



ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA.

GRADU AMAIERAKO LANA

INGENIARITZA KIMIKOA

BIOMASAREN PIROLISIA ETA
ERREFORMATU KATALITIKOA LERROAN
HIDROGENOAREN EKOIZPENERAKO.
KATALIZATZAILE DESAKTIBATUAREN
ANALISIA

Ikaslea: *Oleaga Urresti, Olatz*

Data: *2015eko ekaina*

Zuzendaria

Martin Olazar Dk.

Kurtso Akademikoa

2014/2015

AURKIBIDEA

1.	HELBURUAK	1
2.	SARRERA	2
2.1.	BIO-BIRFINDEGIA	2
2.1.1.	Bio-olioaren ekoizpena pirolisi bidez.....	2
2.1.2.	Bio-olioaren balioztatzea.....	4
2.2.	HIDROGENOA ETA JASANGARRITASUNA.....	4
2.2.1.	H ₂ merkatuaren gaur egungo egoera	4
2.2.2.	H ₂ merkatuaren etorkizuna.....	6
2.2.3.	Etorkizun jasangarria.....	6
2.3.	HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK	7
2.3.1.	Biomasaren gasifikazioa.....	7
2.3.2.	Bio-olioaren erreformatua	9
2.3.3.	Biomasaren pirolisia eta erreformatua lerroan	10
3.	ESPERIMENTALA	14
3.1.	BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA.....	14
3.2.	KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA	14
3.2.1.	Propietate fisikoak.....	14
3.2.2.	Espezie metalikoen erreduzitzeko ahalmena eta natura	15
3.3.	PIROLISI ETA UR LURRUN BIDEZKO ERREFORMATZEAREN PLANTA PILOTUA	17
3.4.	OPERAZIO BALDINTZAK.....	20
3.5.	PRODUKTUEN ANALISIA	20
3.5.1.	Gasen kromatografia	21
3.5.2.	Gasen mikro-kromatografia	21
3.6.	DESKATIBATUTAKO KATALIZATZAILEAREN ANALISIA	22

3.6.1. Propietate fisikoak.....	22
3.6.2. Ekortze mikroskopia elektronikoa (SEM).....	22
3.6.3. Transmisioko mikroskopia elektronikoa (TEM).....	22
3.6.4. Tenperatura programatuko oxidazioa (TPO)	23
4. EMAITZAK.....	24
4.1. ERREAKZIO INDIZEAK	24
4.2. BIOMASAREN PIROLISIA ETA ERREFORMATZE KATALITIKOA LERROAN.....	24
4.2.1. Konbertsioaren bilakaera.....	24
4.2.2. Produktuen bilakaera	25
4.3. DESAKTIBATUTAKO KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA	28
4.3.1. Propietate fisikoak.....	28
4.3.2. Tenperatura programatuko oxidazioa (TPO)	29
4.3.3. Ekortze mikroskopia elektronikoa (SEM) eta Transmisioko mikroskopia elektronikoa (TEM).....	31
4.3.4. Kokearen eraketa mekanismoak.....	33
5. ONDORIOAK.....	34
6. NOMENKLATURA	35
7. BIBLIOGRAFIA.....	36

1. HELBURUAK

Energia iturri mugatuaren kontsumo azkarrak, energia tradizionalen produkzio eta erabilerak ingurumenean duen eraginak, energia erreserben distribuzioak eta lehengai energetikoen prezioak direla eta, energia lehengai berriztagarrien garrantzia handitzen ari da azken urteotan. Izan ere, gizateriaren garapen eta aurrerapen jasangarri batek, energia iturrien eta petrolioaren alternatiba diren lehengaien erabilera eskatzen dute, petrolioaren agortzeari aurre egin eta ahal den neurrian emisioak murriztu ahal izateko.

Horretaz gain, hondakinen balioztatze energetikoak aukera oso ona aurkezten du kontsumo geldiezinako gizarte honetan. Alde batetik, garapen jasangarriaren eskakizunari erantzuna emateko, eta bestalde, sortutako hondakinei (lehengai moduan berreskuratu edota birziklatu ezin daitezkeenak) beste bide egokiago bat emateko. Hauen artean, iturri nagusi eta garrantzitsuenetariko bat biomasa da.

Biomasa landare edo animalia jatorriko edozein materia organiko kontsideratzen da. Prozesu biologiko batean, espontanea edo eragindakoa, sortutakoa da, eta materia organikoen multzo zabala osatzen dute, bai bere jatorriagatik zein bere naturagatik.

Bestalde, hidrogenoaren merkatua gero eta gehiago hazten ari da, izan ere, erregai gisa zein energia produzitzeko erabili daiteke. Ezaguna den bezala, hidrogenoa ez da berez naturan aurkitzen, beraz hidrogenoa duten beste konposatuetatik lortu behar da. Baina gaur egun, hidrogenoaren % 95 inguru lehengai fosiletatik produzitzen da, CO₂ kantitate handiak emitituz. Hortaz, beharrezkoa da hidrogenoa sortzeko aukera jasangarriak bilatzea, lehengai berriztagarriak erabiliz.

Egoera horretan, biomasaren pirolisitik hidrogenoa ekoiztea alternatiba interesgarria eta bideragarria izan daiteke. Gradu Amaierako Lan honetan biomasa lignozelulosikoaren ustiapenean aurreratzea nahi da, flash pirolisia eta hegazkorren erreformatua lerroan aurrera eramanez. Horretarako, iturri ohantze konikodun errektore batean pirolisi azkarreko lehenengo etapa bat proposatu da, 500 °C-tan, eta bigarren etapa katalitiko bat non hegazkorren erreformatua ohantze fluidizatuzko errektore batean egiten den. Lanaren helburu nagusiak hurrengoak dira:

- Katalizatzailearen desaktibazioak erreformatuaren konbertsioan eta produktuen etekinetan duen eragina ikertzea.
- Katalizatzaile desaktibatuaren karakterizazioa.

2. SARRERA

Egoera sozio-ekonomiko globala aztertzerakoan, itzelezko energia eskaera aurreikusi daiteke mundu osoan, eta batez ere garatutako herrialdeetan eta garapen bidean daudenetan. Hori dela eta, petrolio ordezkatuko duten energia iturri alternatiboak beharrezkoak dira. Aldaketa hau aurrerapen teknologikoei esker aurrera eramaten ari da pixkanaka, ikatza eta gas naturalaz gain balioztatze bide berriak bilatuz.

Egoera honetan, biomasa eta gizartearen hondakinak lehengai gisa agertzen dira, baliabide fosilekin batera (petrolio, ikatza, gas naturala), erregaien edota produktu kimikoen ekoizpenerako.

2.1. BIO-BIRFINDEGIA

Ingeniaritza Kimikoaren ikuspuntutik, bio-birfindegien definizio egokia hurrengoa izan daiteke: biomasatik abiatuta, erregaiak, energia eta produktu kimikoak sortzeko ekipo eta konbertsio prozesuak barneratzen dituen instalazioa.

Biomasa terminoak jatorri organiko ez geologikoa duten hainbat material biltzen ditu bere barne, adibidez, baso- eta nekazaritza-hondakinak, laborantza eta hauetatik eratorriak. Elikadura eta paper industrietatik eratorritako hondakinak eta hiri-hondakinak ere talde honetan sartzen dira. Horretaz gain, laborantza espezifikoko eta itsasoko laborantzako (algak eta mikroalgak) landareak ere kontuan izan behar dira. Azkenik, bere konposizioa eta balioztatze bideak direla eta, araztegietako lokatzak ere biomasa kontsidera daitezke. Aipatzekoa da bio-birfindegiaren ikuspuntuak derrigorrezkotzat hartzen duela gizaki eta animalia elikadurarekin lehiatzen ez duten lehengaiak erabiltzea, biomasa lignozelulosikoa kasu.

Gaur egun, garrantzia handikoa da biomasa lignozelulosikoa prozesatzeko teknologia berrien garapena, planetako karbono iturri handiena baita. Biomasa hau zelulosaz, hemizelulosaz eta ligninaz osatua dago. Zelulosa (glukosako polimero kristalinoa) eta hemizelulosa (polimero amorfoa, monomero nagusia xilosa izanik) lurreko biomasaren % 60 eta % 90 artean aurkitzen da. Lignina (poliaromatiko oxigenatuz osatua) lurreko biomasaren hirugarren konposatu nagusia da.

Biomasaren kapazitate maximoaren estimazioa eztabaida anitzen pizgarri da, baina 150-450 EJ/urte -ko ekoizpena mantenduz, 2050 urtera arte mugatu daitekeela estimatzen da. Kantitate hori $25 \cdot 10^9$ - $75 \cdot 10^9$ petrolio barrilen baliokidea izango litzateke; beraz, kasurik onenean, aurreikusitako petrolio kontsumoaren % 40a ordezkatzea lortuko litzateke. (Biomasa lignozelulosiko lehorrarenaren tona bakoitzak 3,15 barrilen baliokidea dela eta petrolio barril bakoitzaren kapazitate energetikoa 5,904 GJ -koa dela kontsideratzen da.)

Lehengai bezala biomasa erabiltzen duten eta eskala industrialean ezartzeko aukerak dituzten prozesuak, bitarteko hiru produktuen ekoizpenean oinarritzen dira: bio-olioa (pirolisi azkarraren bidez), alkoholak (hidrolisi-hartzidura bidez) eta sintesi gasa (gasifikazio bidez). Hiru lehengai hauekin, konbentzionalki petroliotik lortzen diren hainbat produktu lor daitezke; esaterako, hainbat erregai desberdin, edota sintesirako lehengaiak.

2.1.1. Bio-olioaren ekoizpena pirolisi bidez

Bio-olioa biomasaren pirolisi azkarraren produktu likidoa da, prozesua tenperatura baxuetan eginda (450-550 °C), berotze abiadura azkarrarekin (10^3 - 10^4 K·s⁻¹) eta hegazkorren

erresidentzi denbora laburrarekin ($< 1s$). Prozesuaren ohiko etekinak hurrengoak dira: % 60-75 bio-olioa, % 15-25 txar, eta % 10-20 gasak. Temperatura baxuko eta gasen erresidentzi denbora laburren baldintzek bio-olioa maximizatzea ahalbidetzen dute. Txarra erregai bezala erabili ahal da, baita gasak ere, partzialki birzirkulatuak izan daitezkeenak.

Bio-olioa likido marroia da, polarra eta hidrofilikoa, zelulosa, hemizelulosa eta ligninaren degradaziotik sortzen dena. Bitarteko produktu hauen banatze eta hozte azkarrak, eta bere errektibotasunak, izaera ezegonkorra ematen diote bio-olioari.

Bio-olioa ura eta konposatu oxigenatuen nahasketa bat da, bere konposizioa biomasaren eta pirolisiko baldintzen arabera izanik. 300 konposatu baino gehiago identifikatu dira (Czernik eta Bridgwater, 2004), eta hauek bost familiatan taldekatu daitezke: 1) hidroxiazetaldehidoak; 2) hidroxizetonak; 3) azukreak; 4) azido karboxilikoak, eta; 5) konposatu fenolikoak. Xehetasun handiagoko sailkapen bat eginez gero, hainbat konposatu bereiz daitezke: azidoak, alkoholak, aldehidoak, esterrak, zetonak, fenolak, guaikolak, siringolak, azukreak, furanoak, alkenoak, aromatikoak, konposatu nitrogenatuak eta oxigenatuak.

Fuel-olio batekin alderatuta, ur eta oxigeno kantitate handiagoak ditu, eta bere dentsitatea askoz handiagoa da eta biskositatea txikiagoa. Bio-olioaren ahalmen kalorifikoa txikiagoa da, baina turbinak askatutako gas kutsatzaileen kantitatea ere txikiagoa da.

Uraren edukiera % 21-27(masan) tartean dago egurraren kasurako, baina altuagoa da (% 39-51) nekazaritzako hondakineterako. Ur kantitate handi honek bio-olioaren oxigeno edukiera altuan (% 40-50 ingurukoa) du eragina. Uraren jatorria desberdina da:

- i) Biomasaren ur librea, funtzio oso garrantzitsua betetzen duena, bat-batean lurruntzean bero transmisioa hobetzen baitu pirolisian.
- ii) Zelulosa eta hemizelulosa deskonposatzean askatutako ura.

Ur kantitatea areagotu egiten da biomasan dauden metal alkalinoen (Na, K, Mg eta Ca) kantitatearekin batera.

Bio-olioa ezegonkorra da eta biltegitratzean zaharkitze prozesu bat jasaten du, non biskositatea eta ur kantitatea handiagotzen diren, konposatu kimiko batzuen (aldehidoak, zetonak...) erreakzio kimikoak direla eta, non kondentsazioak ematen diren molekula handiagoak sortzeko. Temperatura aldagai garrantzitsuena da erreakzio hauetan. Metanolaren adizioak egonkortze efektu nabarmena du, eta egiaztatu da metanolaren % 10-eko (masan) gehikuntzak biskositatearen handiagotzea 20 aldiz txikiagoa izatea lortzen duela (Diebold eta Czernik, 1997).

Gainera, bio-olioaren izaera azidoak (pH= 2-4) propietate korrosiboak ematen dizkio; horregatik, biltegitratzerako honako materialak erabiltzen dira: altzairu herdoilgaitza, kobredun materialak, eta hainbat polimero (polietileno, polipropileno, eta poliesterreko erretxinak). Bio-olioaren biskositatea tarte oso zabalean dago (10-100 cP 40°C-tan), beraz, egokia izaten da aurretik beroketa bat ematea (80 °C-tik behera) biskositatea txikitzeko, ponpaketa eta atomizazio lanak errazteko asmoarekin.

20-60 °C-ko tartean, produktu honen eroankortasun termikoa $0,35-0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ da, eta bero espezifikoa $2,5-3,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ -ekoa, gasolioen balioak baino handiagoak izanik. Uraren

kantitate handia dela eta, gainazaleko tentsioa ere handiagoa da, ingurugiro tenperaturaren 28-40 nM·m⁻¹-koa izanik.

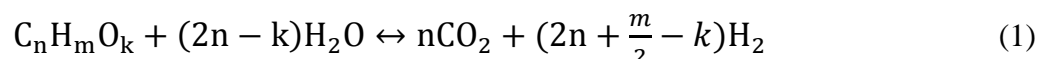
2.1.2. Bio-olioaren balioztatzea

Bio-olioak zenbait abantaila ditu erregai garbi bezala, erregai fosilekin alderatuta: i) CO₂ emisio neutroa; ii) SO_x emisio nulua, iii) NO_x emisio txikiagoa (gas turbina batean diesel baten errekuntzak sortzen duenaren erdia). Hala ere, zenbait eragozpen aurkeztu ditu erregai bezala erabiltzeko; hala nola, ur kantitate handiegia, ahalmen kalorifiko baxua, biskositate altua, azidotasuna eta ezegonkortasuna. Arazo hauek era desberdinetara konpondu daitezke: bio-olioa beste erregai fosilekin nahastuz, tratamendu fisiko eta termikoak aplikatuz; hala nola, distilazio molekularra bio-olioaren frakzionamendurako edo konposizioaren egokitze prozesuen bidez (deshidratazioa, krakeoa, esterifikazioa, hidredesoxigenazioa).

Bio-olioa katalitikoki krakeatu daiteke hidrokarburoak sortzeko, zehazki olefinak eta aromatikoak sortzeko, katalizatzaile azidoen bidez. Bio-olioaren frakzio urtsuaren transformazio katalitikoa posible da, eta desoxigenazio nabarmena eragiten du, erregai bezala propietateak hobetuz, eta bio-olioaren frakzioaren egonkortasuna handituz. Hala ere, bio-olio osoaren krakeoak arazo larriak aurkeztu ditu, lignina pirolitiko berritua polimerizatu egiten baita katalizatzailearen presentzian. Arazo hauek minimizatzen dira, ohantze fluidizatuzko erreaktorearen erabilera eta metanolaren elikatzeak laguntzen dute (Gayubo eta kol., 2009).

Bestalde, bio-olioa FCC unitatearen elikaduraren parte izan daiteke, elikadura arruntarekin nahastuta, biomasaren balioztatzerako aurrerapen itzela izango litzatekeena.

