

*ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA.*

---

# GRADU AMAIERAKO LANA

## INGENIARITZA KIMIKOKO

### GRADUA

## Biomasaren Pirolisi Oxidatiboaren Modelakuntza Zinetikoa

**Ikaslea:** Arnaiz González, María

**Data:** 2015eko ekaina

**Zuzendaria**

Roberto Aguado Doktorea

**Ikasturtea**

2014/15



## AURKIBIDEA

1	SARRERA .....	1
1.1	TRATAMENDU TERMOKIMIKOAK.....	4
1.2	TRATAMENDU TERMOKIMIKOEN ARTEKO KONPARAKETA.....	9
2	HELBURUA .....	11
3	ESPERIMENTALA .....	12
3.1	MATERIALA.....	12
3.2	ANALISI TERMOGRABIMETRIKOA.....	13
4	MODELAKUNTZA ZINETIKOAREN GARAPENA.....	15
4.1	A MODELOA .....	15
4.2	B MODELOA.....	18
4.3	D MODELOA .....	25
5	BIOMASAREN PIROLISI OXIDATIBOA.....	27
6	DOIKETA ZINETIKOA.....	28
6.1	A MODELOA .....	28
6.2	B MODELOA.....	29
6.3	D MODELOA .....	31
7	ONDORIOAK.....	35
8	NOMENKLATURA .....	36
9	BIBLIOGRAFIA.....	38

## 1 SARRERA

Gaur egungo erregai fosilen eskasiak eta hauek sortzen dituzten berotegi efektuko gasen emisio altuek bultzatu egin behar gaituzte energia iturri berriztagarriak erabiltzera.

Azken aldian, gizakiak eragindako ingurumen inpaktua txikitzeko helburuarekin energia berriztagarriak behar beste garrantzia hartu dute. REEren eskutik (Red Eléctrica de España, 2014), Espainian azken urte honetan energia elektrikoa lortzeko erabilitako iturri ezberdinak ezagutu dira. %21,9a energia nuklearrean izan du jatorria, %20,4a energia eolikoan, %16,4 karbonoan, %15,4 energia hidraulikoan, %10,4 kogenerazioan, %8,5a ziklo konbinatueta eta eguzki teknologiak eta termiko berriztagarriak bat eginda %7a osatu dute. Energia berriztagarriak sistema elektrikoaren produkzio elektrikoaren %42,8a emanez paper garrantzitsua bete dute azken urte honetan.

Biomasa, potentzial handiko energia iturria da eta ezinbestekoa izan da gizakiaren bizitzaren garapenerako. Honek, eguzki energia lotura kimiko moduan gordetzen duen landareetatik eratorritako materia organiko guztia biltzen du. Landareek, lurrekoak zein uretakoak, fotosintesiaren bitartez eguzki energia landaredia bihurtzen dute. Karbono, hidrogeno edota oxigeno loturak apurtzen direnean digestio, errekuntza edo deskonposizioaren ondorioz, energia kimikoa lortzen da. Biomasuren prozesu ezberdinek ez dituzte atmosferara CO<sub>2</sub> emisio berririk igortzen. Erregai fosilak erabiltzerakoan berriz, CO<sub>2</sub> emisio berriak sortzen dira berotegi efektua eraginez eta berriztagarriak ez diren iturriak agortuz. Biomasa gizakiarentzat betidanik garrantzi handia izan duen energia iturria da. Aitzinean etxebizitzak berotzeko edota janaria egiteko modu bakarra biomasuren errekuntza zen. Gaur egun, mundu osoko energiaren %12a baino ez biomasuretik datorrela esan daiteke. Ehuneko honetatik gehiena janariak prestatzeko eta garapenean dauden herrialde txikien berotzerako erabiltzen da. Hala ere, lehengai primario honetatik elektrizitatea, energia termikoa edota garraiorako erregaiak lortu daitezke ere.

Azken hamarkadan biomasurek piztutako interesa azaltzeko McKendryk (2002a) hiru arrazoi nagusi eman ditu. Lehendabizi, balio baxuko lehengaietatik (materia organiko hondakinak) abiatuz konbertsio eraginkorra emango duten teknologiak erabiltzen badira lortutako produktua erregai moduan erabili daitekeelako. Bigarren arrazoi nagusia, nekazaritza sektorea izango litzateke. Honek sortuko baititu balioespenerako biomasuren hondakin gehienak. Hondakin kantitatea txikiagotuz eta ondorioz ingurugiroari eragindako inpaktua murriztuz. Gainera, arrazoi batengatik edo bestengatik elikadurarako landarediaren hazkuntzarako egokiak ez diren lurzoruak kultibo energetikoak sortzeko aprobetxatu daitezke. Azken arrazoi nagusia ikertzaile honentzat CO<sub>2</sub> emisioen ziklo neutroak daukan garrantzia izan da. Biomasuren errekuntzan sortutako CO<sub>2</sub>a, biomasa berriaren hazkuntzarako behar den CO<sub>2</sub> kantitate berdina izango delako. Hau dela eta, ez dira CO<sub>2</sub> emisio berririk atmosferara igorriko.

Hala ere, biomasurek abantaila gehiago ditu. Edozein herrialdeetan aurkitu daitekeen lehengaienez, herrialdeek ez dute beste herrialdeekiko menpekotasunik izango. Beraz, lehengai hau izateko baliabideak anitzak dira. Bestalde, biomasuren produkzioa herrialde txikienetan ere enplegua sortuko du. Gehitu beharra dago nekazaritza intentsiboa kultibo energetikoengatik aldatzen bada, ongari lixibatuen eta pestiziden erabilera murriztu ahal izango dela. Modu honetan, biomasurek ingurumen inpaktuaren murrizketarekin daukan erlazio zuzena indartuko da.

Biomasa gehienbat oxigenoz eta polimero organikoz osatutako material konposatua da. Zelulosa, hemizelulosa, lignina, estraktu organikoak eta mineral inorganikoak osatzen dute. Biomasatik lortu daitezkeen produktuak polimero organiko nagusien erreakzio indibidual primarioen ondoriozko nahaste konplexuko osagaiak dira. Lehengai eta sortutako produktu hauen artean bigarren mailako erreakzioak emango dira ere. Mohan eta lag. (2006) emandako polimero nagusi hauen definizioa jarraituta hauei buruzko informazioa jaso da.

Zelulosa, pisu handiko molekula ( $10^6$  edo gehiago) eta  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glukopiranooseko unitateak dituen polimero lineala da. Zelulosa polimeroaren unitate errepikakorra bi glukosa anhidrido unitateetan oinarritzen da. Zelobiosa unitatea deitua. Honek daukan estruktura kristalinoak erresistentzia termiko handia ematen dio polimeroari. Gune amorfoak ditu ere, non uraren molekulak dauden. Hau azkar berotzean bapore eztanda gertatzen da eta estruktura kristalinoa oztopatuta ikusten da.

Hemizelulosa, glukosa, manosa, galaktosa, xilosa, arabinosa, azido 4-O-metilglukoronikoa eta azido galakturoniko hondakinen polimero monosakaridoen nahasteaz osatzen da. Honen monomero sakarido errepikakorren zenbakia 150 ingurukoa eta zelulosaren monomero errepikakorren zenbakia 5000 eta 10000 bitartekoa izanik, hemizelulosa zelulosak baino pisu molekular txikiagoa dauka. Ezberdintasunen artean aipatu beharra dago ere zelulosak, glukosa baino ez daukala bere estrukturan. Hemizelulosak berriz, heteropolisakaridoak ditu ere. Deskonposizio termikoari dagokionez, hemizelulosan tenperatura baxuagoetan emango da.

Lignina, egur motako biomasaren hirugarren osagai nagusia da. Estruktura zehatza ez daukan erretxina erretikulatu amorfoa da. Zero, bat edo bi talde metoxil, sei karbonoko eratzunera lotuta dauzkan konposatu polifenolikoa da. I, II eta III estruktura ezberdinak emango dira hurrenez hurren. Estruktura bakoitzetik dagoen proportzioa biomasa motaren arabera izango da. I estruktura landareetan ematen da; II koniferoen egurrean; eta III hosto gorriko egurrean. Ligninaren propietate fisiko-kimikoak biomasak jasan dituen erauzketa eta isolamendu teknologiararen arabera izango dira. Ligninaren deshidratazioa, zelulosaren eta hemizelulosarena baino zailagoa izango da eta honen pirolisia zelulosarena baino ikatz hondakin handiagoa sortuko du. Ligninaren konbertsioaren bitartez lortuko diren gas produktuak metanoa, etanoa eta karbono monoxidoa izango dira.

Hiru polimeroetatik biomasan zelulosa izan ohi da nagusi. Gehienetan %40-50 inguruan aurkitu daiteke. Hemizelulosa berriz, %20-40an.

Biomasa mota ezberdin asko aurkitu daitezke. Zurezko landareak, belarkiak, uretako landareak, ongarriak, egur eta elikagai industriaren hondakinak eta nekazaritza eta meatzaritza hondakinak. Sailkapen honen arabera, landare belarkiak hezetasun handikoak edo baxukoak izan daitezke. Aplikazio bereziak edo beharrak alde batera utzita, zurezko landareak eta hezetasun baxuko landare belarkiak izan dira gehien komertzializatu direnak. Ur landareak eta ongarriak hezetasun altuko materialak dira. Hezetasun handiko biomasa erreakzio biologikoak nagusi diren prozesuetan erabikiko da. Hartziduran adibidez. Hezetasun baxuko biomasa berriz, gasifikazio, errektuntza eta pirolisi moduko prozesuetan erabiliko da. Hezetasunaren arabera, ondoren erabiliko den konbertsio teknologia aukeratuko da eta biomasari eman nahi zaion erabileraren arabera, mota bat edo bestea. Hala ere, konbertsio termodinamikoan eragina izango duten beste hainbat faktore kontuan hartzea garrantzitsua da ere. Errautsa, metal alkalino eta aztarna edukiak adibidez.

Konbertsio prozesua eta honek izan ditzakeen arazoak biomasaren propietate ezberdinak definituko dute. Aukeratutako energia konbertsio prozesuaren arabera, propietate batzuk

besteak baino garrantzitsuagoak izango dira. McKendryk (2002a) dioenez, propietate nagusiak hezetasun kantitatea, botere kalorifikoa, ikatza eta hegazkorren edukia, errauts eta hondakin edukia eta metal alkalino edukia izango dira. Alde batetik, hezetasun handia egoteak ondorengo tratamenduetan kalte materialak eragitea ekar dezake. Beste aldetik, errauts eta metal alkalinoen edukiaren arabera kutsadura potentziala ezagutu ahal izango da. Erregaiaren botere kalorifikoa honek airean erretzean askatu dezakeen energia adieraziko du. Hala ere, benetan askatutako energia erabilitako konbertsio teknologiararen menpean egongo da beti.

Biomatatik lortutako erregaiaren deskonposizio kimikoak, termikoak zein bio-kimikoak, hondakin solidoa sortuko du. Airean emandako errektuzaren eraginez sortutako hondakina denean errautsa deitzen zaio. Errautsak, biomasaren manipulazio, prozesatze, konbertsio eta energia kostuan eragina dauka. Konbertsio bio-kimikoko prozesurako hondakin solidoa biomasan dagoen karbono ez biodegradagarria izango da. Hala ere, biologikoki degradagarria izan ez arren, konbertsio termokimikoen bitartez erretzea lortuko da. Horregatik, prozesu termokimikoaren hondakina prozesu bio-kimikoarena baino txikiagoa da. Errauts hauek tenperatura altuetan errektionatu dezakete eta produktu moduan likidoa sortu. Zeinak biomasaren konbertsio prozesuan arazo larriak eman ditzakeen plantaren eraginkortasuna murriztuz eta operazio kostuak handituz.

Errautsaren edukia garrantzitsua bada, ezin da ahaztu biomasaren metal alkalinoen edukiaz. Hau da, Na, K, Mg eta Ca metalen presentziak. Hauek tratamendu termokimikoetan bereziki garrantzitsuak direlako. Metal alkalinoek eta errautsak daukan silizearen arteko errektzio kimikoek biomasaren konbertsio teknologien ekipoetako bideak oztopatu eta arazo larriak eragin ditzakeen likido likatsua emango dute.

Biomasaren analisia egiteko ikatz eta hegazkorren edukia definitzea garrantzitsua da. Erregai solidoaren materia hegazkorren edukia lagina 950 °Cko tenperaturara 7 min berotzean askatzen diren gasak dira. Ikatza, berriz, errautsak eta hezetasuna kenduta hegazkorrak lurrundu ostean geratzen den masa. Hegazkorren eta ikatzaren edukiak biomasaren konbertsio teknologiararen pizte eta eraginkortasuna deskribatzen dute. Laborategian egin ohi den analisi elementalean ikatza (C), hidrogenoa (H), oxigenoa (O), nitrogenoa (N), sufrea (S), errauts, hegazkorren eta ikatz edukia ezagutzen da.

Biomasaren propietateekin amaitzeko, biomasaren bolumenaren garrantzia azpimarratu behar da. Biomasa bolumen handia okupatzen duelako. Ondorioz, dentsitatea handiagotzearen helburuarekin biomasa tratatzen da bolumen egokiagoa emateko eta modu honetan dentsitate masiko eta energetikoa handiagotzeaz aparte, garraioa eta biltegiatzea errazten da.

Ekonomian oinarrituz gero, ekonomikoki kostu garrantzitsuena biomasaren kultibo energetikoetako uztaldia da. Biomasa biltzerakoan garraiorako behar den erregaiaren kostu handiak kontsumo energetiko altuko prozesua bihurtzen du. Hezetasunak garrantzi handia dauka ere. Honen edukiaren arabera, biomasa jasan beharreko tratamendu kopurua aldatuko delako. Helburua beti ahalik eta hezetasun txikiena daukan lehengaia erabiltzea izango da. Ondorioz, kostuak erabilitako biomasa motaren arabera izango dira.

Biomasak ingurumen inpaktuaren murrizketan daukan garrantzia azpimarratu da. Baina honek granja, baso eta beste ekosistemekin daukan lotura estuaren ondorioz sortzen dituen ingurumen eta inpaktu sozialen ondorioak aipatu behar dira ere. Orain nekazaritza lurzoru batzuk elikagaien hazkuntzarako jarduerak baztertuta, kultibo energetikoen produkziarako bideratu izan dira. Eguneroko elikagaien prezioa igoeran deribatuz. Ondorioz, biomasarekiko onarpen soziala oztopatuta aurkitzen da. Elikagaia izan beharko litzatekena erregai bihurtu

delako. Hala ere, nekazaritza hondakinei, elikagaien hondakinei, hiri hondakinei edota lugorriko lurzoruei erabilera ematen bazaie, elikagai eta erregaien arteko eztabaida hau minimizatzea posible izango litzateke. Horrela ez baitira hainbeste kultibo energetikorik beharko eta elikagaienezako behar beste lurzoru erabili ahal izango dira. Honela bada, hauen prezioak bere jatorrira itzuliko dira.

## 1.1 TRATAMENDU TERMOKIMIKOAK

Biomasa, erregai solido (zura, txirbila edo pellets), erregai likido (metanol, etanol, bio-diesela edo bio-olioa), erregai gaseoso (sintesi gasa, biogasa edo hidrogenoa) edo beroa izatera zuzenki pasa daiteke teknologia egokia erabiltzen bada. Tratamendu termokimikoak biomasatik energia edo erregaiak lortzeko teknologia garatuenak dira. Errekuntza, gasifikazioa eta pirolisia dira nagusi. Azken honetatik lortu daitekeen bio-oil kantitate handia dela eta, ikuspuntu industrial eta ekologikotik interes handikoa bihurtu da.

Langek (2013) azaldu duen moduan, bio-birfindegien garapena sustatzeko helburuarekin aipatutako tratamendu termokimikoetan ikerkuntza sakonak egin dira. Olio birfindegia bio-birfindegiarekin dituen ezberdintasunak nabariak dira. Birfindegi normalean lehengaia karbonozko estruktura duen petrolioa izango da. Bio-birfindegian berriz, estruktura molekular anitzeko landare hondakinak izango dira nagusi. Kultibo hondakinak, baso eta ur biomasa eta hiri hondakinak erabiltzen direla ere. Hau da, beti lehengai berriztagarriak. Produktuei dagokienez, bio-birfindegitik lortu ahal diren produktuen aniztasuna nabarmenagoa da. Kosmetikoak, produktu farmazeutikoak, elikagaiak, plastikoak, polimeroak, produktu kimikoak, erregaiak eta energia eta beroa adibidez. Ohiko birfindegitik lortu ahal direnak berriz, erregaiak, produktu kimikoak eta materialak baino ez dira. Bio-birfindegietan biomasaren konbertsioa emateko eta aipatutako produktuak lortu ahal izateko konbertsio teknologia ezberdinak jarraituko dira. Gasifikazioa adibidez, pasaden hamarkadan asko ikertutako teknologia izan zen. Gaur egun egokia kontsideratzen da txikitutako egurraren tratamendurako eta meatzaritza hondakineterako. Bai pirolisia bai gasifikazioa erregaiak sortzeko teknologiak dira. Berriz, energia (beroa eta elektrizitatea) lortu nahi denean biomasa landarediaren errekuntzak abantaila gehiago aurkezten ditu. Biomasaren errekuntzaren eraginkortasuna eta emisio maila konbertsiorako erabilitako erregaiaren propietateen araberakoak izango dira. Hiru tratamenduetan biomasa berotzen da ura lurruntzeko helburuarekin eta ondoren konposatu hegazkorrenak lurrunduko dira. Jarraian, tratamendu termokimiko bakoitzaren azalpen sakonagoa emango da.

