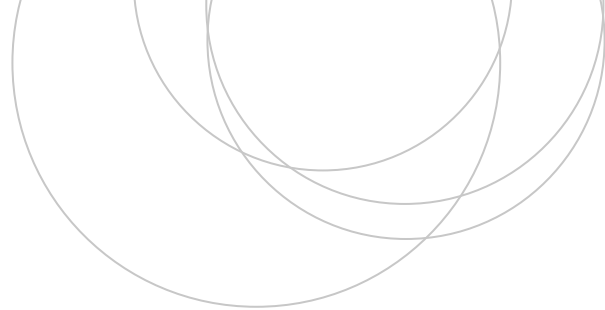




Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana  
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

# Cracking katalizatzaile ezberdinen eragina biomasaren pirolisian lorturiko hegazkorren konposizioan

Egilea:

Leire Olazar Barona

Zuzendaria:

Maite Artetxe Uria  
Aitor Arregi Joaristi

## AURKIBIDEA

<b>1. HELBURUAK .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SARRERA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. BIOMASA LEHENGAI ETA PETROLIOAREN ALTERNATIBA GISA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. BIO-OLIOA .....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Ekoizpena.....	4
2.2.2. Ezaugarriak .....	5
2.2.3. Balorizazioa .....	6
<b>2.3. BIO-OLIOAREN CRACKING KATALITIKOA .....</b>	<b>7</b>
<b>3. ESPERIMENTALA .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 ELIKADURA.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2 KATALIZATZAILEAK.....</b>	<b>10</b>
3.2.1 Katalizatzaileen prestakuntza.....	10
3.2.2 Katalizatzaileen karakterizazioa .....	13
<b>3.3. PLANTA PILOTUA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.4. OPERAZIO BALDINTZAK.....</b>	<b>18</b>
3.4.1. Pirolisi etapa .....	18
3.4.2. Katalizatzaile babesleen bidezko erreformakuntza.....	19
<b>3.5. PRODUKTUEN ANALISIA .....</b>	<b>19</b>
3.5.1. Gasen kromatografoa (GC) .....	20
3.5.2. Gasen mikro-kromatografoa ( $\mu$ GC) .....	21
3.5.3. Masa espektrometroa .....	21
<b>4. EMAITZAK.....</b>	<b>22</b>
<b>4.1. CRACKING KATALIZATZAILEEN ERAGINA</b> <b>    PRODUKTUEN ETEKINEAN.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2. CRACKING KATALIZATZAILEEN ERAGINA BIO-OLIOAN .....</b>	<b>25</b>
<b>5. ONDORIOAK .....</b>	<b>29</b>
<b>6. NOMENKLATURA.....</b>	<b>30</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>31</b>
<b>8. ERANSKINAK.....</b>	<b>33</b>

## 1. HELBURUAK

Egun gizartearen energia eskaria urtez urte handituz doa eta honekin batera gizartearen erregai fosilen dependentzia ere handituz doa. Honen ondorioz, biomasa eta plastiko edo pneumatiko erabiliak bezalako lehengaietatik abiatuz, prozesu termokimikoen bidez erregai likidoak, balio handiko lehengaiak (olefina arinak edo aromatikoak) edo H<sub>2</sub> ekoizteak interes handia piztu du.

Testuinguru honetan, CPWV (Catalytic Process and Waste Valorization) ikerketa taldearen barruan H<sub>2</sub>-a ekoizteko biomasaren pirolisi eta sorturiko hegazkorren erreformakuntza prozesua aztertzen ari da. Aurrez eginiko ikerketetan, bi etapako prozesu honen arazorik handienetarikoa erreformakuntzarako katalizatzailearen desaktibazioa dela ikusi da (Arregi, 2017). Beraz, desaktibazio hau ekiditeko neurri ezberdinen artean (lan baldintzen optimizazioa, katalizatzailearen eraldaketa eta abar), pirolisian sorturiko hegazkorren konposizioa aldatzea aztertu da, hala nola, pirolisi tenperatura aldatzea edo cracking katalizatzailea erabiltzea.

Guzti hori kontuan izanda, gradu amaierako lan honetan, biomasaren pirolisiaren irteerako gas hegazkorren cracking-ean katalizatzaile ezberdinek duten eragina aztertu da, helburua pirolisi korrontea erreformakuntzarako egokitzea delarik. Horretarako, cracking katalizatzaile ezberdinek (alumina, FCCko katalizatzaile erabilia eta olibina) osagai hegazkorretan duten eragina aztertu da. Proiektu honen helburu zehatzak hurrengo hauek dira:

- Cracking katalizatzaileen prestaketa eta karakterizazioa.
- Biomasaren pirolisiko hegazkorren cracking-ean lorturiko produktuen errendimenduan katalizatzaile ezberdinek duten eragina aztertzea.
- Katalizatzaile bakoitzak lorturiko bio-olioaren konposizioan duen eragina aztertzea.

## **2. SARRERA**

### **2.1. BIOMASA LEHENGAI ETA PETROLIOAREN ALTERNATIBA GISA**

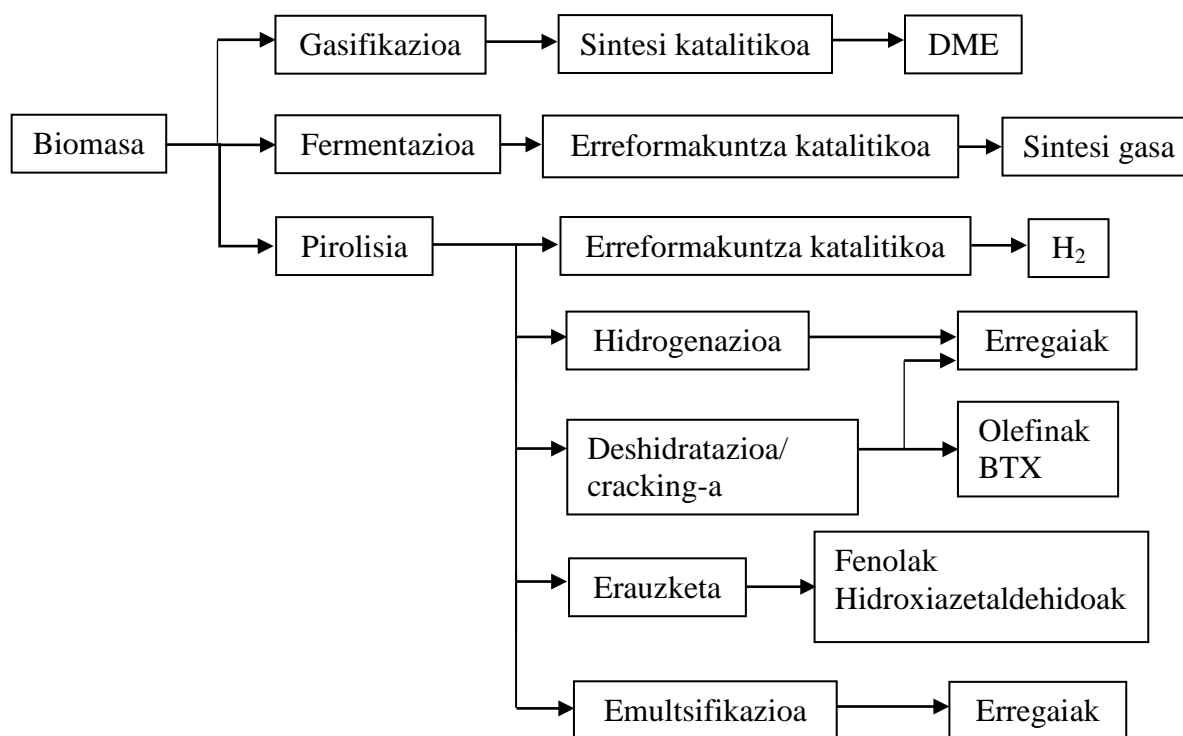
Gizartearekin eta bizi kalitatearekin batera, munduan energia eskakizuna etengabe ari da hazten. 1973 eta 2015 urteen artean, eskakizuna bikoiztu egin zen eta 2015ean munduko energia eskakizunaren (TPES) % 81 erregai fosilei (ikatz, petrolio eta gas naturala) zegokien. Izan ere, 2018an argitaratutako World Energy Outlook-ean (WEO) ikus daitekeen moduan, garapenerako bidean dagoen Txinaren energia eskakizuna izugarri hasi da 2000. urtetik hona.

Energia iturri berriztaezinak mugatuak dira Lurrean, erraz kontsumitzen dira eta ez dira hain erraz erregeneratzen. Gainera, sortzen dituzten hondakinak eta igorritako gasak arazo larria dira areagotuz doan klima aldaketarako. Hori dela eta, energia iturri berriztagarriak (eolikoa, hidraulikoa, eguzki-energia, biomasa...) gero eta garrantzitsuagoak dira, herrialde garatuetan batez ere. Egun, munduko kontsumo totalaren % 14a dagokie (horren % 10a biomasaren erabilera da), baina etorkizunean gora egingo dutela auresan daiteke.

Biomasari dagokionez, urtean sortzen diren 170 bilioi Tm-tik, % 3-4 baino ez da erabiltzen. Beraz, aprobetxamendu hobea eginez gero, etorkizunean energia lortzeko bide garbia izan daiteke.

Biomasa lehengai moduan aukeratzea bideragarria izan daiteke etorkizunean bio-findegietan produktu kimikoak ("kimika berdea", petroliotik lortutakoaren ordezkia) edo erregaiak (bioerregaiak) lortzeko (Huber et al., 2006). Izan ere, biomasaren % 75a karbohidratoak dira.

Bio-findegia erregaiak, energia eta produktu kimikoak ekoizteko ekipoak eta konbertsio prozesuak biltzen dituen instalazioa da. 1. Irudian ikusten den moduan, biomasaren balorizaziorako hiru bide nagusi daude: gasifikazioa, fermentazioa eta pirolisi azkarra. Prozesu hauen bidez, erregai eta lehengai erabilgarriak sortzeko bitartekariak eskuratzen dira, hala nola, sintesi gasa, bioetanola eta bio-olioa. Bitartekari hauek interesgarriak dira petroliotik ekoiztutako erregai edo lehengai kimiko berak lor baitaitezke berauetatik abiatuta.



### 1. Irudia. Bio-findegiko prozesuen eskema.

Gasifikazioa biomasaren oxidazio partzian datza eta  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  eta  $CH_4$  ematen ditu produktu gisa (biomasaren lehorketa eta lurrunketa etapen ondoren). Konbustioa baino metodo garbiagoa da gas kutsatzaile gutxiago igortzen dituelako atmosferara, eta agente gasifikatzaile moduan airea edo  $O_2$ -a erabiltzen da. Ohantze finko, mugigarri edo fluidizatuak erabiltzen dira eta  $Ni/Al_2O_3$  katalizatzailea erabiliz, sortutako landare ikatza, mundruna eta metanoa  $H_2$  eta  $CO$  bihurtzen dira.

Ondoren, dimetil eterraren (DME) sintesia burutzen da katalizatzaile bifuntzionalen bidez, metanolaren sintesiak baino muga termodinamiko gutxiago dituelako. Lortutako DMEaren ezaugarriak petrolio gas likidotuaren (PGL) antzekoak dira eta erregai "berde" moduan erabiltzen da nekazaritzan. Alde batetik, dieselarekin, biodieselarekin eta bioetanolarekin nahastuta ibilgailuetarako erabiltzen da eta, beste alde batetik, lurrin erreformakuntzaren bidez  $H_2$  lortzeko lehengai moduan edo MTOaren antzeko prozesuaren bidez olefinak lortzeko.

Bioetanolari dagokionez, ibilgailuetan petrolioak baino  $SO_2$  eta partikula gutxiago sortarazten ditu eta horrenbestez, klima aldaketari aurre egiteko bide egokia izan daiteke. Karbohidratoen (azukreen) fermentaziotik sortzen da eta erregai fosilekin nahastuta erabiltzen da sarritan egungo legedia dela eta. Azukreen fermentazioak hurrengo estekiometriari jarraitzen dio:



Alde batetik, bioetanolaren eraldaketa katalitiko egin daiteke katalizatzaile azidoen laguntzaz petrokimikarako lehengaiak edo erregaiak lortzeko. Iraganean, helburu interesgarriena etilenoa lortzea izan den arren, egun propilenoa eta aromatikoak (BTX) lortzeko bideak

garatzeari heldu zaio. Beste alde batetik, erreformakuntzaren bidez, bioetanoetik H<sub>2</sub>-a ere ekoitz daiteke.

Pirolisia, eta bereziki flash pirolisia, da bio-olioaren etekina optimizatzeko (% 75-80) prozesurik egokiena eta beraz bio-findegirako oinarritzko prozesua da. Behin bio-olioa lortuta, prozesu ugari egin dakizkioke petrokimikarako produktu interesgarriak lortzeko, hala nola, erreformakuntza, hidrogenazioa, deshidratazioa/cracking-a, erauzketa eta emultsifikazioa.

Biomasaren etorkizuna aztertzean, honen balorizaziorako bideak gero eta garrantzitsuago izango direla espero daiteke baita petrolioaren eta gas naturalaren balorizaziorako bideak ere. Petrolioaren ordez biomasa era adierazgarrian noiz erabiliko den jakiteko, euren prezioari eta erabilgarritasunari erreparatu behar zaie.

Petrolioaren alternatibak aurkitzeko egiten ari den inbertsioa txikia da. Bestalde, biomasa kantitate handian ekoizteko dauden arazoak direla eta, petrolioaren kontsumoa gehienez % 40an ordezkatu luke (Amutio, 2011). Hala eta guzti ere, biodieselak eta bioetanolak beroketa globalari egiten dioten ekarpena erregai fosilena baino txikiagoa da eta erreserben agortzea geldiarazten laguntzen dute.

## **2.2. BIO-OLIOA**

### **2.2.1. Ekoizpena**

Biomasatik abiatuta energia lortzeko prozesurik eraginkorrena konbustioa da, baina lehengai honen hezetasun handia eta paketatze txarra dela eta, bolumen unitateko biomasa kantitatea txikia da. Hori dela eta, bide hau ez da errentagarria izaten biomasa dagoen lekutik energia behar den beste leku batera garraiatu behar denean (distantzia luzeetan bereziki).

Pirolisiaren moduko prozesu termokimikoak erabiliz, biomasaren dentsitatea eta bero ahalmena handitu egiten dira eta horrela garraio kostuak txikitu. Beraz, energia hobeto aprobetxa daiteke.

Pirolisia edo oxigenorik gabeko degradazio termikoa, biomasatik erregai likidoak lortzeko biderik merkeena eta energetikoki eraginkorrena da edozein biomasaren kasurako (Amutio, 2011), produktuak (gas, likido eta solidoa) balorizatu egin baitaitezke. Frakzio hauen ezaugarriak nagusienak honako hauek dira:

- Gas frakzioa (kondentsaezina): karbono dioxidoz eta monoxidoz osatuta dago gehienbat, nahiz eta C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoak ere egon daitezkeen kantitate txikian. Produktu honen etekina 500 °C-tik behera oso baxua da eta tenperatura honetatik aurrera gero eta handiagoa da cracking termikoaren eragina handiagoa delako. Frakzio hau, erregai moduan erabil daiteke plantan bertan.
- Bio-olioa: ura eta konposatu oxigenatuak dituen nahaste konplexua da. Konposatu nagusia ura da eta prozesua 400 °C-an egiten denean likidoaren % 33a da eta 600 °C-an % 40a. Gehien agertzen diren konposatuak fenolak dira eta lignina osatzen duten makromolekulen despolimerizazioaren ondorioz sortuak dira.
- Landare ikatza: frakzio solidoa da eta elikatutako zerrauts partikulen forma eta tamaina bera dute partikula solido hauek, baina askoz ere hauskorragoak eta porotsuagoak dira. Gainera,

karbono edukia ere handiagoa dute. Frakzio hau ere plantan bertan erabil daiteke duen bero ahalmen handiagatik, baina aktibatu ere egin daiteke ikatz aktibatua lortzeko.