Azkenik, bio-olioaren erreformatuaren bidezko hidrogenoaren produkzioa garrantzi handia hartzen ari da. Erreformatu osoaren (erreformatuaren erreakzioa WGS erreakzioarekin konbinatuta) erreakzio ekuazioa hurrengoa da:



Bibliografian bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatua ikertu da gehienbat, baina arazoak agertu dira kokearen sorrerarekin, katalizatzailearen desaktibazio azkarra eragiten duena eta gasen jarioa oztopatzen duena. 2.3.2. atalean deskribatu da prozesu hau sakontasun gehiagorekin.

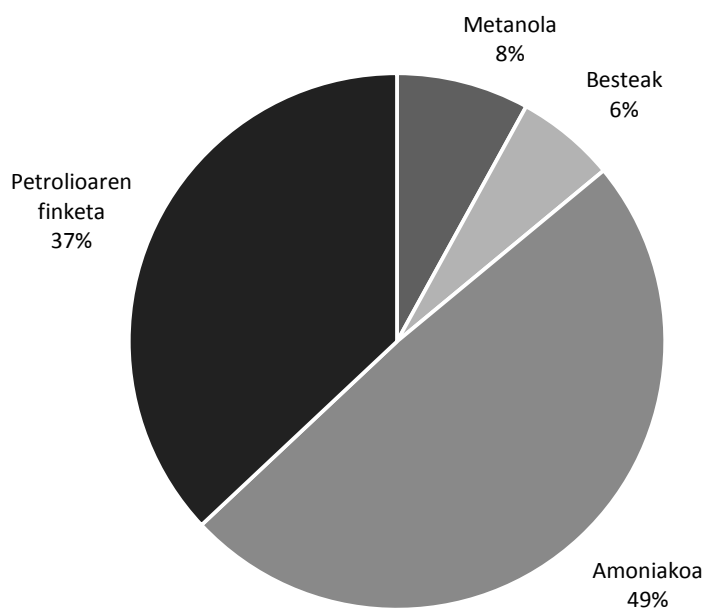
2.2. HIDROGENOA ETA JASANGARRITASUNA

2.2.1. H₂ merkatuaren gaur egungo egoera

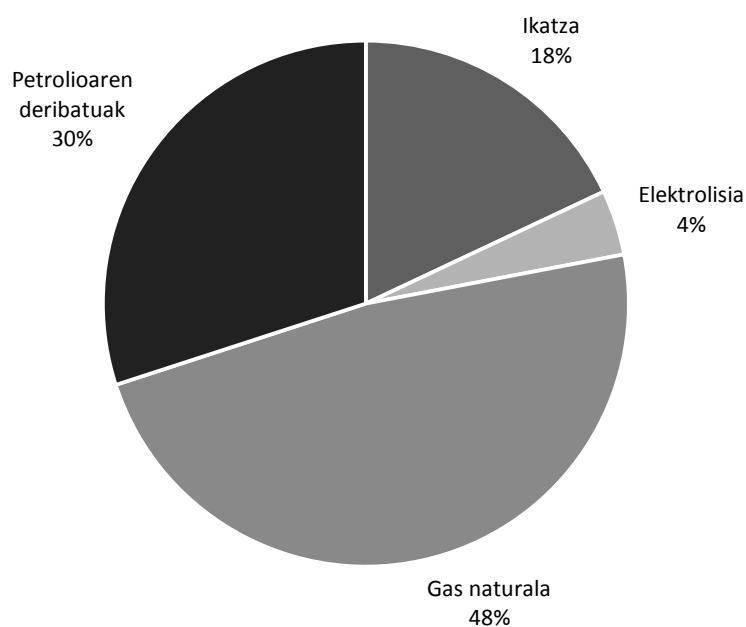
Hidrogenoaren kontsumo mundiala 400-500 bilioi Nm³ inguruan dago, energia kontsumo totalaren % 3 suposatzen duelarik. Merkatu mundialak 35 milioi euroak gaintzen ditu, hurrengo sektoretan banatuta: NH₃-aren produkzioa (ongarrien industriarako) (% 49), petrolioaren frakzio desberdinen findua (% 37), metanolaren sintesia (% 8), eta beste aplikazio batzuk, elikagaien industrian, elektronikan eta metalurgian (% 6) (1. Irudia) (Koniczny eta kol., 2008).

Gaur egun, hidrogenoaren % 48a gas naturaletik sortzen da, % 30a nafta eta birfindegien beste korranteetatik, % 18a ikatzetik eta gainerakoa, % 4a, elektrolisiaren bidez (2. Irudia). Banaketa honek agerian uzten du egungo H₂ produkzioa erregai fosilen kontsumora lotuta dagoela, eta hidrogenoa sortzeko prozesuek CO₂ igortzen dutela.

Horretaz gain, hidrogenoaren kontsumoa industria petrokimikoan gauzatzen da gehienbat, automobilgintzarako erregaiak sortzeko, zeinak CO₂-aren sortzaile diren.



1. Irudia. H₂-aren kontsumo mundialaren banaketa sektore industrial desberdinetan.



2. Irudia. H₂ ekoizteko metodo desberdinen banaketa.

2.2.2. H₂ merkatuaren etorkizuna

Hidrogenoaren ekoizpena, kudeaketa eta kontsumoa arrazionalizatzeko asmoz, hainbat merkatu bideragarri sailka daitezke, hidrogenoaren zeregin desberdinaren arabera: i) eskala industrialean erabiltzeko; ii) sektore komertzialetan; iii) bitarteko produktu gisa sortua; iv) bektore energetiko bezala.

Hidrogenoa eskala industrialean petrolioaren frakzioen erreformaturako, eta amoniakoaren eta metanolaren produkzioarako erabiltzen da. Hauek kontsumo gorakorreko merkatuak dira, eta birfindegien jasangarritasunaren aldetik hondakinen balioztatzea handitzea eskatzen da. Gainera, petrolio baina kalitate txikiagoko iturri fosil berriak agertu ondoren, hala nola, harea bituminosoak, H₂ gehiago behar izatea eragiten dute.

H₂ eskakizunaren % 50a ur lurrin bidezko gas naturalaren erreformatzearen bidez lortzen da, beraz, energia iturri honen prezioaren aldaketetara lotuta egongo da. Eskakizunaren igoerarekin, gas naturalaren prezioa igotzea espero da; izan ere, birfindegietan gero eta gehiago erabiltzen da, olefina arinak eta diesel erregaia sortzeko balioztatze bide berriak ezarri direlako.

Enpresa ertain eta txikiei dagokien H₂ merkatuak hainbat prozesu hartzen ditu bere barnean; esaterako, metalen tratamendua, hidrogeno peroxidoaren produkzioa, bidrioaren fabrikazioa, erdieroaleen fabrikazioa, energia sortzaileak, eta elikadura industriakoak (landare olioien hidrogenazioa). Hidrogenoaren purutasun maila prozesuaren arabera da; metalen tratamendurako, esaterako, nahikoa da purutasun baxuko hidrogenoa, baina erdieroaleen fabrikazioarako eta olioien hidrogenazioarako % 99,999-ko purutasuna behar da.

Hidrogenoa erregai garbia da, ez du CO₂-rik emititzen, erretzeko abiadura azkarra eta oktano indize altua du, ez da toxikoa eta ez dauka ozonoa eratzeko ahalmenik. Bere potentzia kalorifikoa 122 kJ g⁻¹ da, gas naturalarena baino 2,5-2,75 aldiz handiagoa. Bere sukoitasun limitea airean oso tarte zabalean dago, bolumenean % 4-75 tartean, metanoarena (% 5,3-15) eta gasolinarena (% 1-7,5) baino handiagoa izanik (Balat, 2008).

Hidrogenoa erregai eta bektore energetiko bezala erabiltzeko nahia CO₂-aren emisioak murrizteko beharrak eragin du; beraz, beharrezkoa da hidrogenoa lehengai eta energia iturri berriztagarrietatik lortzea. Aplikazioak hurrengoak izango dira: H₂-rekin elikatutako barne errekuntzako motorrak, garraiorako erregai zelulak eta iturri berriztagarrietatik lortutako energiaren biltegitarte eta garraiorako.

Energia iturri desberdinen eboluzioa aztertzerakoan, ikatza 2070 urterako agortuko dela aurreikusten da, eta H₂-aren hazkuntza modu jasangarrian emango dela 2100 urtean kontsumitutako energia totalaren % 50a bilakatu arte.

2.2.3. Etorkizun jasangarria

Jasangarritasunaren ikuspuntutik, H₂-a iturri fosil batetik lortzea, gas naturaletik esaterako, ez da aukera bideragarria, izan ere, ur lurrin bidezko erreformatze prozesuan CO₂ igortzen da atmosferara. Horren arabera, hidrogenoa lortzeko prozesurik hoberena uraren elektrolisia dela esan daiteke, CO₂ emisio nulua duen prozesua baita. Hala ere, zenbait muga teknologiko direla eta, prozesu honek kostu onartezinak dituela kontsideratzen da, eta ez da espero hidrogenoaren produkzioa eskala industrialean ahalbidetuko duen konponbiderik hurrengo hamarkadetarako. Balio erantsiko aplikazio batzuetarako, ordea, zenbait konponbide espero

dira. Ondorioz, merkatuaren aurreikuspena da 2100 urtera arte trantsizio egoera bat emango dela, hidrogenoa gas naturaletik (ur lurrin bidezko erreformatuarekin) lortzen deneko denboralditik, uraren bidez (elektrolisia) lortzen denekora. Eta bien bitartean, biomasa lignozelulosikoa izango da lehengai indartsuena, bere izaera berriztagarria dela eta CO₂ emisio garbi nulua baitu, beti ere baso eta laborantza politika jasangarriekin batera.

Hidrogenoa bektore energetiko bezala ezartzeko, beharrezkoa da purifikazio, biltegiatze eta garraio prozesuetan aurrerapenak egitea, energia iturri berriztagarrietatik ekoizteko teknologia eta erregai zelulen teknologian aurreratzeaz gain. Azpimarratzekoa da erregai-pilek % 99,99 baino H₂ kontzentrazio altuagoa eskatzen dutela, beraz, produkzioa hidrokarburoetatik (CO, CO₂, S, hidrokarburoak) edo uraren elektrolisitik (O₂, NH₃, Na, K) datorrenen, sor daitezkeen bestelako konposaturik gabe mantendu behar da. Modu berean, H₂O kantitatea 5 ppm baino txikiagoa izan behar da, konprimitutako H₂ biltegian korrosioa ekiditeko. Mintz erreaktoretarako zein produzitutako H₂-aren purifikaziorako Pd-zko mintzak asko ikertu izan dira, baina zenbait arazo aurkeztu dituzte desaktibazioan (zikinkeria, batez ere S-agatik) eta H₂O-ren presentzian hauen eraginkortasuna mugatua da.

Nahiz eta hidrogenoak masa unitateko ahalmen kalorifiko altua izan, bolumen unitateko dentsitate energetiko baxua du, elementu arinena baita (metanoa hidrogenoa baino 8 aldiz astunagoa da, eta gasolina 60 aldiz astunagoa). Honek biltegiatze kriogenikoa (275 bar eta 30K), presio altuko ontzietan (700 bar) edo hoztutako gas moduan (500 bar eta 200 K) biltegiatzea eskatzen du.

2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK

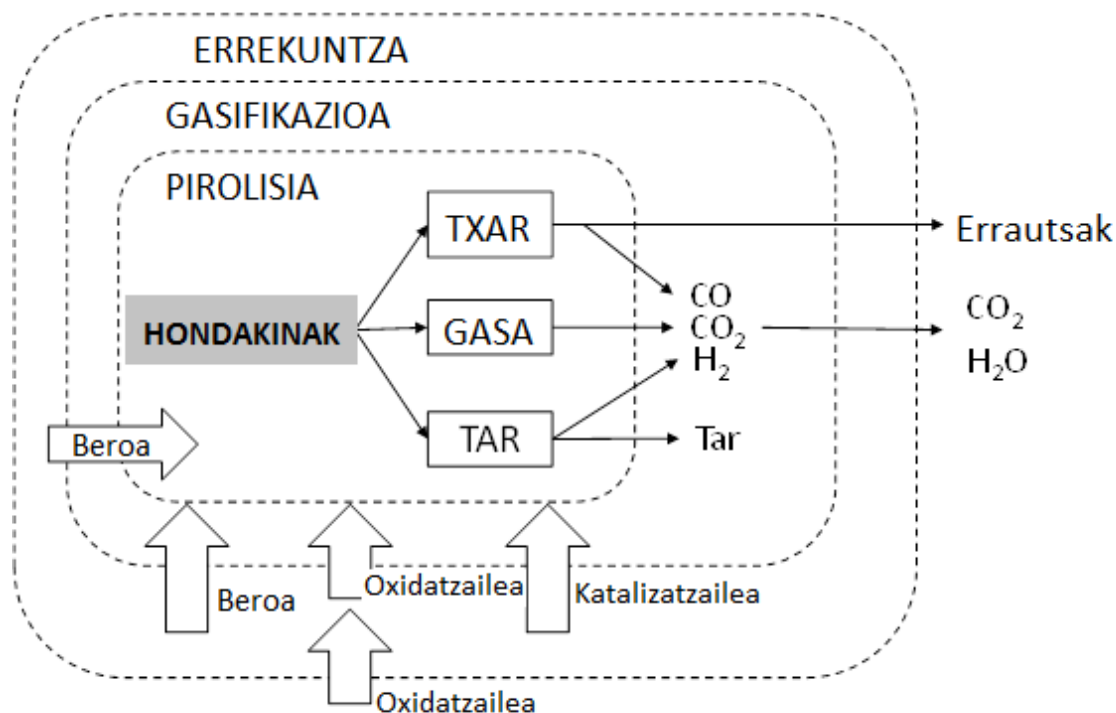
2.3.1. Biomاسaren gasifikazioa

Gasifikazioa prozesu termokimiko bat da, material hidrokarbonatuak (ikatz, petrolioa eta honen deribatuak, biomasa, kontsumo hondakinak) sintesi gasean bihurtzen dituena (CO eta H₂, konposatu nagusi bezala, eta CH₄, CO₂ eta H₂O azpiproduktu bezala) temperatura altuko erreakzioaren bidez (> 700 °C), eta agente oxidatzaile bat erabiliz (airea, oxigenoa, CO₂, ur lurrina edo hauen nahasketa), konbustiorako behar den kantitate estekiometrikoa baino erlazio txikiago batean. Gasifikazioaren teknologiak aurrerapen nabarmena izan du ikatzaren eta petrolioaren deribatuen kasuetan, baina egun, interes handi bat sortu da biomاسaren kasurako, non katalizatzaileen presentzia beharrezkoa den.

Gasifikazioa zenbait etapen bidez gertatzen da (3.Irudia), etapa bakoitza gasifikatzailearen atal desberdinean gertatzen delarik:

- i) Elikaduraren beroketa eta lehorketa (<160 °C), H₂O-ren eliminazioarekin eta solidoaren egitura porotsuaren aldaketaren bidez.
- ii) Biomاسaren hegazkortzea (pirolisia) (<700 °C) krakeo erreakzioen bidez, gas iraunkorrak (H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, NH₃), hegazkor kondentsagarriak (tar) eta hondakin solidoa (txar) desberdinduz. Produktu hauen konposizioa, etekinak eta ezaugarriak lehengaien konposizioaren eta egituraren, eta gasifikazio baldintzen arabera dira, batez ere, agente gasifikatzailearen arabera.
- iii) Gasifikazioa, erreakzio multzo bat bezala ulertuta, errekuntza erreakzioekin batera. Honen garrantzia operazio baldintzen arabera da.

- iv) Txarraren errekuntza, gas gehiago sortzeko eta erreakziorako beharrezkoa den beroa sortzeko.



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

Gasifikazio produktuen konposizioa, etekinak eta ezaugarriak lehengaien konposizioaren eta egituraren, gasifikazio baldintzen eta katalizatzailearen erabileraren arabera dira. Biomazaren gasifikaziorako eskala industrialean gehien erabiltzen diren erreaktoreak ohantze mugikorrek, fluidizatuak (burbuilazkoa edo zirkulatuak) eta arrastrekoak (garraio pneumatikoa) dira.