Biomasaren errekuntzak, beroa lortzeko erregaiaren errekuntza galdara, labe edo berogailuan definitzen du. Errekuntzarako egurra, meatzaritza hondakinak, egurrezko industriaren hondakinak edo hiri hondakinak lehengai moduan erabili daitezke. Lehengaia berotzen hasten da eta honen ura lurrunduz doala lehortzen hasten da. Hezetasun guztia kendu denean tenperatura igotzen hasiko da eta ikatza eta gas hegazkorrak eratzen hasiko dira. Ondoren, modu independentean erreakzionatzen jarraituko dute. Gas hegazkorren errekuntza osoa oxigenoaren bitartez lortuko da eta prozesu honetatik lortutako produktuak CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O izango dira. Ikatza erretzerakoan berriz, CO eta H<sub>2</sub>O. Erreakzioan sortutako beroa modu zuzen edo ez-zuzenean erabili daiteke. Bero trukagailuan aire bero, ur bero, bapore edo elektrizitate moduan erabiliz. Errekuntzak su-hartze tenperatura altua, oxidatzailearekin konposatu guztiak modu eraginkorrean nahasteko turbulentsia eta oxidazio erreakzio guztiak betetzeko denbora nahikoa behar du. Gainera, elikatutako materialak hezetasun baxua izan behar dutenez, batzuetan biomasari aurre lehorketa egitea beharrezkoa izan daiteke.

Gasifikazioan Yang eta Chen (2015) aztertu duten moduan, biomasa erregaia gas, hegazkor eta errautsetan deskonposatzen da. Biomasa aire, oxigeno, ura edo karbono dioxidoarekin batera erreakzionaraziz lehengaiaren oxidazio partziala lortuko da. Prozesu honetarako edozein motatako hondakinak lehengai moduan erabili daitezkeela azpimarratu daiteke.

Gasifikazioa bi pauso ezberdinen bitartez ematen da. Lehendabizi, biomasa berotzen da 600 °Ctara. Konposatu hegazkorak, hidrokarburo gasak, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O eta tar modukoak lurruntzen dira eta ikatza eta errautsak geratzen diren. Lehenengo pauso endotermiko honetarako oxigenoa ez da beharrezkoa izango. Bigarren pausoan, tenperatura altuetan ikatza gasifikatzen da oxigeno, bapore eta hidrogenoaren bitartez. Kasu honetan erreakzio endotermikoek behar duten beroa, erre gabeko hondakin karbonodunak erretzerakoan lortzen den berotik lortuko da. Pinochet (2013) ikertzailearen arabera, gasifikazioan gertatzen diren erreakzio kimiko garrantzitsuenen artean karbono-oxigeno erreakzioa, Boudouard erreakzioa, karbono-ura erreakzioa, hidrogenazio erreakzioa, water-gas shift erreakzioa eta metanazio erreakzioak aurkitzen dira.

Yang eta Chen (2015) frogatu duten moduan, gasifikaziotik lortutako produktu nagusiak sintesi gasa, ikatza eta tar dira. Hauen kantitateak lehengaiaren, oxidazio agentearen eta operazio baldintzen arabera izango dira. Lortutako gasa nagusiki CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> eta beste hidrokarburo arinez osatuta dago. CO eta H<sub>2</sub> kantitatea handiagoa izango da prozesua tenperatura altuagoetara eramaten bada. Sintesi gasa berotzeko edo elektrizitatea lortzeko erabili daiteke. Baita etanol, diesel edo lehengai produktu kimikoen produkzioarako ere.

Pirolisia Egiptiarren aurretik existitzen den teknologia izan arren, Pecha Brennan (2015) adierazi duen moduan, azken 30 urteetan garrantzi handiagoa lortu du erregai berriztagarriak, produktu kimikoak eta produktu karbonodunak lortzeko prozedura izategatik. Pirolisi hitza bi hitz grekoen arteko konbinazioa da: pyr, sua esan nahi duena eta lysis, banaketa edo deskonposizioa adierazi nahi duena. Beraz, etimologian oinarrituta pirolisiak suaren bidezko apurketa adieraziko du. Pirolisia oso denbora tarte laburrean, 400-600 °Cko tenperatura bitartean ematen den eta produktu moduan proportzio ezberdinetako gas, likido edo hondakin solido karbonodunak (ikatza) emango dituen tratamendu termikikoa da.

Tratamendu termokimiko honen abantailen artean, Zhang eta lag. (2015) ikusi dute nola tenperaturaren arabera, baita pirolisi denboraren arabera ere, produktu ezberdinak lortu daitezkeela. Errausketaren aurrean pirolisiak gasen emisioetan abantailak aurkezten ditu. Tratamendu termokimiko honek NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> eta metal astun gutxiago sortzen dituelako. Gainera, tenperatura txikiagoa erabiltzearen ondorioz eta oxigeno eta aire kantitate txikiagoak izategatik emisioen kontrola errausketan baino errazagoa izango da.

Pirolisi mota ezberdinetatik lortutako produktuak aztertuz gero, pirolisi motelaren produktu nagusia ikatza da. Prozesu honetan biomasa 500 °Ctara berotzen da 5 eta 30 min bitartean. Pirolisi azkarrak berriz, bio-oila emango du nagusi. Kasu honetan, biomasa oxigenorik gabe berotzen da 0,5 eta 5 s denbora tartean. Deskonposizio termikoa dela eta, bapore, aerosol eta ikatza sortuko dira. Hauek hoztu ostean balio energetiko handia daukan bio-oila sortuko da. Prozesuan kondentsatu ezin diren gasak aldiz, pirolisi erreaktoretako energia iturri moduan erabiliko dira. Pirolisi motela eta azkarrak aparte, pirolisi mota ezberdin gehiago ezagutzen dira. Shikha Baskar (2012) zientzialariak 1. taula jarraituta operazio baldintzen arabera sailkatu ditu.



Pirolisi azkarrerako adibidez, hainbat errektore mota aurkitu daitezke. Bridgwater (2012) azaltzen duen moduan, azken urteetan ikertu diren errektoreen artean ohandze fluidizatua, iturri ohandze fluidizatua, pirolisi katalitikoa kono birakari bat integratutako errektorea, torloju zurrumbilo zentrifuga duen errektorea, erradiaktibo-konbektibo arrastre emaria daukana, mikrouhinekoa, ohandze fluidizatua eta finkoa duena eta beste hainbat ikertu dira. Muturreko ohandze fluidizatuko errektoreari aipamen berezia eman behar zaio. Industria mailan Euskal Herriko Ikerlan ikerkuntza zentroan ikertu baita, Leioako Zientzia eta Teknologia Fakultateko Ingeniaritza Kimiko departamentuko Martin Olazar doktorearen eskutik.

**1.Taula.** Shikha Baskar (2012) aztertutako pirolisi motak, operazio baldintzen eta produktuen arabera.

<b>Pirolisi mota</b>	<b>Erresidentzi denbora</b>	<b>Beroketa abiadura</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Produktuak</b>
Pirolisi motela (torrefakzioa)	~30 min	Motela	~ 290	Ikatza (%80), gasa (%20) (bapore eta erretakoa).
Karbonizazioa	Egunak	Motela	~ 400	Ikatza (%35), likidoa (%30), gasa (%35).
Pirolisi azkarra	< 2 s	Oso azkarra	~500	Ikatza (%12), likidoa (%75), gasa (%13).
Flash pirolisia	< 1 s	Azkarra	< 650	Bio-oil, produktu kimikoak, gasa.
Pirolisi oso azkarra	< 0,5 s	Oso azkarra	~ 1000	Produktu kimikoak, gasa.
Pirolisi intermedia	~ 10-30 s	Ertaina	~ 500	Ikatza (%25), bi faseko likidoa (%50), gasa (%25).
Pirolisia hutsean	~ 2-30 s	Ertaina	400	Bio-oil
Hidropirolisia	< 10 s	Azkarra	< 500	Ikatza (%12), likidoa (%78), gasa (%10).
Metano pirolisia	< 10 s	Azkarra	>700	Produktu kimikoak

Pirolisia produkzio komertzialerako hainbat erregai, disolbatzaile, produktu kimiko eta beste hainbat produktu lortzeko metodoa izan da. Mohan eta beste ikertzaileen (2006) arabera, produktuak zelulosa, hemizelulosa eta estraktuetako pirolisiaren ondorioz lortutako produktuen arteko konbinaketa konplexua izango dira. Erreakzio sekundarioen produktuak erreakzio primarioen produktuen, pirolisi produktuen eta hasierako lehengaiaren molekulen erreakzio gurutzatuen ondoriozkoak dira. Bridgwater eta lag. (1999) alde batetik, polimero bakoitzaren deskonposizio hedadura pirolisi errektorearen operazio parametro, tenperatura, berotze-abiadura eta presioaren arabekoak izango direla adierazi dute. Beste aldetik, bigarren mailako erreakzioak bilketa baino lehenagoko denbora-tenperatura historiaren eta errektorearen konfigurazioaren arabekoak izango direla.

Yaman (2004) azaldu duen moduan, produktuak pirolisi tenperaturaren arabera, frakzio solidoa material inorganikoen errautsak, konbertitu ez diren solido organikoak eta hondakin karbonodun kantitate ezberdinaz osatuta egongo dira. Lortutako ikatza estruktura porotsua eta gainazal egokia izanez gero, karbono aktiboaren produkzioarako erabiliko da. Beste hainbat autoreek aztertu bezala (Bridgwater eta lag., 1999; Bridgwater, 1999, 2013; McKendry, 2002a; Amutio eta lag., 2011, 2012; Su eta lag., 2012), pirolisiko gas nagusiak CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eta kantitate txikiago batean gas organikoak eta ur baporea osatzen dute. Frakzio likidoa, ura eta produktu organikoen nahaste konplexua da. Zelulosa kantitate handia daukan biomasatik lortutako frakzio likidoak normalean azido, alkohol, aldehido, zetona, eter eta konposatu fenolikoak izaten ditu. Likido pirolitiko konposatu aromatiko eta alifatiko oxigenatuen nahaste konplexua da. Tar nahaste beltza erretxinak, bitarteko karbohidratoak, fenolak, aromatikoak, aldehidoak eta hauen produktu kondentsagarriak eta beste deribatu batzuk osatzen dute. Bio-oilak tratamendu batzuk jasan behar izatea gerta daiteke. Adibidez, partikulen filtrazioa egitea, metal alkanikoak kentzea edo oxigeno kantitatearen murrizketa.

Bridgwater (1999) azaldu bezala, biomasa lignozelulosaren pirolisitik sortzen den likidoa interes handia piztu du azken mendeetan. Produktu likido hau bio-oil moduan ezagutzen da. Kolore marroia eta ke usaina du normalean. Bridgwater (1999) eta Shihadeh eta Hochgreb (2002) ikertzaileen arabera, garraiorako etorkizun handiko erregaia izan daitekeela pentsatzen da. Baina oxigeno kantitate altuak, bero botere eta lurrunkortasun baxuak eta pizte denbora luzeak izateak problemak dakartza gero bizitza errealean erabiltzeko. Biomasatik edo erregai fosiletatik lortutako olioak alderatzen badira, 2. taulan hauen arteko propietateen arteko alde nabaria ikusi daitezke. Hala ere, Czernik eta Bridgwater (2004) eta Martínez eta lag. (2014) aztertutakoaren arabera, likido produktuaren dentsitatea, biskositatea, distilazioa eta beste hainbat propietateak, erabilitako lehengaiaren, erreaktorearen eta operazio baldintzen araberrakoak izango dira.

## 2. Taula. Martínez eta lag. (2014) emandako bio-oil eta olio astunaren propietateak.

Propietate fisikoak	Bio-oil	Olio astuna
Hezetasuna (%p/p)	15-30	0,1
Pisu espezifikoa	1,2	0,94
Konposizio elementala (%p/p)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Errautsak	0-0,2	0,1
BA (MJ kg <sup>-1</sup> )	16-19	40
Biskositatea (50 °C) (cP)	40-100	180
Solidoak (%p/p)	0,2-1	1
Hondakin destilatua (%p/p)	50tik gora	1

Alde batetik, biomasatik lortutako bio-oila erregai fosiletatik lortutako olio astunaren aurrean abantaila asko aurkezten ditu. Olio astuna ez bezala, bio-oila erregai berriztagarria baita. NO<sub>x</sub> emisioak %50 txikiagoak izanda eta SO<sub>x</sub> emisioak nuluak direlarik biomasak sufre kantitate arbuigarriak ditu. Ondorioz, Mohan eta lag. (2006) aztertu duten bezala, bio-erregaiak garbiagoak dira eta askoz ere kutsadura gutxiago eragiten dute. Beste aldetik, Martínez eta lag. (2014) arabera, erregai moduan erabiltzerakoan hainbat desabantaila aurkezten ditu. Biomasatik lortutako produktu likido honek ur kantitate handia duelako, baita biskositate, oxigeno eduki, solido kantitate eta ezegonkortasun kimiko handia ere. Honetaz gain, Oasmaa

eta Czernik (1999) ikertzaileek korrosioa eta pizte propietate txarrak dituela azpimarratu dute.

Oxigeno kantitatea erabilitako biomasaren arabera izango da. Baita prozesuaren operazio baldintzen arabera ere (tenperatura, erresidentzi denbora eta beroketa profilak). Pirolisi baldintzak gero eta zorrotzagoak izan, likido organikoaren frakzioa txikiagoa izango da. Czernik eta Bridgwater (2004) ikertzaileen arabera, baporeen deskonposizioa eta gasen formazioa emango da likido organikoa oxigeno kantitate gutxiagorekin utziz. Oxigeno kantitate honek, bio-oila eta olio astuna bereizten dituen propietate garrantzitsuena da. Oxigeno kantitate altuak energia dentsitate baxua izatera eramaten baitu. Biomasatik lortutako produktu likidoak %50eko energia dentsitate txikiago izango du erregai fosiletatik lortutako olio astunarekin konparatuz. Hau izango da bio-oilari ezegonkortasuna ematen diona.

Ur kantitateari dagokionez, pirolisian ematen diren hidratazio erreazioen ondoriozkoa da. Abantailak zein desabantailak aurkezten ditu. Abantailen artean, uraren presentziak biskositearen txikitzea dakar eta ondorioz, errektuntzarako onurak. Tenperatura profil uniformeagoa errazten du eta NO<sub>x</sub> emisioen txikiagotzea. Desabantailen artean, hezetasuna kentzeko helburuarekin laginari aurretratatamendu gehiago egin behar izatea.

Lurrunkortasunari dagokionez, Czernik eta Bridgwaterrek (2004) biomasako pirolisi olioak azukreak eta fenol oligomeriko bezalako lurrungaitzak diren material asko dituela aztertu dute. Ondorioz, olioak 100 °Ctan lurruntzen hasten da baina distilazioa 250-280 °Ctan geldituko da. Hasierako materialaren %35-50 inguru lurrundu gabe utziz. Horregatik, bio-oila ezin da erabili errektuntza aurretik lurrunketa osoa eman behar direneko aplikazioetan.

Biskositeari dagokionez, honen balioa bio-oilaren kasuan azkarrago behera egiten du gero eta tenperatura altuagoetan lan egiterakoan petroliotik lortutako olioaren biskositearekin alderatuta. Horregatik, beroketa aurretratatamendu arin batek ponpaketa erraztuko du. Biskositearen txikiagotzeak disolbatzaile polarren gehikuntzaren ondoriozkoa izan daiteke. Metanol edo azetonaren gehikuntzak eragina. Desiragarriak ez diren efektuen artean, biskositearen handiagotzea denboran zehar aipa daiteke. Zoritxarrez, biskositea konstante mantentzea ezinezkoa da. Czernik eta lag. (1994) aztertu duten moduan, olioan duden hainbat osagaien arteko errektzio kimikoak direla eta handiagotuz joango da denboran zehar.

Korrosioari dagokionez, bio-oilak azido organiko nahikotxo ditu. Besteak beste, azido azetiko eta formikoa. pH 2-3 ingurukoa izanik korrosioak dira hainbat materialetan. Gainera, tenperatura altuak erabiltzerakoan eta ur kantitate handia dagoenean korrosioa gehiago nabarmenduko da.

Errektuntzari dagokionez, bio-oila sugarra da baina ez sukoia. Lurrunkorrak ez diren osagai kantitate handia dela eta, pizketarako energia handia behar du. Baina behin piztuta,ugar egonkorrekin erretzen da.

Pirolisitik lortutako produktu nagusiaren abantailak eta desabantailak aztertuta, oraindik ikerketa sakonak egitea geratzen dela ondoriozta daiteke. Honen propietateak hobetzeko edota bio-oilari eraginkortasun handiagoa aterako dioten teknologien garapenerako. Aylón eta beste autoreen (2010) arabera, pirolisian lorturiko produktuentzako merkatu zabala ez egoteak industrian interes gutxiko teknologia bihurtzen du. Murillo eta lagunek (2006) hiru produktu nagusien bideragarritasun ekonomikoak hauen erabileraren garrantzia definituko dutela aipatu dute. Produktu likidoa adibidez, petrolio gordinarekin lehiatu behar izango du eta honen arabera ikusi ahal izango da zer nolako posibilitateak dituen bio-oilak energia munduan.