Temperaturaren eta lortutako gasek errektorearen barruan duten egoitza denboraren arabera, hiru pirolisi mota daude: motela, ohikoa eta azkarra edo “flash” pirolisia.

Pirolisi motelaren helburua frakzio solidoa maximizatzea da eta orain arte landare ikatza ekoizteko erabili izan den prozesua da. Egoitza denbora orduetakoa edo egunetakoa izan daiteke eta 300-400 °C artean egiten da. Lortutako landare ikatza kalitate oneko erregaia da eta ez dauka sufrierik. Bere bero ahalmena ikatz mineralarena baino baxuagoa da, baina elikatutako biomasarena baino altuagoa. Landare ikatz hau aktibatu egin daiteke ur lurrunarekin gasifikatuz, kalitate oneko ikatz aktibatua ekoizteko.

Flash pirolisian, ordea, temperatura baxu samarra (450-550 °C), beroketa azkarra ( $10^3$ - $10^4$  K s<sup>-1</sup>) eta hegazkorren (<1 s) zein landare ikatzaren erresidentzia denbora laburrak erabiltzen dira (Huber et al., 2006). Ikuspuntu industrialetik, prozesu hau da interesgarriena, bio-olio kantitate maximoa flash pirolisiaren bidez lortzen baita. Bio-olioa pirolisitik lortzen den frakzio likidoa da eta prozesuaren bideragarritasuna baldintzatzen du. Operazio baldintza optimoetan % 75 bio-olio masan, % 15 landare ikatz eta % 10 gas ez-kondentsagarri lor daiteke elikatutako biomasa unitateko (Amutio, 2011).

Pirolisi ohikoa egun gutxien erabiltzen den prozesua da eta energetikoki interes gutxien daukana. Izan ere, operazio baldintzak lehen azaldutako bien artekoak dira eta lortutako hiru frakzioen distribuzioa antzekoa.

### 2.2.2. Ezaugarriak

Bio-olioa, zelulosa, hemizelulosa eta lignina apurtuz eta despolimerizatuz lortutako likido marroi, polar eta hidrofila da.

Kimikoki uraren eta konposatu oxigenatuen nahastea da eta konposizioa elikatutako biomasaren eta pirolisi tenperaturaren menpe dago. Czernik eta Bridgwater-ek (2004), bio-olioan 300 konposaturaino identifikatu zituzten GC-MSaren bitartez, besteak beste, azidoak, alkoholak, aldehidoak, esterak, zetonak, fenolak, guayakolak, siringolak, azukreak, furanoak, alkenoak, aromatikoak, konposatu nitrogenatuak eta beste konposatu oxigenatu batzuk. Batz besteko pisu molekularra 370-1000 g mol<sup>-1</sup> artean dagoen arren, lignina eta zelulosatik eratorritako espezie oligomerikoek 5000rainoko pisu molekularra dute.

Bio-olioaren % 21-51 masan (elikaduraren arabera) ura da, bio-olioaren % 45-50 oxigenoa baita (Czernik eta Bridgwater, 2004). Beraz, oxigeno kantitate handia duenez, izaera azidoa eta korrosiboa duen likidoa da (pH = 2-4). Ur hori, alde batetik hezetasuna da eta bestetik zeulosa eta hemizelulosaren deskonposiziotik sortutakoa, eta fase organikoarekin nahastuta ageri da ur kantitatea handia ez denean. Ur kantitatea handia denean, fase urtsua eta organikoa bereizten dira.

Bio-olioaren ezegonkortasuna dela eta, biltegiatuta luzaroan dagoenean zahartu egiten da eta biskositatea (10-100 cP 40 °C-an) handitu. Horrek, ekipoetan buxadura edo ponpaketan arazoak eragin ditzake, besteak beste. Biskositatearekin batera ur kantitateak gora egiten du eta hegazkortasunak behera. Arazo hau, metanol kantitate txikiak gehituz konpon daitekeela ohartu ziren Hilten eta Das (2010). Era honetan, bio-olioaren biskositatea txikiago egiten da eta bigarren mailako erreakzioak moteldu, hots likido egonkorragoa lortzen da. Petroliotik

eratorritako erregaiekin konparatuz, bio-olioaren toxikotasuna txikiagoa da, baina biodegradagarritasun abiadura bikoitza da.

1. Taulan bio-olioaren eta fuel astunaren propietateak laburbildu dira beraien arteko ezberdintasunak ikusteko (Czernik eta Bridgwater, 2004).

**1. Taula.** Bio-olioaren eta fuel astunaren batz besteko ezaugarriak.

Ezaugarriak	Bio-olioa	Fuel astuna
Ur kantitatea (% masan)	21-27	0.1
pH	2.5	-
Dentsitatea (kg m <sup>-3</sup> )	1200	940
<b>Konposizio elementala (% masan)</b>		
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
Goi bero ahalmena (MJ kg <sup>-1</sup> )	16-19	42
Biskositatea, 50 °C-an (cP)	7	50
Solidoak	0.2-1.0	1.0

Ikusten den moduan, bio-olioa fuel astuna baino dentsuagoa da, baina 50 °C-an biskositate txikiagoa du eta errauts gutxiago. Solido eta ur kantitate handiagoa dauka eta, azken hau, oxigeno kantitate altuarekin batera, desabantaila da. Gainera, karbono eta hidrogeno gutxiago ditu eta beraz goi bero ahalmen baxuagoa.

### 2.2.3. Balorizazioa

Bio-olioa balioztatzeko dauden bide nagusiak ondorengoak dira: i) bio-olioa egokitzea (esterifikazioaren, aldolen kondentsazioaren, ketonizazioaren, *in situ* cracking-aren edo hidrodeseoxigenazio leunaren bidez) erregai moduan edo prozesu katalitikoetarako lehengai moduan erabiltzeko; ii) hidrodeseoxigenazio gogorra erregaiak ekoizteko; iii) biomasaren pirolisian lorturiko hegazkorren *ex situ* cracking katalitikoak olefinak eta aromatikoak selektiboki lortzeko; iv) bio-olioa krakeatuz konposatu bakun espezifikoak lortzea selektibitate hobetzeko; eta v) ohantze fluidizatua duten cracking katalitikoetarako unitateetan (fluid catalytic cracking, FCC) prozesatzea.

Huber eta Corma-k (2007) FCC unitateetan bio-olioa ere elikatzea proposatu zuten eta konposatu oxigenatuen eta hidrokarburoen cracking mekanismoen arteko sinergia dagoela adierazi zuten. Haatik, riser erreaktore industrialaren baldintzak (katalizatzailearen erresidentzia denbora segundo pare bat izanda) laborategi eskalan erreproduzitzeak zailtasunak ditu esperimendazioan. Bio-olioak erabiltzeko dituen arazoak direla eta, konposatu ereduak eta hidrodeseoxigenatutako bio-olioa erabili dira hainbat ikerketetan. Bio-olioa hidrogenatuz, birpolimerizazioarako joera duten pisu molekular handiko konposatu oxigenatuen kantitatea murriztu egiten da eta egonkortasuna handiagoko erregai lortzen da.



Hidrodesoxigenazioaren (HDO) helburuak erregai moduan erabiltzeko bio-olioaren baldintzak hobetzea eta hidrokarburoen ekoizpena dira. Lehenengoa presio eta temperatura leunetan egiten da eta bigarrena operazio baldintza gogorragoetan.

Biomasatik abiatuta, H<sub>2</sub> ekoiztea alternatiba egokia da energia garbia lortzeko, iturri berriztagarrietatik abiatuz biderik garbienetarikoa baita. Horrela, petrolioaren deribatuak erabiliz baino CO<sub>2</sub> gutxiago askatzen da eta ingurugiroa gutxiago kaltetzen da. Horretarako, biomasaren lurrun bidezko gasifikazioa, ur superkritikoaren bidezko gasifikazioa, pirolisitik lortzen den bio-olioaren erreformakuntza edo gasifikazioa, eta pauso biko pirolisi-erreformakuntza proposatu dira. Azken urteotan, pirolisia eta *in-line* lurrun erreformakuntza arrakasta handia lortzen ari da, era honetan etapa bakoitza optimizatu egin daitekeelako (Arregi et al., 2018).

Biomasaren pirolisitik lortutako gas frakzioa (CO, CO<sub>2</sub> eta hidrokarburo arinez osatuta gehienbat) pirolisian bertan behar den energia lortzeko erregai moduan erabil daiteke. Izan ere, oso prozesu endotermikoa da.

Frakzio solidoa edo landare ikatza balorizatzeko hainbat alternatiba daude, hala nola, ikatz aktibatuaren sintesia adsorbatzaile moduan erabiltzeko. Dena den, biomasaren pirolisiaren bideragarritasuna bio-olioaren balorizazioak mugatzen du.

Bio-olioaren balorizazio zuzena zaila denez, konposatuak banaka erauztea da irtenbideetariko bat. Adibidez, fenolak (erretxinak egiteko), azido organiko hegazkorak (izotz-kontrakoak egiteko), leboglukosanoa (bioetanola edo antibiotikoak egiteko), aromatikoak (elikagai-industriarako) eta beste zenbait gehigarri (farmazia industriarako, ongarriak egiteko, etabar) erauz daitezke.

Erregai fosilekin alderatuz, bio-olioa erregai garbiagoa da. Izan ere, ez du sortzen SO<sub>x</sub> isurketarik, CO<sub>2</sub>-ari dagokionez neutroa da eta NO<sub>x</sub>-aren isurketa txikiagoa da (dieselaren konbustioa turbinetan egitean askatzen denaren erdia). Baina duen ur kantitate handia (korrosioa eragiteko gaitasun handia), bero ahalmen baxua, biskositate handia eta azidotasuna eta ezegonkortasuna dela eta, turbinetan eta galdaretan arazoak eragin ditzake.

Hori konpontzeko zenbait estrategia erabiltzen dira, hala nola, bio-olioa petroliotik ateratako dieselarekin nahastuz emulsioa sortzea (biskositatea jaisteko), tratamendu fisiko eta termikoak aplikatuz (destilazio molekularra) konposizioa egokitzea, edo oxigeno kantitatea murriztea deshidratazio-cracking, esterifikazio eta hidrodesoxigenazio prozesu katalitikoaren bidez.

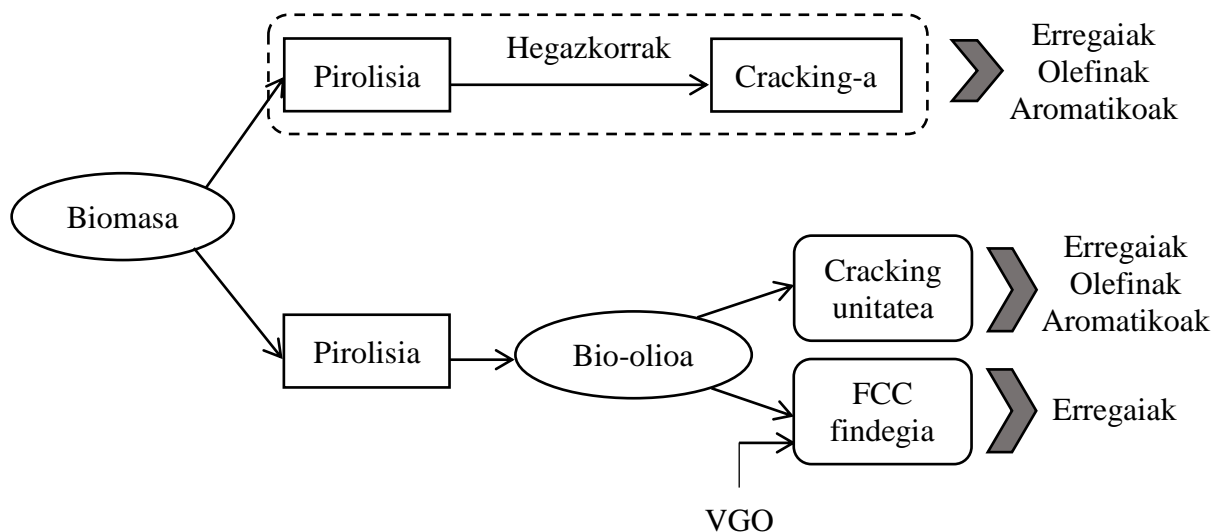
### 2.3. BIO-OLIOAREN CRACKING KATALITIKOA

Bio-olioa, zuzenean galdara edo turbinetan erre daitekeen arren, sor ditzakeen arazoak direla eta hidrotatamendua, cracking katalitiko edo erauzketa bezalako prozesuak erabiltzen dira ezaugarriak hobetzeko. Horrela, oxigeno kantitatea murriztu edo ura kendu egiten zaio.

Cracking katalitikoaren bidez, oxigenoa H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> eta CO moduan kentzen da. Teknologia hau merkea da osagai oxigenatuak hidrokarburo bihurtzeko, baina bere arazoak kokearen eraketa eta lortutako erregaiaren ekoizpen murrizketa dira.

Bio-olioa (konposatu oxigenatuak) katalitikoki krakeatuz hidrokarburodun erregaiak eta oinarrizko produktu kimikoak lortzeko dauden estrategiak 2. Irudian adierazi dira. *In situ* pirolisi katalitikoaren ordez *in-line* estrategia egiteak, hots, biomasaren pirolisia eta ondoren

cracking katalitikoa egiteak, cracking etaparen baldintza egokiak ezartzea ahalbidetzen du baita katalizatzaile/biomasa erlazioa txikiagoa erabiltzea ere. Cracking etapa, katalizatzaile eta operazio baldintza egokiak erabiliz egin daiteke C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, olefina eta BTX aromatikokoak (bentzeno, tolueno, xileno) bezalako produktuak selektiboki lortzeko. Gainera, pauso biko estrategia hau erabiliz, bio-olioaren kondentsazio/lurrunketarako behar den energia aurrezten da.



## 2. Irudia. Biomasaren pirolisitik lortutako oxigenatuen cracking-en bidez erregaiak eta oinarritzko produktu kimikoak lortzeko bideak (Valle et al., 2019).

Olefina arinak petrokimikan garrantzi handikoak dira (funtsezko eraikuntza blokeak), polietileno, polipropileno, butadieno, akrilonitrilo, epoxietano eta antzeko produktu kimiko organikoak ekoizteko erabiltzen baitira. Egun, olefina arinak nafta edo antzeko alkano arinen lurrun bidezko cracking-aren bitartez produzitzen dira. Prozesu honek energia asko kontsumitzen du eta CO<sub>2</sub> kantitate handia igortzen du. Aromatikoez merkatuaren oinarritzko produktuen herena hartzen dute eta beraien ekoizpenerako bideak ondorengoak dira besteak beste: petrolioaren nafta (% 70), etilenoa ekoizteko plantetan azpiproduktua den pirolisi gasolina (% 23) eta ikatz-koke labeetako likidoa (% 7).