Gasifikazioaren ezarpenerako oztoporik nagusia tar edukiaren murrizpena da; izan ere, sintesi gasaren aplikazio komertzialeko tar edukia $1\text{g}/\text{m}^3$ gas kantitatearen azpitik egotea eskatzen da. Tarra hidrokarburo kondentsagarrien nahasketa konplexua da, bat eta bost eraztun bitarteko aromatikoa eta beste hidrokarburo oxigenatuak ditu, gasifikazio baldintzen menpekota izanik. Tarra eliminatzeko metodoak horrela sailkatzen dira: i) Primarioak, sintesi gasaren tratamendua erreaktorean bertan eginez; ii) Sekundarioak, gasaren garbiketa lerroan eginez. Azpiproduktu honen agerpena tenperaturaren menpekota da gehienbat, beraz $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -tik gora lan egitea gomendatzen da, baina honek errautsen fusioa sor dezake eta ohantzearen aglomerazioa eragin.

Gasifikazio prozesuaren eraginkortasuna hobetzeko asmoz, katalizatzaileen erabilerari buruzko ikerketa sakona burutu da, in situ erabiltzekoak (katalizatzaile primarioak) edo lerroan kokatutako erreaktore batean sartutako katalizatzaileak aztertuz. In situ erabiltzeko katalizatzaileak CaO, dolomita, olivina eta Al_2O_3 izan dira, eta sekundarioak Ni-zkoak. Katalizatzaileek txarraren konposatuak krakeatzen laguntzen dute eta hauen erreformatua sustatzen dute, beraz H₂ eta CO kontzentrazioa handitu egiten da sintesi gasean.

2.3.2. Bio-olioaren erreformatua

Hidrogenoa ekoizteko beste prozesu garrantzitsuenetariko bat bio-olioaren erreformatua da. Kasu honetan biomasaren pirolisitik bio-olioa ekoiztea eta ondorengo erreformatua bereizi egiten dira, lehena biomasa erabilgarri dagoen lekuan bertan eginez eta ondoren bio-olioa garraiatu eta instalazio zentralizatu batean erreformatuz. Baina bio-olioak dituen ligninaren (biomasa lignozelulosikoaren konposatua) pirolisiko konposatu deribatuek arazoak sortzen dituzte bio-olioa berotzean, lurrunketan eta erreformatuaren erreaktorean, birpolimerizatu baitaitezke. Arazo hauek erreaktorearen elikaduran, eraginkortasunean eta katalizatzailearen desaktibazioan eragiten dute, sortzen den kokea dela eta. Bio-olioaren elikadura erabatekoa izateko, blokeoa ekiditen duten teknikak behar dira. Erreaktoreari dagokionez, burbuilazko ohantze fluidizatuko erreaktore bat erabiltzeak, edo ohantze zirkulatzailerko bat erabiltzeak, kokez inguratutako partikulen aglomerazioa eta ohantzearen blokeoa ekiditen ditu. Gainera, erreformatuko katalizatzailearen desaktibazioa murriztu egiten da ur lurrun eduki handiekin, baita metanol edo metanoarekin egindako ko-elikadurarekin, tenperatura altuetan lan eginez, kokearen gasifikazioa sustatzeko (katalizatzailearen mugimendu indartsuagatik, ohantzearen homogenizitateagatik eta erreaktorearen isotermizitateagatik sustatuta dagoela).

Aipatutako arazoei aurre egiteko, hainbat estrategia proposatu dira bio-olio osoaren balioztatzeari dagokionez, baina bere konponbidea oraindik erronka itzela izanik, ikerketa gehienak bio-olioaren zenbait konposatuekin soilik burutu dira, katalizatzaileen konparazioa eta bio-olioaren erreaktibotasunaren inguruan. Bio-olio osoarekin egindako ikerketak, aurretik egindako bio-olioaren frakzio urtsuaren balioztatze ikerketetan oinarrituta daude, zeinetan birpolimerizatzeko joera duten konposatuen kopurua askoz txikiago den.

Bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatuak, bio-olioari ura gehitzean sortutako fase banaketaren bidez lortua, bio-olio osoaren erreformatuak baino zailtasun gutxiago aurkezten ditu. Gehien erabilitako erreaktoreak ohantze fluidizatuzkoak dira, eta erabilitako katalizatzaileak Ni-zkoak izaten dira, nahiz eta batzuetan fase aktiboan metal nobleak dituzten zenbait katalizatzaile erabiltzen diren. Garrantzi handikoa da atrizioagatik sortutako material galera murriztea ohantze fluidizatuan erabilitako katalizatzaileekin, beraz, katalizatzaileen euskarrien aukeraketa horren menpekoa izango da. Remirok eta kol., (2013a) bio-olioaren frakzio urtsuaren erreformatuaren ikerketa burutu dute Ni/La₂O₃/Al₂O₃ katalizatzailea erabiliz, H₂ –aren ia % 100-eko konbertsioarekin.

Erreformatuari buruzko ikerketa bio-olio osoaren balorizazioaren zailtasunengatik baldintzatuta dago; horregatik, bio-olio osoaren erreformatua etapa katalitiko batean egitea oso gutxi ikertu dute.

Aurretik azaldutako ligninaren pirolisiko deribatuen birpolimerizazio arazoari aurre egiteko estrategia garrantzitsuenak hurrengoak dira:

- i) Erreformatze-krakeo zikloetan operatzea: Bi etapa sekuentzialki burutzean datza; lehenengoa, bio-olioaren erreformatzea egitea, eta bigarrena, behin katalizatzailea desaktibaturik dagoela, kokearen errekuntza bidezko katalizatzailearen erregenerazioa egitea. Etapa endotermiko (erreformatzea) eta exotermikoaren (kokearen errekuntza) arteko koordinazioak erregimen pseudo-termikoa lortzea ahalbidetzen du.
- ii) Metanolaren ko-alimentazioa: Czernik eta kol (2007) biomasaren pirolisia geografikoki deslokalizatzearen interesa balioesten dute, ondoren bio-olioaren erreformatua era

zentralizatuan egiteko. Horretarako, bio-olioa egonkortu behar da, gutxienez % 10-ean metanola gehituz.

- iii) Erreformatzea bi etapatan egitea: Wu eta kol. (2008) erreformatzea bi etapa katalitikotan burutu dute, ohantze finkoak seriean kokatuz, eta lehenengoan dolomita erabiliz, koke deskonposizio nabarmena jasotzen duena, eta ondoren Ni/MgO katalizatzailea erabiliz. Konbertsioa altua izateko, 850 °C-tik gora lan egin behar da, eta S/C erlazioa 12 baino altuagoa izan behar da.
- iv) Lignina pirolitikoaren aurretik banatzea: Wang eta kol. (2007) bio-olio osoa lurrundu egiten dute, era horretan ligninaren pirolisiko deribatuak bertan polimerizatzeko, eta ondoren, konposatu hegazkorak ohantze finko batean erreformatzen dira.

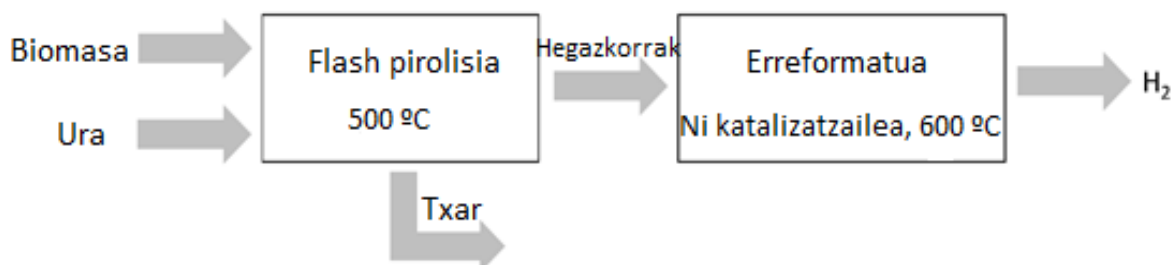
Remiro eta kol. (2013b) helburu honentzako planteatutako estrategia guztien analisi bat egin dute, eta seriean kokaturiko bi erreaktoreekin egindako prozesu bat proposatzen dute: lehenengo, tratamendu termikoko erreaktorea, non lignina pirolitikoaren metatzen den, eta bestea, irteerako konposatu hegazkorren erreformatze katalitikorako.

2.3.3. Biomásaren pirolisia eta erreformatua lerroan

Abantailak

Biomásaren gasifikazioan zein bio-olioaren erreformatuan sortutako operazio arazoak direla eta, biomásaren pirolisia eta sortutako hegazkorren erreformatze katalitikoaren lerroan egiteko estrategia planteatzen da (4.Irudia). Aukera honek zenbait abantaila aurkezten ditu beste prozesuekin alderatuta:

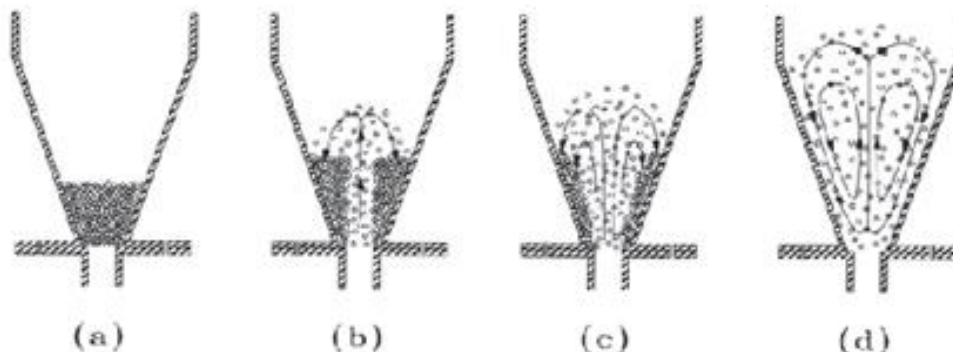
- i) Biomásaren gasifikazio katalitikoarekin konparatuz: Bi etapetan gasifikazioan baino tenperatura baxuagoak erabiltzerakoan, prozesuaren etekin energetikoa handitzen da. Horrela, tar hondakinaren eliminazioan etekin hobekak lortzen dira, eta katalizatzailearen sinterizazioa ekiditen da.
- ii) Bio-olioaren erreformatuarekin konparatuz: Pirolisian sortutako hegazkorren balioztatzea jarraian egiterakoan, bio-olioaren kondentsazio eta lurrunketa etapak saihesten dira, lignina pirolitikoaren birpolimerizazioaren eta masa galeraren arazoak ekidinez.



4. Irudia. Hidrogenoaren produkzioa biomásaren pirolisia eta lerroan egindako hegazkorren erreformatze katalitikoaren bidez.

Biomasaren pirolisia iturri ohantze konikoan

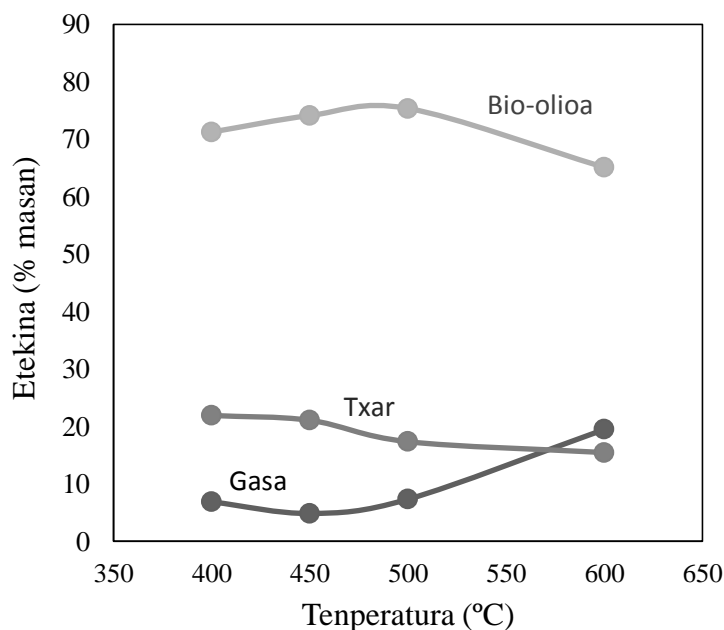
Erreaktore honek aurkezten dituen abantailak hurrengoak dira: eraikitzeko erraztasuna eta diseinua, karga galera txikia, partikulen arteko ukipen indartsua, faseen arteko materia eta bero transmisio abiadura altuak, gas emari desberdinekin lan egiteko aukera, gasaren erresidentzi denbora laburra, eta solidoarentzako erregimen jarraiturako erraztasuna. Iturri ohantze konikoan ematen den partikulen mugimendua 5. Irudian erakusten da.



5. Irudia. Partikulen mugimendua iturri ohantze konikoan: a) finkoa; b) spouted bed erregimena; c) trantsizioko erregimena; d) jet spouted bed erregimena.

Planta pilotuari dagokionez, pirolisi azkarrerako iturri ohantze konikoaren portaera egokia konprobatu da zerrautsarekin, bai erregimen ez-jarraian (Olazar eta kol., 2001) zein jarraian lan eginez (Amutio eta kol., 2012a). Biomاسaren tratamendu fisiko edo kimikoa behar duten aplikazioetarako bereziki egokia da iturri ohantze konikodun erreaktorea, eta ohantze fluidizatuzko erreaktoreekin konparatuz hainbat abantaila aurkezten ditu: i) erreaktorearen diseinu erraza eta ekonomikoa; ii) prozesuaren baldintzak aldatzeko aukera, erregimen jarraian; iii) granulometria eta egitura desberdineko biomasa tratatzea ahalbidetzen du, (Olazar eta kol., 1994); iv) harea/biomasa erlazio txikia; v) gas-solido arteko bero transmisio ahalmen altua, elikatutako biomاسaren beroketa azkarra ahalbidetuz (Makibar eta kol., 2011); vi) hegazkorren erresidentzia denbora laburra, PAH-en eraketa murrizten duelarik; vii) dentsitate desberdineko solidoekin nahasketa arazo minimoak, katalizatzaile bat in situ erabiltzea ahalbidetuz.

Pinu zerrautsarekin, bio-olioaren etekin maximoa 500 °C inguruan lortzen da (6. Irudia) (Amutio eta kol., 2012a). Calonaci eta kol., (2010) bibliografian lortutako beste teknologia desberdinekin konparatzen dituzte iturri ohantze konikoan lortutako emaitzak, eta agerian uzten dute bio-olioaren etekina balio maximoaren inguruan dagoela.



6. Irudia. Temperaturaren eragina gas, bio-olio eta txarraren etekinetan. Pinu zerrautsaren pirolisia (Amutio eta kol., 2012a).

Produktuen konposizioa:

- Gas frakzioa: gehienbat karbono monoxidoz eta karbono dioxidoz osatuta dago. Bere etekina temperaturarekin handitzen da, krakeo termikoaren eragina handiagoa baita.
- Bio-olioa: konposatu oxigenatu desberdinen nahasketa oso konplexua da bio-olioa. Bio-olioaren konposatu nagusia ura da, 400 °C-tara likidoaren % 33 inguru suposatzen duelarik, eta 600 °C-tara likido guztiaren % 40a. Bigarren konposatu ugariena fenolak dira (ligninatik deribatutako produktuak).
- Txarra: Biomazaren pirolisiko txarra solido bat da, elikatutako zerrautsaren jatorrizko forma mantendu dezakeena, baina askoz ere ahulagoa eta porotsuagoa dena, eta karbono eduki handiagoa duena. Biomusak % 50 inguruko karbono kantitatea izanik, txarra % 80-ra heltzen da 500 °C-tan, eta % 90-ra 600 °C-tan.

Iturri ohande konikoan egindako pirolisian sortutako zenbait arazo beharrezko N₂ kantitate handiekin erlazionaturik dago. Hutsean operatuz N₂ emari molarra murriztu daiteke, energia eskakizuna murriztuz eta bio-olioaren bilketa erraztuz. Bestalde, prozesua erregimen autotermikoan egin daiteke, bio-olioak kalitatea galdu gabe (Amutio eta kol., 2012b). UPV/EHU-ko Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea taldearen eta Ikerlan-IK4 zentro teknologikoaren arteko kolaborazioari esker, martxan jarri da 25 kg·h⁻¹ kapazitatea duen pirolisi planta, emaitza onak eta itxaropentsuak lortuz (Fernandez-Akarregi eta kol., 2013).