Lan honetan erabilitako pirolisi mota 1. taulan agertu ez arren, pirolisi oxidatiboa izan da. Pirolisi oxidatiboa pirolisia ez bezala, oxigeno kantitate txikiak erabiltzen ditu. Oxigeno kantitate hauek produktu hegazkorrenak lurrundu ondoren partikulan geratzen den ikatzaren errekuntza eragiten dute. Honen ondorioz, partikularen konbertsioa handiagoa izango da eta biomasa hondakin gutxiago sortuko da. Amutio eta lag. (2012) esan bezala, erabilitako oxigeno kantitate txikietatik erregaien errekuntza ematerakoan lortzen diren gas produktuak energia balio altukoak dira eta tratamenduan bertan erabili daitezke. Pirolisia emateko behar bezain beste energia sortzen dutelako. Ondorioz, pirolisi oxidatiboak gero eta interes handiago piztu du industria mailan. Energia integrazioa, operazio kostuak eta prozesuen malgutasuna errazten dituelako.

Ikertzaile ezberdinen arabera, oxigeno kontzentrazioa handiagotzeak biomasaren polimeroen konbertsio maila handiagoa eman dezake. Liu eta lag. (2004) diotenez, adibidez, zikloparafina oxigeno atmosferan errazago deskonposatuko da. Konposatu aromatikoentzat berriz, oxigenoak produktu hegazkorren etekina sustatuko du eta azido eta lipidoentzat fusiorako indarra eta hegazkorren lurruntzerako erresistentzia txikiagotuko du. Orokorrean, oxigenoaren presentzia pirolisian biomasaren konbertsioa eta hegazkorren kantitatea handiagotzen du. Bestalde, hegazkorren edukia erabilitako materia organikoaren arabera aldatzen da. Adibidez, ziklohexanoaren pirolisi oxidatiboan inertean baino CO gehiago sortzen da. Oxigenoak materia inorganikoan eragina dauka ere. Nahiz eta orokorrean sufrea edukia txikia izan Su eta lag. (2012) aztertu dute sufrea nabarmenki txikiagotu daitekeela atmosfera oxidatiboan lan egiten denean.

## **1.2 TRATAMENDU TERMOKIMIKOEN ARTEKO KONPARAKETA**

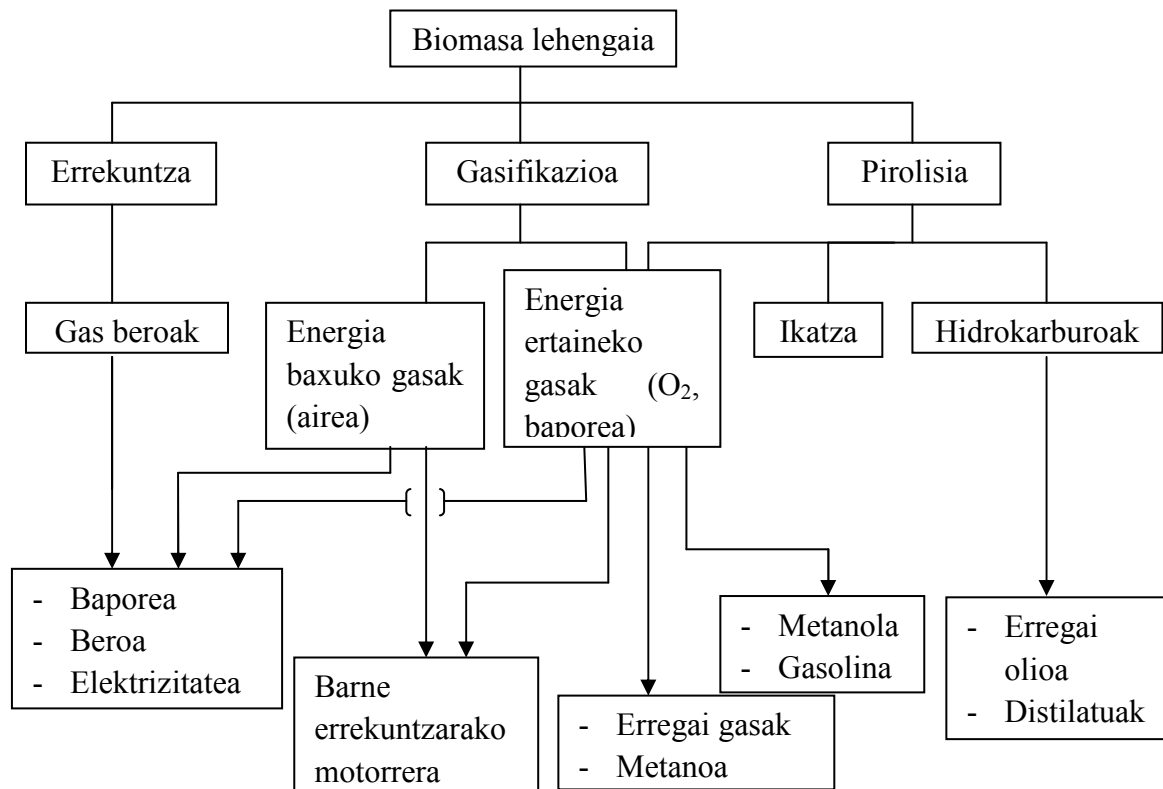
Erabilitako tratamendu termokimikoaren arabera, bitarteko prozesu eta produktu ezberdinak emango dira. McKendrykek (2002b) 1. irudian biomasa lehengai izatetik produktu izatera pasatzeko erabilitako teknologiaren arabera jarraitutako prozesuak azaltzen ditu.

Errekuntzak erregaia oxidatzeko oxigeno kantitate nahikoarekin lan egiten du. Gasifikazioak oxigeno edo bapore kantitate eskasarekin lan egiten duenez ez da oxidazio erreakzio osorik ematen eta pirolisia oxigenorik gabe emango den erreakzioa da.

Temperatura tarte ohikoena errekuntza eta gasifikaziorako 800-1200 °C bitartekoa da baina normalean gasifikazioa errekuntza baino temperatura baxuagoetan ematen da. Gasifikatzaileek bizitza denbora luzeagoa izan dezakete eta hori errekuntza plantarekin konparatuz mantentze kostu txikiagoak behar izatea eragiten du. Baita aire emisioak baxuagoak izatea ere. Oxido sulfuro eta nitrogenoak tenperatura altuetan bakarrik ematen direlarik. Pirolisia berriz, 350-600 °C bitarteko tenperaturan emango da.

Errekuntza galdaran ematen da baporea sortzeko helburuarekin. Ondoren, bapore turbinaren bitartez elektrizitatea lortzen delarik. Errekuntzatik lortutako beroa, gune batzuk edo ura berotzeko prozesu industrialetan erabili daiteke. Intereseko erabilerak hauek bakarrik badira, tratamendu termokimikoetatik ekonomikoki interesgarriena errekuntza izango litzateke. Gasifikaziotik sortutako gasak motor, gas turbina edo erregai-pilekin batera lan eginez elektrizitatea sor dezakete. Metodo hauen bitartez lortutako elektrizitatea bapore turbinetatik lortutakoa baino hobea da. Erregai gaseosoak tutuerietatik garraiatu ahal direnez plantatik beste edozein lekutara, gasifikazioko gasak bero edo energia moduan erabili daitezke. Purifikatutako sintesi gasa produktu kimikoetan bihurtu daitekenez, industria kimikorako lehengai garrantzitsua izango da. Pirolisitik lortutako bio-oila errekuntza galdaretarako erregai iturri moduan erabili daiteke. Baita findu ondoren garraiorako erregai moduan edo lehengai

moduko produktu kimiko moduan ere. Bio-oila sintesi gasa baino errazago garraiatu daiteke baina biltegiatzea zailagoa izango da pirolisi likido honek sortzen duen korrosio handiaren ondorioz.



**1. Irudia.** McKendryk (2002b) definitutako prozesu nagusiak, bitartekoak eta produktuak biomasaren konbertsioan.

Gasifikazioak eta pirolisiak sortutako ikatz produktua lurzoru zuzenketarako edo karbonoa aktibatzeke aitzindari moduan erabiltzen da. McKendryk (2002b) azaltzen duen moduan, errekuntzako produktu nagusia beroa da. Gasifikazioak beroa eta gas erregaia sortzen ditu. Pirolisiak berriz, bio-oil, gasak eta beroa sortzen ditu produktu nagusi moduan. Pirolisi eta gasifikaziotik ikatza lortuko da ere.

Errekuntzarako errektore ezagunena ohiko ohantzea da. Finkoa edo mugikorra, horizontala edo inklinatua, zein higidura bibrakorrekoak aurkitu daitezke. Azken urteetan, biomasa erabiltzen duten zentral termoelektrikoetan ohantze fluidizatua erabiltzen hasi da. Biomasaren gasifikazioa antzinatik erabilitako prozesua izanda gas produktuak galdara eta labeetan erabili dira orain dela asko. Hala ere, elektrizitatea sortzea motor, turbina edota erregai-piletatik ezin izan da lortu orain dela gutxira arte. Zailtasun nagusi eta garrantzitsuena aurkitu da likido frakzioa gas produktuetatik kentzeko. Gaur egun, likidoa kentzeko teknologiak garapen egokia izan dute eta biomasaren gasifikazioa beroa eta energia lortzeko komertzializatuta dago jada. Pirolisi teknologiak berriagoak direnez ez dira errekuntzak edo gasifikaziokoak bezain beste erabili. Proiektu gutxi batzuk daude martxan eta pirolisi errektoreak produzitzen dituzten enpresa gutxi. Gehitu beharra dago biomasaren erabilera energia lortzeko hainbat muga aurkitzen dituela. Adibidez, kostu altua, eraginkortasun baxua eta lehengaien baliabideak. CO<sub>2</sub> emisioen txikiagotzean eta energia produkzio seguruagoan lan egiten duten politika legeak falta dira ere.

## 2 HELBURUA

Biomasak gaur egun energia iturri bezala duen garrantzia aztertuta, honen konbertsio eraginkorra emango duten erreaktoreak diseinatzeko parametro zinetikoak ezagutzea garrantzitsua da. Horregatik, pirolisi oxidatiboaren modelakuntza zinetikoa aztertzea izango da helburua. Analisi termograbitmetrikoaren bitartez biomasaren masa galera aztertu eta lortutako datu esperimentaletatik biomasaren konbertsioaren eboluzioa ezagutuko da. Modelo zinetiko ezberdinetatik abiatuz ekuazio zinetikoen laguntzaz konbertsio balio teorikoak kalkulatu dira. Konbertsio teoriko hauek kalkulatu ahal izateko parametro zinetiko batzuk ezagutzea beharrezkoa da. Hauek ezezagunak direnez, optimizazio tekniken bitartez parametro zinetiko optimoak bilatuko dira. Kalkulaturiko konbertsio balio teorikoak konbertsio balio esperimentalekin hobekien doitzeko xedearekin.

### 3 ESPERIMENTALA

#### 3.1 MATERIALA

Lan honetan erabilitako materiala biomasa izan da. Biomasa mundu osoan aurkitu daitekeen lehengai da. Biomasaren erabileraz hitz egitea jasangarritasunaz hitz egitea da. Biomasa begetala era ezberdinetan aurkitu daiteke ingurugiroan. Adibidez, landare, zuhaitz eta alga moduan. Nekazaritza teknika berriak urteetan zehar landaturik izan ez diren lurak landatzea ahalbidetu dute azken urteotan. Hala ere, biomasa energia iturri modura erabiltzeak eztabaida asko ekarri ditu. Honen erabilerak gizakiaren eguneroko elikagaien prezioan eragiten duelako. Elikagaiak izan beharrean energia lortzeko lehengaiak izateagatik. Eztabaida ekar ez ditzakeen biomasa mota biomasa lignozelulosikoa da. Hau ez baita gizakion elikagaia. Nekazaritza hondakinak, egurra, egurretatik lortutako produktuak eta baso hondakinak osatzen dute talde hau.

Pirolisia industria ikuspuntu onena bereganatzen du biomasaren baliostapenerako. Operazio baldintzak optimizatu ahal baitira gas, likido eta solido kantitateak handiagotzeko. Biomasa zelulosa, hemizelulosa, lignina eta beste konposatu organikoen nahastea da. Konposatu bakoitzaren pirolisia abiadura eta bide ezberdinetatik lortzen da. Bridgwater eta lag. (1999) biomasaren pirolisian egindako berrikusketan azaltzen duten bezala, ligninak pirolisi prozesuari egonkortasun termikoa emango dio, zelulosa eta hemizelulosa ez bezala, tenperatura tarte zabalagoan degradatzen delako. Hala ere, hiru konposatu hauen deskonposizio luzapena, tenperatura, berotze abiadura eta presioaren araberakoa izango da. Bigarren mailako erreakzioen maila berriz, eta ondorioz produktuen etekina, erreakzio konfigurazioaren araberakoa izango da.

Atal esperimentalerako erabili den biomasa mota pinua izan da. Aurretik jasandako tratamendu bakarra honen lehorketa izan da. Pinuaren propietate fisiko-kimikoak ezagutzeko, hainbat neurketa mota ezberdin egin dira. Lortutako datuak 3. taulan adierazi dira.

**3. Taula.** Saldarriagaren (2015) eskutik pinuaren karakterizazioa.

Propietatea	Pinua
Hezetasuna (%p/p)	8,1
Materia hegazkorra (%p/p)	78,9
Ikatza (%p/p)	11,8
Errautsa (%p/p)	1,2
C (%p/p)	42,8
H (%p/p)	6,4
N (%p/p)	0,1
O (%p/p)	50,6
S (%p/p)	0,0
BA (MJ kg <sup>-1</sup> )	18,8

### 3.2 ANALISI TERMOGRABIMETRIKOA

Biomasaren karakterizazio azkarra egiteko jarraitutako metodologia TGA Q5000IR ekipoan ASTM D5142 estandarrean oinarritzen da. Biomasa lignozelulosikoa osatzen duten polimero bakoitzaren (hemizelulosa, zelulosa eta lignina) edukia, biomasaren hezetasuna, konposatu hegazkorak, ikatza eta errauts kantitatea pauso bakar batean ezagutzeko bidea da.

Ekipoak sentikortasun altuko termobalantza bat dauka integratuta. Honek, elikagailu automatikoa erabiliz sartutako lagin ezberdinen masa galera neurtuko du pirolisi oxidatiborako. Laginak berotzeko labeak simetrikoki kokaturik dauden lau infragorriko lanpara ditu. Beraz, laginen beroketa izpi infragorrien bitartez emango da.

Ekipoan aztertutako biomasa laginek jasan duten masa galera aztertzeko hainbat operazio parametro definitu behar izan dira aldeztu aurretik. Adibidez, gas mota eta bere emaria, berotze abiadura eta periodo isotermikoen denbora eta tenperatura.

Prozedura esperimentalarekin hasteko, egin nahi diren bezain beste saiakuntzetarako TGA Q5000IR ekipoak dituen platinozko zestatxoak zehaztu egin dira. Jarraitzeko, gutxi beherako masa kantitate berdina bota da zestatxo bakoitzean. Balio zehatza izan ez denez, amaieran emaitzak % masa balioetan emango dira. Ondoren, ordenagailuan lagin bakoitzari egin beharreko metodoa sartu da. 4. taulan agertzen den legez, bost metodo ezberdin erabili dira. Zeinetan nitrogeno eta aire emariak aldatu diren oxigenoaren kontzentrazioa aldatzeko helburuarekin. Nahiz eta saiakuntzarik ez egin, nitrogeno emaria etengabe pasatzen da termobalantzatik. Aire emaria berriz, lagina dagoenean bakarrik pasaraziko da.

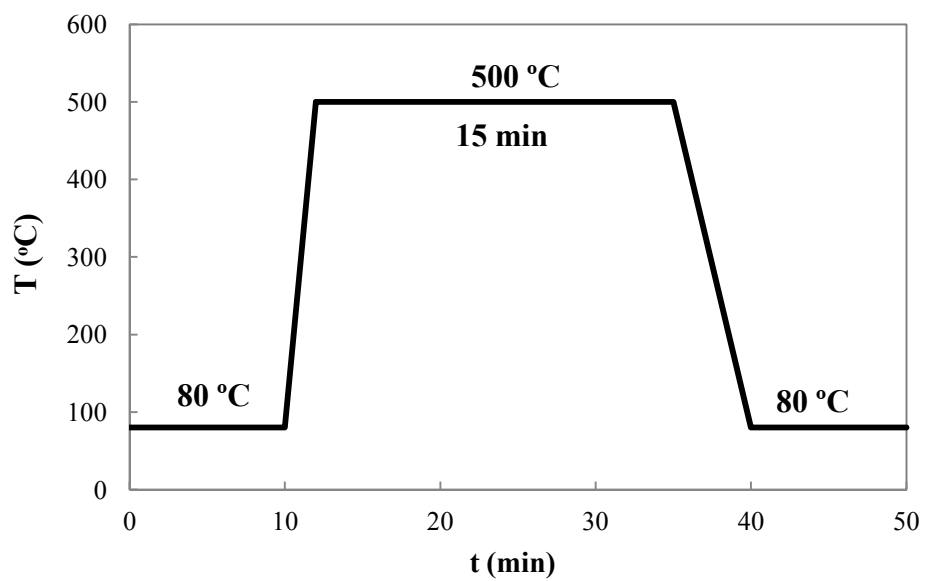
**4. Taula.** Nitrogeno eta aire emariak oxigeno kantitatearen arabera.