Bio-olioaren cracking katalitikoa, horretarako bereziki diseinatutako unitateetan edo findegietako zenbait unitatetan (FCCan adibidez) egin daiteke (2. Irudia). Bigarren kasuan, elikadura konbentzionalarekin, normalean hutseko VGO gasolioarekin, nahastuta egin daiteke. Horrela, bio-olioa geografikoki deslokalizatutako unitateetan ekoiz daiteke (teknologia sinple eta merkean oinarrituriko unitate mugigarrien bidez) eta ondoren findegietara garraiatu, non merkatuaren eskakizunen arabera produzitzen diren erregaiak.

Bio-olioaren cracking katalitikoa hautakortasun handiko erreakzioa da eta katalizatzailearen ezaugarrien eta erreakzio baldintzen menpekotasun handia du. Hori dela eta, oro har erabilitako katalizatzaileak zeolitetan oinarritutakoak (HZSM-5,  $\beta$ , Y, ferrierita, H-mordenita, etab.) izaten dira bio-oliotik hidrokarburoak (olefina eta aromatikokoak) lortzeko oso eraginkorrak direla ikusi baita (Valle et al., 2019). Katalizatzailearen azidotasuna da batez ere aktibitatearen eta produktuen selektibitatearen gakoa, baina, horrez gain, poroen tamainak eta egitura-ezaugarriek ere finkatzen dute produktu eta erreaktiboen difusioa.

Normalean, zeolitetan oinarritutako katalizatzaileen azidotasuna aldatzeko, metal katioiak sartzen zaizkie trukerako gune zehatzetan. Metalaren eta gune azidoen arteko interakzioek erreakzio globalak hartzen duen bidea zehazten dute eta beraz, nahi diren produktuen selektibitatean eragina dute. Bio-olioa hobetzeko metalekin eraldatutako zeolita hauek erabiltzean, erreakzio paraleloak gertatzen dira (metal bidez katalizatutako erreakzioak eta azido bidez katalizaturikoak). Metal egokiak eta zeoliten funtzionalitateak bukaerako produktuen distribuzioan eragin handia dute.

Katalizatzaileek pirolisitik lortutako bio-olioaren kalitatea hobetzen dute craking-a, desoxigenazioa, oligomerizazioa, ziklazioa, aromatizazioa, alkilazioa, isomerizazioa eta polimerizazioa bideratzen baitute. Honela, bio-olioaren bero ahalmena eta egonkortasuna handitzen da, oxigenorik gabeko konposatuak (hidrokarburo aromatikoa esaterako) lortzen baitira. Horretarako, lehen esan diren zeolitez gain, Kabir eta Hameed-ek (2017) katalizatzaile alkalinoak ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eta  $\text{MgO}$ ) erabili dituzte.

Bio-olioaren cracking-ez olefinak lortzeko katalizatzaileak erabilienak La/HZSM-5, HZSM-5, P/HZSM-5 eta Mg/HZSM-5 dira. Olefinaren etekinik handiena (% 41 pisuan) pinu zerrautsen pirolisitik lortutako bio-olioa eta metanola elikatuz lortu da ohantze fluidizatuan  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -an eta  $0.37\text{ g}_{\text{kat}}/\text{g}_{\text{elik}}$  eta HZSM-5 katalizatzailea erabiliz (Valle et al., 2019). BTX aromatikoak ekoizteko, aldiz, katalizatzaileak erabilienak HZSM-5, Ni/HZSM-5, La/HZSM-5, Ni-ZSM-5 eta Ga-ZSM-5 dira Valle et al. en arabera (2019), baina Kabir eta Hameed-ek (2017) beste hauek ere proposatzen dituzte, hots, mesoporodun aluminosilikatoak eta katalizatzaile alkalinoak (NaOH, KOH,  $\text{KCO}_3$ , MgO). Aromatikoen etekinik handiena (% 88.8 pisuan) astigar zerrautsen pirolisitik lortutako bio-olioa elikatuz lortu da ohantze paketatuan  $410\text{ }^\circ\text{C}$ -an eta  $1.8\text{ h}^{-1}$  denbora espaziala eta HZSM-5 katalizatzailea erabiliz (Valle et al., 2019).

Bio-olioaren ezaugarriak hobetzeko eta egonkortasuna handitzeko, fase urtsua da katalitikoki eraldatzeko (desoxigenatzeko) egokiena. Kontuan izan behar da lignina pirolitikoak polimerizatu egiten dela berotzean. Ondorioz, hodiak blokeatu egiten ditu eta katalizatzailea desaktibatuta jatorri termikoa eta katalitikoa duen kokea katalizatzailearen gainean ezarrita. Arazo hauek ohantze fluidizatuko erreaktorea erabiliz eta metanola bio-olioarekin batera elikatuz murriz daitezke (Gayubo et al., 2009).

### 3. ESPERIMENTALA

#### 3.1 ELIKADURA

Biomasa geologiaren ikuspuntutik oraintsukoak diren material organikoz osatuta dago. Beraz, basoetako, landako, elikagaien industriako eta hiri hondakinek osatzen dute, besteak beste. Sailkapen orokorraren arabera, biomasa lignozelulosikoa (zeulosa eta ligninaz osatua), triglizeridoen produkzioarako, terpenoen produkzioarako eta algak bereiz daitezke.

Lan honetan elikatutako materiala alde zurretik lehortutako (hezetasuna < % 10) pinuaren zerrautsa izan da (*pinus insignis*). 1-2 mm arteko partikulak elikatu dira, pirolisi plantako elikagailuaren funtzionamendu egokia bermatzeko. Izan ere, partikula txikiagoekin zaila da elikadura jarraitua lortzea emari baxuetan. Partikula handiagoekin, berriz, bero transmisioa okerragoa da eta ezin da flash pirolisia erdietsi. Hau da, biomasa lignozelulosikoa erabili da eta karakterizazioa 2. Taulan ageri da.

**2. Taula.** Biomasaren karakterizazioa (Amutio et al., 2011).

<b>Konposizio elementala (% masan)</b>	
<b>C</b>	49.33
<b>H</b>	6.06
<b>O</b>	0.04
<b>N</b>	44.57
<b>Analisi hurbildua (% masan)</b>	
<b>Materia hegazkorra</b>	73.4
<b>Karbono finkoa</b>	16.7
<b>Errautsak</b>	0.5
<b>Hezetasuna</b>	9.4
<b>LHV (MJ/kg)</b>	19.8

#### 3.2 KATALIZATZAILEAK

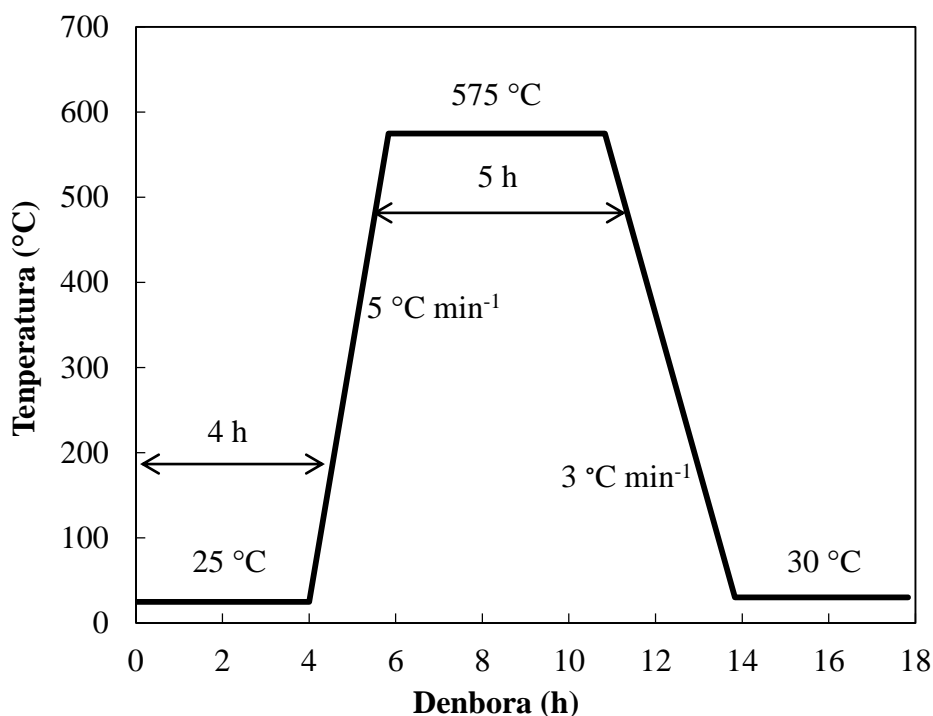
Lan honetan portaera ezberdina duten hiru katalizatzaile (alumina, olibina eta FCC) eta material inerte bat (harea) erabili dira. Azken honen helburua, aztertu den tenperaturan gertatzen den cracking termikoa neurtzea izan da. Ondorioz, beste katalizatzaileen eragina modu zehatzean aztertu ahal izan da.

##### 3.2.1 Katalizatzaileen prestakuntza

Petronorren (Muskiz, Espainia) FCC unitatearen purgatik eskuratutako katalizatzailea da proiektu honetan erabili denetariko bat. Hondakin moduan kontsideratzen den arren, material polimerikoen cracking katalitikoa burutzeko gaitasuna dauka, pirolisi baporeen cracking erreakzioak bideratzeko oraindikarren ere behar den besteko azidotasuna duelako (Ro et al, 2018). Katalizatzaile honek trantsizio metalak dituen arren, euren eragina arbuigarria da kantitate txikian dituelako.

Katalizatzailearen partikulek, tamaina (0.8-1.6 mm-ko diametroa) eta erresistentzia mekaniko egokia izan dezaten, FCC katalizatzaile agortuaren partikulak bentonita (% 50 masan) erabiliz aglomeratu egin dira hezetako estrusio metodoaren bidez eta ondoren ehotu eta bahetu egin

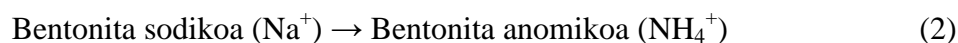
dira. Aglomeratu aurretik, 575 °C-ko aire korronea 5 h-an pasaziz kokea erre egin zaio FCC katalizatzaileari (erregeneratzeko) eta ondoren ehotu egin da (Elordi et al., 2012). Horretarako, katalizatzailea Heraeus, S.A.ren Thermicon P muflan sartu da 3. Irudiko tenperatura sekuentziari jarraituz kaltzinatzeko. Prozesu honetan kolorea grisetik zurira aldatu zaio.



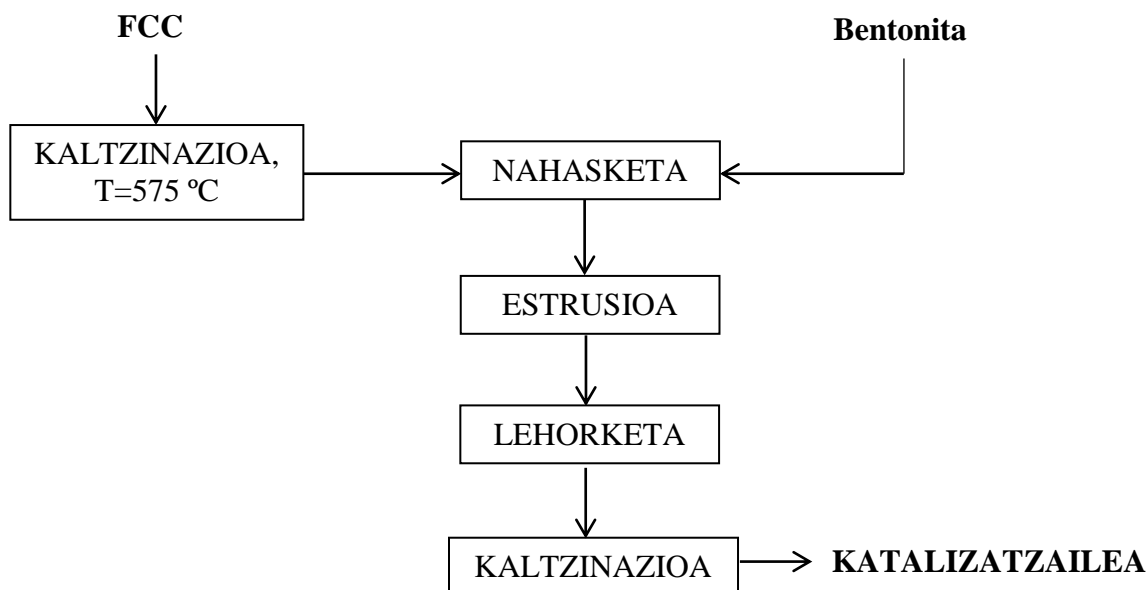
### 3. Irudia. FCC katalizatzailearen kaltzinazio programa.

FCC katalizatzaile agortua HY zeolita fase aktiboz eta karga inertez osatuta dago. Aglomeratu aurreko katalizatzaileak % 16 zeolita izan du masan eta beraz, aglomeratu ondorengoak % 8 du masan. Gainera, aglomeratzean bentonitaren mesoporoak sortzen dira eta horrek kokea sortuko duten konposatuen difusioa errazten du. Kokea sortuz doan heinean, biltegi lana egiten dute zeolitaren mikroporoen kanpoaldean ezartzen baita.

Erabilitako bentonita aglomeratzailea, sodio bentonita (solido) moduan eskuratu da. Dagoen moduan zeolita solidoarekin edo fase aktiboarekin kontaktuan jarritz gero, gune aktiboak neutralizatu egingo lituzke. Beraz, 1 M den  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  disoluzioarekin nahastu da forma amonikora pasatzeko hurrengo erreakzioaren arabera:

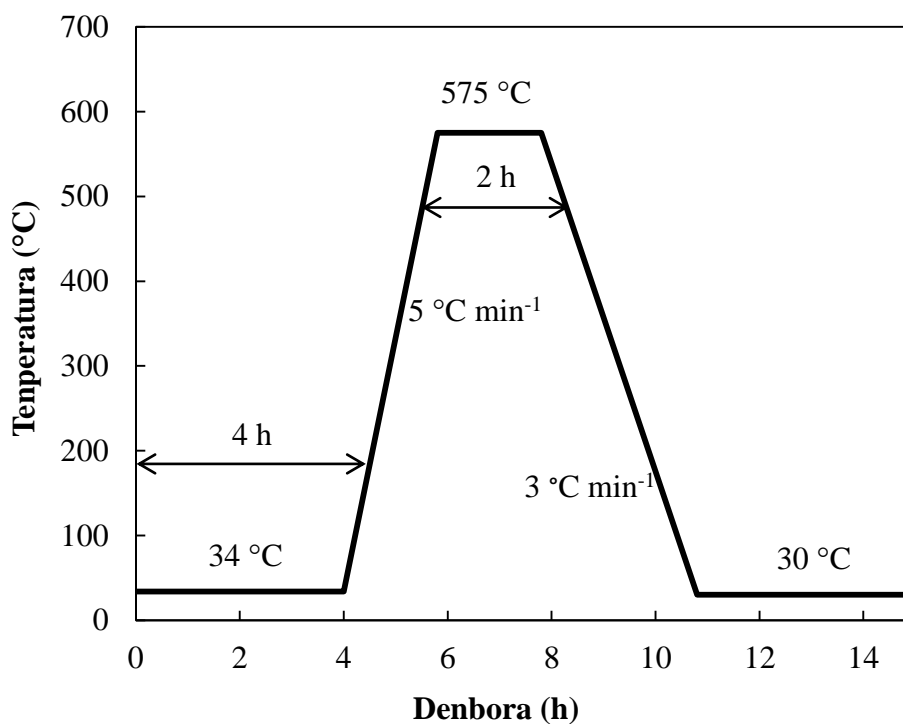


Katalizatzailea prestatzeko, lehenik eta behin bentonita ur destilatuarekin nahastu da 1:1 masa erlazioan, eta ondoren FCC katalizatzaile gehitu zaio nahaste homogeneoa lortu arte. Ondoren, 4. Irudiko prozesuari jarraitu zaio.