Erreformatua

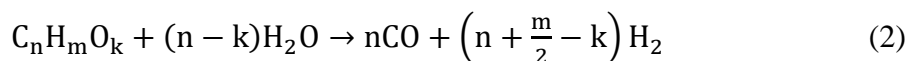
Azken urteetan, hidrogenoaren produkzioarako erreformatze prozesuak garrantzi handia hartu du, batez ere, biomasatik sortutakoak. Baina ikerketa gehienek ez dute biomasa lehengai

bezala erabiltzen; bereizi egiten dute bio-olioaren produkzioa eta ondorengo balioztatzea eta erreformatua. Aurrean azaldu den bezala, prozesu hauek arazo operazionalak aurkezten dituzte; kokeak sortutako desaktibazioa, eta ligninaren deribatuak berotzean sortutako bir-polimerizazioa.

Biomasaren pirolisia eta hegazkorren erreformatzea lerroan gutxitan landu da bibliografian, eta gainera ikerketa gehienak erreaktore txikitik eta erregimen ez-jarraian egin dira. Beraz, lortutako emaitzak ez dira egokiak aplikazio industrialean estrapolatzeko. Wu eta kol., (2013) ohantze finkoko pirolisi erreaktore bat eta erreformatua burutzeko beste ohantze finko bat jarraian kokatuz burutu dute prozesua, era ez-jarraian. Koike eta kol. (2013) elikadura jarraituko sistema bat erabili zuten, ohantze finkoko erreaktore bi erabiliz, pirolisi eta erreformatuko etapetarako. Xiao eta kol., (2011) bestalde, erregimen jarraituko sistema proposatu dute, pirolisirako ohantze fluidizatuko erreaktorea erabiliz, eta erreformaturako ohantze finkokoa.

Biomasaren pirolisian sortutako hegazkorren ur lurrun bidezko erreformatuaren erreakzioak hurrengoak dira:

Bio-olioaren erreformatua:



Metanoaren erreformatua:

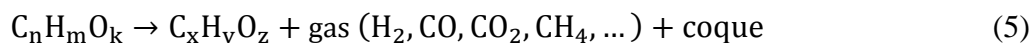


Water Gas Shift:



Horretaz gain, hurrengo erreakzio sekundarioek hartzen dute parte:

Deskonposizio termikoa:



Metanazioa:



Boudouard-en erreakzioa:



Erreformatuaren erreakzioa prozesu oso endotermikoa da eta metanoaren kasuan izan ezik, prozesu itzulezina da. Produktuen banaketa metanazio eta Water Gas Shift (WGS) erreakzioen oreka termodinamikoaren menpekoea da. Guzti hau kontuan izanda, hidrogenoaren produkzioa tenperatura altuekin, presio baxuekin eta ur/karbono erlazio altuekin faboratua egongo da. Hala ere, esan beharrekoa da praktikan erreakzio paraleloak sor daitezkeela, eta ondorioz orekako konposizioa aldatu daitezkeela.

3. ESPERIMENTALA

3.1. BIOMASAREN KARAKTERIZAZIOA

Prozesuan erabilitako biomasa egur industriatik ateratako pinu zerrautsa da, inolako tratamendurik jaso gabea. Restsch SM 2000 errotarekin birrindu egin da 1-2 mm tarteko partikula tamaina lortu arte. Tamaina hori aukeratu da elikagailuaren funtzionamendu egokia ziurtatzeko; izan ere, hori baino partikula txikiagoetarako oso zaila egiten da egoera egonkorra mantentzea emari txikietan. Eta bestalde, partikula handiagoak erabiliz, ez dira flash pirolisian beharrezkoak diren bero transmisiorako baldintzak ematen. 1. Taulan erabili den biomasaren propietate nagusiak bildu dira.

1.Taula. Biomasaren propietateak (% masa)

Analisi elementala (% masa)	
C	46,9
H	4,9
N	0,9
O	47,0
Berehalako analisia (% masa)	
Hezetasuna	9,2
Materia hegazkorra	89,3
Karbono finkoa	10,3
Errautsak	0,4

Analisi elementala gauzatzeko LECO CHNS-932 eta VTF-900 gailuak erabili dira. Hezetasuna neurtzeko Mettler Toledo HR73 Halogen Moisture Analyzer neurgailua erabili da, eta berehalako analisia (materia hegazkorra, karbono finkoa eta errautsak) burutzeko TGA Q500IR termo balantza erabili da. Hasteko, lagina 900 °C -tara berotzen da atmosfera inertean, eta neurtzen den masa galera materia hegazkorrari esleitzen zaio. Ondoren, oxigenoarekin erretzen da, eta geratzen dena errautsak dira.

3.2. KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA

Erabilitako katalizatzailea, metanoaren erreformatzerako erabiltzen den nikelezko katalizatzaile komertziala da, G90LDP izenez ezaguna. Enpresarekin sinatutako isilpen kontratua dela eta, ezin da bere konposizioa zehaztu, baina bai bere formulazio kimikoa: NiO, CaAl₃O₄, Al₂O₃.

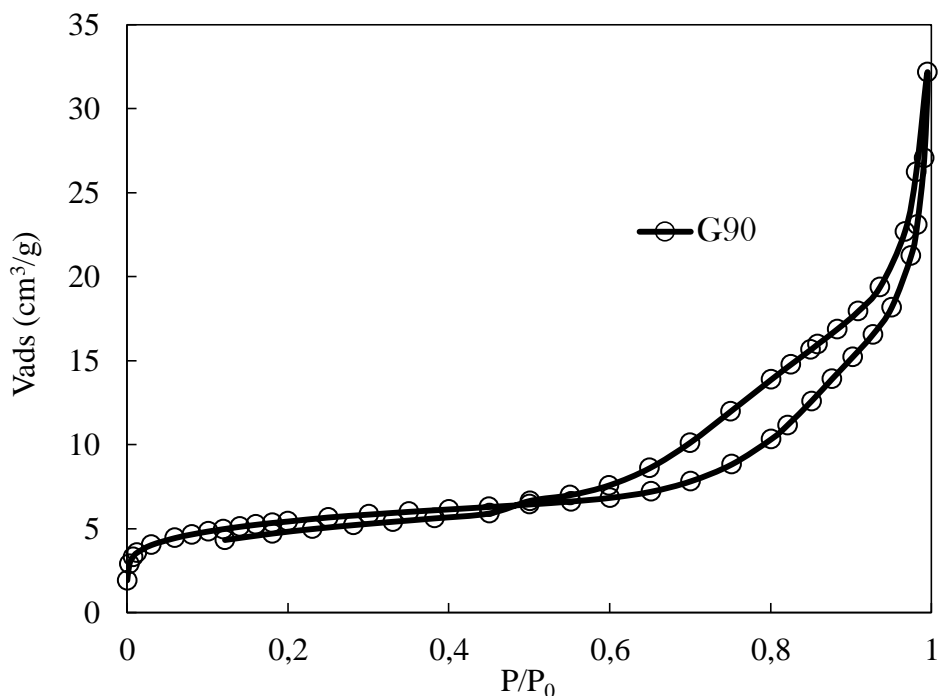
Katalizatzailea *Sud Chemie* enpresak hornitu du, zulatutako eraztun formarekin (19 x 16 mm). Ni fase metalikoa Ca-rekin dopatuta dago eta Al₂O₃ erabili da euskarri moduan. 0,4-0,8 mm-ko partikula tamaina izan arte ehotu eta bahetu da. Izan ere, erreakzio baldintzetan egindako ikerketa fluido-dinamikoan oinarrituz, partikula tamaina optimoa dela determinatu da.

3.2.1. Propietate fisikoak

BET azalera espezifiko eta egitura porotsuaren propietateak determinatzeko N₂-zko adsortzio-desortzio ekipoa (*Micromeritics ASAP 201*) erabili da. Honek bolumen estatikoko teknika erabiltzen du; adsortzioa neurtzeko materia balantzeak, gasen egoera ekuazioak eta

presioen neurketak erabiltzen dira. Jarraitutako prozedura esperimentalak hurrengoa da: 150 °C-tan eta 8 orduz egindako desgasifikazio batekin ezpurutasun guztiak eliminatzen dira, eta ondoren, nitrogeno oso puruarekin (%99,9995) adsortzio-desortzio oreka etapa anitz burutzen dira tenperatura kriogenikoan, laginaren saturazioa lortu arte.

7. Irudian adsortzio-desortzio isotermak erakusten dira eta 2.Taulan gainazal espezifikoaren, poroen bolumenaren eta poroen batz besteko tamainaren balioak aurkezten dira.



7. Irudia. G90LDP katalizatzailearen N₂-ko adsortzio-desortzio isoterma.

2. Taula. Katalizatzailearen propietate fisikoak eta eduki metalikoa.

Katalizatzailea	Karga metalikoa (% pisua)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	d _{poro} (Å)
G90LDP	>1	19	0,04	122

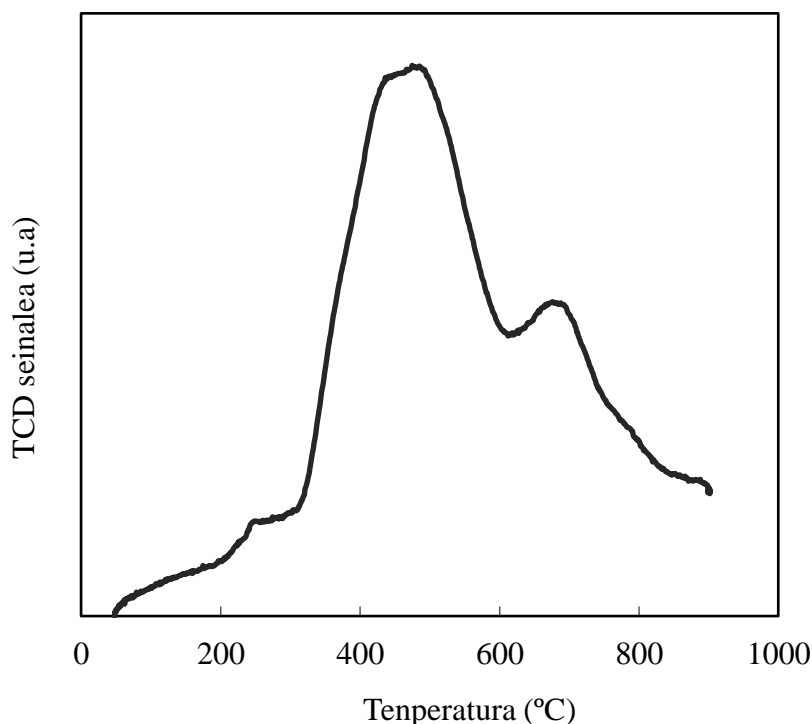
N₂-zko adsortzio-desortzio isotermak H3 isoterma moten histeresi karakteristikoak aurkezten du. 0,4 baino presio erlatibo handiagoetan, material mesoporotsuen (poroen batz besteko diametroa 122 Å-koa da) histeresi ziklo propioa azaltzen du, N₂ adsortzio handiago bat aurkeztuz unitatetik hurbileko presio erlatiboetan. BET azalera espezifikoaren eta poroen bolumenaren balioak nahiko baxuak dira.

3.2.2. Espezie metalikoen erreduzitzeko ahalmena eta natura

TPR (Tenperatura programatuko erredukzioa) analisiak erreduzitu daitezkeen katalizatzaileko espezie metaliko motak determinatzen ditu (oxidazio egoera desberdinak, edo metal-euskarri interakzio desberdinak) eta baita erredukzioa gertatzen deneko tenperatura ere. Teknika honen bidez erreformatuan erabili den katalizatzaile freskoa analizatu da.

Oxido metalikoen ikerketa kualitatiborako erabiltzen den teknika hau hurrengoan datza: aztertu nahi den solidoa gas erreduktore baten (normalean H_2 -a gas inerte batean diluitua) fluxuaren eraginpean jartzen da, eta sistema temperatura igoera lineal baten menpean jartzen da. Erredukzio abiadura kontsumitutako H_2 -a era jarraian neurtuz determinatzen da, eta honek erredukzioaren hedapena jarraitzea eta erreduzitutako espezieen natura ezagutzea ahalbidetzen du. Analisia *Micromeritics* –en *AutoChem 2920* ekipoarekin burutu da, %10-eko (bolumenean) H_2 korrante bat pasaziz Ar inertean diluitua ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), 50-100 mg laginaren gaitetik. Ondoren, berotze abiadura konstanteaz ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) ingurugiro temperaturatik $800\text{ }^\circ\text{C}$ -tara berotu egiten da lagina, eta bitartean TCD detektagailuaren eta temperaturaren seinaleak era jarraian erregistratzen dira. Erredukzio prozesuan zehar eraturako ura 1-propanol/ N_2 (lik) -ko ohandze batean metatzen da, TCD aren seinalean interferentziak ekiditeko.

Katalizatzailearen TPR profila 8. Irudian erakusten da. Honen arabera, katalizatzailea erabili baino lehen erreduzitzeko behar den temperatura determinatu da. Ezaguna denez, TPR profila ez da soilik funtzio metalikoaren naturaren menpekoa, eta euskarriak ere katalizatzailearen erredukzioan eragin nabarmena du, metalarekin izan ditzakeen interakzioa dela eta. Metal ezberdinak erabil daitezkeen arren, erreduzitzeko katalizatzaile errazenak ZnO eta SiO_2 euskarridunak dira ($550\text{ }^\circ\text{C}$ -tik beherako temperaturetan guztiz erreduzitzen dira). $\alpha\text{-Al}_2O_3$ erabiltzean, aldiz, temperatura handiagoak behar dituzte ($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$) guztiz erreduzitzeko.



8. Irudia. G90LDP katalizatzailearen TPR profila.

TPR profilak piku nagusi bat aurkezten du $550\text{ }^\circ\text{C}$ inguruan, $\alpha\text{-Al}_2O_3$ –rekin interakzionatzen duen NiO-aren erredukzioari dagokiona. Beste piku txikiago bat ikusten da $700\text{ }^\circ\text{C}$ inguruan, $NiAl_2O_3$ substantziaren erredukzioari esleitu ahal zaiona.

3.3. PIROLISI ETA UR LURRUN BIDEZKO ERREFORMATZEAREN PLANTA PILOTUA

9. Irudian pirolisi eta ur lurrun bidezko erreformaturako erabili den ekipoaren eskema erakusten da. Pirolisi erreaktorea aurretik hotzean egindako ikerketa fluidodinamikoetan (Olazar eta kol., 1994) eta biomasa (Amutio, 2011), plastiko (Elordi, 2010; Artetxe, 2012) eta pneumatikoak (Lopez, 2008) bezalako hondakin ezberdinen pirolisian oinarritzen da. Plantak, ohandze fluidizatu bat ere badauka, pirolisiaren produktuak erreformatzeko erabili dena.

Planta hurrengo osagaiez osatuta dago:

- 1) Solidoen elikadura sistema
- 2) Gasen elikadura sistema
- 3) Uraren elikadura sistema
- 4) Erreakzio sistema
- 5) Banatze sistema

Jarraian izendatutako osagai guztiak deskribatzen dira banan-banan:

Solidoen elikadura sistema

Solidoen elikadura sistema elektrikoki aktibatzen den pistoi zilindriko batez osatuta dago. Pistoiaren zilindroaren barne diametroak 2 cm neurtzen ditu, eta 20 cm-ko ibilbidea du. Kontrol unitatean dagoen etengailu baten bitartez jartzen da martxan, solidoaren dosifikazioa errazteko.

Goiko aldean 1/8" –eko sarrera dauka nitrogeno korrante gehigarri bat elikatu ahal izateko, dosifikagailuan lurrunaren kondentsazioa ekiditeko asmoarekin.