O <sub>2</sub> (%p/p)	Q <sub>N<sub>2</sub></sub> (ml min <sup>-1</sup> )	Q <sub>aire</sub> (ml min <sup>-1</sup> )
0	10	30
2	36	4
5	31	10
10	21	19
20	2	42

Saiakuntza bakoitzaren hasieran biomasa lagina, aire emaria eta nitrogeno emaria batera sartu dira. Jarraitutako metodologiak hasierako 10 min lagina 80 °Cko tenperaturan mantendu du. Denbora tarte honetan biomasak daukan hezetasuna kentzeko uraren lurruntzea eman da eta modu honetan 10 min hauek pasa ondoren lagina lehortuta geratu da. Masa galeraren balioari erreparatu gero, laginak zeukan hezetasuna neurtu ahal izan da. Jarraitzeko, 500 °C edo 600 °Cko tenperaturara (saiakuntzaren arabera) oso azkar berotzeko agindu zaio. Tenperatura hori lortzerakoan berriz, bertan 15-20 min mantentzeko eskatu zaio. Modu isotermikoan masaren pirolisi oxidatiboa gertatzeko helburuarekin. Denbora tarte horretan, hasieran sartutako aire eta nitrogeno emariak daudela, lagina pirolisatu eta erre egin da. Amaitzeko, inongo hozte abiadura zehaztu barik 80 °Cko tenperaturara hozteko agindu zaio. Aurretik burututako 15-20 min eta 500 °C edo 600 °Cko erreazioetan masa galera osoa eman delako. 2. irudiaren bitartez jarraitutako metodologia modu eskematikoan azaltzen da.



Pirolisi oxidatiborako metodologia hau jarraitu ondoren, ekipoak denbora, temperatura eta masa galeraren datu esperimentalak eman ditu.



**2. Irudia.** TGA jarraitutako metodologia.

## 4 MODELAKUNTZA ZINETIKOAREN GARAPENA

Bibliografian oinarrituta (Ballester eta Jiménez, 2005; Jiménez eta lag., 2008; Amutio eta lag., 2012), hiru modelo ezberdin proposatu dira pirolisi oxidatiboaren zinetika ezagutzeko. Horretarako, TGA bitartez lortutako datu esperimentalak erabiliko dira. Tenperatura eta masa galera datuak garrantzitsuenak izanda.

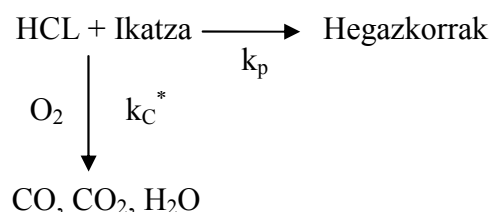
### 4.1 A MODELOA

Biomasaren pirolisi oxidatiboaren azterketa egiteko oxigeno kontzentrazio ezberdineko (0, 5, 10 eta 20 %p/p) gas emariak erabili dira. Biomasako hiru polimero nagusietan oxigeno honek izan dezakeen eragina aztertzeke helburuarekin. Hau ikusteko pirolisi oxidatiborako modelo zinetiko bat garatu egin da.

Modelo hau garatu duten ikertzaileen arabera (Amutio eta lag., 2012), pirolisi oxidatiboa pirolisiaren eta errektuzaren arteko konbinaketa da. Mekanismo multi-konponenteko modelo bezala definitzen dena. Modelo honek alde batetik, biomasaren hemizelulosa (HC), zelulosa (C) eta ligninaren (L) pirolisia aztertzen du. Beste aldetik, biomasaren pirolisiaren ondoren geratutako ikatzaren errektuzia.

Hala ere, Chen eta Kuo (2011) ikertzaileen arabera, oso zaila da hemizelulosa eta zelulosa polimero indibidualen pirolisia ikatza sortzea. Saldarriaga eta lag. (2015) azaldu moduan, ligninaren pirolisia berriz, material honen sorpenaren eragilea dela esan daiteke. Horregatik, pirolisi ondorengo ikatz kantitatea ligninaren edukiarekin erlazio zuzena izango du. Ligninatik deribatutako konposatu fenolikoak birpolimerizazio errektuzioak 100 °Ctik gora ikatza emango baitute. Hau dela eta, ligninaren konposizioa kalkulatzeko pirolisiaren ondoren geratzen den ikatz masa kontuan hartu behar da. Hori dela eta,  $X_{oo,PL} \leq X_L$  baldintza betetzen bada ligninaren konposatu hegazkorak arbuigarriak izango dira. Hemizelulosa eta zelulosaren pirolisi indibidualetarako berriz, materia guztia hegazkorra izanda pirolisi etaparen ondorengo masa kantitateak nuluak izango dira. Pirolisi ondoren geratzen den ligninaren masa kantitatea ezagutzeko, hau da, ikatzaren masa, masa osoari erraunts kantitatea kenduz lortuko da.

3. irudian modu eskematikoan azaltzen da aurretik azaldutako modeloa.



### 3. Irudia. A Modeloa.

$$\frac{dX_{HC}}{dt} = k_{p,HC}(X_{oo,HC} - X_{HC}) + k_{C,H}^*(X_{oo,HC} - X_{HC}) p_{O_2} \quad (1)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_{p,C}(X_{oo,C} - X_C) + k_{C,C}^*(X_{oo,C} - X_C) p_{O_2} \quad (2)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = k_{p,L}(X_{oo,PL} - X_L) + k_{C,L}^*(X_{oo,L} - X_L) p_{O_2} \quad (3)$$

$$X_{oo,pL} \leq X_L \text{ bada, } k_{p,L}(X_{oo,pL} - X_L) = 0$$

$$X_{\infty,pL} = \frac{W_{o,L} - W_{\infty,pL}}{W_o - W_{\infty}} \quad (4)$$

Autore askok proposatu dute material polimerikoen degradazioa lehenengo ordenako ekuazio zinetiko batengatik definituta dagoela. Ondorioz, pirolisi zinetika eta errektuntza zinetika kontuan hartu direla (1), (2) eta (3) ekuazioen bitartez, biomasako polimero nagusienak jasan duten konbertsio aldaketa denboran zehar definitu da. (4) ekuazioak ligninaren infiniturako pirolisi errektzioko konbertsiorako ekuazioa definitzen du.

$$k = k_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (5)$$

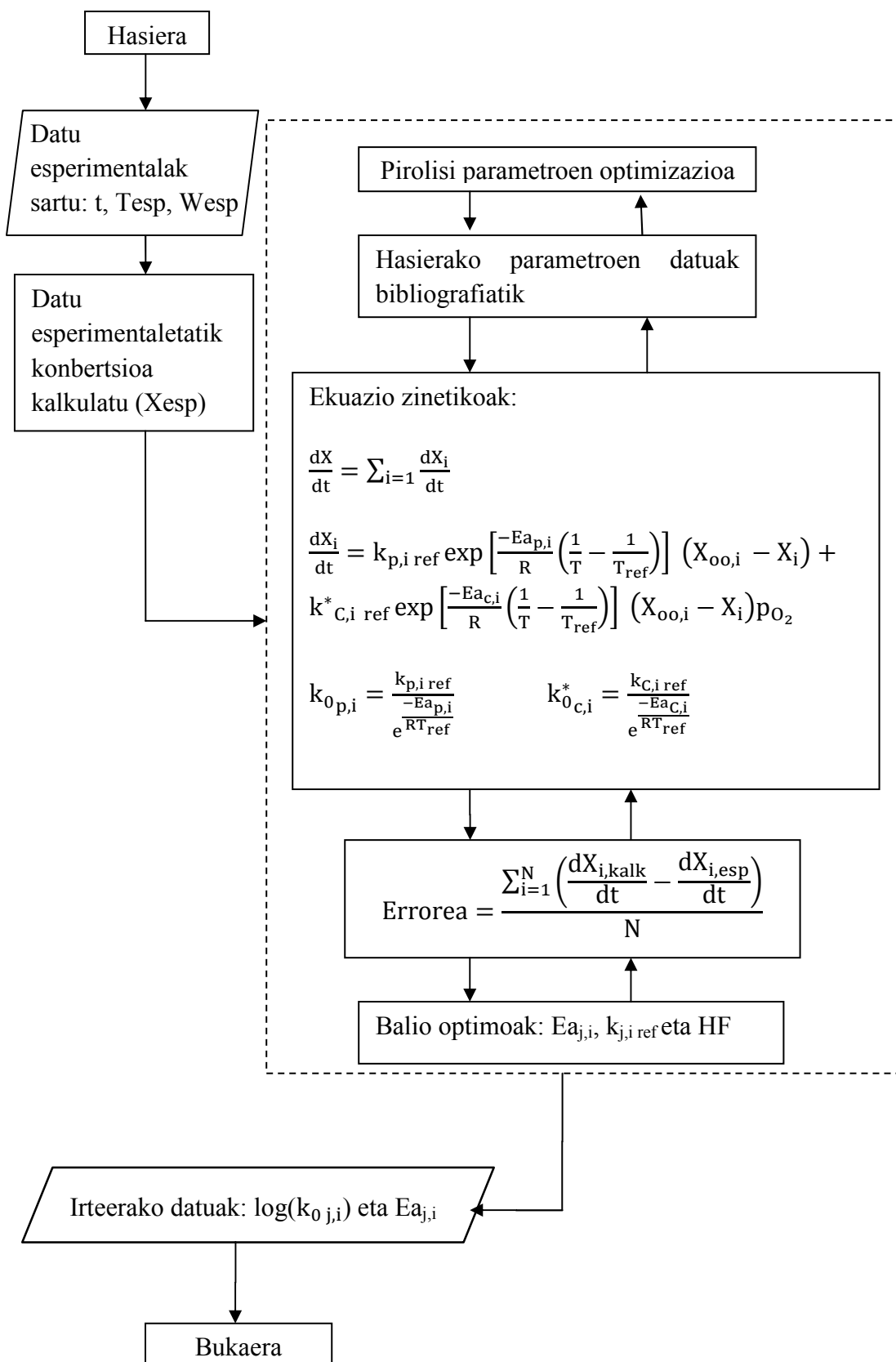
Konstante zinetikoak (5) Arheniusen ekuazioaren bitartez definitu dira.

$$\frac{dX}{dt} = \sum_{i=1} \frac{dX_i}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = (k_{p,HC} + k_{C,HC}^* \cdot p_{O_2})(X_{oo,HC} - X_{HC}) + (k_{p,C} + k_{C,C}^* \cdot p_{O_2})(X_{oo,C} - X_C) + k_{p,L}(X_{oo,pL} - X_L) + k_{C,L}^*(X_{oo,L} - X_L) p_{O_2} \quad (7)$$

(6) ekuazioak biomasaren hiru polimero nagusien batura eginez biomasa osoaren konbertsioa denboran zehar adieraziko du. (6) ekuazioa garatuta (7) ekuazioa lortuko da. Modu honetan ekuazio bakar batean biomasaren pirolisi oxidatiboaren zinetika azaldu daiteke. Biomasa partikularen bero transferentzia arbuigarria izan dadin tamaina txikiko partikulak aztertu dira. Ondorioz, partikulak beti tenperatura berdina duela suposatuz, ez da partikularen energia balantzerik definitu.

Modelakuntza zinetiko honen parametro zinetiko optimoak lortzeko algoritmo espezifiko bat idatzi da Scilab-en. Zeinak Adams metodoan oinarritutako ode subrutina baten bitartez pirolisi oxidatiborako zinetika ekuazio diferentzial arruntak integratu dituen hemizelulosa, zelulosa eta ligninaren degradazioaren masa galeran oinarrituz. Fminsearch funtzioaren bitartez balio esperimentalak kalkulaturikoekin hobeto doitzen dituen parametro zinetikoen balioak lortu dira. 9. irudiak modu eskematikoan azaltzen ditu Scilab programan jarraitutako pauso guztiak.

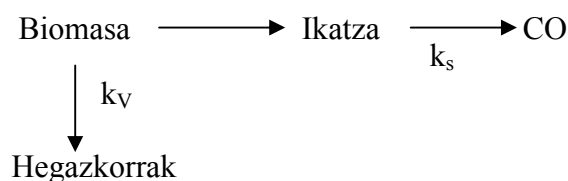


#### 4. Irudia. A modeloaren prozedura.

## 4.2 B MODELOA

Modelo hau Jiménez eta lag. (2008) egindako ikerkuntzan oinarritzen da. Pirolisi eta errektuntza errektzioen zinetikan azterketa sakona eginez. Parametro zinetikoak lortzeko biomasa partikulen pirolisi oxidatiboaren modelakuntza egin da. Partikularen tamaina eta errektuntza baldintzak kontuan izanik.

Aurreko modeloan biomasaren polimero bakoitzaren pirolisi oxidatiboak aztertu dira banan-banan eta lehendabizi pirolisia eta ondoren errektuntza ematen direla kontuan hartu da. Kasu honetan, biomasaren partikula osoa aztertu egin da eta pirolisia eta errektuntza aldi berean ematen direla kontsideratu da. Modelo hau eskematikoki azaltzen da 5. irudian.



### 5. Irudia. B Modeloa.

Modelo honek biomasa partikula termikoki meheak direla kontsideratzen du. Hau da, partikula barruko tenperatura gradientea arbuigarria dela. Aurreko kasuan ez bezala, parametro zinetikoak partikularen propietate fisikoekin menpekotasun handia izango dute. Hauek partikularen azalarekin proportzionalki aldatuko direlarik. Jiménez eta lag. (2008) deskribatu dutenaren arabera, biomasaren pirolisi oxidatiboaren ondorioz karbono monoxidoa baino ez dela askatzen kontsideratuko da.

Zinetika aztertzerakoan sarrerako gas emariaren oxigenoa pirolisiko produktu hegazkorrekin emandako kontra-difusioa aztertu da. Pirolisiko tenperatura altuak direla eta, hasierako uneetan biomasaren produktu hegazkorrenak askatu dira. Ondorioz, partikularen ikatzaren errektuntza emateko sarrerako gas emariaren oxigenoa partikularen gainazalera heldu behar da. Gainazalera heltzeko hainbat etapa fisiko-kimiko gainditu behar izango ditu. Abiadura globala prozesuko etapa motelarengandik determinatuko da. Etapa fisikoak kanpo eta barne difusio eta kontra-difusioak izango dira. Etapa kimikoak berriz, absortzioa, errektzio kimikoa eta desortzioa. Kasu honetan, dinamika baldintzatuko duten etapak etapa fisikoak izango dira. Kanpo difusio eta kontra-difusioen erresistentziak arbuigarriak izango dira gas emariak abiadura handia baldin badu. Barne difusio eta kontra-difusioaren erresistentziak berriz, partikularen poroen tamaina txikia bada.

$$N = N_{O_2} + N_{CO} = 0 \quad (8)$$

Jiménez eta lag. (2008) aztertutako modeloan etapa fisikoen erresistentzia kontuan hartu da. Ondorioz, sarrerako gas emariko oxigenoak biomasa partikularen pirolisiaren ondorioz sortutako COarekin emango du kontra-difusioa. CO eta O<sub>2</sub> kantitate berdinean aurkitzen direla suposatu da. Hau da, partikulara sartzen den oxigeno mol bakoitzeko CO mol bat askatu dela. Ondorioz, bi osagaien emari molarra berdina izango da baina kontrako norabidean. (8) ekuazioan agertzen den moduan kontradifusio ekimolekularra emanez.

$$J_{O_2} = -J_{CO} \quad (9)$$

(9) ekuazioaren arabera, difusio emariak berdinak baina kontrako norabidean izango dira ere.

$$J_{O_2} = -D \frac{dc_{O_2}}{dz} \quad (10)$$

$$J_{CO} = -D \frac{dc_{CO}}{dz} \quad (11)$$

Aurreko (8) eta (9) ekuazioak Fick-en legea jarraituko dute. Nahasketa bitarrentzat, emari eta kontzentrazio gradientearen arteko proportzionaltasun zuzena jarraituko da. (10) eta (11) ekuazioetako J konposatu bakoitzerako difusio emaria definitzen du. D berriz, difusio koefizientea bi konposatuentzat eta c konposatu bakoitzaren kontzentrazio molarra izango da.

$$J_{O_2} = -\frac{c D_{O_2 CO}}{(z-z_1)} (X_{O_2,1} - X_{O_2}) \quad (12)$$

$$J_{CO} = -\frac{c D_{CO O_2}}{(z-z_1)} (X_{CO,1} - X_{CO}) \quad (13)$$

Kontzentrazio totala, presioa eta temperatura konstanteak badira eta mol frakzioak konstante mantentzen badira film egonkorrean zetik  $z_1$ ra (10) eta (11) ekuazioak integratu ahal dira (12) eta (13) ekuazioak lortzeko. Horrela egoera egonkorrean frakzio molarrak distantzian linealak izango dira.

$$c = c_{O_2} + c_{CO} \quad (14)$$

$$dc = dc_{O_2} + dc_{CO} = 0 \quad (15)$$

$$dc_{O_2} = -dc_{CO} \quad (16)$$

Kontzentrazio molarraren balioa (14) ekuazioak adierazten duen moduan, konposatu bakoitzaren kontzentrazio molarren arteko batura izango da. Gainera kontzentrazio molarra film egonkorrean konstante denez, (15) ekuazioaren bitartez kontzentrazio molarren diferentzialak eta ondorioz (16) ekuazioa lortu daiteke.

$$\frac{D_{O_2 CO}}{dz} = \frac{D_{CO O_2}}{dz} \quad (17)$$

(12), (13) eta (16) ekuazioak kontuan izanik, (17) ekuazioa ondorioztatu daiteke. Sistema bitarretan dentsitate molarra konstantea denean difusio koefizienteen berdinketa posiblea izango da.

$$\dot{m}_{O_2} = N \pi d_p \text{Sh} \rho_g D_{O_2} (Y_{O_2, g} - Y_{O_2, s}) = N \pi d_p \text{Sh} D_{O_2} \frac{M_{O_2}}{RT} (P_{O_2, g} - P_{O_2, s}) \quad (18)$$

