-oil and Vacuum Gasoil under Fluid Catalytic Cracking Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (7), 1872–1880.

- Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Conver. Manage.*, 522, 1778-1789.
- Knoef, H., 2005. Handbook of Biomass Gasification. *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 development 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.
- Matsumura, Y., Nakamori, T., 2004. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Applied Catalysis A*, 258, 107-114.
- Matthew, M.Y., Whitney, S.J., Kimberly, A.M-B., 2009. Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23, 1874-1887.
- Miyazawa, T., Kimura, T., Nishikawa, J., Kado, S., Kunimori, K., Tomishige, K., 2006. Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. *Catal. Today*, 115 (1-4), 254-262.
- Navarro, R.M., Guil-Lopez, R., Ismail A.A., Al-Sayari S.A., Fierro J.L.G., 2015. Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*, 242, 60-70.
- Peñasola, J.V., 2012. *Catalizadores y condiciones de proceso para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de dimetil éter y de etanol*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Leioa.
- Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Gayubo, A., 2013a. Steam Reforming of Raw Bio-oil in a Fluidized Bed Reactor with Prior Separation of Pyrolytic Lignin. *Energy Fuels*, 27, 7549-7559.
- Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Gayubo, A., 2013b. Steam Reforming of the Bio-Oil Aqueous Fraction in a Fluidized Bed Reactor with in Situ CO₂ Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 17087-17098.
- Ross J., 2005. Natural gas reforming and CO₂ mitigation. *Catal. Today*. 100, 151-158.
- Sun, J., Qiu, X., Wu, F., Zhu, W., 2005. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 437-445.
- Tomishige, K., Miyazawa, T., Asadullah, M., Ito, S., Kunimori, K., 2003. Catalyst performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts. *Green Chemistry*, 5, 399-403.

- Tsyganok, A., Inaba, M., Tsunoda, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Hayakawa, T., 2003. Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts. *Catal. Commun.*, 4 (9), 493-498.
- 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, 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.