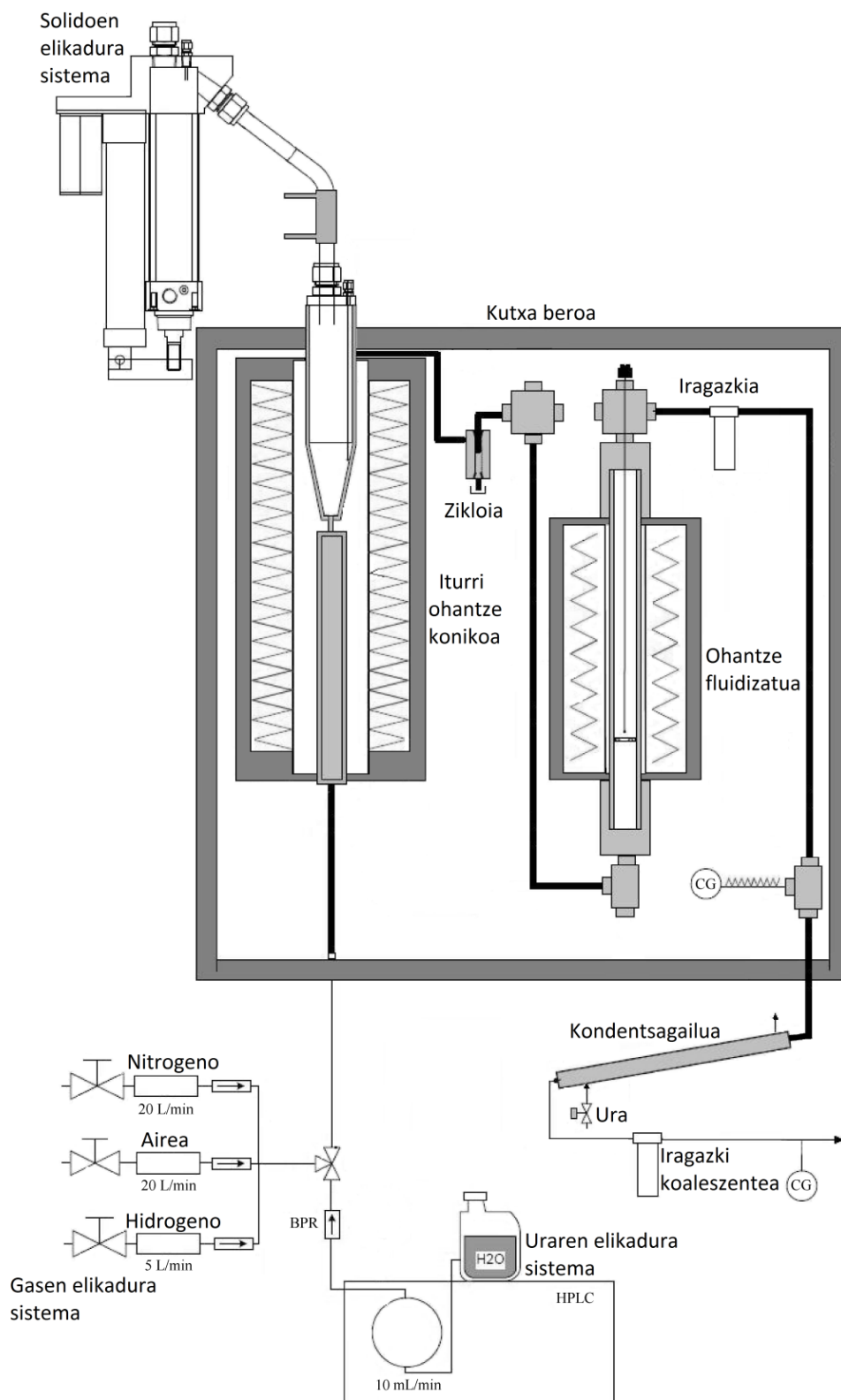
Biomasaren elikadura sistemaren goi aldean kokatuta dagoen tapoi hermetiko baten bidez burutzen da. Pistoia igotzen den heinean biomasak gainezka egiten du, eta altzairu herdoilgaitzeko tutu baten bidez erreaktorera elikatzen da. Tutu hau hoztuta mantentzen da kontrakorrantean zirkulatzen duen sareko urarekin, tutuan zehar kondentsazioak ekiditeko. Pistoiaren goiera abiadura Toho 204 kontrolagailu baten bidez erregulatuta dago.

Gasen elikadura sistema

Pirolisi erreaktorearen beheko aldetik nitrogenoa, airea edota hidrogenoa elikatu daitezke. Eskuzko balbula batzuen bitartez gas bakoitzaren sarrera ahalbidetzen da, eta fluxu masikozko neurgailu baten bidez, gas bakoitzaren emaria erregula daiteke. Gainera, jariakinak kontrako norantzan zirkulatzea ekiditen duten balbulak ere badaude.

Uraren elikadura sistema

Erreformaturako beharrezkoa den ur lurruna sortzeko, presio altuko likido dosifikatzaile ponpa bat instalatu da, HPLC motakoa. Desplazamendu positiboko ponpa da, bere diseinuko emari maximoa 10 ml/min izanik.



9. Irudia. Biomasaren pirolisi eta lerroan kokatutako ur lurrin bidezko erreformaturako planta pilotua.

Erreakzio sistema

Erreakzio sistema bi errektore nagusiz osatuta dago. Biomazaren pirolisirako iturri ohantze konikodun errektorea erabiltzen da, eta ur lurrun bidezko erreformaturako ohantze fluidizatua. Bi elementu hauek kutxa beroaren barnean mantentzen dira, 300 °C-ko tenperaturaren menpe; lehenengo etapan sortutako bio-olioaren konposatu astunenen kondentsazioa ekiditeko. Kutxa beroak 800 mm-ko altuera eta zabalera du, eta 300 mm-ko sakonera.

Pirolisi errektorea

Lehen esan den moduan, pirolisia iturri ohantze konikodun errektore batean ematen da. Errektore honek goiko aldean bi sarrera ditu; bata solidoen elikadurarako, eta bestea tenperatura kontrolatzen duen termoparea sartzeko. Beheko aldean gasen berogailua aurkitzen da, gasek pirolisi prozesuko tenperatura lortzeko errektorera sartu baino lehen. Berogailua kuartzozko tutuez beteta dago, bero transmisioko eraginkortasuna hobetzeko.

Errektore osoa labe baten barnean dago kokatuta. Labeak altzairu herdoilgaitzeko karkasa dauka, zuntzeko betegarriarekin eta barnean erresistentzia aurkitzen da. 520 mm-ko luzera du, eta 1250 W ko potentziarekin erreakzio tenperatura lortzeko energia nahikoa ematen du, baita gasak berotzeko beharrezko tenperatura ere.

Ura beheko partetik sartzen da pirolisi errektorera, baina gasen korrontearekin elkartu baino lehen lurrun eran egotea nahi denez, lurrungailu bat kokatu da kutxa beroaren barnean.

Ur lurun bidezko erreformatze katalitikorako errektorea

Ohantze fluidizatuko errektorea zilindrikoa da, 440 mm-ko luzeraduna eta 1 ½"-ko diametroaduna. Barnean altzairuzko sare hirukoitza du, bertan ohantzeko katalizatzailea ipini ahal izateko. Zikloitik datozen gasak ohantzearen azpiko aldetik elikatzen dira, fluidizazioa eragiteko, eta produktuen irteera errektorearen goiko aldetik ematen da.

Kasu honetan ere, errektorea labe baten barnean kokatuta dago, eta nahiz eta mota berdinekoa izan, honek 305 mm luze ditu eta 550 W-ko potentzia. 800 °C- lortzeko energia nahiko ematen du honek.

Banatze sistema

Pirolisitik ateratzen diren gasak goiko aldetik uzten dute errektorea, eta zikloi batera sartzen dira ohantzetik arrastatu daitezkeen txar partikulak eliminatzeko. Behin gasak ohantze fluidizatua zeharkatzean, likido-gas banaketarako hainbat elementuetatik pasatzen da.

Lehenik eta behin, gasak iragazki batera sartzen dira, erreformatutik arrastatu daitezkeen koke partikulak eliminatzeko. Ondoren, gasen korrontea T batean banatu egiten da, non lagin txiki bat banatzen den gasen kromatografora bidaltzeko. Gainerakoa hozte sisteman sartzen da, non erreakzio produktuak tutuen barnetik zirkulatzen duten urak kanpotik zirkulatzen duen bitartean.

Azkenik, produktuak iragazki koaleszente batetatik pasatzen dira. Prozesu honetan, emulsioak eta lainoak kentzen dira, koaleszentzia printzipioaren arabera. Filtro honetan

mikro-tantak jotzen dute eta lehenago kondentsatu ez den frakzio likidoa batzen da. Horrela, gasak garbi sartzen dira berauen analisi ekipora.

3.4. OPERAZIO BALDINTZAK

Pirolisia presio atmosferikoan eta 500 °C-tan burutu da. Temperatura hau aukeratu da aurreko ikerketetan frogatu baita frakzio likidoa maximizatzen duen temperatura optimoa dela.

Ohantzearen masa eta elikatutako emaria bi parametro garrantzitsu dira prozesuaren operazio egokirako. Biomasa jarraian elikatzen da 0,75 g/min-ko emariarekin, eta ur lurruna 3 ml/min-ko emariarekin; beraz, erabilitako S/B (lurrun/elikadura) erlazioa 4-koa izan da. Iturri ohantze konikodun erreaktore osoan mugimendu egokia ziurtatzeko, 0,3-0,355 mm tarteko harearen 50g erabili dira.

Iturri ohantze konikoan pirolisi erreakzioa emateko agente fluidizatzaile inerte behar da. Normalean nitrogenoa erabiltzen da, baina kasu honetan ura erabili da erreformatuaren etapan beharrezkoa delako eta 500 °C-tan ez duelako pirolisia oztopatzen. Era honetan, irteerako gasak ez daude nitrogenoan diluiturik, eta ez da beharrezkoa banaketa prozesurik aplikatzea.

Ur lurrun bidezko erreformatze katalitiko 600 °C-tan burutu da, konbertsio totala lortzeko optimoa dela frogatu baita.

Ohantze fluidizatuko erreaktorean, 0,4-0,8 mm tarteko partikula tamainadun 12,5 g katalizatzaile eta 0,3-0,355 mm tarteko 12,5 g harea erabili dira; guztira 25 g ohantze. Partikula tamaina hauek erabili dira, aurretik egindako ikerketa fluidodinamikoan oinarrituz. Ondorioz, erabilitako denbora espaziala $0,28 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ h g}_{\text{biomasa}}^{-1}$ izan da.

Erreakzioa hasi baino lehen, katalizatzailea erreduzitu da %10-eko hidrogenodun nitrogeno korrante batean, 710 °C-tan eta 4 orduz, Ni⁰ metala baita aktiboa erreformatze erreakzioetarako. Temperatura hau katalizatzailearen TPR analisisian oinarrituz aukeratu da.

Erreakzioan zehar sortzen den kokea dela eta, katalizatzailea desaktibatzen doa. Horregatik da beharrezkoa prozesu osoan zehar irteerako korrantea analizatzea, produktuen etekina txikitzen joango delako erreakzioak aurrera egin ahala eta kokea sortzen den heinean. Horretarako bi gailu erabiltzen dira; alde batetik, *GC Agilent 6890* izeneko kromatografoa, hegazkorak analizatzen dituena; eta bestalde, *microGC Varian 4900* mikrokomatografoa, gas ez kondentsagarriak analizatzeko balio duena.

Horretaz gain kokearen bilakaera denborarekin aztertu da, erreakzio denbora desberdinetan (56, 72, 88, 106 min) katalizatzaile kantitate txiki bat ohantzetik atera eta bere karakterizazioa burutuz.

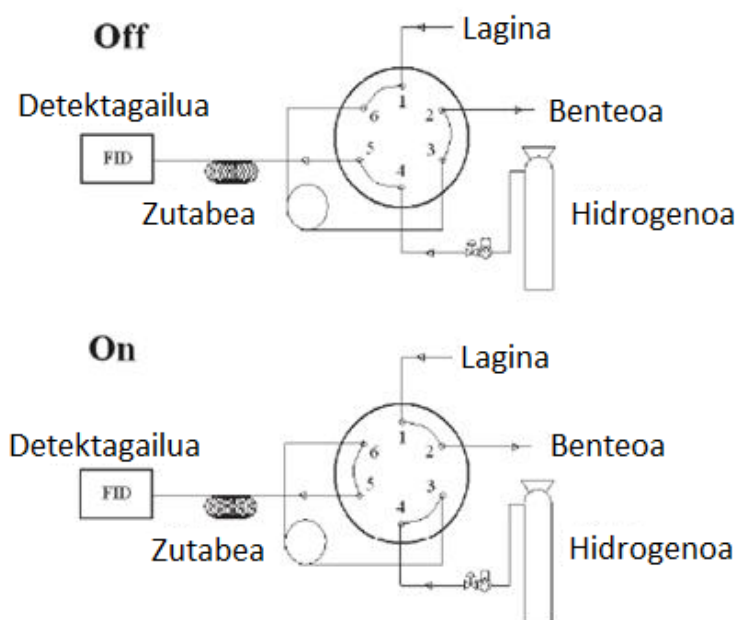
3.5. PRODUKTUEN ANALISIA

Produktuen kuantifikazioa burutzeko asmoz, bigarren erreaktoretik irteten den hegazkorren korrantea *Agilent 6890* kromatografo batekin analizatu da lerroan. Produktu astunenak kondentsatu ondoren, gainerako gasak *Varian 4900* mikro-kromatografo batean analizatu dira, lehenengo ekipoarekin kuantifikatu ezin diren substantzien kuantifikazioa burutzeko.

3.5.1. Gasen kromatografia

Agilent 6890 ekipoa laginketa balbula batez, injektore batez eta FID detektagailu batez osatuta dago.

Produktuen korronea bigarren errektoretik irteten denean, eta kondentsatu aurretik, honen lagin txiki bat 280 °C-tara dagoen hodi batetik bidaltzen da gasen kromatografora, produktu astunenak ez kondentsatzeko. Honen fluxua gasen kromatografora konektatutako mintz ponpa batez lortzen da. 10. Irudian ekipoareen laginketa balbularen eskema erakusten da.



10.Irudia. *Agilent 6890* kromatografoaren laginketa balbularen eskema.

Ikus daitekeenez, "off" egoeran laginak loop-etik zirkulatzen du xurgapen ponpak bultzatuta, eta ondoren atmosferara bidaltzen da. Gas eramailea den H₂-a zutabea zeharkatzen du eta detektagailura heltzen da. "On" egoeran, aldiz, hidrogenoa loop-etik pasatzen da, bere edukia arrastatuz eta injektorera bidaliz, eta hortik lagin txiki bat zutabera injektatzen da, eta gainerakoa atmosferara bidaltzen da.

Behin kromatograma lortuta, ordenagailuak grafikoaren piku desberdinak integratzen ditu hauen azalerak kalkulatuaz. Ekipo honek konposatuak banatzen ditu pisu molekularren arabera, beraz konposatu arinenak lehenago irteten dira, eta ondoren tenperatura linealki igotzen joango da (30 °C/min) 305 °C-ak lortu arte, konposatu astunenak azkar ateratzeko eta zutabea garbi gera dadin.

3.5.2. Gasen mikro-kromatografia

Varian 4900 mikro-kromatografoa aurrekoan analizatu ezin izan diren konposatuak analizatzeko erabili da, hau da, gas iraunkorrak analizatzeko. Erreformatuko errektoretik

irteten den korronea kondentsagailu batetik pasatzen da, hegazkor guztiak kondentsatzeko eta batzeko, eta mikro-kromatografora gas iraunkorrek soilik bidaltzen dira. Ekipo hau lau kanalez osatuta dago, lau modulu analitiko desberdinez osatuta, injektore, zutabe eta detektagailuak (TCD) dituztenak:

1. Kanal analitikoa: Kanal hau H₂, O₂, N₂, CH₄, eta CO gasen analisirako konfiguraturuta dago.
2. Kanal analitikoa: Kanal honetan CH₄, CO₂, etileno, propileno eta propanoa analizatzen dira.
3. Kanal analitikoa: C₆-C₁₂ hidrokarburoen analisirako konfiguraturuta dago.
4. Kanal analitikoa: Honetan etano, etileno, propano, propileno eta C₄-C₆ hidrokarburoak analizatzen dira, buteno eta pentenoen isomeroak barne.

Mikro-kromatografoaren kasuan lortutako pikuak ez dira kontzentrazioekiko proportzionalak, beraz, beharrezkoa da kalibrazio kurba bat egitea konposatu bakoitzerako, eta piku bakoitza bere kontzentrazioekin erlazionatzeko. Kalibraketa kurba lortzeko, konposatu bakoitzeko kontzentrazio desberdinak (ezagunak) dituzten zenbait nahasketa injektatzen dira, eta kontzentrazio bakoitzak emititzen duen pikuak apuntatzen dira. Era honetan pikuak beren kontzentrazioekin erlazionatzea lortu da.