Kasu honetan, gas emarian dagoen oxigenoak partikularen gainazala nola zeharkatzen duen aztertzeko Fick-en legea Ballester eta Jiménez (2005) (18) ekuazioan definitu duten bezala jarraitu da. Sherwood zenbakia 2 balioa izango du barreiapen abiadura oso motela delako. (18) ekuazioa  $\text{Sh}=2$  balioarekin bakarrik baliogarria izango da kontra-difusio ekimolekurrarentzako edo oxigeno kontzentrazio baxuetarako.

$$\dot{m}_{O_2} = -\frac{1}{v_c} \frac{dW_C}{dt} = -\frac{1}{v_c} k_s N \pi d_p^2 P_{O_2, s} \quad (19)$$

Biomasaren ikatzaren errekuntzaren ondoriozko oxigeno fluxua definitzeko (19) ekuazioa erabili da.

$$N \pi d_p \text{Sh} D_{O_2} \frac{M_{O_2}}{RT} (P_{O_2, g} - P_{O_2, s}) = \frac{1}{v_c} k_s N \pi d_p^2 P_{O_2, s} \quad (20)$$

$$\frac{\text{Sh} D_{O_2} v_c}{d_p} \frac{M_{O_2}}{RT} P_{O_2, g} - \frac{\text{Sh} D_{O_2} v_c}{d_p} \frac{M_{O_2}}{RT} P_{O_2, s} = k_s P_{O_2, s} \quad (21)$$

$$k_{\text{diff}} = \frac{\text{Sh} D_{O_2} v_c}{d_p} \frac{M_{O_2}}{RT} \quad (22)$$

$$k_{\text{diff}} P_{O_2, g} - k_{\text{diff}} P_{O_2, s} = k_s P_{O_2, s} \quad (23)$$

$$P_{O_2, s} = \frac{k_{\text{diff}}}{k_s + k_{\text{diff}}} P_{O_2, g} \quad (24)$$

$$k_s = k_{0C} e^{\frac{-E_{aC}}{RT_P}} \quad (25)$$

Sarrerako gas emariak daukan oxigenoak eta ikatzaren errekuntzan sortutako emaria berdinarik izanik (18) eta (19) ekuazioak berdinu daitezke. (20), (21), (22) eta (23) ekuazioetatik gas emarian dagoen oxigenoaren presio partziala partikularen gainazalean dagoen oxigenoaren presio partzialarekin erlazionatzen dituen (24) ekuazioa lortu da. (25) ekuazioak gainazaleko ikatzaren errekuntzaren konstante zinetikoa definitzen du.

$$\frac{dW_V}{dt} = -k_V W_V \quad (26)$$

$$k_V = k_{0V} e^{\frac{-E_{aV}}{RT_P}} \quad (27)$$

Aurreko modeloarekin konparatuz, 6 konbertsio ekuazio izatetik, 2 konbertsio ekuazio izatera pasa da. Biomasaren polimero bakoitzaren pirolisi eta errekuntza erreakzioak ez direlako aztertzen, baizik eta biomasa partikularena orokorrean. Hasieran ematen den pirolisi etapatik deskribatu daitekeen masa galera (26) ekuazioaren bitartez deskriba daiteke. Konstante zinetikoa (27) Arrhenius-en ekuazioarekin definituko da.

$$\frac{dW_C}{dt} = -k_s P_{O_2, s} N \pi d_p^2 \quad (28)$$

Ondoren errekuntza erreakzioa dela eta emandako masa galera adierazten da (28) ekuazioarekin. Kasu honetan partikularen tamaina kontuan hartzen denez, biomasaren masa partikularen diametroaren bitartez definitu behar da.

$$W_0 = W_{0,H} + W_{0,V} + W_{0,C} + W_{0,A} = W_{0,V} + W_{0,C} + W_{0,A} \quad (29)$$

$$W = W_V + W_C + W_A \quad (30)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW_V}{dt} + \frac{dW_C}{dt} \quad (31)$$

$$W_\infty = W_A \quad (32)$$

Hasierako pisua hezetasuna (H), materia hegazkorra (V), ikatza (C) eta errautsa (A) kontuan harturik (29) ekuazioaren bitartez adierazten da. (30) ekuazioarekin partikularen masa edozein momentutan, (31) ekuazioarekin biomasaren denborarekiko masa aldaketa eta (32) ekuazioarekin infinituan izango duen masa balioa definitzen da. Lehorketaren ondorioz, (29)

ekuazioko  $W_{0,H}$  balioa nulua izango da eta  $W_{0,A}$  balioa konstante mantenduko da. Pirolisi eta errektuntza errektzioak ematen direnez, bi hauetatik indibidualki eman den masa galeraren batuketa eginez (31) ekuazioaren bitartez biomasa osoaren masa galera lortuko da.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (33)$$

$$X_V = \frac{W_{0,V} - W_V}{W_{0,V}} \quad (34)$$

$$X_C = \frac{W_{0,C} - W_C}{W_{0,C}} \quad (35)$$

Aurreko masaren frakzioak masa konbertsiotan adierazten badira (33), (34), eta (35) ekuazioak lortuko dira.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} = \frac{W_{0,V} + W_{0,C} + W_{0,A} - W_V - W_C - W_A}{W_{0,V} + W_{0,C} + W_{0,A} - W_A} = \frac{W_{0,V} + W_{0,C} - W_V - W_C}{W_{0,V} + W_{0,C}} = \frac{(W_{0,V} - W_V) + (W_{0,C} - W_C)}{W_{0,V} + W_{0,C}} = \frac{W_{0,V}(1 - W_V/W_{0,V}) + W_{0,C}(1 - W_C/W_{0,C})}{W_{0,V} + W_{0,C}} = 1 - \frac{(W_V + W_C)}{W_{0,V} + W_{0,C}} \quad (36)$$

(36) ekuazioa, (33) ekuazioan oinarrituz, (29), (30) eta (32) ekuazioak erabiliz lortu da.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX_V}{dt} + \frac{dX_C}{dt} \quad (37)$$

$$\frac{dX_V}{dt} = \frac{-\frac{dW_V}{dt} W_{0,V}}{W_{0,V}^2} = \frac{-\frac{dW_V}{dt}}{W_{0,V}} = \frac{k_V W_V}{W_{0,V}} = k_V(1 - X_V) \quad (38)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{-\frac{dW_C}{dt} W_{0,C}}{W_{0,C}^2} = \frac{-\frac{dW_C}{dt}}{W_{0,C}} = \frac{N\pi d_p^2 \frac{1}{k_{diff} + k_s} p_{O_2,g}}{W_{0,C}} = N\pi d_p^2 \frac{1}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_{diff}}} \frac{p_{O_2,g}}{W_{0,C}} \quad (39)$$

(31) ekuazioan oinarrituz, (37) ekuazioa definitu daiteke. Ondoren (38) eta (39) ekuazioetarako pirolisi eta errektuntza errektzioak batera gertzen direla kontuan hartuenez, bigarren ordeneko zinetika deskribatuko da. Pirolisitik eta errektuntzatik ematen den masa galera kontuan hartu behar delako batera.

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} = \frac{W_{0,V}(1 - W_V/W_{0,V})}{W_{0,V} + W_{0,C}} + \frac{W_{0,C}(1 - W_C/W_{0,C})}{W_{0,V} + W_{0,C}} = \frac{W_{0,V} X_V}{W_{0,V} + W_{0,C}} + \frac{W_{0,C} X_C}{W_{0,V} + W_{0,C}} \quad (40)$$

(33) ekuaziotik abiatuz, eta konbertsioaren definizioa kontuan izanik, (40) ekuazioa lortzen da.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W_{0,V}}{W_{0,V} + W_{0,C}} \frac{dX_V}{dt} + \frac{W_{0,C}}{W_{0,V} + W_{0,C}} \frac{dX_C}{dt} \quad (41)$$

(40) ekuazioa denboran zehar nola aldatzen den ikusteko definitu da (41) ekuazioa. Hau da, biomasaren konbertsioa denboran zehar pirolisi eta errektuntza errektzioetan nola aldatzen den ikusteko.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W_{0,V}}{W_{0,V} + W_{0,C}} \frac{dX_V}{dt} + \frac{W_{0,C}}{W_{0,V} + W_{0,C}} \frac{dX_C}{dt} = \frac{W_{0,V}}{W_{0,V} + W_{0,C}} k_V(1 - X_V) + \frac{W_{0,C}}{W_{0,V} + W_{0,C}} N\pi d_p^2 \frac{1}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_{diff}}} \frac{p_{O_2,g}}{W_{0,C}} \quad (42)$$



(41) ekuazioa kontuan izanik, biomasaren konbertsio osoa (42) ekuazioaren bitartez definitu da.

$$N = \frac{1}{\frac{1}{6}\pi\rho_p^0 d_p^0{}^3} \quad (43)$$

Kasu honetan modeloak partikularen masa kontuan hartu beharrean partikularen gainazaleko tamainean oinarritzen da.  $N$  biomasa kilogramo bakoitzeko dauden partikulen kantitatea adierazten du. Hau definitzeko (43) ekuazioa erabili daiteke. Non partikula esferikoa dela kontsideratu den.

$$d_p = d_p^0 U^\alpha \quad (44)$$

$$\rho_p = \rho_p^0 U^\beta \quad (45)$$

Smithek (1971) partikularen eboluzioa diametroaren eta dentsitatearen bitartez deskribatzeko hurrengo bi ekuazioak proposatu zituen. (44) eta (45) ekuazioak hurrenez hurren.  $\alpha$  hasierako parametro moduan kontsideratuko da. Parametro honek partikularen gainazaleko azalerarekin erlazioa deskribatzen du.

$$U = \frac{W_C + W_V}{W_{0,C} + W_{0,V}} = 1 - X \quad (46)$$

Non  $3\alpha + \beta = 1$  eta  $U$  erre gabeko frakzioa den. (36) ekuazioan oinarrituz, (46) ekuazioa lor daiteke erre gabeko frakzio hori definitzeko.

$$d_p = d_p^0 (1 - X)^\alpha \quad (47)$$

$$\rho_p = \rho_p^0 (1 - X)^\beta \quad (48)$$

$U$ -ren balioa (44) eta (45) ekuazioetan ordezkatzuz, (47) eta (48) ekuazioak lortzen dira hurrenez hurren.

$$\rho_p \frac{1}{6} \pi d_p^3 c_p \frac{dT}{dt} = -\dot{Q}_V + \dot{Q}_C + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad} \quad (49)$$

Aurreko modeloan kontuan hartu ez den bezala, kasu honetan partikularen temperatura aldaketa kontuan hartuko da. Partikulak ez baitu pirolisi temperatura bat-batean lortzen nahiz eta gure helburua hori izan. Ondorioz, (49) ekuazioa erabilia partikularen temperatura gradientea deskribatuko da. Parametro zinetikoak kalkulatzekoan momentu bakoitzeko partikularen temperatura kontuan hartuko da. Aurretik (27) ekuazioak adierazi duen moduan.

$$\dot{Q}_V = \frac{1}{N} \frac{dW_V}{dt} H_V \quad (50)$$

$$\dot{Q}_C = \frac{1}{N} \frac{dW_C}{dt} H_C \quad (51)$$

$$\dot{Q}_{konb.} = \pi d_p Nu \lambda_p (T_g - T_p) \quad (52)$$

$$\dot{Q}_{rad.} = \pi d_p^2 \varepsilon \sigma (T_{rad}^4 - T_p^4) \quad (53)$$

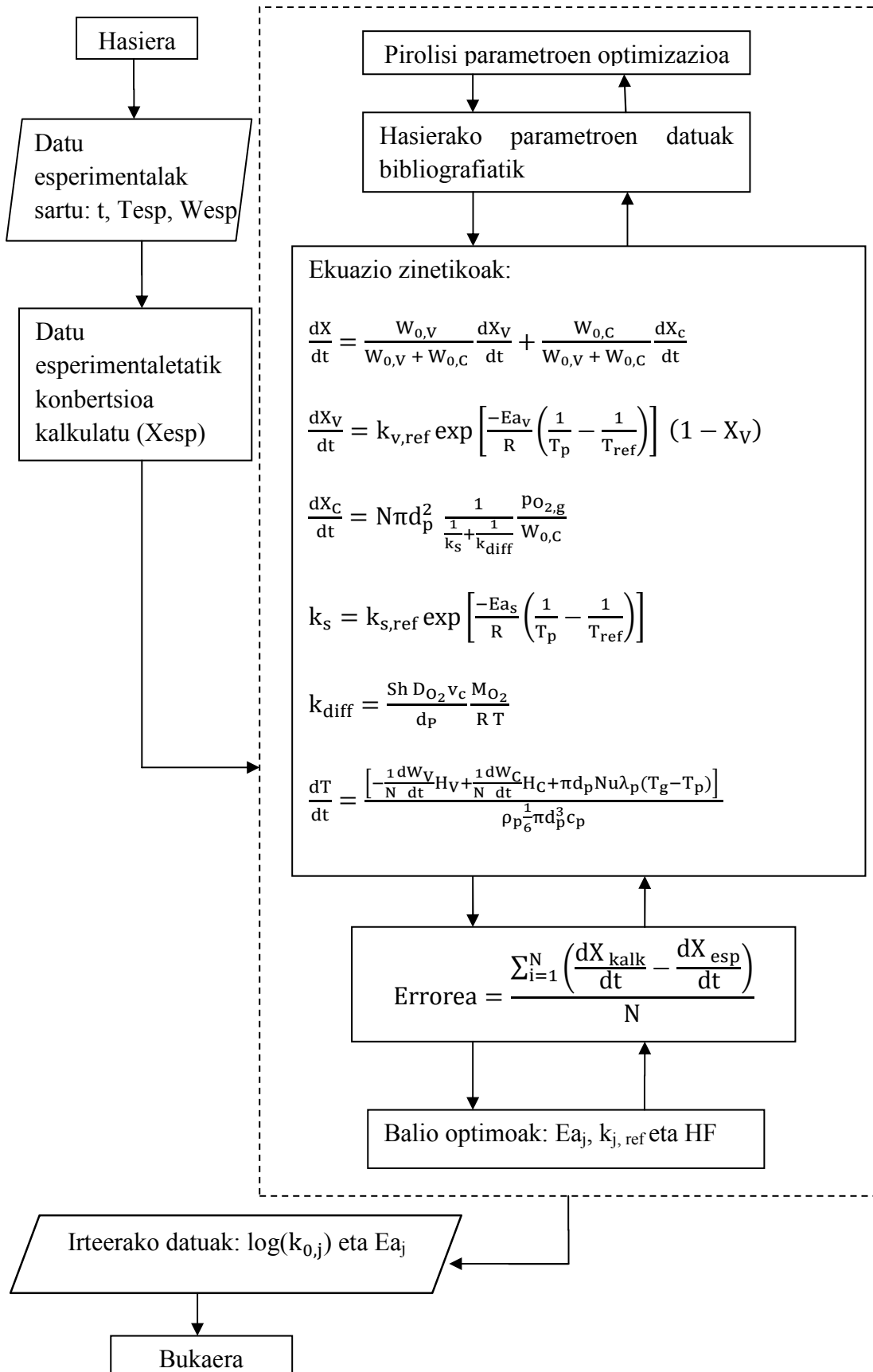
(49) ekuazioko beroaren terminoak definitzeko (50), (51), (52) eta (53) ekuazioak erabili dira. Pirolisi beroa, errektuntza beroa, partikulara konbekzioz eta erradiazioz emandako beroa hurrenez hurren.

$$\rho_p \frac{1}{6} \pi d_p^3 c_p \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dW_V}{dt} H_V + \frac{1}{N} \frac{dW_C}{dt} H_C + \pi d_p \text{Nu} \lambda_p (T_g - T_p) \quad (54)$$

Partikulak gorputz gris moduan definituta daudelarik, emisibitate balioa konstante moduan kontsideratuko da eta balioa txikia denez erradiazio beroaren balioa deuseztatuko da. (49) ekuazioa (54) ekuazioa bezala geratzen da.

DeWitt eta Incropera (2011) idatzitako “Fundamentals of Heat and Mass Transfer” liburutik (52) ekuazioko Nusselt eta (23) ekuazioko Sherwood zenbakien balioa 2 dela hartu da. Pirolisi eta konbustio entalpien balioak berriz, Porteiro eta beste ikertzaileek (2006) egindako ikerketatik, eta epsilon balioa Bharadwaj eta lag. (2004) egindakotik.  $\lambda_p$  eta  $\rho_p$  balioak  $\frac{T_g + T_p}{2}$  tenperaturarako hartuko dira.

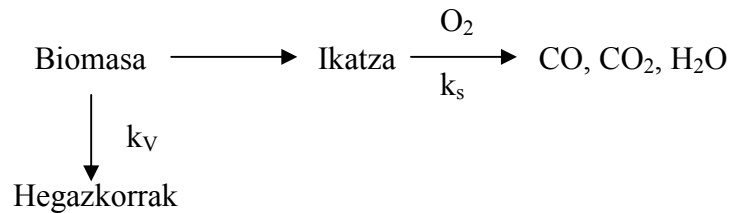
Modelakuntza zinetiko honen parametro zinetiko optimoak lortzeko algoritmo espezifiko bat idatzi da Scilab-en. Zeinak Adams metodoan oinarritutako ode subrutina baten bitartez zinetikako ekuazio diferentzial arruntak integratu dituen biomasaren degradazioaren masa galeran oinarrituz. Fminsearch funtzioaren bitartez balio esperimentalak kalkulaturikoekin hobeto doitzen dituen parametro zinetikoen balioak lortu dira. 6. irudian modu eskematikoan azaltzen da.