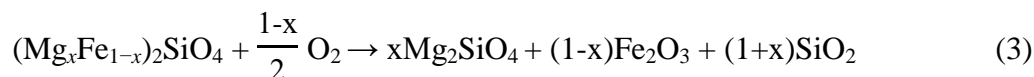
#### 4. Irudia. Katalizatzailearen prestakuntza metodoa.

Behin 100 °C-an lehortu ondoren, bahetu egin da nahi izan den frakzioa lortzeko eta 5. Irudiko prozedurari jarraitu zaio katalizatzailea kaltzinazioz aktibatzen. Kaltzinazioan erabilitako tenperaturak katalizatzailea egonkoritu egiten du, hidrotermikoki egonkorak ez diren edo oso azidoak diren Brønsted guneen frakzio bat galdu egiten baita. Gainera, gune oso azido horiek aktibitate handia dute hasieran baina kokearen sorrera bultzatzen dute eta oso azkar desaktibatzen dira. Beraz, kaltzinazioak katalizatzailea aktibatzen, termikoki egonkoritu eta partikulak trinkotu egiten ditu.



#### 5. Irudia. Katalizatzaile aktibatzeneko kaltzinazio programa.

Erabilitako beste katalizatzaileetariko bat olibina ( $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ) da merkea delako, ez delako kutsagarria, eskuragarri dagoelako naturan eta higaduraren kontra erresistentea delako (Quan et al., 2017). Olibina, erabili aurretik 950 °C-ko tenperaturan kaltzinatu da burdina era optimoan barreiatua izateko (Devi et al.,). Izan ere, olibinaren aktibazioa bere burdin oxido kantitatearen arabera dela ikusi da (Świerczyński et al., 2006). 400-1100 °C artean kaltzinatzen denean, burdin edukiaren parte bat katalizatzailearen egituratik kanporatu egiten da hurrengo erreakzioaren arabera:



Atmosfera erreduzitzailean,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -aren erredukzioa pauso bitan gertatzen da:

- 350 eta 500 °C artean,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -a erreduzituz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -a eratzen da.
- 500 eta 900 °C artean,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -a erreduzituz  $\text{FeO}$ -a eta  $\alpha$ -Fe eratzen dira.

$\alpha$ -Fe osagaia hidrokarburoetako C-C eta C-H lorturak apurtzen dituen fase aktiboa dela ikusi da. Hortaz, atmosfera errektiboa (oxidatzailea edo erreduzitzailea) funtsezkoa da olibinaren aktibitate katalitikoan.

Kaltzinazioaren ondoren, olibina bahetu egin da.

### 3.2.2 Katalizatzaileen karakterizazioa

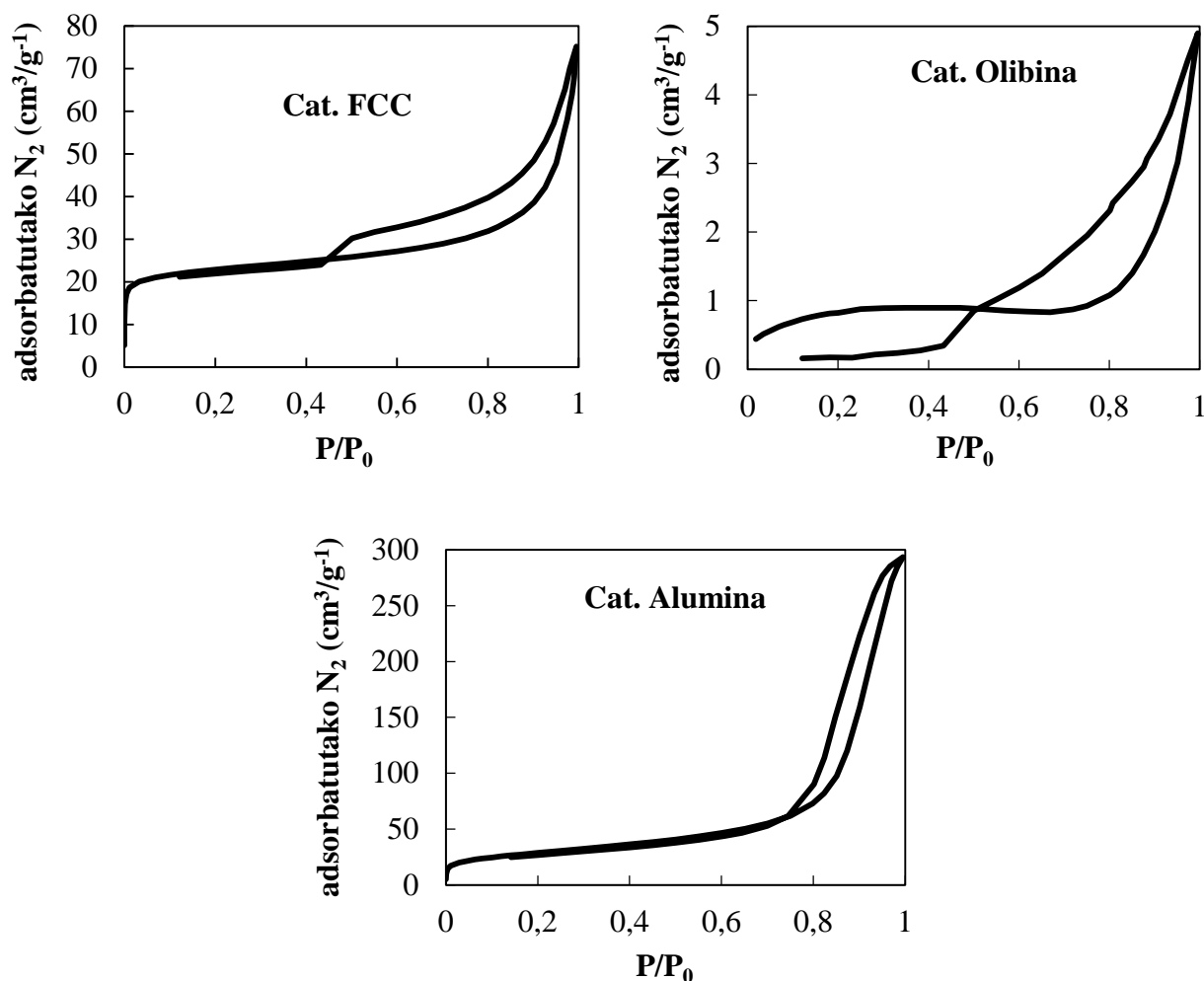
Proiektu honetan erabilitako katalizatzaileak karakterizatzeko, propietate fisikoak zehazteko eta propietate azidoak neurtzeko teknikak erabili dira.

#### Propietate fisikoak. Egitura mikro eta mesoporotsua

➤  $\text{N}_2$ -aren adsortzio-desortzioa

*Micromeritics ASAP 2010* da erabili den ekipoa. Lehendabizi, laginean egon daitezkeen ezpurutasunak kentzeko, katalizatzaile lagina desgasifikatu egin da hutsean 8 orduz, 150 °C-an eta  $2 \cdot 10^3$  mmHg-ko presiopean.

Ondoren,  $\text{N}_2$ -aren adsortzio-desortzioa egin da gas hau eskuragarria eta normalean egokia baita. Adsortzio prozesua,  $\text{N}_2$ -aren irakite tenperaturan (77 K) eta hainbat oreka etapatan egin da, laginaren saturazioa lortu arte. Desortzio prozesuan  $\text{N}_2$ -aren bolumen zehatzak kendu dira presio jakinetara heldu arte. 6. Irudian katalizatzaileen  $\text{N}_2$ -aren adsortzio-desortzio kurbak ageri dira.



## 6. Irudia. Katalizatzaileen N<sub>2</sub>-aren adsortzio-desortzio isotermak.

IUPACek proposatutako sailkapenaren arabera, I eta IV motakoen arteko konbinazioa direla esan daiteke (Thommes et al., 2015), hau da mikroporoz eta mesopoz osatutako material konplexuak dira.

Histeresia dela eta, adsortzio eta desortzio kurbak ezberdinak direla ikus daiteke. Olibinaren kasuan, azalera espezifiko baxua denez, adsorbatutako N<sub>2</sub> kantitatea oso txikia da eta ekipoaren zehaztasunaren mugan dago. Dena dela, desortzio kurbaren zehaztasunak ez du eraginik BET azalera espezifikoa kalkulatzekoan, adsortzio kurbaren hasierako zatia baino ez baita erabiltzen.

N<sub>2</sub>-aren adsortzio-desortzio isotermak erabili dira BET (Brunauer-Emmett-Teller) gainazal espezifikoa ( $S_{\text{BET}}$ ), mikro-mesoporen bolumen espezifikoa ( $V_{\text{poroa}}$ ) eta poroen batzbesteko diametroa ( $d_{\text{poroa}}$ ) determinatzeko, besteak beste (3. Taula).



### 3. Taula. Erabilitako katalizatzaileen propietate fisikoak.

Katalizatzailea	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{poro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{\text{poro}}, \text{\AA}$
FCC	81.3	0.0245	168.2
Olibina	3.1	0.005	186.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	100.6	0.0054	168.9
Harea	0.6	-	-

3. Taulari erreparatuz, alumina eta FCC katalizatzaileek duten azalera espezifikoa besteen baina askoz handiagoa dela ikus daiteke, alumina izanik bietatik BET azalera espezifikoa handiena duena ( $100.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Olibinak, aldiz, oso azalera espezifikoa baxua du,  $3.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Bestalde, katalizatzaileen poroak dagokienez, hiru kasuetan poro tamaina antzekoa izan arren, FCC katalizatzaileak duen poro bolumena handiagoa dela ikus daiteke, hots,  $0.024 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  FCCren kasuan eta  $0.005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  beste bi katalizatzaileen kasuan.

#### ➤ Azidotasuna

Solidoaren azidotasuna, basea bere azido konjokatu bihurtzeko duen gaitasuna da. *Tert*-Butilaminaren ( $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ ) adsortzio-desortzioa erabili da katalizatzaileen azidotasuna neurtzeko, *tert*-Butilamina base sendoa denez, gune azido ahulak neurtzen baititu (arazo difusionalik gabe). Indar azidoa neurtzeko, kalorimetria eta termograbitria erabili dira *tert*-Butilaminaren adsortzio diferentzialari jarraitzeko. Horretarako erabili den ekipoa Harvard ponpadun Setaram TG-DSC 111 izan da. Azidotasan totala, era itzulezinean adsorbatutako basearen kantitate totala da.

Jarraituriko prozedura honako hau da: i)  $160 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  He emaria pasarazi 30 minutuan  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -an; ii) Temperatura  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ -an egonkortu; iii)  $50 \mu\text{l min}^{-1}$  *tert*-Butilamina emaria elikatu solidoa erabat asetu arte; iv) *tert*-Butilamina elikadura eten eta era fisikoan adsorbaturikoa garbitu (adsortzioa itzulgarria da). Lehen etaparen ostean,  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  He ere zirkularazten dira.

Lortutako katalizatzaileen azidotasanaren balioak 4. Taulan erakusten dira. Ikus daitekeenez, aukeratu diren bi katalizatzaile azidoen artean FCCa da azidoena,  $124$  mikromol *tert*-Butilamina/ $\text{g}_{\text{kat}}$  izanik bere azidotasan totala.

### 4. Taula. Erabilitako katalizatzaileen azidotasuna.

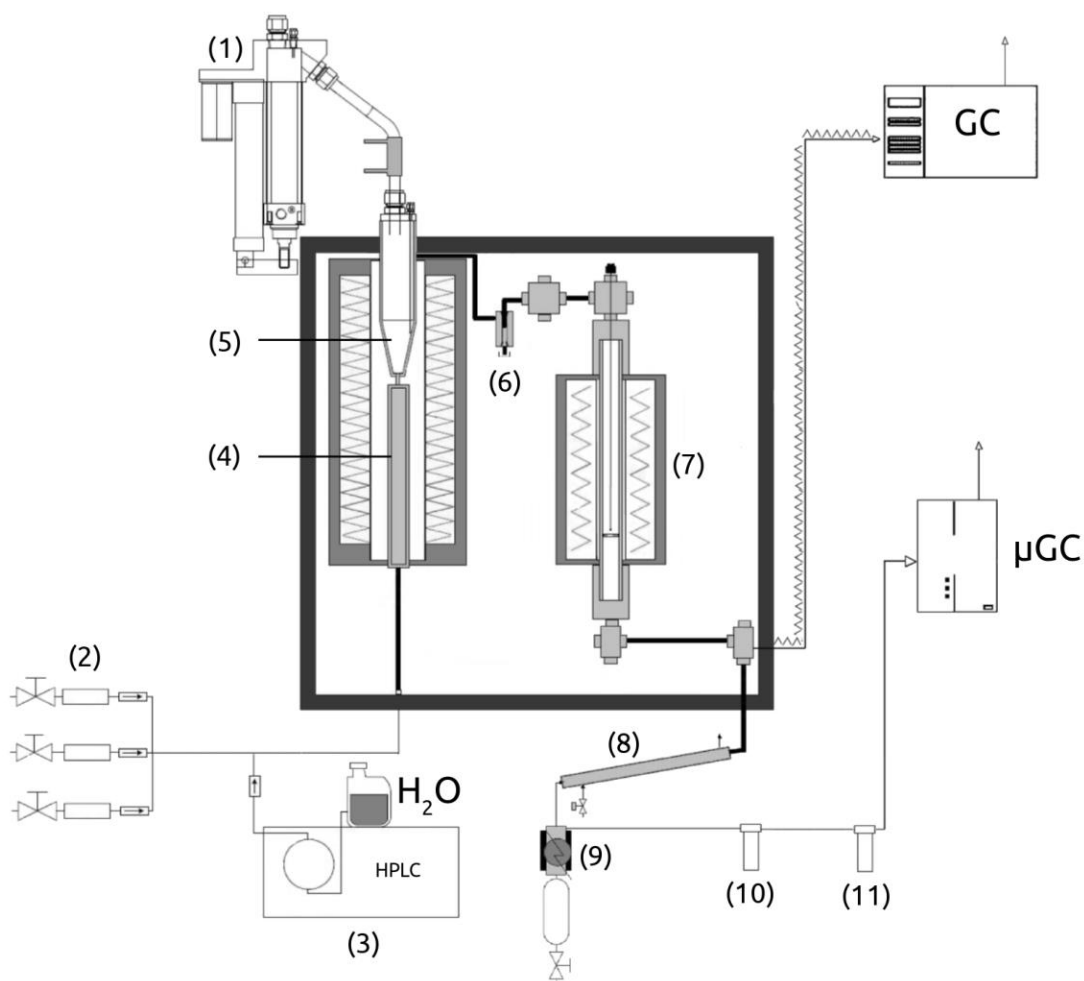
Katalizatzailea	Azidotasuna (mikromol <i>tert</i> -Butilamina/ $\text{g}_{\text{kat}}$ )
FCC	124
Olibina	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80
Harea	-

### 3.3. PLANTA PILOTUA

7. Irudian erakusten da biomasaren pirolisia eta hegazkorren cracking-a lerroan egin den ekipoa. Plantak errektore bi ditu: pirolisi etaparako erabili den CSBR errektorea eta pirolisian lorturiko produktu hegazkorren cracking-a burutzeko erabili den ohantze finkoa. Aipatzekoa da bi etapako sistema honek biomasaren pirolisia eta lorturiko hegazkorren cracking-a lerroan eta era jarraituan egitea ahalbidetzen duela.