3.6. DESKATIBATUTAKO KATALIZATZAILEAREN ANALISIA

Desaktibatutako katalizatzailean ezarritako kokearen edukia TPO (Tenperatura programatuko oxidazioa) teknikaren bidez determinatu da. Kokearen natura SEM (Ekortze mikroskopia elektronikoa) eta TEM (Transmisioko mikroskopia elektronikoa) irudien bidez, bai eta TPO analisiaren bidez determinatu da. Izan ere, konbustio pikuen posizioak kokearen naturari eta katalizatzaile partikulan duen posizioari buruzko informazioa ematen du.

3.6.1. Propietate fisikoak

BET azalera espezifikoa eta egitura porotsuaren propietateak determinatzeko N₂-zko adsortzio-desortzioa erabili da 3.2.1. atalean azaldu den moduan.

3.6.2. Ekortze mikroskopia elektronikoa (SEM)

SEM mikroskopia *JEOL JSM-6400* ekipoa burutu da, W-ko filamentuarekin. Elektroi-sortari aplikatutako azelerazio tentsioa 20 kV-koa izan da, eta korronearen intentsitatea $6 \cdot 10^{-11}$ eta $6 \cdot 10^{-10}$ A artekoa. Ekipoan sartu baino lehen, analizatutako solidoak pastilla forman prestatu dira, eta Ag koloidaleko pasta daukan brontze euskarri bati atxiki dira.

3.6.3. Transmisioko mikroskopia elektronikoa (TEM)

Katalizatzailearen irudi nanometrikoak *Philips CM200* mikroskopio batekin egin dira, supertwin (0,235 nm-ko erresoluzio puntuala) lente batekin. Ekipo honek mikroanalisirako EDX (X izpien bidezko sakabanaketa energetikoko espektroskopia) sistema batez hornituta dago, 137,4 eV-ko erresoluzioduna. Laginak inklinazio bikoitza duen laginerako kutxa batean (*Philips PW6595/05*) kolokatzen da, hutsa sorrarazten da eta irudiak lortzen dira.

3.6.4. Temperatura programatuko oxidazioa (TPO)

Katalizatzailean agertutako koke edukiaren analisisa temperatura programatuko oxidazioaren bidez egin da. Airearekin burutu da masa espektrometro (Balzers Instruments-eko Termostar) batera seriean konektatuta dagoen *T.A. Instruments SDT 2960* termobalantza batean.

Normalean, sortutako koke kantitatea laginaren hasierako eta bukaerako masen arteko diferentziaz kalkulatzen da, baina kasu honetan ezinezkoa da metodo hori aplikatzea. Izan ere, laginaren masa handitzen doa konbustioarekin, desaktibatutako katalizatzailearen Ni -a oxidatu egiten baita, eta nikel oxidoa eratzen baita. Beraz, *TGA Q5000* (T.A. Instruments) termobalantzak seriean akoplatuta daukan masa espektrometro bat erabili da. Honek 14, 18, 28 eta 44 masen seinaleak erregistratzen ditu, N₂, H₂O, CO eta CO₂ substantzietan dagozkien seinaleak, hain zuzen ere. Kokearen edukiaren kalkulurako bakarrik CO₂-aren seinalea izan da kontuan, izan ere:

- i) Ezinezkoa da kokearen konbustioan sortutako H₂O kantitatea hezetasunetik desberdintzea.
- ii) Konbustioa osoa da, beraz irteerako korronteko CO kantitatea oso txikia da, berehala CO₂-ra oxidatzen baita.

Hau guztia dela eta, kokearen edukia hurrengo eran kalkulatu da:

$$C_c = \frac{m_{CO_2} \cdot \frac{12g_c}{44g_{CO_2}}}{W} \cdot 100 \quad (8)$$

non: m_{CO_2} = eratutako CO₂ masa den eta W = kokerik gabeko katalizatzailearen masa.

He-an diluitutako O₂-arekin egindako TPO esperimenduekin konprobatu egin da produktuen korrontean ez dagoela CO askorik. Izan ere, ez da 28-ko masaren seinalerik agertu, karbono monoxidoari dagokiona.

Kokearen konbustioa hasteko termobalantzan erregistratutako seinaleak (tenperatura, masa, eta tenperatura diferentzia) eta masa espektrometroan erregistratutakoak egonkortu behar dira, 30 minutuz. Ondoren, laginaren berotze prozesu kontrolatua (5°C min⁻¹) hasten da 800 °C-tara heldu arte, eta behin tenperatura maximoa lortuta, 30 minutuz mantentzen da kokearen konbustio totala ziurtatzeko.

4. EMAITZAK

4.1. ERREAKZIO INDIZEAK

Emaitzen analisia burutzeko zenbait erreakzio indize proposatu dira: konbertsioa eta produktuen etekinak. Karbonodun produktuen etekina sortutako produktu bakoitzean dauden C molen eta elikatutako C molen arteko erlaziotik kalkulatu da. Hidrogenoaren etekina adierazteko, berriz, lortutako hidrogeno kantitatea biomasan dagoen hidrogeno kantitate estekiometrikoarekin alderatuko da.

Jarraian konbertsioaren eta etekinen kalkulurako erabili diren ekuazioak aurkezten dira:

Konbertsioa:

$$X = \frac{\text{gasaren C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \cdot 100 \quad (9)$$

Karbono dioxidoaren, karbono monoxidoaren, metanoaren, hidrokarburo arinen eta hidrogenoaren etekinak:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{\text{sortutako CO}_2 \text{ an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$R_{\text{CO}} = \frac{\text{sortutako CO an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \cdot 100 \quad (11)$$

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{\text{sortutako CH}_4 \text{ an dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \cdot 100 \quad (12)$$

$$R_{\text{HC}} = \frac{\text{sortutako HC tan dauden C molak}}{\text{elikatutako C molak}} \cdot 100 \quad (13)$$

$$R_{\text{H}_2} = \frac{\text{lortutako H}_2 \text{ molak}}{\text{mol H}_2 \text{ estekiometrikoa}} \cdot 100 \quad (14)$$

H₂ mol estekiometrikoaren terminoa kasu idealari dagokio, non gasean dauden hidrokarburo guztiak eta karbono monoxido guztia erreformatzen den, irteerako gasa H₂ eta CO₂-z soilik osatzen delarik.

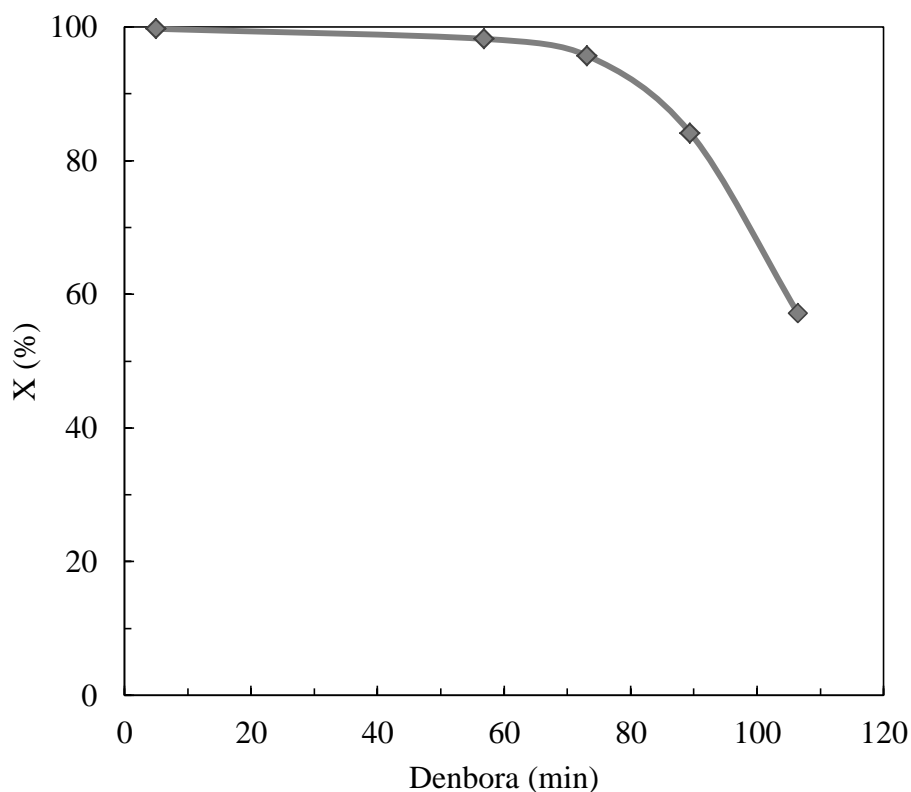
4.2. BIOMASAREN PIROLISIA ETA ERREFORMATZE KATALITIKOA LERROAN

4.2.1. Konbertsioaren bilakaera

Lehenik eta behin, prozesuak denboran zehar izan duen bilakaera aztertu da, katalizatzailearen desaktibazioa aztertzeko.

11. Irudian, erreakzioaren konbertsioa denborarekiko irudikatu da. Ikus daitekeenez, konbertsio maximoa, % 99,72-koa, zero denboran lortzen da, eta ondoren, erreakzioak aurrera egiten duen heinean, konbertsioa jaisten doa. Hasieran, katalizatzailea freskoa da eta bere aktibitatea maximoa, erreformatuko produktuen konbertsio maximoa lortuz. Baina denbora

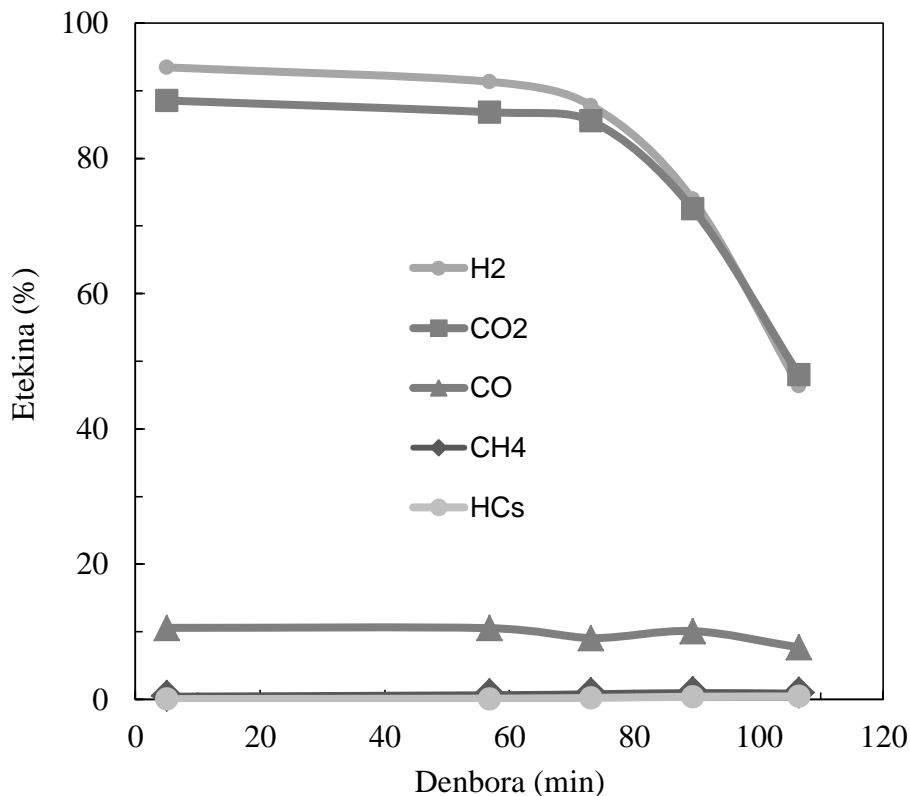
pasa ahala, katalizatzailean kokea sortzen da, bere aktibitatea galtzen du, eta erreformatuaren erreakzioak eraginkortasuna galtzen du, konbertsioa jaitsiz. Koke hau erreakzio ingurunean dauden konposatu ezberdinetatik sortu daiteke.



11. Irudia. Konbertsioaren eboluzioa denborarekiko.

4.2.2. Produktuen bilakaera

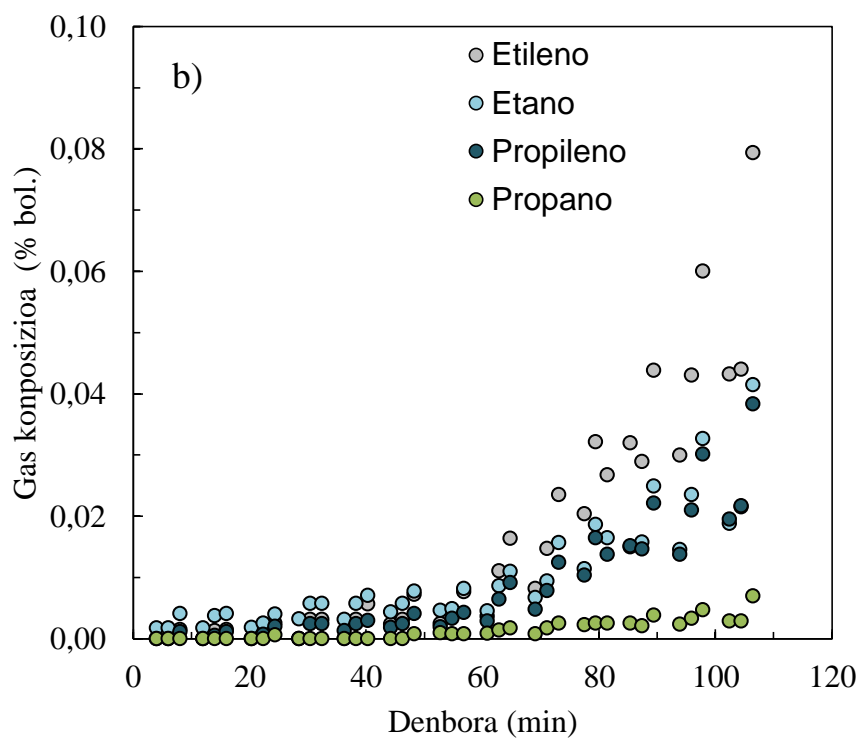
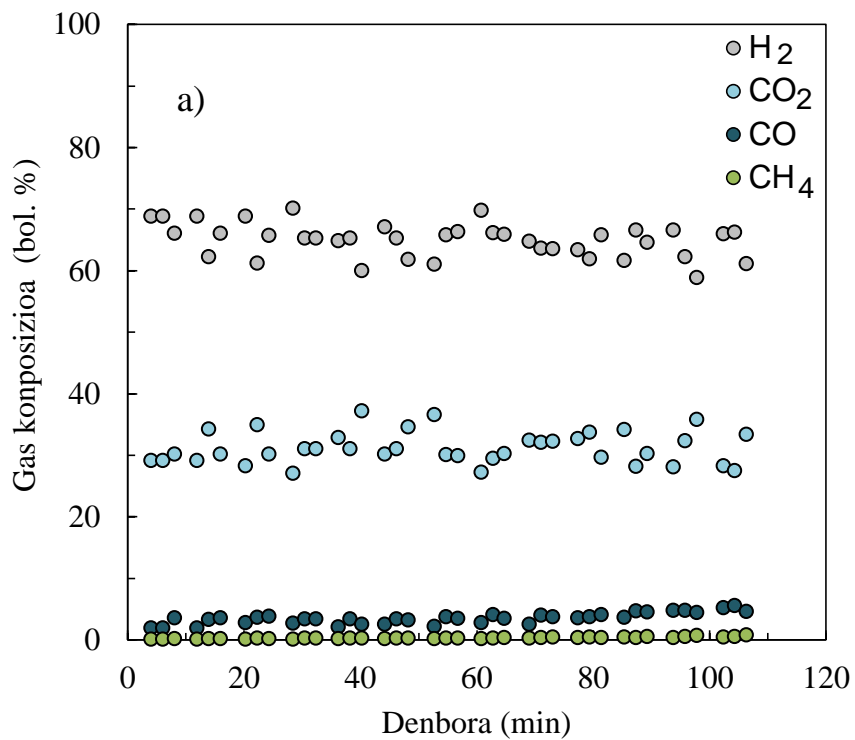
12. Irudian denboran zehar produktu desberdinek izan dituzten etekinak aurkezten dira. Lehen esan den bezala, H₂-aren etekin maximoa (% 93,45) hasieran lortzen da, katalizatzailea freskoa denean, eta ondoren, katalizatzailea desaktibatzean, etekina murrizten da. CO₂-arekin berdina gertatzen da, bio-olioaren erreformatuaren beste produktua baita. CO-aren kasuan, aldiz, gutxi gorabehera konstante mantentzen dela ikus daiteke. Metanoaren eta beste hidrokarburoen etekinak oso baxuak dira erreakzio osoan zehar, erreakzio sekundarioen produktu baitira. Denborak aurrera egin ahala, katalizatzaileak aktibitatea galtzen du heltzen zaizkion hegazkor guztiak erreformatzeko eta baita WGS erreakziorako ere.