## 6. Irudia. B modeloaren prozedura.

### 4.3 D MODELOA

Modelo zinetiko hau bibliografiako Ballester eta Jiménez (2005) modeloaren sinplifikazioa da. B modelon oinarritutakoa ere. Lehendabizi pirolisi prozesua emango da. Modu honetan alde batetik konposatu hegazkorrak eta beste aldetik ikatza lortuko da. Ondoren, ikatzaren errekontza emango da CO, CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O moduko produktuak lortzeko. Hau dela eta, pirolisi eta errekontza etapetarako eman den pisu galera aztertuko da. 7. irudiaren bitartez modelo honen eskema adierazi da.



### 7. Irudia. D Modeloa.

$$\frac{dX_V}{dt} = \frac{-\frac{dW_V}{dt} W_{0,V}}{W_{0,V}^2} = \frac{-\frac{dW_V}{dt}}{W_{0,V}} = \frac{k_V W_V}{W_{0,V}} = k_V(1 - X_V) \quad (55)$$

$$k_C = k_S p_{O_2,g} \quad (56)$$

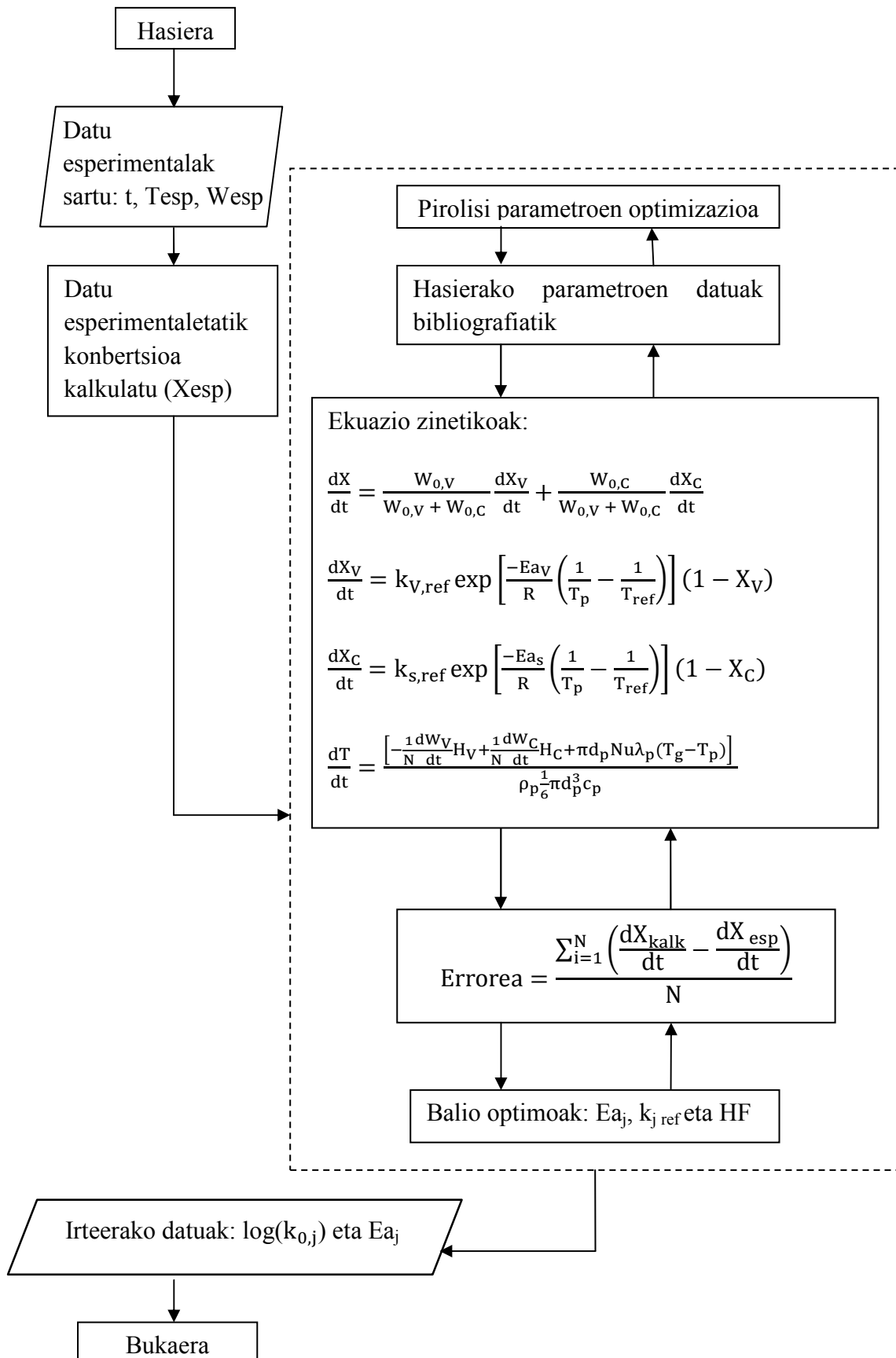
$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{-\frac{dW_C}{dt} W_{0,C}}{W_{0,C}^2} = \frac{-\frac{dW_C}{dt}}{W_{0,C}} = \frac{k_S p_{O_2,g} W_C}{W_{0,C}} = k_C(1 - X_C) \quad (57)$$

Kasu honetan pirolisian eta oxidazioan emandako konbertsio aldaketak (55) eta (57) ekuazioen bitartez emango dira hurrenez hurren. (55) ekuazioko konstante zinetikoa (27) ekuazioaren bitartez definitu da. Modu berean (56) ekuazioaren bitartez errekontzarako konstante zinetikoa definitu da. (57) ekuazioan ez da oxigenoaren difusioak eragingo duen erresistentziarik agertzen. Kasu honetan oxigenoaren difusioa ez baita kontsideratuko.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W_{0,V}}{W_{0,V} + W_{0,C}} k_V(1 - X_V) + \frac{W_{0,C}}{W_{0,V} + W_{0,C}} k_S p_{O_2,g} (1 - X_C) \quad (58)$$

D modeloa, B modelotik (58) ekuazioak ezberdinduko du. Oxigenoaren difusioa partikulan zehar kontuan hartzen ez delako.

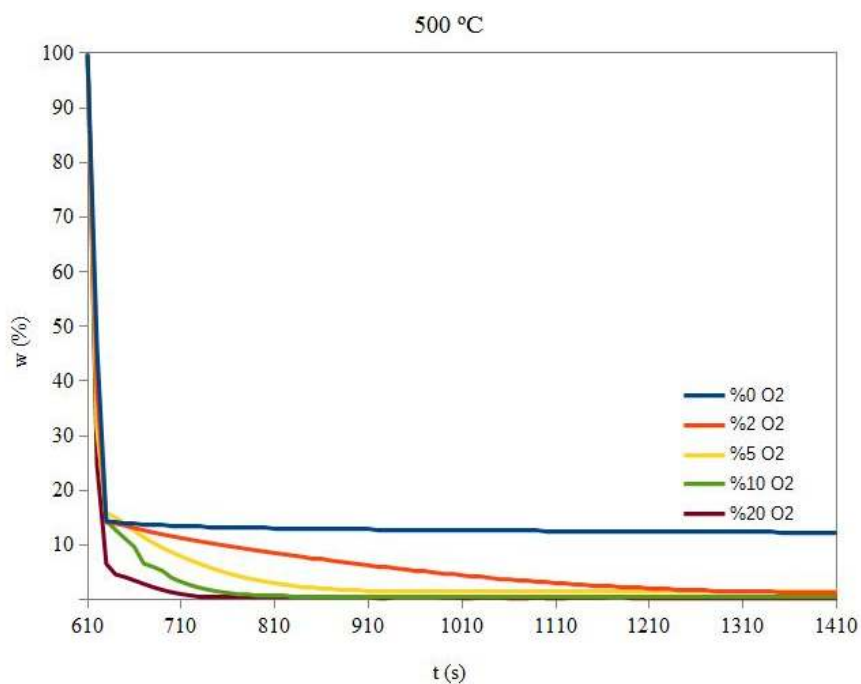
Modelakuntza zinetiko honen parametro zinetiko optimoak lortzeko algoritmo espezifiko bat idatzi da Scilab-en. Zeinak Adams metodoan oinarritutako ode subrutina baten bitartez zinetikako ekuazio diferentzial arruntak integratu dituen biomasaren degradazioaren masa galeran oinarrituz. Fminsearch funtzioa erabiliz balio esperimentalak kalkulaturikoekin hobeto doitzen dituen parametro zinetikoen balioak lortu dira. 8. irudiak modelo hau modu eskematikoan azaltzen du.



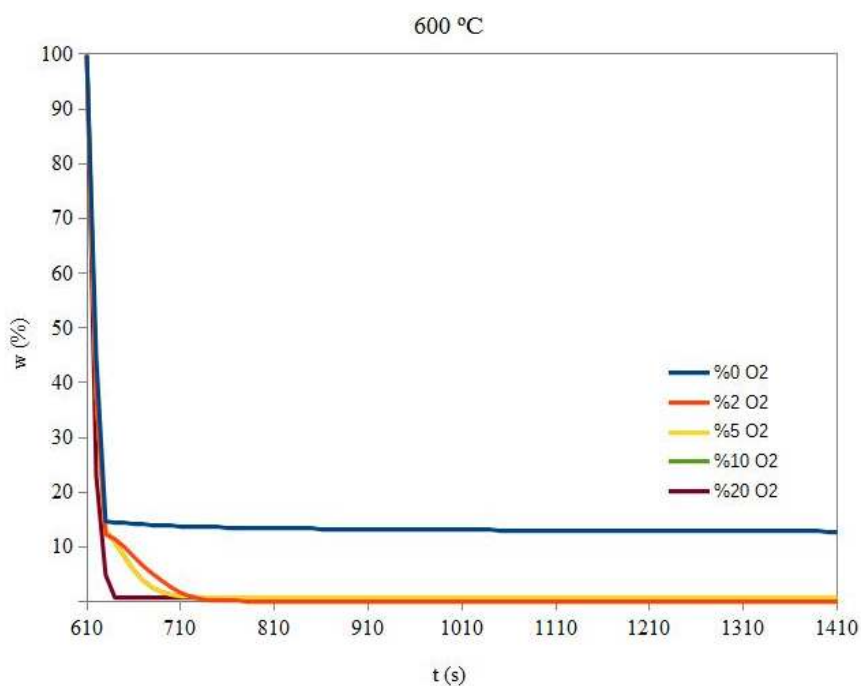
**8. Irudia.** D modeloaren prozedura.

## 5 BIOMASAREN PIROLISI OXIDATIBOA

TGA Q5000IR ekipoa, aurretik azaldutako metodologia jarraituta biomasaren masa galerari buruzko informazioa jaso da. 500 °C eta 600 °Cko pirolisi oxidatiboak egin dira oxigeno kontzentrazio ezberdinekin (%0, 2, 5, 10 eta 20). 9. eta 10. irudietan, 500 °C eta 600 °Cko tenperaturetan hurrenez hurren eta oxigeno kontzentrazio ezberdinetan eman diren masa galera (%) esperimentalak azaltzen dira.



9. Irudia. 500 °Ctan biomasaren masa galera.



10. Irudia. 600 °Ctan biomasaren masa galera.

## 6 DOIKETA ZINETIKOA

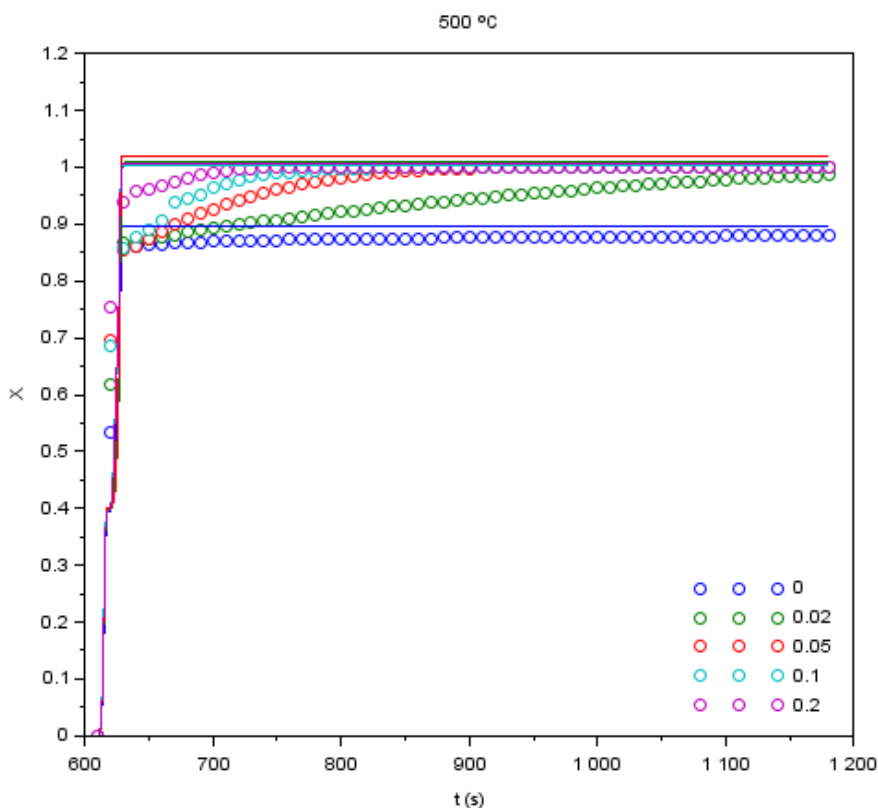
### 6.1 A MODELOA

A modeloa exekutatzekoan 11. eta 12. irudietan agertzen den moduan, biomasaren konbertsioa denboran zehar aztertzen duten grafikoak lortu dira. Konbertsio balio esperimentalak (puntuak) eta kalkulaturiko konbertsio balioak (lerroak) irudikatzen ditu oxigeno presio partzial ezberdinetarako. Prozedura esperimentalak 500 °C eta 600 °Cko pirolisi oxidatiboetarako egin denez tenperatura bakoitzerako datuak kalkulatu eta irudikatu egin dira.

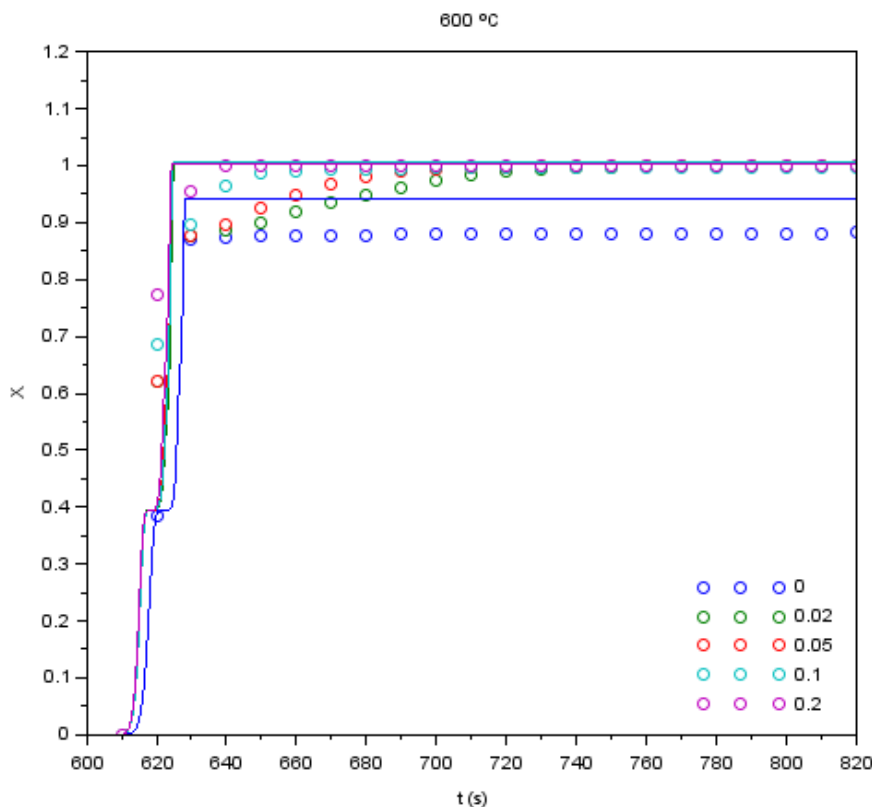
Parametro zinetikoei dagokienez, Scilab programa exekutatu ostean 41 h pasa ondoren 5. taulan agertzen diren balioak lortu dira.

**5. Taula.** Parametro zinetikoak A modeloarentzat.

	Hemizelulosa		Zelulosa		Lignina	
	$k_{V,HC}$	$k_{C,HC}$	$k_{V,C}$	$k_{C,C}$	$k_{V,L}$	$k_{C,L}$
$\ln(k_0)$ ( $s^{-1}$ edo $(s \cdot atm)^{-1}$ )	128,4	106,4	23,12	98,31	69,93	60,97
$E_a$ ( $kJ mol^{-1}$ )	784,1	646,1	109,0	595,1	408,9	351,40
HF	$3,6 \cdot 10^{-3}$					



**11. Irudia.** 500 °Crao doiketa zinetikoa (A Modeloa).



**12. Irudia.** 600 °C Crako doiketa zinetikoa (A Modeloa).

6. taulan biomasaren hiru polimero nagusietan lortutako parametro zinetikoen arteko batz besteko balioa kalkulatu da. Hala ere, lortutako emaitza horiek ez dira guztiz egokiak izango. Bereizketa prozesuetan polimero nagusi bakoitzean emandako aldaketa kimiko-fisikoak eta konposatuen iterazioak baita errautsaren presentzia ere kontuan hartu behar direlako.