Planta pilotua ondorengo osagaiz osatuta dago:

- 1) Solidoak elikatze sistema
- 2) Gasak elikatze sistema
- 3) Ura elikatze sistema
- 4) Aurreberogailua
- 5) Iturri ohantze konikoa
- 6) Zikloia
- 7) Ohantze finkoko errektore zilindrikoa
- 8) Kondentsagailua
- 9) Peltier zelula
- 10) Koaleszentziako iragazkia
- 11) Iragazki arrunta



## 7. Irudia. Biomasaren pirolisirako eta lerroan kokatutako cracking-erako planta pilotua.

### Solidoak elikatze sistema

Sistema honen oinarria, 20 mm-ko barne diametroa eta 200 mm-ko luzera duen pistoi zilindrikoa da. Pistoi honen helburua solidoa errektorerantz eramatea da. Zilindroaren eta errektorearen artean dagoen hodia hoztu egiten da gas kondentsagarriak elikagailura hel ez daitezen. Solidoen dosifikazioa errazteko, kontrolerako panelean eragiten den bibragailuz hornituta dago elikadura sistema.

### Gasak elikatzeke sistema

Pirolisi errektorera elikatu daitezkeen gasak honako hauek dira: N<sub>2</sub>-a (errektorea berotzeko), airea (landare ikatza erretzeko) eta H<sub>2</sub>-a (erredukzioa egiteko erreformatua egiten den kasuetan). Azpialdetik sartzen dira eskuzko balbulak erabilia eta hauen emaria masazko jario-neurgailuen bitartez erregulatzen da. Halaber, atzeraezineko balbulak erabilia, jariakinak kontrako norantzan joatea ekiditen da.

### Ura elikatzeke sistema

Erreformakuntza burutzen den kasurako, ur baporea elikatzeke HPLC (presio altuko likidoen dosifikazio ponpa) erabili da. Desplazamendu positiboko ponpa da eta bere diseinuko emari maximoa 10 ml min<sup>-1</sup> da. Lan honetako saiakuntzetan ere ur lurruna erabili da aztertu diren katalizatzaileak erreformakuntza etaparen aurretik erabiltzeko baitira eta beraz, beraien portaera ur lurrun atmosferan aztertu behar baita. Elikatu den ur emaria 3 ml min<sup>-1</sup>-koa izan da. Bulkatutako urak presioa erregulatzeko atzeraezineko balbula bat zeharkatzen du eta 34 bar-eko gainpresioa eragiten du ponparen funtzionamendua errazteko.

### Erreakzio sistema

Erreakzio sistemak errektore bi ditu: biomasaren pirolisirako iturri ohantze konikoko errektorea eta hegazkorren cracking-erako ohantze finkoko errektorea. Biak 300 °C-an dagoen kutxa beroaren barnean kokatuta daude pirolisian sorturiko bio-olioa osatzen duten konposatuak kondentsa ez daitezen. Kutxak 800 mm-ko zabalera eta 300 mm-ko sakonera dauka.

- Biomasaren pirolisirako errektorea

Prozesu honetarako iturri ohantze konikoko errektorea erabili da. Goialdean solidoa elikatzeke eta tenperatura kontrolatzen duen termoparea sartzeko sarrera bi ditu. Azpialdean, errektorera sartu baino lehen, elikatzen diren gasak erreakzio tenperaturara berotzeko aurreberogailua dago.

Errektorea, 520 mm-ko luzera eta 1250 W-ko potentzia duen labearen barnean dago. Horrela, elikatzen diren gasak berotzeko eta erreakzio tenperaturara heltzeko behar den energia ziurtatzen da.

Ura ere errektorearen azpialdetik sartzen da, baina gasekin elkartu baino lehen kutxa beroan dagoen kondentsagailutik igarotzen da lurruntzeko.

- Cracking errektorea

Prozesu honetarako ohantze finkoko errektore zilindrikoa erabili da eta pirolisi errektoretik datorren gas emaria elikatzen izan zaio goialdetik. Erreakzioaren produktuak behealdetik ateratzen izan dira.

Errektoreak 440 mm-ko luzera eta 1 ½"-ko diametroa du eta barnean altzairuzko sarea dauka katalizatzailezko ohantzea eusteko. Errektore hau ere, 305 mm-ko luzera eta 550 W-ko potentzia duen labearen barnean dago eta 800 °C-raino bero daiteke.

## Banatze sistema

Pirolisi errektoretik irteten diren gas korroneak, zikloia zeharkatzen du eduki ditzakeen landare ikatz partikulak erretentzeko.

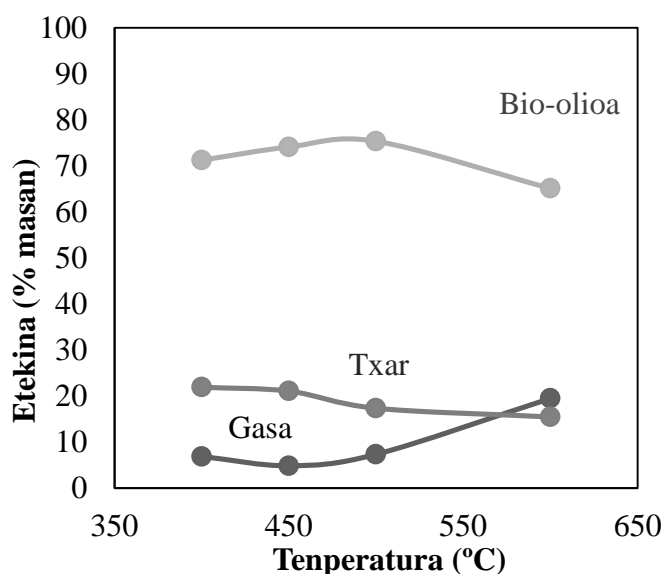
Ohantze finkoaren irteerako gas emariaren lagina hartzen da hoztu baino lehen analisi kromatografikoa egiteko. Ondoren, gas korronea karkasa eta erdiko hodia dituen kondentsagailuan zehar pasarazten da.

Kondentsagailuaren irteerako gas emaria koaleszentziatzko iragazkian zehar pasarazten da lainoak eta emultsioak biltzeko. Hau da, mikro-tantek iragazkiaren kontra talka egiten dute eta aurreko ekipan kondentsatu ez den frakzio likidoa batzen da. Amaitzeko, altzairu sinterizatuzko iragazki arruntean zehar pasarazten da korronea egon daitezkeen partikulak kentzeko eta ondoren mikro-kromatografoan analizatzeko.

### 3.4. OPERAZIO BALDINTZAK

#### 3.4.1. Pirolisi etapa

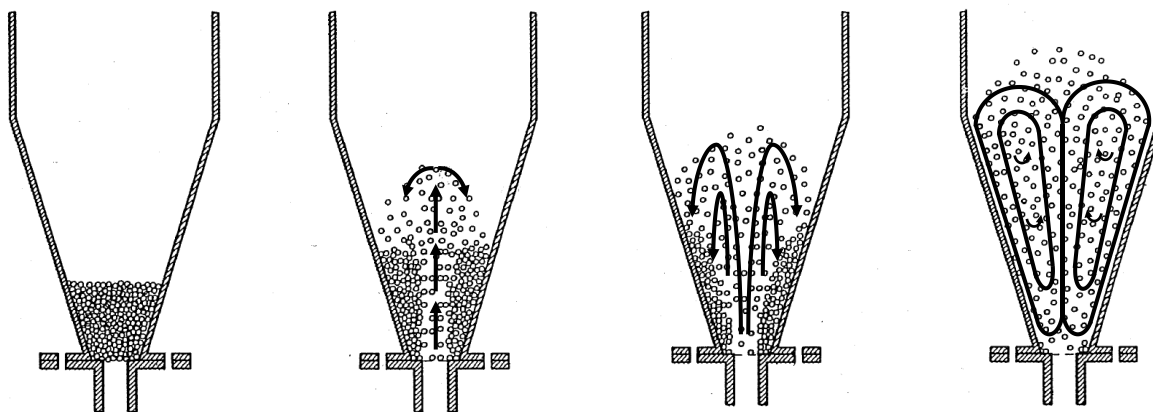
Pirolisia presio atmosferikoan eta 500 °C-an egin da likido frakzio maximo lortzeko (% 75 oinarri hezean) eta erreakzioaren zinetika azkartzeko. Pirolisian tenperaturak duen eragina 8. Irudian ikus daiteke (Amutio et al., 2012).



**8. Irudia.** Pinu zerrautsaren pirolisian tenperaturak duen eragina (Amutio et al., 2012).

Aurrean aipatu den moduan, etapa honetan erabilitako errektorea iturri ohantze konikoa da. Izan ere, biomasaren pirolisitik lortzen den frakzio likidoa maximizatzeko teknologiarik onena da, hegazkorren egoitza denbora laburra baita, faseen arteko kontaktua bikaina, biomasa partikulen beroketa abiadura handia eta landare ikatzaren banaketa azkarra.

Ohantze iturri konikoan gertatzen den partikulen mugimendua dela eta, hiru gune ezberdin sortzen dira ohantzean: spout gunea edo erdiko gunea, eraztun gunea eta iturri gunea. 9. Irudian iturri ohantze konikoak izan ditzakeen erregimenak ageri dira.



**9. Irudia.** Partikulen mugimendua iturri ohantze konikoan: (a) ohantze finkoa; (b) spouted bed erregimena; (c) trantsizio erregimena; (d) jet spouted bed erregimena.

Normalean, ohantzea iturritzeko erabiltzen den agente inerte nitrogenoa den arren, kasu honetan ur-lurruna erabili da, ondoren erreformakuntza egiteko egokia baita. Ura erabiliz, irteerako gasak ez dira nitrogenotan diluituta irteten eta, pirolisiko tenperatura baxua denez, ez du produktuen distribuzioan eragiten ez baitu erreakzioan parterik hartzen (500 °C) (Arregi et al., 2016).

Iturri ohantze konikoko erreaktorean mugimendu bizkorra eta egokia ziurtatzeko, 30 g hare erabili dira (partikulen diametroa 0.3-0.355 mm). Erabilitako hareari esker, ohantze isoterma eta bero transmisio handia lortzen dira. Erreaktorera era jarraituan elikatutako ur eta biomasaren emariak 3 mL/min eta 0.75 g/min izan dira, hurrenez hurren. Beraz, erabilitako ur/biomasa erlazioa (S/B) 4 da. Ur/biomasa erlazio hau, alde aurretik egindako ikerketetan optimoa dela frogatu da pirolisi-erreformakuntza prozesurako (Arregi et al., 2016).

### 3.4.2. Katalizatzaile babesleen bidezko erreformakuntza

Bigarren etapan, ohantze finkoa erabili da eta bertan kokatu da cracking katalizatzailea. Arregi et al.ek (2016) nikelzko katalizatzailez eginiko erreformakuntzan erabili zuten tenperatura optimoa erabili da (600 °C). Lehen esan bezala, cracking katalizatzaile hauek erreformakuntza etapa horren aurretik erabiltzea baita helburua. Dentsitate ezberdineko hiru katalizatzaile erabili direnez, gasen egoitza denbora berdina izan dadin ohantzean beraien bolumen bera sartu da beti (30 ml). Erabilitako katalizatzaileak ez direnez oso aktiboak izan, aipatutako bolumen hori katalizatzaile aktiboen kasuan baino hainbat handiagoa izan da.

## 3.5. PRODUKTUEN ANALISIA

Prozesu honetan lortutako produktuen distribuzioaren berri izateko, bigarren erreaktoretik irten den produktu hegazkorren korrontea *Agilent 6890* kromatografoa erabiliz zuzenean analizatu da.

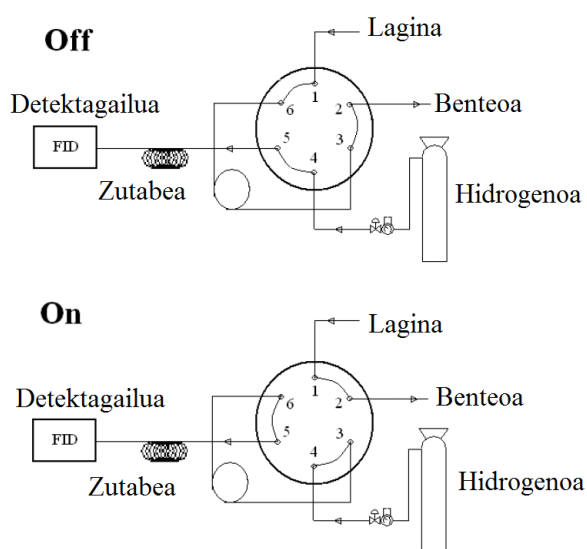
Horrez gain, produktu astunak kondentsatu eta gero, gas kondentsaezinak *Agilent Technologies 490* gasen mikro-kromatografoa erabiliz aztertu dira. Horrela, lehenko kromatografoan argi ikusi ezin izan den produktuen kantitatea jakin daiteke.

### 3.5.1. Gasen kromatografoa (GC)

Erabilitako *Agilent 6890* gas kromatografoa, balbula, injektore, zutabe eta FID detektagailuz osatuta dago.

Cracking erreaktoretik irteten den produktuen korrontearen lagina, gasen kromatografoa bidaltzen da benteora konektatuta dagoen ponpaz lagunduta. Bidean gasen kondentsazioa ekiditeko, hodia 280 °C-an berotuta dago. 10. Irudian kromatografoaren eskema ageri da.

Ikus daitekeenez, “off” posizioan laginak loop-a zeharkatzen du eta kanpora doa. Gas eramailea den H<sub>2</sub>-ak zutabea zeharkatzen du eta detektagailura heltzen da. Eragile pneumatikoa erabiliz, balbula “on” posiziora biratzen da. Era honetan, H<sub>2</sub>-ak loop-ean dagoen lagina injektorera arrastatzen du. Laginaren zati txiki bat zutabean injektatzen da eta gainerakoa kanpora bidaltzen da.



**10. Irudia.** *Agilent 6890* gasen kromatografoaren eskema.

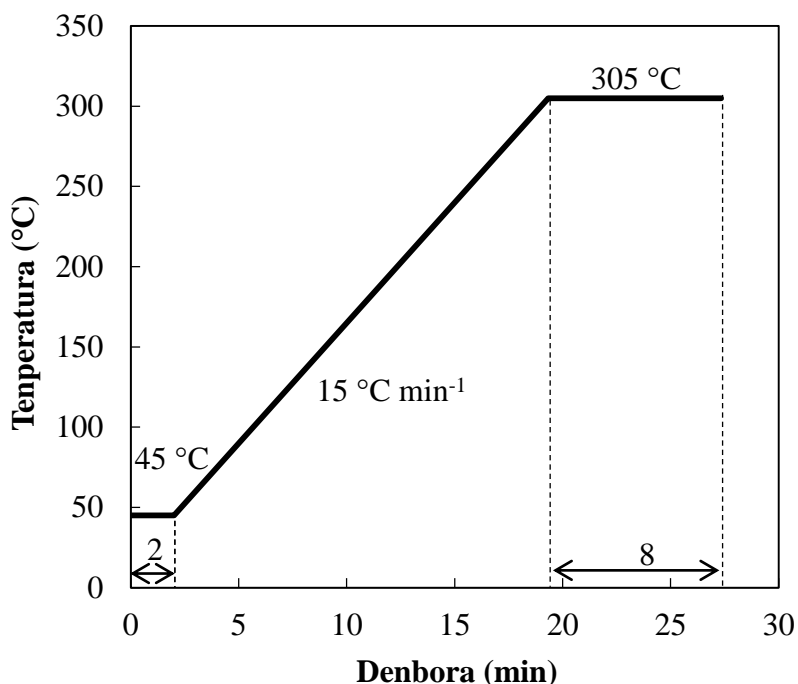
Erabilitako zutabea HP Pona da eta 50 m-ko luzera du, 0.2 mm-ko barne diametroa eta fase aktiboaren 0.5 µm-ko lodiera.