12. Irudia. Produktu desberdinen etekinak denboran zehar.

Eskema zinetiko konplexua dela eta, operazio baldintzek erreakzioaren denborarekiko eboluzioan eragiten dute. Eskema zinetiko honetan produktu primarioak, bitarteko produktuak eta bukaerako produktuak agertzen dira, eta hauen kontzentrazioa etapa desberdinen erreakzio abiaduraren arabera da. Egoera honetan, eskema zinetikoaren bukaerako etapak izango dira katalizatzailearen desaktibazioaren eragina lehenago pairatuko dutenak, beraz produktu finalen (H_2 eta CO_2) etekinak etengabe murriztuz doaz denborarekin. Bitarteko produktuak, CO bezalakoak, nahiko konstante mantentzen dira erreakzio osoan zehar. Eta erreaktiboaren etekina (hidrokarburoak) handitzen doa denborarekin; izan ere, desaktibazioa gero eta nabarmenagoa denean lehenengo etapetan du eragina (bio-olioaren, hidrokarburoen eta CH_4 -aren erreformatua).

13. Irudian erreakzioan zehar gasak duen konposizioa erakusten da. Nahiz eta konbertsioa jaitsi egiten den, eta irteerako gas kantitatea gero eta txikiagoa den, bere konposizioa ia berdina da erreakzio osoan zehar. Ikus daitekeenez H_2 -aren eta CO_2 -aren edukia pixka bat jaisten da, CO-arena igotzen den bitartean, WGS erreakzioak (4.akuazioa) indarra galtzen duelako. Beste hidrokarburoen edukia ere oso baxua da erreakzio osoan zehar, edota nulua kasu batzuetan. Baina, hala ere, metano, etileno, etano eta propilenoaren kasuan, igoera bat nabarmentzen da erreakzioak aurrera egin ahala, deskonposizio erreakzioa dela eta (13.Irudia, b).



13. Irudia. Gasaren elementu desberdinen konposizioa denboran zehar. a) elementu nagusiak; b) elementu sekundarioak.

4.3. DESAKTIBATUTAKO KATALIZATZAILEAREN KARAKTERIZAZIOA

Katalizatzaileen desaktibazioa ezagutzea oso garrantzitsua da, izan ere, prozesu katalitiko industrialen erreaktoreen diseinurako, erreakzio estrategia hobereana aukeratzeko eta katalizatzailea aukeratzeko, kontuan izan behar den faktore garrantzitsuenetarikoa da. Erreformatze prozesuetan Ni katalizatzaileak erabiltzen direnean, desaktibazio bide nagusiak hurrengoak dira: i) S-arekin pozointzea (gas naturalaren eta pneumatikoen erreformatuan batez ere); ii) Nikelaren sinterizazioa (temperatura altuetan gertatzen da, eta itzulezina da); iii) kokearen sorrera (itzulgarria, kokearen errekuntzaren bidez), katalizatzailearen eta operazio baldintzen arabera.

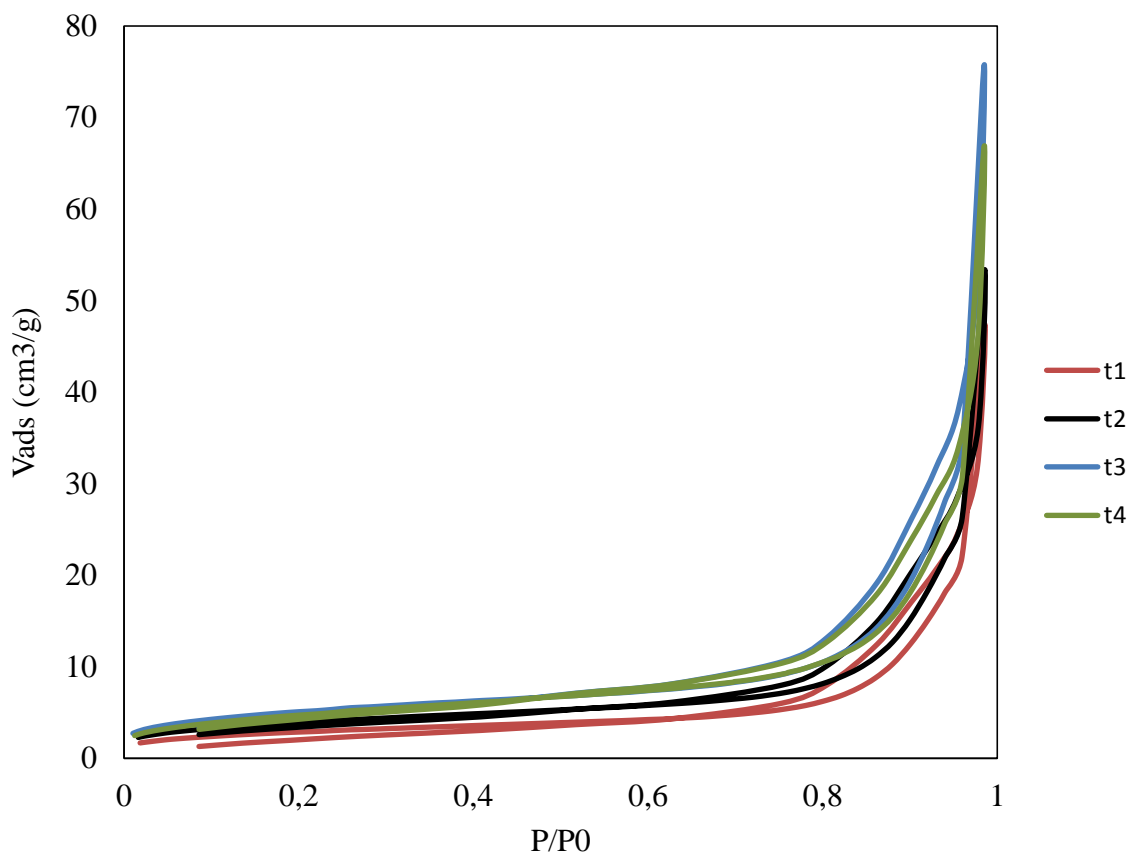
Kasu honetan erabili den katalizatzaile komertzialak ez du nikelaren sinterizaziorik jasaten, CH₄-aren erreformaturako prestatuta baitago, 850 °C-tan egiten dena, eta ikerketa honetarako temperatura baxuagoak erabili direlako (600 °C). Gainera, erabilitako lehengaiak, biomasak, ez du sufreak, beraz katalizatzaile honek jaso duen desaktibazioa kokearen sorreratik izan da soilik. Rostrup-Nielsenek (1975) hiru koke mota identifikatu zituen CH₄-aren erreformatuan Ni katalizatzaileak erabiltzean: pirolitikoak, enkapsulantea eta filamentuduna.

Koke amorfoa, enkapsulantea, karbonodun materialen erreformatze prozesuen desaktibazioaren erantzule nagusia da katalizatzailearen zentro metalikoak blokeatzen baititu. Koke hori sortzen duten substantzien gasifikazioarekin, desaktibazioa murriztu daiteke.

4.3.1. Propietate fisikoak

Katalizatzailearen propietate fisikoak eta egiturazko propietateak denborarekin nola aldatu diren ikusteko, N₂-zko adsortzio-desortzio analisia erabili da, aurretik azaldutako metodologia jarraituz.

14. Irudian, denbora desberdinetako katalizatzaile desaktibatuen N₂-zko adsortzio-desortzio isotermak aurkezten dira. Ikus daitekeenez, adsorbitzen den N₂ bolumena handitzen doa denborak aurrera egin ahala. Datu hauen bidez, BET azalera kalkulatu ahal izan dira eta emaitza hauek 3. Taulan laburbildu dira.



14. Irudia. Erreakzio denbora desberdinetako N_2 -zko adsortzio-desortzio isotermak.

3.Taula. Katalizatzaile desaktibatuaeren BET azalera espezifikoa denbora desberdinetan.

Denbora, min	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$
0	10,05
56	10,20
72	13,84
88	17,95
106	17,05

3. Taulan ikus daitekeen moduan, katalizatzailearen azalera espezifikoa handituz doa denborarekin, hau da, desaktibatzerakoan bere azalera handitzen da. Honen arrazoia da sortzen den kokea katalizatzailean ezartzen dela, eta hau porotsua izanik, BET azalera handiagoa izatea eragiten du.

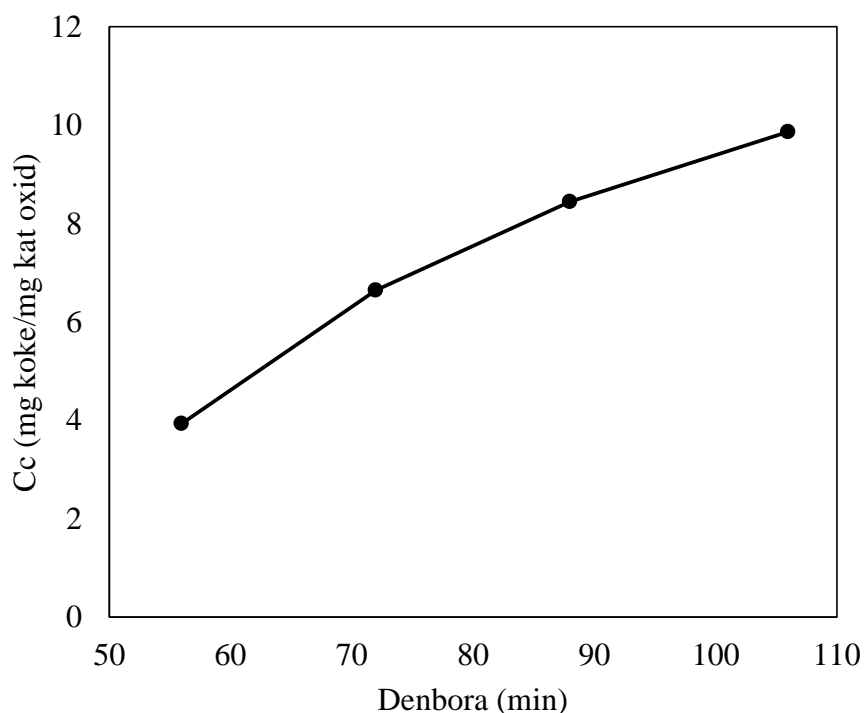
4.3.2. Temperatura programatuko oxidazio (TPO)

Kokea programatutako tenperaturaren bidez oxidatzea metodo eraginkorra da koke desberdinak bereizteko; izan ere, koke desberdinak tenperatura desberdinetan erretzen dira,

haien egituraren arabera (H/C erlazioa), egitura porotsuan duten posizioaren arabera, edota zentro aktiboekin duten kontaktuaren arabera. Koke mota desberdinak bereiz daitezke, barnekoa eta kanpoko (egitura porotsuan) katalizatzaile azidoetan, eta zentro metalikoetan ezarritako kokea, katalizatzaile bifuntzionaletan.

Erreferentzia gisa nikelzko katalizatzaileekin egindako TPO analisiak hartuz (Acomb eta kol., 2014), tenperatura baxuko pikua (< 450 °C) koke amorfoari dagozkio, zentro metalikoetan adsorbitzen dena. Filamentudun kokea (karbonozko nanotutuak) izenekoaren oxidazioa tenperatura altuagoetan agertzen da (550-600 °C), beraz bigarren pikua grafitazio gradu desberdineko kokeen errekuntzari dagozkie. Koke enkapsulanteak katalizatzailearen desaktibazioan duen eraginaren garrantzia aipatu beharra dago, nahiz eta filamentudun kokearen sorrerak desaktibazio orokorra eragiten duen zentro aktiboetan, blokeoa dela eta.

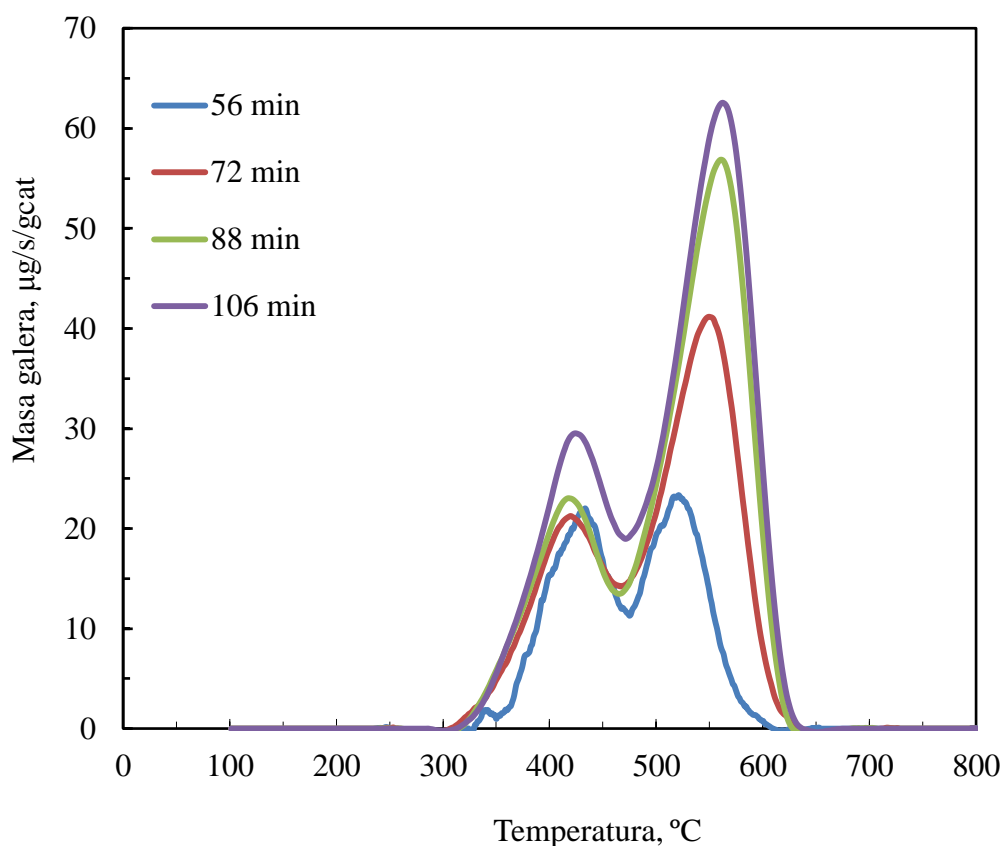
15. Irudian, katalizatzailean ezarritako koke edukiak denboran zehar izan duen bilakaera agertzen da (TPO kurben bidez determinatua). Orokorrean kokearen edukiak joera gorakorra jarraitzen du erreakzioak aurrera egiten duenean, nahiz eta ezarpen abiadura ez den gorakorra. Erreakzioaren 110 minutuan ezarritako koke kantitate maximoa 10 mg da mg katalizatzaileko, katalizatzailea blokeatzeko kantitate nahikoa.



15. Irudia. Katalizatzailean ezarritako kokearen edukia denboran zehar.

Hurrengo irudian (16. Irudia) erabilitako katalizatzailearen TPO profilak irudikatu dira, erreakzio denbora desberdinetarako. Lehenengo pikua koke enkapsulanteari dagokio, tenperatura baxuagoetan oxidatzen baita, eta bigarren pikua koke fibrilarari dagokio. Erreakzioak aurrera egiten duen heinean, pikuen azalera handitzen da (koke kantitatea handiagoa baita), eta pikuen maximoa tenperatura altuagoetara desplazatzen da, gero eta egitura grafitikoagoa dutela adieraziz. Koke enkapsulantearen pikuen maximoak tenperatura berdinean, 425 °C inguruan, mantentzen dira erreakzio guztian zehar. Tenperatura altuko

pikuek, aldiz, 510, 540, 550, 555 °C -ko tenperaturetara desplazatzen dira 56, 72, 88, 106 min –ko denbora desberdinetan.