**6. Taula.** Biomasaren itxurazko parametro zinetikoak A modeloarentzat.

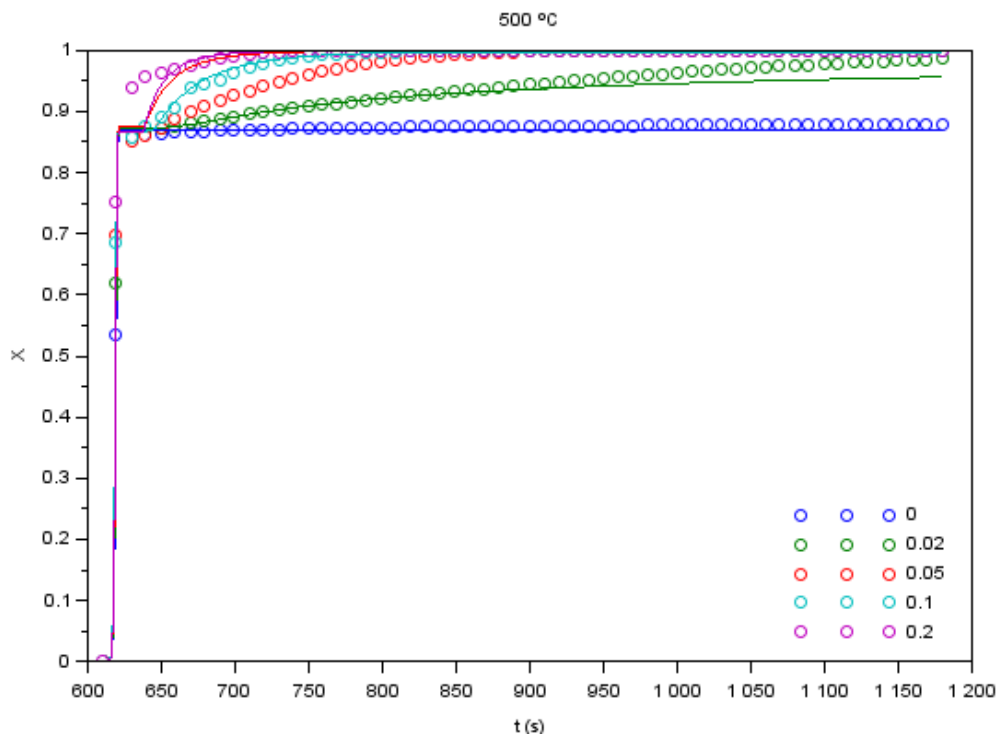
	Biomasa	
	$k_v$	$k_c$
$\ln(k_0)$ ( $s^{-1}$ edo $(s \cdot atm)^{-1}$ )	73,81	88,58
$E_a$ ( $kJ mol^{-1}$ )	434,1	530,9
<b>HF</b>	$3,6 \cdot 10^{-3}$	

## 6.2 B MODELOA

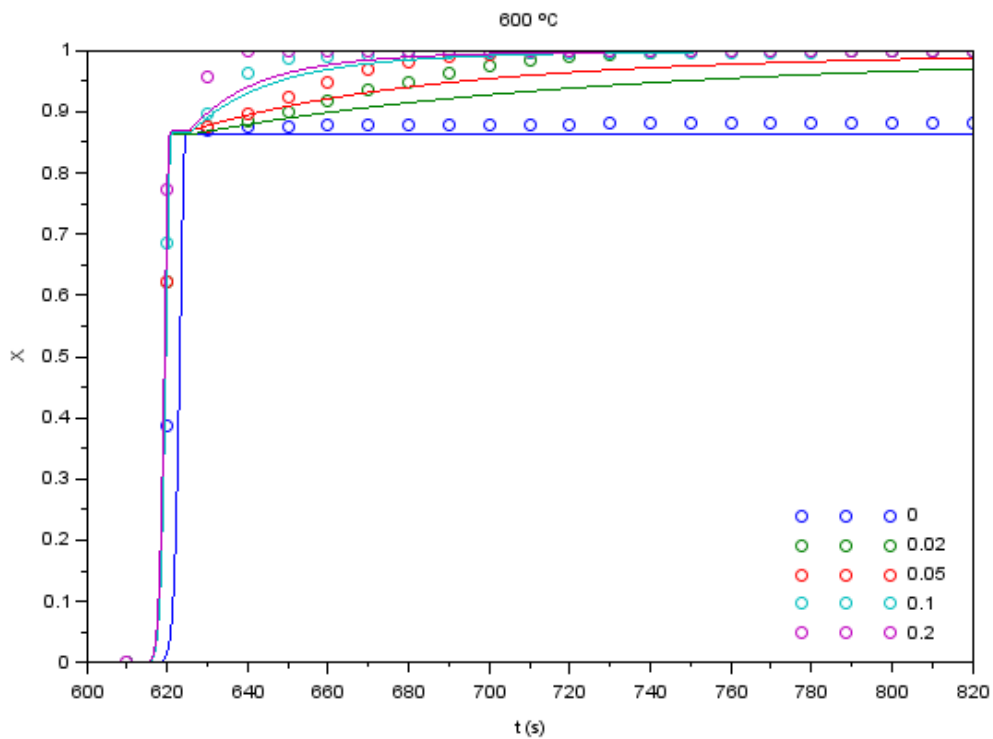
B modelo exekutatzekoan 13. eta 14. irudietan agertzen den moduan biomasaren konbertsioa denboran zehar aztertzen duten grafikoak lortu dira. Konbertsio balio esperimentalak (puntuak) eta kalkulaturiko konbertsio balioak (lerroak) irudikatzen ditu oxigeno presio partzial ezberdinetarako. Prozedura esperimentalak 500 °C eta 600 °Cko pirolisi oxidatiboetarako egin denez tenperatura bakoitzerako datuak kalkulatu eta irudikatu egin dira.



Parametro zinetikoei dagokienez Scilab programa exekutatu ostean 71 h pasa ondoren 7. taulan agertzen diren balioak lortu dira.



**13. Irudia.** 500 °C Crako doiketa zinetikoa (B Modeloa).



**14. Irudia.** 600 °C Crako doiketa zinetikoa (B Modeloa).

7. **Taula.** Parametro zinetikoak B modeloarentzat.

	$k_V$	$k_C$
$\ln(k_0) \text{ (s}^{-1} \text{ edo (s} \cdot \text{Pa)}^{-1}\text{)}$	39,34	237,5
$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	210,7	1615
$\alpha$	1,203	
<b>HF</b>	$1,3 \cdot 10^{-3}$	

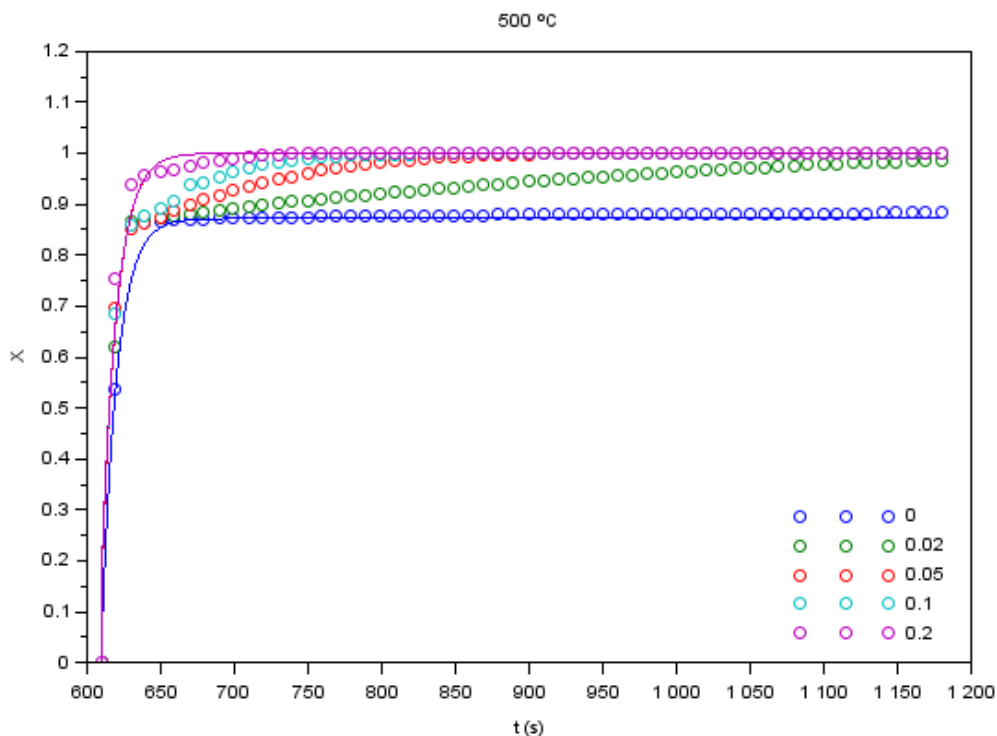
### 6.3 D MODELOA

D modeloa exekutatzekoan 15. eta 16. irudietan agertzen den moduan biomasaren konbertsioa denboran zehar aztertzen duten grafikoak lortu dira. Konbertsio balio esperimentalak (puntuak) eta kalkulaturiko konbertsio balioak (lerroak) irudikatzen ditu oxigeno presio partzial ezberdinetarako. Prozedura esperimentalak 500 °C eta 600 °Cko pirolisi oxidatiboetarako egin denez tenperatura bakoitzerako datuak kalkulatu eta irudikatu egin dira.

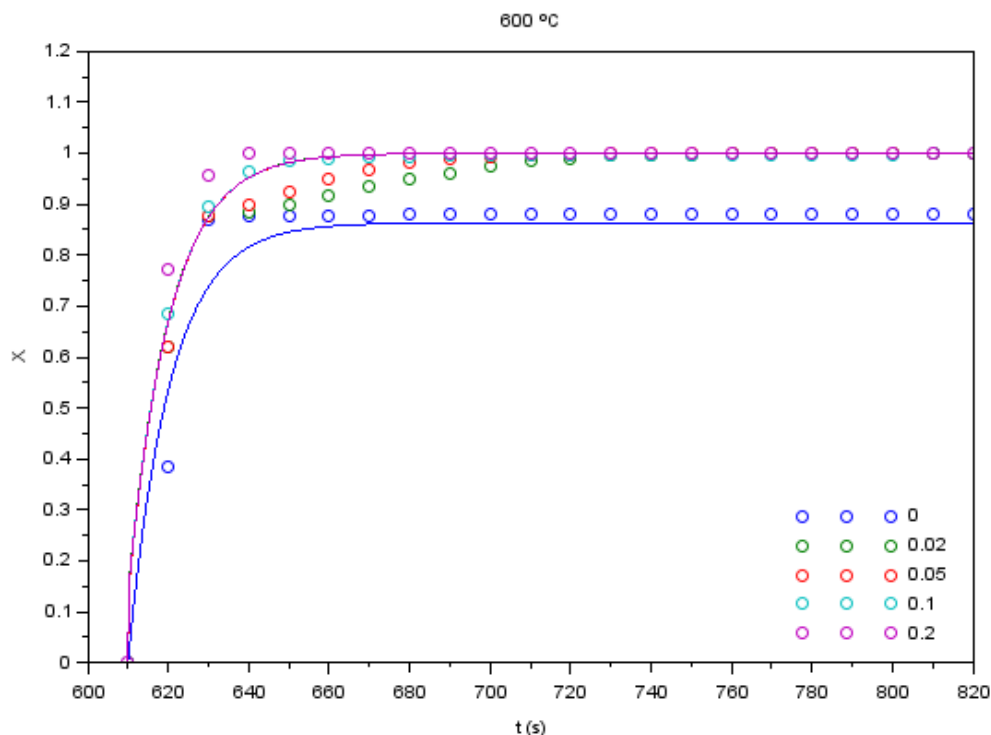
Parametro zinetikoei dagokienez Scilab programa exekutatu ostean 62 h pasa ondoren 8. taulan agertzen diren balioak lortu dira.

8. **Taula.** Parametro zinetikoak D modeloarentzat.

	$k_V$	$k_C$
$\ln(k_0) \text{ (s}^{-1} \text{ edo (s} \cdot \text{Pa)}^{-1}\text{)}$	-2,340	14,65
$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0	53,28
<b>HF</b>	$2 \cdot 10^{-3}$	



15. **Irudia.** 500 °Crao doiketa zinetikoa (D Modeloa).



**16. Irudia.** 600 °Crako doiketa zinetikoa (D Modeloa)

Hiru modelo ezberdinak erabiliz 9. taulan biomasaren pirolisi oxidatiborako lortu diren parametro zinetiko guztiak biltzen dira.

**9. Taula.** Pirolisi oxidatiboaren parametro zinetikoak modeloaren arabera.

MODELOA	A	B	D	A	B	D
	$k_V$			$k_C$		
$\ln(k_0) (s^{-1} \text{ edo } (s \cdot Pa)^{-1})$	73,81	39,34	-2,340	88,58	237,5	14,65
$E_a (kJ mol^{-1})$	434,1	210,7	0	530,9	1615	53,28

Esperimentalki lortutako masa galeraren datuak aztertzerakoan oxigenoaren eraginak daukan garrantzia ikus daiteke. Temperatura ezberdinetan emandako masa galerak handiago egingen dira oxigenoaren kontzentrazioa handitzean. Atmosfera inertean, konbertsioa %90koa izanik, partikula osoa degradatzen ez dela ikus daiteke. Konposatu hegazkorrenak bakarrik lurrundu direlako partikularen gainazalean ikatza geratuz. Atmosfera oxidatibora pasatzerakoan, partikula momentu baterako guztiz degradatzea lortuko du. Gas emariaren oxigenoak konposatu hegazkorrenak lurrundu ostean partikularen gainazalean geratzen den ikatzaren errekuntza emango duelako. Oxigeno kantitatean oinarrituz gero, hau handitzerakoan degradazioa denbora laburragoan emango da. Beste autore batzuk ikertu duten bezala (Amutio eta lag., 2012; Su eta lag., 2012; Daouk eta lag., 2015), gero eta oxigeno gehiago egon ikatzaren errekuntza gero eta azkarrago gertatuko da. Ikerkuntza honen emaitzak aztertuta Amutio eta lag. (2012) ikertu eta ondorioztatutakoarekin bat datozte. Oxigeno kontzentrazioa %10ekoa baino txikiagoa denean oxigenoak zailtasun handiagoak izango ditu partikularen gainazalera heltzeko. Difusioarekiko erresistentzia eta hegazkorren emaria dela eta. Bestalde, oxigenoak pirolisi produktu gaseosoekin ( $CO$ ,  $CH_4$  eta  $H_2$ ) erreazionatuko du

CO<sub>2</sub> emisioak handiagotuz. Oxigeno kontzentrazioa %10etik gorakoa denean difusio erresistentziak gainditu ahal izango ditu eta biomasa partikularen gainazalera errazago helduko da bertan geratu den ikatzaren errekuntza emateko.

Pirolisi oxidatiboaren zinetika aztertzeko modelo desberdinak deskribatu direla hauek Scilab programarekin exekutatzean eta parametro zinetiko optimoak lortzerakoan 11., 12., 13., 14., 15. eta 16. irudiak lortu dira. Irudi hauek aztertzerakoan lehendabizi datu esperimentalak kalkulaturikoekin konparatzean, ikusi daiteke nola orokorrean datuek joera berdina daukaten. Hau da, esperimentalki oxigenoaren kontzentrazioa handiagotzean, konbertsioaren balioa handiagotzen bada, kalkulaturiko datuekin berdina gertatzen da. Hau modelo guztietarako.

A modeloa aztertzen bada, kalkulaturiko konbertsioak oxigenoaren presentzia dagoenean beti konbertsio osoa oso azkar lortuko dela adierazten dute. Hori konbertsio ideala izango da. Balio esperimentalek adierazten duten moduan, errealitatean %100ko konbertsioa bat-batean lortzea ezinezkoa da. Baina sarrerako gas emariaren oxigeno edukia handiagotzen den heinean, konbertsio osoa azkarrago emate lortuko da. Hau da, gero eta oxigeno kontzentrazio gehiago egon, balio esperimentalak teorikoetatik gertuago aurkituko dira. Modelo guztietako 500 °C eta 600 °Cko pirolisi oxidatiboan datu teorikoak konparatuz gero, tenperaturak zinetikan eragina duenez, tenperatura handiagotzean konbertsio osoa azkarrago gertatuko dela adierazten dute.

B modeloa aztertuz gero, konbertsioaren datu teorikoak datu esperimentalekin hobeto egokitzen dira. A modeloan ez bezala, balio teorikoak ez dute bat-bateko konbertsio osoa adierazten pirolisi oxidatiborako. Modelo honetan partikularen tenperatura gradientea kontuan hartzen delako. Hau da, partikula ez dituela 500 °C edo 600 °Cak bat-batean lortzen. 13. eta 14. irudietan ikusten den moduan, pirolisiaren ondorioz hegazkorrenak hasierako uneetan lurrunduko dira masa galera nabarmena emanez. Ondoren, gas emariko oxigenoak partikularen gainazalean geratutako ikatzaren errekuntza eragingo du. Balio teorikoak, esperimentalek adierazten duten moduan, gero eta oxigeno kontzentrazio altuagoa izan biomasaren konbertsio osoa azkarrago emango da. Ondorioz, B modeloaren bitartez lortutako konbertsio balioak A modelokoak lortutakoak baino egokiagoak direla esan daiteke. Hauek errealitatera hobeto egokitzen direlako. Hots, pirolisi oxidatiboaren zinetika hobeto deskribatuko duten parametro zinetikoak lortu dira.