Analisia egiteko, pisu molekularren arabera banatuta agertzen diren tontorrak integratu dira. Hau da, tontor bakoitzaren azalera kalkulatu da eta beraz, konposatu bakoitzaren kantitatea determinatu da.

*Agilent 6890* gas kromatografoa FID detektagailuz hornituta dagoenez, hidrokarburo puruen azalera/masa erlazioa proportzionala da. Konposatu heteroatomikoen oxidazioa ez da hidrokarburoak bezalakoa, baizik eta duten heteroatomoen arabera. Beraz, kromatografoak ematen duen azalera ez da masaren proportzionala. Konposatu oxigenatuen kasuan, osagaiak duten oxigenoa ez denez erretzen, azalera oxigenorik ez duten konposatuena baino txikiagoa da. Horrenbestez, konposatu horiek FID detektagailuan dituzten erantzun faktoreak erabili dira (Amutio, 2011).

Labe kromatografikoan erabilitako tenperatura programa 11. Irudian agertzen da. Hasierako lehen 2 minutuan, 45 °C-an mantendu da konposatu arinen arteko banaketa ona lortzeko. Bigarren minututik aurrera, minutuko 15 °C igo da 305 °C lortu arte, konposatu astunak irten

daitezen. Amaitzeko, temperatura 305 °C-an mantendu da 8 minutuan, laginaren arrastoa zutabetik kentzeko.



**11. Irudia.** *Agilent 6890* kromatografoaren labeko temperatura programa.

### 3.5.2. Gasen mikro-kromatografoa ( $\mu$ GC)

Aurrean aipatu den moduan, kondentsatu ez diren gasak *Agilent Technologies 490* kromatografoa erabiliz aztertu dira. Horretarako,  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO eta  $CO_2$ -aren kontzentrazioak eta etano/etileno eta propano/propileno erlazioak determinatu dira. Izan ere, GC kromatografoan konposatu hauek gainjarrita agertzen dira eta ezin dira zenbatetsi. Gasen mikro-kromatografoa lau kanalez osatuta dago (laugarrena ez da erabiltzen) eta, horrez gain, injektorea, zutabea eta detektagailua ditu.

- A Kanal analitikoa:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  eta CO analizatzeko.
- B Kanal analitikoa:  $CH_4$ ,  $CO_2$ , etilenoa, etanoa, propilenoa eta propanoa analizatzeko.
- C Kanal analitikoa:  $C_6$ - $C_{12}$  analizatzeko.

### 3.5.3. Masa espektrometroa

Frakzio likidoko konposatuen identifikazioa *Shimadzu 2010* kromatografoari *Shimadzu QP2010S* masa espektrometroa akoplatuz egin da. Kromatografoaren osagaiak zikin ez daitezen eta ur baporearen bidezko pirolisian lortutako lagina fase bitan banatu ez dadin, likidoa azetonatan disolbatu da.

Kromatografoaren zutabea 60 m-ko luzera, 0.25 mm-ko diametroa eta 0.25  $\mu$ m-ko lodiera duen DB-1MS da. Konposatuen identifikazioa errazteko asmoz, labearen temperatura sekuentzia hegazkorren identifikaziorako gasen kromatografoan erabilitakoa izan da. Pikuak NIST liburutegiko espektroak oinarritzat hartuz identifikatu dira.

## 4. EMAITZAK

Esandako moduan, prozesuak etapa bi ditu: biomasaren pirolisia ohandze iturri konikoan eta lorturiko hegazkorren katalizatzaile bidezko cracking-a ohandze finkoan.

Biomasaren pirolisirako, Amutiok (2011) erabilitako prozedura bera erabili da hiru katalizatzaileekin eta ondoren, ohandze finkoko erreaktorera bideratu da korrontea, bigarren etapari ekiteko. Bigarren erreaktorearen irteeran katalizatzaile bakoitzarekin lortutako frakzioen etekinak eta gas frakzioaren konposizioa 4.1 atalean zehaztuko dira eta bio-olioaren osagai nagusien etekinak (% masan) eta uraren portzentaia 4.2 atalean. Beraz, azken atal honetan katalizatzaile bakoitzak bio-olioaren konposizioan duen eragina aztertuko da.

Pirolisian lortutako produktuak hiru frakziotan sailkatu dira: gasa, bio-olioa eta landare ikatza. Gasa edo produktu ez-kondentsagarrien frakzioa konposatu ez-organikoz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) eta kantitate txikiagoan  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  hidrokarburoz osatuta dago. Frakzio likidoa edo bio-olioa urez eta konposatu oxigenatu konplexuen nahastez osatuta dago. Hondakin solidoa edo landare ikatza, pirolizatu ezin izan den biomasaren frakzioa da. Biomasaren konposatu lignozelulosikoen artean (hemizelulosa, lignina eta zelulosaren artean), lignina da pirolizatzekeo zailena eta produktu nagusi moduan landare ikatza ematen duena (Ro eta al., 2019). Gure kasuan pirolisia  $500\text{ }^\circ\text{C}$ -an burutu da eta lorturiko frakzioen etekinak hurrengoak izan dira: gas frakzioa % 7.33, bio-olioa % 75.33, non % 25.36 ura den, eta landare ikatza % 17.34. Landare ikatza iturri ohandze konikoko erreaktorearen barruan geratu da eta hegazkorren korrontea ohandze finkoko erreaktorera elikatu da.

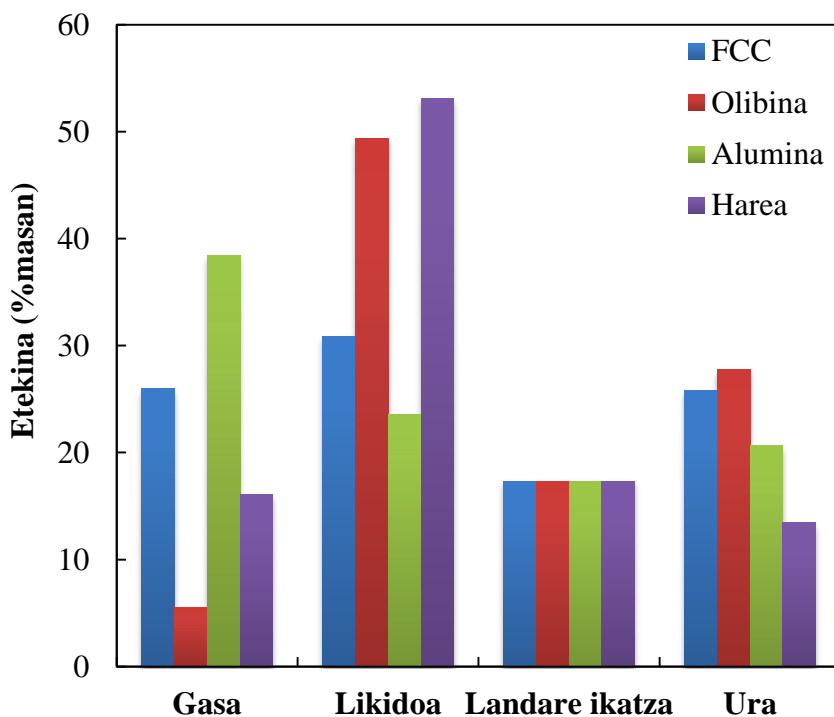
Ohandze finkoko erreaktorera sartzen izan den hegazkorren korronteari dagokion formula molekularra, gas eta likido frakzioen konposizioaren arabera determinatu da:  $\text{CH}_{1.339}\text{O}_{0.303}$ .

### 4.1. CRACKING KATALIZATZAILEEN ERAGINA PRODUKTUEN ETEKINEAN

Atal honetan, katalizatzaile bakoitzak biomasaren pirolisian lortutako hegazkorren cracking-ean duen eragina zehaztuko da (oinarri hezean). Ura bio-olioan dagoen konposatu ugariena denez, katalizatzaile bakoitzak uraren ekoizpenean duen eragina ere analizatuko da. Gainera, katalizatzaile bakoitzak gas frakzioaren konposatuen etekinean duen eragina ere aztertuko da.

12. Irudian, katalizatzaileek pirolisiaren irteerako produktuen etekinean duen eragina erakusten da.





## 12. Irudia. Katalizatzaile bakoitzak produktuen etekinean duen eragina.

Ikusten den moduan, erabilitako katalizatzaileak eragin nabaria du lorturiko frakzioen etekinean. Olibina erabiliz, gas frakzioa oso baxua da (% 5) eta aztertutako katalizatzaileen artean baliorik altuena alumina erabiliz lortu da (% 38). Pirolisian lorturiko hegazkorrek, hau da cracking etapara sartzen izan den korronea, % 7 inguru gas frakzioz, % 50 inguru bio-olioz eta % 25 urez osatua dago. 12. Irudian ikus daitekeenez, olibina erabiliz lorturiko hegazkorren frakzioak pirolisian lorturikoen antzekoak dira, nahiz eta gas frakzioak zertxobait behera egin duen. Aldiz, harearen kasuan cracking termikoaren bidez lorturiko gas frakzioak gora egin du, 600 °C-an pirolisiko hegazkorren frakzio bat termikoki krakeatu baita. Era berean, katalizatzaile azidoen kasurako (FCC eta alumina) bio-olioaren cracking-a faboratu dela nabaria da gas frakzioaren etekin handiagoa eta bio-olioaren etekin baxuagoa lortu baitira.

Bio-olioari dagokionez, etekinik baxuena aluminarekin lortu da (% 24) eta altuena harearekin (% 53). Produktu likidoan agertzen den ura biomasaren hezetasunetik, pirolisi eta cracking erreazioetatik eta elikatutako lurrunetik dator. Erabilitako katalizatzaileen artean, uraren etekinik baxuena harearekin lortu da (% 13) eta altuena olibinarekin (% 28). Beraz, azken honek uraren eraketa erreazioak faboratzen ditu uraren etekinak hegazkorren % 25etik % 28ra egin baitu gora.

Katalizatzaile bakoitzak gas frakzioen konposatuetan izan duen eragina 5. Taulan adierazten da. Lehen aipatutako moduan, alumina izan da gehien sortu duena (% 38.42) eta gutxien, aldiz, olibinaren bidez lortu da (% 5.5). Kasu guztietan, gas frakzioaren konposaturik ugariak CO eta CO<sub>2</sub> izan dira eta euren etekina handiagoa da gas frakzioak gora egiten duenean. Honela, baliorik altuenak FCCarekin eta aluminarekin lortu dira azidotasuna dela eta deskarboxilazio, deskabonilazio eta desalkilazio erreazioak bideratzeko duten gaitasunagatik. Era berean, alumina eta FCC erabiliz cracking erreazioak nabariagoak diren

kasuetan, gas frakzioaren gainerako konposatuen etekinek ere nabari egiten dute gora. Izan ere, bio-olioaren cracking erreakzioek CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> eta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoak sortzen dituzte.

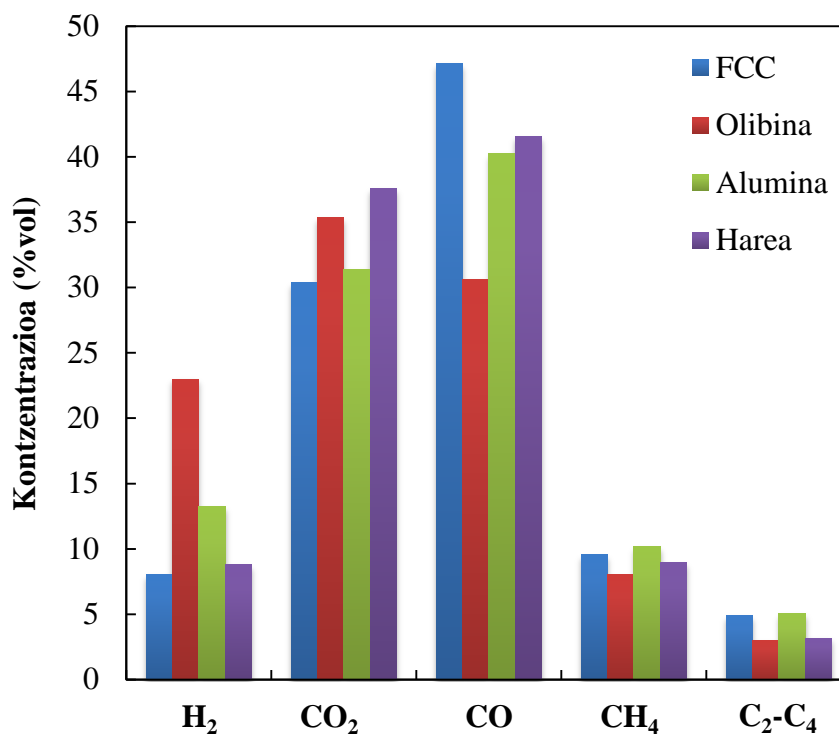
Aipatzekoa da CO<sub>2</sub>/CO erlazioak antzekoak direla olibinaren kasuan izan ezik, azken hau erabilia, CO<sub>2</sub>-aren etekina CO-aren bikoitza baita.

**5. Taula.** Katalizatzaile bakoitzak gas frakzioaren konposatuen etekinean (% masan) duen eragina.

Konposatua	FCC	Olibina	Alumina	Harea
karbono dioxido	11.61	3.21	18.50	8.64
karbono monoxido	11.47	1.77	15.10	6.08
hidrogeno	0.14	0.09	0.35	0.09
metano	1.33	0.27	2.18	0.75
etileno	0.53	0.08	0.80	0.22
etano	0.21	0.04	0.38	0.13
propileno	0.65	0.06	1.01	0.15
propano	0.04	0.01	0.08	0.04
<b>Gasa</b>	<b>25.99</b>	<b>5.53</b>	<b>38.42</b>	<b>16.10</b>

13. Irudian, lorturiko gas frakzioaren konposizioa ageri da. Ikusten den moduan, CO<sub>2</sub>-aren kontzentrazio handiena cracking-erako harea erabili denean lortu da, hau da cracking termikoaren kasuan. Hala ere, harea, FCCa eta alumina erabili diren kasuetan CO<sub>2</sub>-a izan da kasu guztietan kontzentrazio handieneko konposatua eta FCCa erabiliz lortu da baliorik altuena. Olibinaren kasuan, CO<sub>2</sub>-a izan da konposaturik ugariena eta lorturiko hidrogeno bolumena ere nabarmen handiena. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoak kontzentrazio txikian ageri dira eta erabilitako katalizatzaile guztiekin antzeko kontzentrazioa lortu da gas fasean.

Beraz, egin den ikerketan ikusi den moduan, katalizatzaile moduan olibina erabili denean, H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> gehiago eta CO eta CH<sub>4</sub> gutxiago sortu da beste katalizatzaileekin baino. Olibinaren katalizatze gaitasuna, partikulen gainazalera garraiatu den oxidazio maila ezberdineko burdinari dagokio (Morin et al., 2017). Burdin honek Water Gas Shift erreakzioa faboratzen du H<sub>2</sub>-aren eta CO<sub>2</sub>-aren etekinak handiago eginez eta CO-arena txikiago (Cortazar et al., 2019).