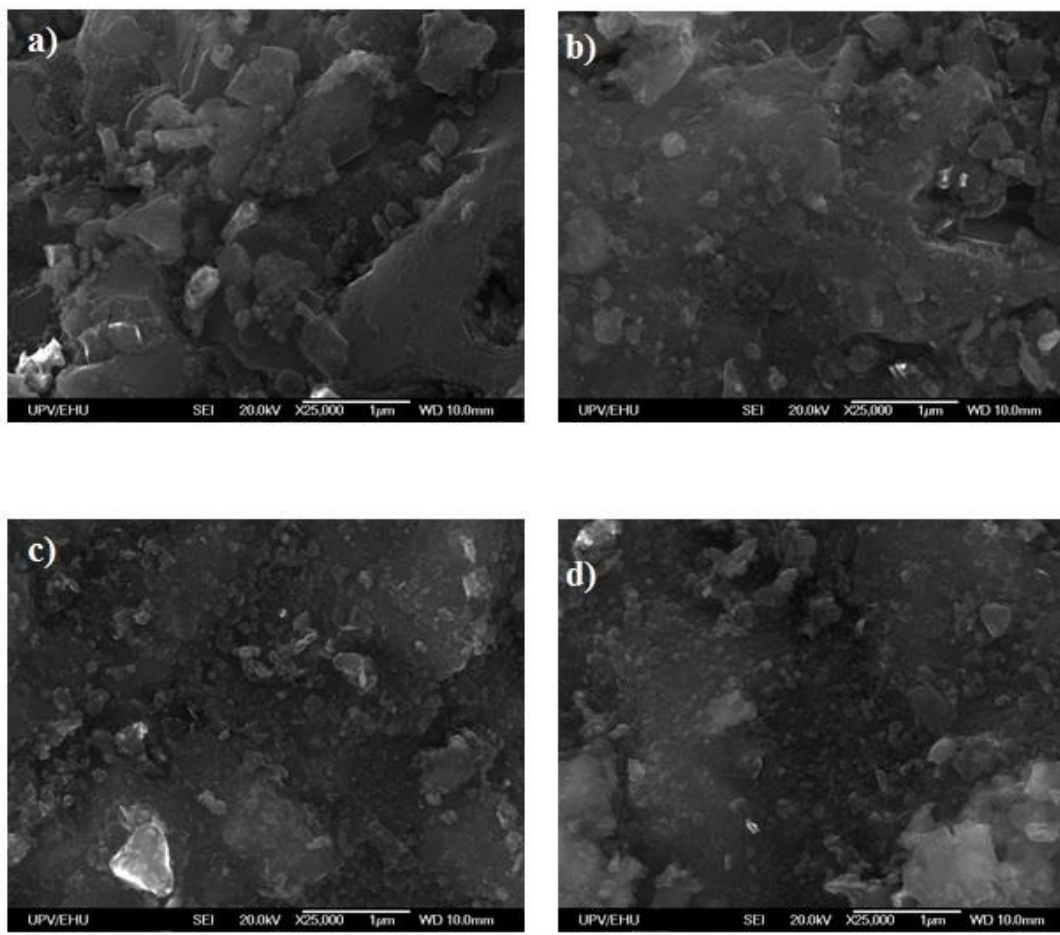


16. Irudia. Katalizatzailean ezarritako kokearen errekontzako TPO profilak, erreakzio denbora desberdinetan.

Emaitza honekin ondorioztatzen da erreakzioak aurrera egiten duen heinean, sortzen den kokeak gero eta natura grafitikoagoa duela, edota Ni⁰-tik urrunago dagoela (bere errekontza katalizatzen duena), edo bien konbinazioa. Beraz, esan daiteke TPO profiletan behatutako errekontza pikuen desplazamendua kokearen konposizio eta kokapen desberdinaren ondorio dela.

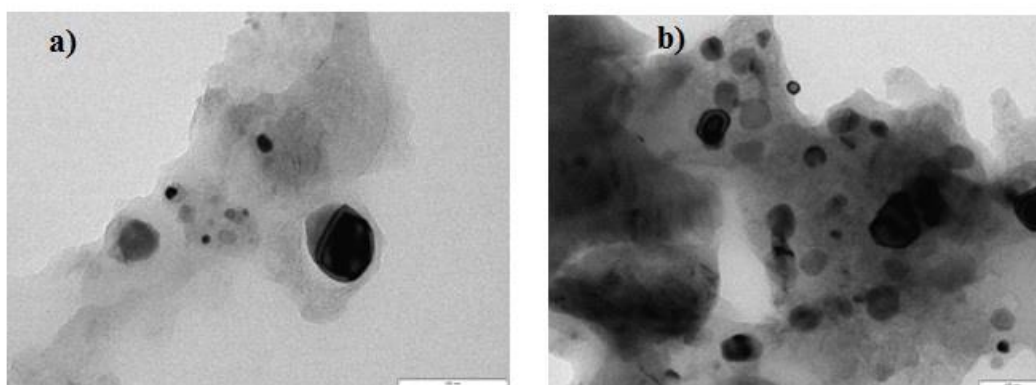
4.3.3. Ekortze mikroskopia elektronikoa (SEM) eta Transmisiozko mikroskopia elektronikoa (TEM)

Ekortze mikroskopia elektronikoaren bidez katalizatzailearen irudiak (17.Irudia) lortu dira lau denbora desberdinetan (56, 72, 88, 106 min). Argazki hauetan nikel partikulak zuriz ikusten dira, eta laino moduko zonaldeek kokea adierazten dute. 17a Irudian ez da koke askorik nabarmentzen, izan ere, lehenengo lagina da eta desaktibazio gutxien jasan duena. 17c Irudian, esaterako, argi ikusten da nikel partikula bat, argazkiaren beheko partean, eta bere inguruan kokea dagoela, zentro aktiboa koke bidez blokeatuta dagoelarik.



17.Irudia. Katalizatzailearen SEM argazkiak denbora desberdinetan: a) 56 min; b) 72 min; c) 88 min; d) 106 min.

Transmisiozko mikroskopia elektronikoaren bidez katalizatzailearen bi lagin baino ez dira analizatu (18.Irudia). Irudi hauetan nikel partikulak beltzak dira, eta kolore grisez kokea eta euskarria ikus daitezke. Irudi hauetan argiago ikusten da nikel partikulak kokez inguraturik daudela, hau da, koke enkapsulantea dutela inguruan. 18a Irudian, nikel partikula handi bat ikusten da, eta partikula osoa kokez inguraturik dago. 18b Irudian, nikel partikula gehiago ikusten dira, guztiak kokez inguraturik. Orokorrean koke gehiago dagoela esan daiteke, laginean zona ilunagoak ikusten baitira.

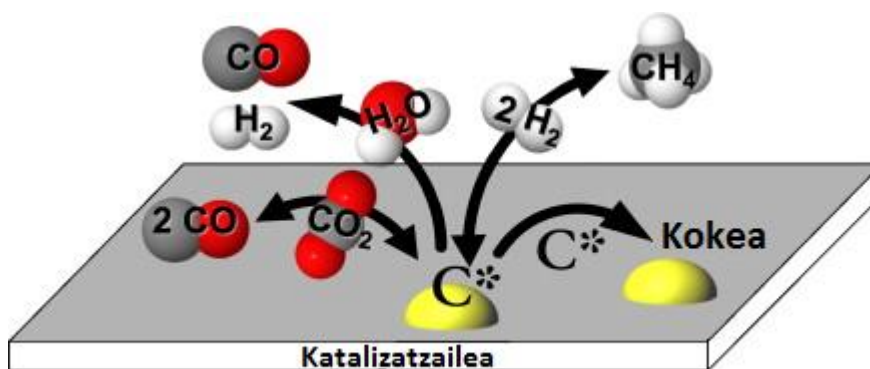


18.Irudia. Katalizatzailearen TEM argazkiak denbora desberdinetan: a) 88 min; b) 106 min.

4.3.4. Kokearen eraketa mekanismoak

Katalizatzailearen zentro metalikoetan karbonodun materialak (C^*) adsorbitzen dira jatorriz, eta hauek hainbat erreakziotan hartzen dute parte erreformatze katalitikoan (19.Irudia). C^* material aktiboak kokea era dezake edo Boudouard (CO_2 -rekin), gasifikazio (H_2O -rekin) eta metanazio (H_2 -arekin) erreakzioak sustatu ditzake, erreakzio baldintzen menpe egongo direnak.

Kokeagatik sortutako desaktibazioa murrizteko asmoz, katalizatzailearen konposizioak eta operazio baldintzek C^* material aktiboa gasetan bihurtzen duten bideak faboratu behar dituzte, kokearen eraketa minimizatzen den aldi berean. Honetarako C-O (aktiboa) loturen eraketa indartu behar da, eta bi C^* partikulen bidez eratutako C-C loturen formazioa murriztu. Ni partikulak aktiboak dira bi lotura moten eraketarako, baina partikula tamainaren murrizketa edota promotoreen gehitzea (La_2O_3 , esaterako) zenbait fenomeno murrizten laguntzen dute: i) C-C loturen eraketa; ii) partikula metalikoen blokeoa. Fenomeno hauek katalizatzaile partikulen enkapsulazioa baino lehenago gertatzen dira; enkapsulazioa tenperatura altuagoetan gertatzen baita, katalizatzaile partikulen kanpoaldean zuzenean ezarritako koke pirolitikoak parte hartzen duelarik.



19.Irudia. Kokearen eboluzio bideak katalizatzaile metalikoekin egindako ur lurrun bidezko erreformatu katalitikoan (Remiro et kol., 2013a).

5. ONDORIOAK

Gradu amaierako lan honetan lortutako emaitzen arabera zenbait ondorio atera daiteke.

Pirolisia eta hegazkorren erreformatua lerroan

Erabili den bi etapako prozesua egokia da biomasaren balioztapenerako. Prozesuko bi erreakzio garrantzitsuenak (pirolisia eta erreformatua) bi erreaktore desberdinetan gertatzen direnez, bakoitza optimizatzeko aukera dago eta ondorioz, emaitza hobekia lortzeko aukera.

Gainera, gasifikazioan baino tenperatura baxuagoak erabiltzen direnez, prozesuaren etekin energetikoa handitzen da. Horretaz gain, hegazkorren erreformatua jarraian egitearekin alderatuz, bio-olioaren kondentsazio eta lurrunketa etapak saihesten dira.

Biomasatik hidrogenoa ekoiztea

Lortutako emaitzei begira, biomasa lignozelulosikoa, eta bereziki pinu zerrautsa balioztagarria dela ondorioztatu daiteke. Izan ere, erreakzioaren hasieran, katalizatzaile freskoarekin lortutako konbertsioa oso altua izan da, % 99,72 –koa. Lortzen den H₂-aren etekin maximoa ere nahiko altua da, % 93,45-koa.

Lortu den gasaren konposizioa hurrengoa da: % 66,06 H₂, % 30,15 CO₂, % 3,60 CO eta % 0,19 CH₄. Gas honek hainbat aplikazio desberdin izan ditzake, horien artean garrantzitsuenak amoniakoaren, metanolaren edo beste erregai likido batzuen produkzioa direlarik.

Katalizatzailearen desaktibazioa

Erreakzioak aurrera egiten duen heinean, konbertsioa jaisten doa; hau da, katalizatzaileak aktibitatea galtzen du pirolisitik ateratako hegazkorren erreformaturako, eta baita WGS erreakziorako. Hala ere, irteerako gasaren konposizioa ez da asko aldatzen, nahiz eta H₂ eta CO₂-aren edukiak jaitsiera txiki bat duten.

Erabilitako katalizatzaile komertzialak ez du sinterizaziorik jasan, erabilitako tenperaturak ez direlako oso altuak izan, eta gainera lehengaiak ez du sufrerik, beraz, kokearen agerpena izan da desaktibazioaren erantzule bakarra.

Katalizatzailean koke enkapsulantea eta fibrilarra agertu dira. Lehenengoa egitura amorfoa duen koke mota da, katalizatzailearen zentro aktiboak inguratzen dituena, hauen aktibitatea murriztuz. Koke fibrilarrak orokorrean desaktibatzen du katalizatzailea, blokeoa eragiten duelako.

Erreakzio denborak aurrera egin ahala, katalizatzailearen desaktibazioa gero eta nabarmenagoa izan da. N₂-zko adsortzio-desortzio isoterma arabera, TPO analisiaren arabera eta SEM/TEM argazkien arabera, joera orokorra aktibitatearen jaitsiera izan da.

Hala ere, biomasaren balioztatzean bi etapako prozesuak erakutsi duen egokitasuna azpimarratu beharra dago. Hurrengo pausua katalizatzailearen erregenerazio prozesuaren ikerketa izango litzateke. Erreakzio-erregenerazio estrategia bat planteatu daiteke, bi erreaktore paraleloan instalatuz, eta erreaktore batean erreakzioa ematen den bitartean, bigarrean desaktibatutako katalizatzailea erregeneratzea.

6. NOMENKLATURA

Cc	Koke kantitatea (mg koke/mg kat oxid)
d_{poro}	Poroen batz besteko diametroa (Å)
EDX	X izpien bidezko sakabanaketa energetikoko espektroskopia
FCC	Krakeo katalitiko
GC	Gasen kromatografoa
H/C	Hidrogeno/karbono erlazioa
HC	Hidrokarburoak
m_{CO_2}	CO ₂ masa
P/P ₀	Presio erlatiboa
PAH	Hidrokarburo atomiko poliziklikoa
R _i	Sortutako i produktuaren errendimendua (%)
S/B	lurruna/elikadura erlazioa
S/C	ur mol/C mol erlazioa
S _{BET}	BET azalera espezifiko (m ² /g)
SEM	Ekortze mikroskopia elektronikoa
TEM	Transmisiozko ekortze mikroskopia
TPO	Tenperatura programatuko oxidazioa
TPR	Tenperatura programatuko erredukzioa
V _{ads}	Adsorbatutako bolumena (cm ³ /g)
V _{poro}	Poroen bolumena (cm ³ /g)
W	Koke gabeko katalizatzailearen masa
WGS	Water Gas Shift erreakzioa
χ	Konbertsioa (%)

7. BIBLIOGRAFIA

Acomb, J.C., Wu, C., Williams, P.T., 2014. Appl. Catal. B, 147,571.

Amutio, M., Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de Spouted Bed Cónico. Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao, 2011.

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

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2012b. Kinetic study of lignocelulosic biomass oxidative pyrolysis. Fuel, 95, 305-3011.

Artetxe, M., Producción de Olefinas a partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en Línea. Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao, 2012.

Balat, M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportaion problems. Int. J. Hydrogen Energy, 33, 4013-4019.

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

Czernik, S., Bridgwater, A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy Fuels, 18, 590-598.

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

Diebold, J.P., Czernik, S., 1997. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. Energy Fuels, 11, 1080-1091.

Elordi, G., Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted bed Cónico. Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao, 2010.

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

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

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

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

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

López, G., Pirólisis Atmosférica y a Vacío de Neumáticos con Alimentación Continua en un Reactor de Spouted Bed Cónica. *Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao*, 2008.

Makibar, J., Fernandez-Akarregi, A.R., Alava, I., Cueva, F., Lopez, G., Olazar, M., 2011. Investigations on heat transfer and hydrodynamics under pyrolysis conditions of a pilot-plant draft tube conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. Process.: Process Intens.*, 50, 1115-1274.

Olazar, M., San José, M.J., Llamosas, R., Bilbao, J., 1994. Hydrodynamics of sawdust and mixtures of Wood residues in conical spouted beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 993-1000.

Olazar, M., Aguado, R., San José, M.J., Bilbao, J., 2001. Kinetic study of fast pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor in the range 400-500 degrees C. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 76, 469-476.

Remiro, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Gayubo, A., 2013a. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃-alfaAl₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Fuel Process. Technol.*, 115, 222-232.

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.

Rostrup-Nielsen, J.R., 1975. *Steam Reforming Catalysts*, Danish Technical Press, Copenhagen.

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 Cl₂A₇-O-based catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 320, 24-34.

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

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

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