D modeloa, B modeloaren egokitzapena da. Kasu honetan oxigenoaren difusioa partikularen gainazalera heltzeko ez da kontuan hartzen. Horregatik modelo honen bitartez kalkulaturiko konbertsio balioak berdinak izango dira edozein oxigeno kontzentrazioarako. Ez baita kontuan hartzen oxigenoak partikularen gainazalera heltzeko gainditu behar duen difusio erresistentzia. Ondorioz, 15. eta 16. irudietan ikusten den moduan, konbertsio osoa oxigeno kontzentrazioa kontuan hartu barik momentu berdinean lortzen dela adierazten da. Ezberdintasun bakarra atmosfera oxidatiboan edo inertean eman den adierazten da. Atmosfera oxidatiboan konbertsio osoa lortuko delako eta atmosfera inertean berriz, ez. Ondorioz, balio teoriko eta esperimentalen arteko errorea nabaria izango da. Oxigenoaren kontzentrazioaren arabera konbertsio osoa lortzea denbora gehiago edo gutxiago eramango duelako.

HF balioak kalkulaturiko balio teoriko eta esperimentalen arteko egokitzapena adierazten dute. A, B eta D modeloak  $3,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  eta  $2 \cdot 10^{-3}$  balioak lortu dituzte hurrenez hurren. Honek, B modeloa erabilita kalkulaturiko balioak egokiagoak direla adierazten du. Ondorioz, B modeloaren bitartez lorturiko parametro zinetikoak biomasaren pirolisi oxidatiboa hobekien deskribatuko duten parametroak dira. Horregatik, oxigenoaren zinetikaren influentziak parametro zinetiko egokiak lortzeko nahiko garrantzitsua dela ikusten

da. Parametro aurre-esponentzialaren logaritmoa pirolisirako eta errekontzarako 39,34 eta 237,5 s<sup>-1</sup> balioak dituzte eta aktibazio-energiaren pirolisi eta errekontzarako 210,7 eta 1615 kJ mol<sup>-1</sup> balioak hurrenez hurren. Pirolisia eta errekontza batera ematen direla suposatzen du B modeloak, baina aktibazio energiaren balioei erreparatuz ikusi daiteke nola prozedura esperimentalak adierazi duen moduan, pirolisia lehenik eta errekontza ondoren ematen dira. Errekontzak pirolisiak baino aktibazio energia altuagoa izatean baieztatu daiteke esandakoa.

B modelo hau bibliografiako Jiménez eta lag. (2008) artikuluan oinarrituta dagoenez, bertan autore hauek lortutako emaitzekin konparatuko da. Ikertzaile hauentzat parametro aurre-esponentzialaren logaritmoa pirolisirako eta errekontzarako 47,17 s<sup>-1</sup> eta 46 s<sup>-1</sup> balioak lortu dira eta aktibazio-energiaren pirolisi eta errekontzarako 11 eta 63 kJ mol<sup>-1</sup> balioak hurrenez hurren. Jiménez eta lag. (2008) lortutako parametro zinetikoak lan honetan lortutakoekiko dagoen ezberdintasuna azaltzeko erreaktore eta operazio baldintzak aztertzea garrantzitsua da.

Biomasa mota aztertuz gero, 10. taulan analisi elementalen arteko ezberdintasuna ikus daiteke. Jiménez eta lag. (2008) biomasak, hezetasun, ikatz, errauts, nitrogeno eta sufre gehiago ditu. Aldiz, materia hegazkor, karbono eta hidrogeno gutxiago. 10. taulako analisi elementala aztertuz gero, erreaktore berdina erabiltzen bada, pinua, hezetasun gutxiago eta materia hegazkor gehiago izanik, pirolisia lehenago baina konbustioa beranduago emango da. Pirolisirako aktibazio-energia balio txikiagoa eta errekontzarako aktibazio-energia balio altuagoa lortuz. Ikatzen edukiari dagokionez, pinuak ikatz gutxiago izateak errekontza maila txikiago batean ematea eragingo du. Sufrearen edukiak SO<sub>2</sub> emisioak ematea eragin ditzakeen modu berdinean, karduak nitrogeno gehiago edukitzearen ondorioz NO<sub>x</sub> emisioen handiagotzea eman daiteke.

Erreaktoreari dagokionez, haiek arraste erreaktorea erabili dute. Erreaktore honetan, labea berotuta dagoen hodi baten bitartez berotu da 1040, 1175 eta 1300 °Cko tenperaturetara. Lan honetan berriz, termobalantza erabili da eta labea izpi infragorrien bitartez berotu da 500 °C eta 600 °Cko tenperaturetara. Hau guztiaren ondorioz, nahiz eta pirolisi oxidatiborako erabilitako modelo zinetikoa berdina izan, erreaktore eta operazio baldintza ezberdinak daudela, baita biomasa ezberdina erabili dela kontuan izanda ere, parametro zinetikoen arteko ezberdintasunak egotea normala dela adierazi nahi da.

#### 10. Taula. Pinu eta karduaren analisi elementalak.

Propietatea	Pinua	Kardua
Hezetasuna (%p/p)	8,1	12,26
Materia hegazkorra (%p/p)	78,9	61,92
Ikatza (%p/p)	11,8	19,25
Errautsa (%p/p)	1,2	6,57
C (%p/p)	42,8	38,57
H (%p/p)	6,4	5,33
N (%p/p)	0,1	0,55
O (%p/p)	50,6	-
S (%p/p)	0,0	0,1
BA (MJ kg <sup>-1</sup> )	18,8	-

## 7 ONDORIOAK

Energia berriztagarrien artean biomasa potentzial handiko lehengaia izanda bere erabilerak duen berebiziko garrantzia azpimarratu da lan honetan. Lehengai honetatik energia lortzeko tratamendu termokimiko ezberdinetatik pirolisi oxidatiboan lan egitea erabaki da. Sarrerako gas emariaren oxigenoak pirolisiaren ondoren partikularen gainazalean geratu den ikatzaren errekuntza ematerakoan, biomasaren konbertsioa bere osotasunean ematea lortuko duelako. Baita instalazioak behar duen bezain beste beroa hornitu ahal izango duelako ere. Modu honetan, pirolisi oxidatiboa inerteia baino interesgarriagoa bihurtu delarik industria mailan garrantzi handia lortu du.

Termobalantza bitartez esperimenterki lortutako masa galera datuetan oinarrituta, pirolisi oxidatiboaren modelakuntza zinetikoa egin da. Bibliografian oinarrituz, hiru zinetika modelo ezberdin garatu dira. Guztietan, ikatza ligninaren masarekin zuzenki erlazionatuta dagoela onartu da. A modeloak, biomasaren polimero nagusien zinetika banaka aztertu du. B modeloak, biomasa partikula osoaren zinetika. Partikularen tenperatura gradienteia eta sarrerako gas emariaren oxigenoaren difusioa kontuan hartuta. D modelo, B modeloaren antzekoa izango da. Kasu honetan, sarrerako gas emariaren oxigenoaren difusioa kontuan hartu barik.

Garatutako pirolisi oxidatiboaren modeloak Scilab programan exekutatzekoan lortutako parametro zinetikoen doiketak aztertuta, biomasaren partikula eta honen tenperatura gradienteia kontuan hartzen duten modeloak (B eta D) egokienak direla ikusi da. Hauetatik, sarrerako gasaren oxigenoak partikularen gainazalera heltzeko jasan beharreko difusio-erresistentzia kontuan hartzen duen modelo hobea izanik. Hots, B modelo. Oxigenoaren presio partzialaren aldaketak duen garrantzia azpimarratzen delarik ere. Oxigeno edukia handiagoa izan denean, ikatzaren konbustioa modu eraginkorragoan gertatu dela ikusi baita.

B modelo hiruretatik egokiena dela onartzerakoan, modelakuntza zinetikoak biomasaren polimero bakoitzaren zinetika aztertzeak garrantzia ez duela ondorioztatu daiteke. Baita sarrerako gas emariaren oxigenoaren difusioa kontuan hartzea garrantzitsua dela ere.

Nahiz eta aukeratutako modelotik, kalkulatoriko eta esperimenterki lortutako konbertsio balioen arteko errorea egon, hau txikia izanik, parametro zinetikoak pirolisi oxidatiboaren deskribapen egokia ematen dutela onartu da. Hala ere, errorea, ekuazioen garapenean egindako sinplifikazioek eraginda dela pentsatzen da. Horregatik, doiketa egokiagoa lortzeko helburuarekin, biomasa partikularen propietate fisikoak hobeto deskribatzen dituen modeloaren garapena ikertzea hurrengo pausoa izango litzatekeela proposatu da.

## 8 NOMENKLATURA

BA	Bero ahalmena ( $M L^2 t^{-2} M^{-1}$ )
c	Kontzentrazio molarra ( $n L^{-3}$ )
D	Difusibitatea ( $L^2 t^{-1}$ )
$d_p$	Partikularen diametroa (L)
$E_{a_{C,i}}, E_{a_{p,i}}$	Konbustioko eta pirolisiko aktibazio energia i konposatu bakoitzerako ( $M L^2 t^{-2} n^{-1}$ )
$E_{a_C}, E_{a_V}$	Konbustioko eta pirolisiko aktibazio energia ( $M L^2 t^{-2} n^{-1}$ )
$H_C, H_V$	Konbustiorako eta pirolisirako entalpiak ( $M L^2 t^{-2} M^{-1}$ )
J	Difusio molarra ( $L M n t^{-1} L^{-2}$ )
$k_{0_{C,i}}^*, k_{0_{p,i}}$	Konbustiorako eta pirolisirako koefiziente aurre-esponentziala i konposaturako ( $L^{-2} t^{-1} (M t^2 L^{-1})^{-1}$ )
$k_{C,i}^* \text{ ref}, k_{p,i} \text{ ref}$	Konbustiorako eta pirolisirako erreferentziako konstante zinetikoa i konposaturako ( $t^{-1}$ )
$k_{C,i}^*, k_{p,i}$	Konbustiorako eta pirolisirako konstante zinetikoa i konposaturako ( $t^{-1}$ )
$k_{0_C}, k_{0_V}$	Konbustiorako eta pirolisirako koefiziente aurre-esponentziala ( $L^{-2} t^{-1} (M t^2 L^{-1})^{-1}$ )
$k_{C,i} \text{ ref}, k_{V,i} \text{ ref}$	Konbustio eta pirolisirako erreferentziako konstante zinetikoak ( $t^{-1}$ )
$k_C, k_V$	Konbustiorako eta pirolisirako konstante zinetikoak ( $t^{-1}$ )
$k_{diff}$	Oxigenoaren difusiorako abiadura espezifikoa ( $M L^{-2} t^{-1} (M t^2 L^{-1})^{-1}$ )
$k_s$	Ikatz konbustioaren abiadura espezifikoaren koefizientea ( $M L^{-2} t^{-1} (M t^2 L^{-1})^{-1}$ )
M	Pisu molekularra ( $M n^{-1}$ )
$\dot{m}_{O_2}$	Oxigenoaren emaria ikatz kg bakoitzeko ( $t^{-1}$ )
N	Ikatz partikula kopurua
Nu	Nusselt zenbakia (adimentsioanala)
p	Pisua (M)
$p_{O_2}$	Oxigenoaren presio partziala ( $M t^{-2} L^{-1}$ )
Q	Emari bolumentrikoa ( $L^3 t^{-1}$ )

$\dot{Q}_V, \dot{Q}_C, \dot{Q}_{\text{konb}}, \dot{Q}_{\text{rad}}$	Pirolisi beroa, errekontza beroa, partikulara konbekzioz eta erradiazioz emandako beroa ( $M L t^{-2}$ )
R	Gas idealen konstante unibertsala ( $M L^2 t^{-2} n^{-1} T^{-1}$ )
Sh	Sherwood zenbakia (adimentsioanala)
t	Denbora (t)
T	Temperatura (T)
$T_{\text{ref}}, T_p, T_{\text{rad}}$	Erreferentzi, partikularen eta erradiazio tenperatura (T)
U	Erre gabeko biomasa frakzioa
$v_c$	Konbustioan pisutan emandako erratio estoikiometrikoa ( $M O_2 M^{-1} C$ )
$W, W_o, W_\infty$	Biomasaren masa t denborarako, pirolisiaren hasierarako eta amaierarako (M)
$W_i, W_{o,i}, W_{\infty,i}$	i Konposatuaren masa t denborarako, pirolisiaren hasierarako eta amaierarako (M)
$X_i, X_{\infty,i}$	Konbertsioa i konposaturako t denboran eta infinituan
$X_{\infty,pL}$	Pirolisitik eratorritako ligninaren konbertsioa infinituan
$Y_{O_2,s}, Y_{O_2,g}$	Oxigeno masa frakzioa partikularen gainazalean eta gas emarian
z	Distantzia (L)

### **Ikur grekoak**

$\lambda_p$	Partikularen konduktibitate termikoa ( $M L t^{-2} L^{-1} T^{-1}$ )
$\rho_p$	Partikularen dentsitatea ( $M L^{-3}$ )
$\varepsilon$	Partikularen emisibitatea (adimentsionala)
$\sigma$	Stefan Boltzmann konstantea ( $5,98 \cdot 10^{-8} M L t^{-2} L^{-2} T^{-4}$ )
$\mu$	Biskositatea ( $M L^{-1} t^{-1}$ )



## 9 BIBLIOGRAFIA

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2012. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel* 95, 305–311.

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2011. Effect of Vacuum on Lignocellulosic Biomass Flash Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy Fuels* 25, 3950–3960.

Aylón, E., Fernández-Colino, A., Murillo, R., Navarro, M.V., García, T., Mastral, A.M., 2010. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Manag., IWWG Task Group on “Thermal Treatments” Special Thematic Issue “Thermal Treatment of Solid Waste”* 30, 1220–1224.

Ballester, J., Jiménez, S., 2005. Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests. *Combust. Flame* 142, 210–222.

Bharadwaj, A., Baxter, L.L., Robinson, A.L., 2004. Effects of Intraparticle Heat and Mass Transfer on Biomass Devolatilization: Experimental Results and Model Predictions. *Energy Fuels* 18, 1021–1031.

Bridgwater, A., 2013. 7 - Fast pyrolysis of biomass for the production of liquids, in: Rosendahl, L. (Ed.), *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, pp. 130–171.

Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy, Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009* 38, 68–94.

Bridgwater, A.V., 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 51, 3–22.

Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org. Geochem.* 30, 1479–1493.

Chen, W.-H., Kuo, P.-C., 2011. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 36, 6451–6460.

Czernik, S., Bridgwater, A.V., 2004. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* 18, 590–598.

Czernik, S., Johnson, D.K., Black, S., 1994. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass Bioenergy* 7, 187–192.

Daouk, E., Van de Steene, L., Paviet, F., Salvador, S., 2015. Thick wood particle pyrolysis in an oxidative atmosphere. *Chem. Eng. Sci.* 126, 608–615.

DeWitt, D.P., Incropera, F.P., 2011. *Fundamentals of Heat and Mass transfer*, Seventh. ed. John Wiley & Sons.

- Jiménez, S., Remacha, P., Ballesteros, J.C., Giménez, A., Ballester, J., 2008. Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions. *Combust. Flame* 152, 588–603.
- Lange, L., 2013. 11 - Biorefineries: increased value from biomass conversion, in: Rosendahl, L. (Ed.), *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, pp. 278–295.
- Liu, X., Li, W., Xu, H., Chen, Y., 2004. A comparative study of non-oxidative pyrolysis and oxidative cracking of cyclohexane to light alkenes. *Fuel Process. Technol.* 86, 151–167.
- Martínez, J.D., Veses, A., Mastral, A.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Puy, N., Artigues, A., Bartrolí, J., García, T., 2014. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Process. Technol.* 119, 263–271.
- McKendry, P., 2002a. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol., Reviews Issue* 83, 37–46.
- McKendry, P., 2002b. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol., Reviews Issue* 83, 47–54.
- Mohan, D., Pittman, Charles U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* 20, 848–889.
- Murillo, R., Aranda, A., Aylón, E., Callén, M.S., Mastral, A.M., 2006. Process for the Separation of Gas Products from Waste Tire Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1734–1738.
- Oasmaa, A., Czernik, S., 1999. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy Fuels* 13, 914–921.
- Pecha Brennan, G.P.M., 2015. *Biological Systems Engineering*. Washington State University, Pullman, WA, USA.
- Pinochet, J.P., 2013. Diferencia entre incineración, gasificación y pirólisis. Int. Trade GROUP.
- Red Eléctrica de España, 2014. El sistema eléctrico Español. Avance del informe 2014.
- Saldarriaga, J.F., 2015. Avances en el Modelado de la Combustión de Biomasa en Spouted Bed Cónico. UPV-EHU.
- Saldarriaga, J.F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M., Bilbao, J., 2015. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel* 140, 744–751.
- Shihadeh, A., Hochgreb, S., 2002. Impact of Biomass Pyrolysis Oil Process Conditions on Ignition Delay in Compression Ignition Engines. *Energy Fuels* 16, 552–561.
- Shikha Baskar, C.B., 2012. *Biomass Conversion*. Ranjit S. Dhillon, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Smith, I.W., 1971. Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200–2270°K. *Combust. Flame* 17, 303–314.

Su, Y., Luo, Y., Wu, W., Zhang, Y., Zhao, S., 2012. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 98, 137–143.

Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manag.* 45, 651–671.

Yang, H., Chen, H., 2015. 11 - Biomass gasification for synthetic liquid fuel production, in: Speight, R.L.G. (Ed.), *Gasification for Synthetic Fuel Production*, Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, pp. 241–275.

Zhang, J., Liu, J., Liu, R., 2015. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresour. Technol.* 176, 288–291.