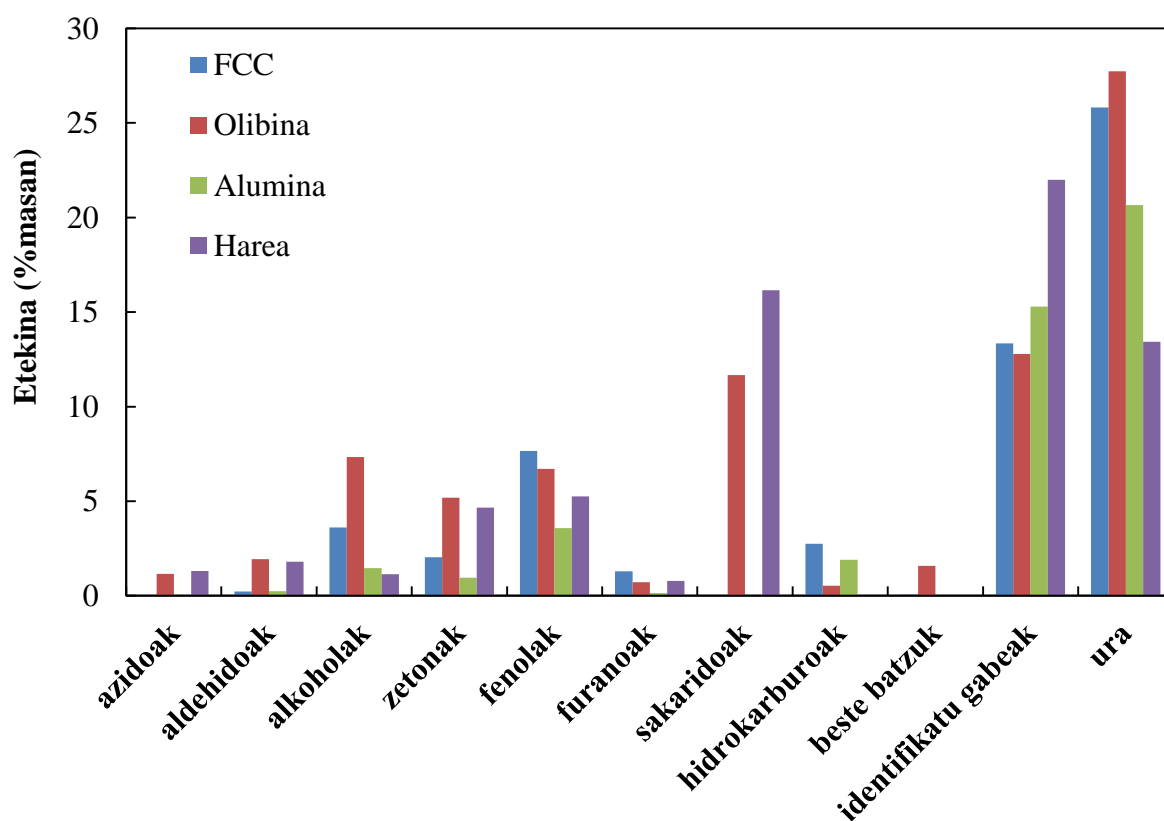
13. Irudia. Gas frakzioaren konposizioa.

#### 4.2. CRACKING KATALIZATZAILEEN ERAGINA BIO-OLIOAN

Cracking katalizatzaile bakoitzak bio-olioaren konposizioan duen eragina aztertu ahal izateko, kontuan izan behar da pirolisian lorturiko hegazkorren konposizioa honako haxe dela (Amutio, 2011): azidoak % 2.73; aldehidoak % 1.93; alkoholak % 2.0; zetonak % 6.37; fenolak % 16.49; furanoak % 3.25; sakaridoak % 4.46. Kasu honetan ere, cracking etaparen ondoren lorturiko bio-olioaren konposatuei dagozkien emaitzak hobeto ulertu ahal izateko, konposatuak talde funtzionalen arabera batu dira. Familia bakoitzaren etekina eta konposatu garrantzitsuenak 6. Taulan erakusten dira eta 10. Irudian irudikatu dira. Bio-olioaren karakterizazio zehatza eta konposatu bakoitzaren etekin individualak eranskinean bildu dira. Ikus daitekeen moduan, cracking katalizatzaileak lorturiko frakzioen etekinetan eragiten du eta lorturiko bio-olioaren konposizioan ere eragin nabarmena du. Honela, FCCaren kasuan familia ugariena fenolak osatua da % 7.66ko etekinarekin, olibinaren kasuan sakaridoak % 11.67ko etekinarekin, aluminaren kasuan fenolak % 3.59ko etekinarekin eta harean kasuan sakaridoak % 16.15eko etekinarekin.

**6. Taula.** Katalizatzaile bakoitzak frakzio likidoko konposatuen etekinean (% masan) duen eragina.

Konposatua	FCC	Olibina	Alumina	Harea
<b>azidoak</b>	-	<b>1.16</b>	-	<b>1.31</b>
<b>aldehidoak</b>	<b>0.22</b>	<b>1.93</b>	<b>0.25</b>	<b>1.79</b>
<b>alkoholak</b>	<b>3.61</b>	<b>7.33</b>	<b>1.47</b>	<b>1.14</b>
<b>zetonak</b>	<b>2.03</b>	<b>5.18</b>	<b>0.95</b>	<b>4.67</b>
<b>fenolak</b>	<b>7.66</b>	<b>6.72</b>	<b>3.59</b>	<b>5.26</b>
alkil fenolak	2.08	1.40	3.59	0.98
katekolak	5.10	3.39	-	2.04
guayakolak	0.48	1.93	-	2.24
<b>furanoak</b>	<b>1.30</b>	<b>0.72</b>	<b>0.14</b>	<b>0.78</b>
<b>sakaridoak</b>	-	<b>11.67</b>	-	<b>16.15</b>
<b>hidrokarburoak</b>	<b>2.74</b>	<b>0.54</b>	<b>1.90</b>	<b>0.04</b>
<b>beste batzuk</b>	<b>0.064</b>	<b>1.58</b>	-	-
<b>identifikatu gabeak</b>	<b>13.347</b>	<b>12.79</b>	<b>15.29</b>	<b>21.99</b>
<b>ura</b>	<b>25.82</b>	<b>27.73</b>	<b>20.66</b>	<b>13.43</b>
<b>Bio-olioa</b>	<b>56.786</b>	<b>77.35</b>	<b>44.24</b>	<b>66.56</b>



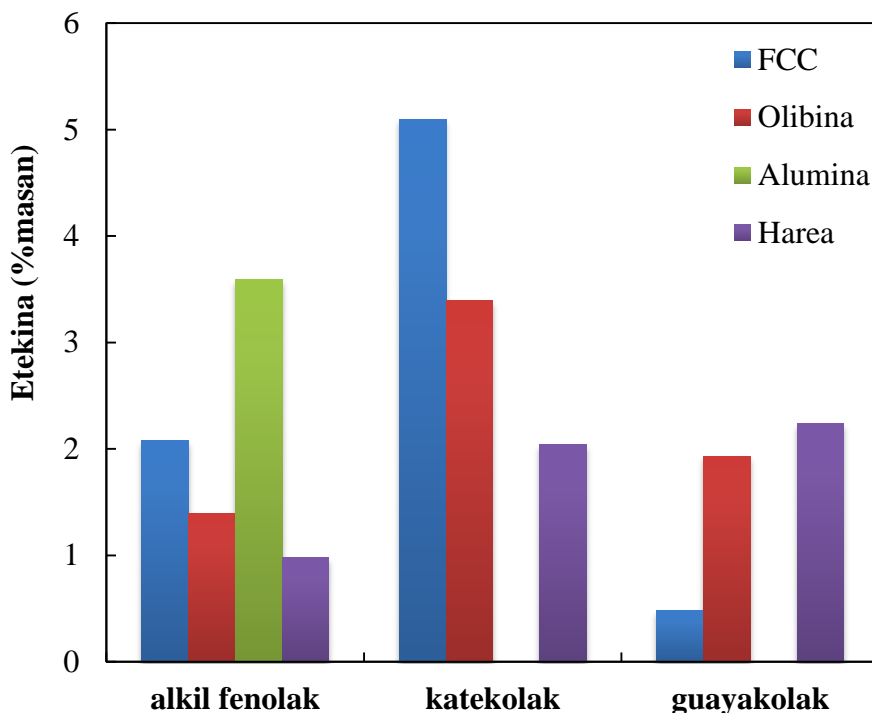
**10. Irudia.** Katalizatzaileek bio-olioaren konposatuen etekinetan (% masan) duten eragina.

Katalizatzaile azidoak erabiliz (FCC eta Alumina), ez da ez azidorik ez sakaridorik sortu. Halaber, lorturiko aldehido eta zetonen etekinak ere beste bi kasuetan baino askoz baxuagoak izan dira. FCC katalizatzailea erabiliz bereziki lortu da aldehidorik gutxien (% 0.22), baina beste katalizatzaileen kasuan baino fenol (% 7.66), furano (% 0.72) eta hidrokarburo gehiago (% 2.74) (aromatikoak bereziki, eranskinetako A Taula). Hau da, FCCak besteek baino selektibitate handiago du xilenoak (% 0.05) eta naftalenoak (% 1.02) ekoizteko. Izan ere, bere azidotasuna medio cracking erreakzioak faboratzeaz gain bigarren mailako aromatizazio erreakzioak ere faboratzen ditu. Alumina eta FCCa alderatuz, lehenak hidrokarburo kantitate handiagoa sortarazi du baina bigarrenak, aldiz, konposatu mota gehiago. Gainera, aluminarekin besteekin baino tolueno gehiago (% 0.06ko etekina) lortu da. FCCaren kasuan aluminarenean baino poliaromatiko gehiago sortu dira bere azidotasun handiagoak bigarren mailako aromatizazio erreakzioak faboratzen baititu.

Olibina eta harea ez dira katalizatzaile oso aktiboak eta, beraz, pirolisiko hegazkorren konposizioan ez dute beste bi kasuetan bezalako eraginik izan. Honela, bio-olioan lorturiko fenol eta furanoen etekinak baxuagoak izan arren, azido, aldehido eta zetonen kasuan ez da ia aldaketarik nabari. Ikus daiteken moduan, olibina eta harea erabili diren kasuetan sakaridoak eta azidoak eratu dira. Gainera, arrazoi bera dela eta, hidrokarburo gutxiago eratu dituzte besteek baino (% 0.54 eta 0.04). Harearekin bereziki lorturiko konposatu ugariak astunak izan dira cracking termikoa baino ez delako gertatzen. Gainera, identifikatu gabeko konposatu gehien harearekin lortu dira (% 21.99). Identifikatu gabeko konposatuak, oxigenodun konposatuak dira, batez ere bio-olioa osatzen duten konposatu astunak. (Zhang et al., 2013).

Ura bio-olioaren konposaturik ugariena izan da edozein katalizatzaile erabili denean (% 26, 28, 21 eta 13, FCC, olibina, alumina eta harea erabili denean, hurrenez hurren). Elikatutako biomasaren hezetasuna % 10a izan denez, gainontzeko ura elikatutako ur lurrunik eta zelulosaren eta hemizelulosaren deshidrataziotik sortutakoa da.

11. Irudian, fenolen familia hiru azpifamiliatan banatu da: alkil fenolak, katekolak (bentzenodiolak) eta guayakolak (metoxifenolak). Fenolen azpifamilia hauek garrantzi handikoak dira erreformakuntzan erabiltzen den katalizatzailearen desaktibazioa eragiten duten konposatu nagusiak baitira (Valle et al., 2018). Konparaketa hobeto egin ahal izateko, pirolisiko fenolen azpifamilien etekinak hartu behar dira oinarri moduan, hala nola, alkil fenolak % 1.8, katekolak % 7.16 eta guayakolak % 7.5 (Amutio, 2011).



### 11. Irudia. Katalizatzaile bakoitzak sortzen duen fenolen banaketa.

11. Irudian ikus daitekeenez, katalizatzaile guztien kasuan lorturiko fenolen kantitateak behera egin du cracking etapan. FCC katalizatzailea da fenol gehien sortzen duena (% 7.66), katekolak bereziki (% 5). Guayakolak (% 0.48) dira gutxien sortzen dituen fenolak, konposatu hauen desalkoxilazioan eraginkorra baita. Aluminarekin, aldiz, alkil fenolak baino ez dira eratu, eta euren etekinak pirolisiaren korronteko % 1.8tik % 3.59ra egin du gora. Harearekin eta olibinarekin, bai alkil fenolek, bai katekolek, baita guayakolek ere behera egin dute, baina olibinaren kasuan katekolen beherakuntza apur bat txikiagoa izan da.

Bimasaren ligninaren degradazio termikotik sortutako guayakolen antzeko konposatu fenolikoak kokearen sorreraren aitzindari nagusiak dira. Beraz, ligninatik sortutako konposatuek aromatiko bihurtzeko joera handia dute erreformakuntza baldintzetan, kokearen sorrera faboratzen duten kondentsazio erreakzioen bidez. Beraz, kokea sortzeko joera txikia duten konposatuak eratzeko gaitasuna duten katalizatzaileak dira interesgarrienak. Hau da, katalizatzailearen azidotasuna da kontrolatu behar den aldagaia lignina pirolizatua hidrokarbuero aromatiko bihurtzeko ez dadin.

FCC katalizatzailearekin besteekin baino hidrokarbuero gehiago sortu dira (10. Irudia), besteak baino azidoagoa denez, desoxigenazio erreakzioak bideratzeko gaitasun handiagoa baitu (Ro et al., 2018). Hori dela eta, olefina arin gehiago sortzen ditu eta hauek poroen barruan metatuz hidrokarbuero aromatikoak. Hala ere, cracking-erako gaitasun handia duen arren, erreformakuntzaren aurretik erabiltzeko ez dela katalizatzaile egokia aurrean daiteke lorturiko fenolen kantitatea handia baita. Aldiz, aluminaren kasuan, ez katekolik ezta guayakolik ere ez denez eratu, erreformakuntzarako katalizatzaile babesle egokia dela esan genezake.

## 5. ONDORIOAK

Lan honen emaitzetan oinarrituta hurrengo ondorio nagusiak atera daitezke:

Pirolisiaren ondorengo cracking etapa egokia da oxigenatuen korrontea erreformakuntzarako moldatzeko, katalizatzailea aldatuz hegazkorren konposizioa moldatu baitateke eta honekin erreformakuntzan erabiltzen den Ni-aren desaktibazioa murriz baitaiteke.

Cracking etapan aztertutako lau materialek eragiten dute bai produktuen frakzioan baita konposizioan ere, nahiz eta bakoitzaren eragin maila ezberdina izan den.

Alumina izan da bio-olioa gehien krakeatu duen katalizatzailea, eta beraz, gas frakzioaren baliorik altuena katalizatzaile honekin lortu da. Olibinak, aldiz, pirolisiko korrontearen frakzioen distribuzioan ia ez du eraginik eta FCCak bitarteko portaera du. Cracking termikoaren bidez (harea erabiliz) lortzen da bio-olio frakziorik handiena eta astunena, eta ur kantitaterik txikiena.

Bio-olioaren konposizioari dagokionez, aluminak eta FCCak, katalizatzaile azidoak izanik, erabat krakeatzen dituzte azidoak eta sakaridoak. Olibinak eta hareak berriz, cracking-erako aktibitate baxuagoa dute eta erdi ingurura murrizten dituzte osagai azidoak, baina sakaridoen itzelezko gorakada eragiten dute (% 4.5etik % 11.7ra eta % 16.5era, hurrenez hurren). Aldehidoei dagokionez, FCCak eta aluminak nabarmen krakeatzen dituzte, euren edukia irteerako korrontean (% 0.22 eta % 0.25 hurrenez hurren) sarrerakoaren (% 1.93) hamarrena inguru baita. Alkoholen kasuan aspekturik aipagarriena olibinaren portaera da, konposatu hauen etekinean itzelezko gorakada eragiten baitu (% 2tik % 7.33ra). Beraz, olibinaren kasuan, bio-olioaren frakzioa murriztu ez arren, bere konposizioa aldatzen duena nabaria da. Zetonen etekina ez dute aldatzen olibinak eta hareak, baina FCCak eta aluminak, aldiz, konposatu hauen cracking-a eragiten dute (aluminak bereziki, % 6.37tik % 0.95ra). Bestalde, katalizatzaile guztiak, baita harea ere, gai dira furanoak krakeatzeko, baina kasu honetan ere alumina izan da eraginkortasunik handienekoa (% 3.3tik % 0.14ra).

Fenolak izanik erreformakuntza katalizatzailearen desaktibazioaren eragile nagusiak, lan honek argi erakusten du alumina dela fenolak krakeatzeko katalizatzaile eraginkorrena (% 16.5etik % 3.59ra). Bereziki aipagarria da fenolen taldeko guayakolak eta katekolak erabat krakeatzen dituela. Aztertutako gainerako materialak ere osagai hauek krakeatzeko gai dira, baina irteerako korronteko fenolen etekina aluminaren bikoitza inguru da eta guayakolak eta katekolak ere agertzen dira. Honez gain, nabarmentzekoa da FCC katalizatzaileak cracking-erako gaitasuna duen arren, fenolen cracking-erako gaitasun gutxien duen katalizatzailea dela.

Amaitzeko, frakzioen etekinak eta bio-olioaren konposizioa aztertu ondoren, argi dago alumina dela erreformakuntza aurretik erabiltzeko katalizatzaile egokiena. Izan ere, katalizatzaile hau izan da konposatu astunen cracking-ik nabarmenen eragin duena eta desaktibazioaren erantzule diren fenolak gehien murriztu dituen. Beraz, erreformakuntzan erabiltzen den katalizatzailearen desaktibazioa gehien murriztuko duena dela auresan daiteke.

## 6. NOMENKLATURA

GC	Gas Chromatography
IEA	International Energy Agency
MS	Mass Spectrometry
MTO	Methanol To Olefins
LHV	Lower Heating Value



## 7. BIBLIOGRAFIA

Amutio, M., *Estrategias para la pirólisis rápida de biomasa en reactor de spouted bed cónico*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2011)

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

Arregi, A., *Pyrolysis and in-line catalytic steam reforming of biomass and biomass/plastic mixtures for H<sub>2</sub> production*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2017)

Arregi, A., Lopez, G., Amutio, M., Barbarias, I., Bilbao, J., Olazar, M., *Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis and in-line steam reforming*. *RSC Adv.*, **6**, 25975-25985 (2016)

Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., *Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review*. *Energy Conversion and Management* **165**, 696-719 (2018)

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

Cortazar, M., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., *Behaviour of primary catalysts in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed*. *Fuel* **253**, 1446-1456 (2019)

Devi L., Craje M., Thüne P., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G., *Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: catalyst characterization*. *Appl Catal A General* **294**, 68–79 (2005).

Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., Bilbao, J., *Polyethylene Cracking on a Spent FCC Catalyst in a Conical Spouted Bed*. *Ind. Eng. Chem. Res* **51**, 14008-14017 (2012)

Gayubo, A.G., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Attenuation of catalyst deactivation by coofoeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil*. *Energy Fuels* **23**, 4129-4136 (2009)

Huber, G.W., Corma, A., *Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass*. *Angew Chem Int Ed* **46**, 7184–7201 (2007)

Hilten, R., Das, K., *Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability*. *Fuel* **89**, 2741-2749 (2010)

Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A., *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. *Chem. Rev.* **106**, 4044-4098 (2006)

International Energy Agency, *World Energy Outlook 2017* (azken bisita 2019ko martxoan), <http://www.worldenergyoutlook.org/weo2017>.

- Kabir, G., Hameed, B.H., *Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. Renewable Sustainable Energy Rev* **70**, 945–967 (2017)
- Morin, M., Nitsch, X., Pécate, S., Hémati, M., *Tar conversion over olivine and sand in a fluidized bed reactor using toluene as a model compound. Fuel* **209**, 25-34 (2017)
- Ro, D., Shafaghat, H., Jang, S.-H., Lee, H. W., Jung, S.-C., Jae, J., Cha, J. S., Park, Y.-K., *Production of an upgraded lignin-derived bio-oil using the clay catalysts of bentonite and olivine and the spent FCC in a bench-scale fixed bed pyrolyzer. Environmental Research* **172**, 658-664 (2019)
- Ro, D., Kim, Y.-M., Lee, I.-G., Jae, J., Jung, S.-C., Kim, S.C., Park, Y.-K., *Bench scale catalytic fast pyrolysis of empty fruit bunches over low cost catalysts and HZSM-5 using a fixed bed reactor. Journal of Cleaner Production* **176**, 298-303 (2018)
- Świerczyński, D., Courson, C., Bedel, L., Kiennemann, A., Vilminot, S., *Oxidation reduction behavior of iron-bearing olivines ( $Fe_xMg_{1-x}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> used as catalysts for biomass gasification. Chem Mater* **18**, 897-905 (2006)
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, **87**, 1052-1068 (2015)
- Valle, B., Aramburu, B., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A. G., *Steam reforming of raw bio-oil over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of temperature on product yields and catalyst deactivation. Fuel* **216**, 463-474 (2018)
- Valle, B., Remiro, A., García-Gomez, N., Gayubo, A. G., Bilbao, J., *Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: a review, J. Chem. Technol. Biotechnol.* **94**, 670–689 (2019)
- Quan, C., Xu, S., Zhou, C., *Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. Energy Conversion and Management* **141**, 40-47 (2017)
- Zhang, H., Xiao, R., Jin, B., Shen, D., Chen, R., Xiao, G., *Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts, Bioresource Technology* **137**, 82-87 (2013)

## 8. ERANSKINAK

**A Taula.** Katalizatzaile bakoitzak frakzio likidoan identifikatutako konposatuen etekinean duen eragina.

Konposatua	FCC	Olibina	Alumina	Harea
<b>azidoak</b>	-	<b>1.16</b>	-	<b>1.31</b>
azido propanoiko	-	0.05	-	-
azido propanoiko, 2-oxo, metil ester	-	-	-	0.31
azido 2-hidroxi-4-metilbentzoiko	-	-	-	0.15
azido azetiko	-	0.05	-	-
azido bentzoiko, 3,4-dimetil	-	-	-	0.85
azido bentzoiko, 3,5-dimetil	-	1.06	-	-
<b>aldehidoak</b>	<b>0.22</b>	<b>1.93</b>	<b>0.25</b>	<b>1.38</b>
butanodial	-	0.007	-	-
2- furankarboxaldehido, 5-metil	-	-	0.21	0.11
2-metil-3-metilenoziklopentaokarbaldhido	-	-	0.01	0.04
2-propenal, 3-fenil	-	-	0.03	-
furfural	-	0.15	-	0.09
pentanal, 2,3-dimetil	-	0.009	-	-
2-hidroxibenzaldehido	0.02	0.02	-	0.02
pentanal	-	0.05	-	-
2-hidroxi-6-metilbenzaldehido	-	0.17	-	-
2-hidroxi-4-metilbenzaldehido	-	-	-	0.01
benzaldehido, 3-hidroxi	-	0.07	-	-
benzaldehido, 4-hidroxi	-	-	-	0.15
benzaldehido, 2-hidroxi-3-(2-propenil)	-	0.25	-	0.26
3-etoxi-4-metoxibenzaldehido	-	0.36	-	-
4-etoxi-3-anisaldehido	-	-	-	0.15
4-hidroxi-2-metoxizinnamaldehido	-	0.85	-	0.86
benzaldehido, 4-metil	0.10	-	-	-
1,4-benzenodikarboxaldehido, 2-metil	0.10	-	-	-
<b>alkoholak</b>	<b>3.61</b>	<b>7.33</b>	<b>1.47</b>	<b>1.14</b>
1,2-etanodiol	-	0.01	-	-
2-metileno ziklopentanol	-	-	-	0.01
5-isopropenil-2-metilziklohexanol	-	-	-	0.01
homobainilil alkohola	-	-	-	0.08
heptanal	-	-	-	0.04
2-propanol,1-(1-metiletoxi)	-	0.08	-	-
3-hexin-2-ol	-	0.15	-	-
3,5-ziklohexadieno-1,2-diol	-	0.007	0.04	-
1,2,3,4-tetrahidro-1,5-naftalenodiol	-	0.47	-	-
2-propin-1-ol, 3-(4-metilfenil)	-	0.78	-	-

**A Taula. Jarraipena.**

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olibina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
4-kromanol (3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ol)	-	1.69	-	0.92
4-((1E)-3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	-	1.32	-	-
bentzenopropanol, 4-metoxi	-	0.08	-	-
7-metil-1-naftol	0.38	0.37	0.06	-
2-metil-1-naftol	-	-	0.03	-
3-metoxi-2-naftol	-	-	-	0.06
1-naftalenometanol	-	0.07	-	-
2-naftalenol, 3-metoxi	-	0.14	-	-
2-naftalenol, 4-etil-3-etilideno-1,2,3,4-tetrahidro-1,1,4-trimetil	-	0.04	-	-
1H-inden-5-ol, 2,3-dihidro	0.07	-	-	-
1H-inden-1-ol, 2,3-dihidro	-	-	0.04	-
1H-indenol	1.49	0.05	0.23	-
2-naftalenol	0.24	1.53	0.29	-
1-naftalenol	0.52	0.32	0.49	-
1-naftalenol, 4-metil	0.02	0.16	0.17	-
1-naftalenol, 2-metil	0.50	0.08	0.03	-
1-naftalenol, 5,8-dihidro	-	-	0.02	-
9H-fluoren-9-ol	0.10	-	-	-
1-naftol, 5,7-dimetil	0.08	-	0.004	-
1-naftol, 6,7-dimetil	-	-	0.10	-
2-dibenzofuranol	0.14	-	-	-
9H-fluoren-2-ol	0.07	-	-	-
<b>zetonak</b>	<b>2.03</b>	<b>5.18</b>	<b>0.95</b>	<b>4.67</b>
etanona, 1-ziklopropil	-	0.23	-	-
etanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)	-	0.55	-	0.30
etanona, 1-(3-hidroxi-4-metoxifenil)	-	1.99	-	-
etanona, 1-(2-hidroxi-6-metoxifenil)	-	-	-	1.18
etanona, 1-(3-metilfenil)	-	-	0.01	-
koumarin, 8-metil	-	1.49	-	-
2-propanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)	-	0.35	-	-
propan-2-ona, 1-(4-isopropoxi-3-metoxifenil)	-	-	-	1.95
1-hidroxi-2-butanona	-	0.02	-	-
2-hexanona	-	0.01	-	-
2-butanona, 3-metil	-	0.009	-	-
2-butanona	-	-	-	0.01
2,4-pentanodiona, 3-metil	-	0.02	-	-
2,3-pentanodiona	-	-	0.50	-
4-ziklopenteno-1,3-diona	-	0.002	-	-

**A Taula. Jarraipena.**

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olibina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
3-penten-2-ona	0.03	-	0.02	-
2-ziklohexen-1-ona	-	0.007	-	0.002
1-penten-3-ona, 2-metil	-	0.004	-	-
2,4-dimetil-1-penten-3-ona	-	-	-	0.01
2-ziklopenten-1-ona, 2,3-dimetil	-	0.02	0.02	0.02
3,4-dimetil-2-ziklopenten-1-ona	-	-	-	0.01
ziklopentanona	0.14	-	0.18	0.08
2-ziklopenten-1-ona	0.58	-	0.41	-
ziklopentanona, 3-metil	0.03	-	0.03	-
2-ziklopenten-1-ona, 3-metil	0.06	0.02	0.01	0.005
2-ziklopenten-1-ona, 2-metil	0.17	0.004	0.18	0.04
etanona, 1-(2-furanil)	0.05	-	0.06	-
ziklohexanona	0.12	0.21	-	0.31
2,4-dimetil-1-penten-3-ona	-	0.01	-	-
maltol	-	0.03	-	-
2-ziklopenten-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	-	0.03	-	-
zikohekanona, 3-etenil	-	0.006	-	-
2H-piran-2-ona, tetrahidro	-	0.06	-	-
azetofenona	-	0.005	-	-
2-ziklopenten-1-ona, 2,3,4-trimetil	-	0.009	-	-
2-ziklopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil	0.15	0.12	-	0.16
2,3-dimetil-2-ziklopenten-1-ona	0.05	0.004	-	-
1-fenil-etanona	0.01	-	0.02	-
1H-inden-1-ona, 2,3-dihidro-2-metil	0.39	-	-	-
1H-inden-1-ona, 2,3-dihidro	-	-	0.02	-
1-metil-1,3-dihidro-2H-inden-2-ona	0.19	-	-	-
1H-inden-1-ona, 2,3-dihidro-3-metil	0.05	-	-	-
<b>fenolak</b>	<b>7.66</b>	<b>6.72</b>	<b>3.59</b>	<b>5.26</b>
alkil fenolak	2.08	1.40	3.59	0.98
fenol	0.59	0.08	1.21	0.01
2-metil-fenol	0.26	0.02	0.60	-
m-kresol	0.61	0.19	0.98	0.004
fenol, 4-metil	-	-	-	0.02
2,6-dimetil-fenol	0.02	0.08	0.17	0.02
2-etil-fenol	0.03	0.005	0.03	-
2,4-dimetil-fenol	0.09	0.07	0.10	0.02
2,3-dimetil-fenol	0.04	-	0.19	0.01
4-etil-fenol	0.04	0.01	-	0.005
fenol, 4-etil-2-metil	-	-	-	0.05

**A Taula. Jarraipena.**

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olibina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
fenol, 4-propil	-	0.01	-	-
fenol, 3-propil	-	-	0.03	-
3,5-dimetil-fenol	0.13	0.01	-	-
fenol, 3,4-dimetil	-	0.003	0.10	0.01
2,5-dimetil-fenol	0.04	-	0.09	0.02
2,5-dietilfenol	-	-	-	0.01
2-allilfenol	-	0.06	-	-
2-allil-4-metilfenol	-	0.24	-	0.01
fenol, 2-etil-5-metil	0.07	-	0.02	0.002
fenol, 3,4,5-trimetil	0.02	-	-	-
fenol, 2,4,5-trimetil	-	-	0.02	-
fenol, 2,3,6-trimetil	-	-	0.02	-
fenol, 2,4,6-trimetil	-	-	0.01	-
fenol, 2,3,5,6-tetrametil	-	-	-	0.01
fenol, 4-(2-propenil)	0.14	0.13	0.02	0.21
fenol, 2-metil-6-(2-propenil)	-	0.09	-	0.24
fenol, 3-(1-metiletil)	-	-	0.010	-
2-(1-metileno-2-propenil)fenol	-	0.4	-	-
katekolak	5.10	3.39	-	1.56
1,2-bentzenodiol	1.85	1.10	-	0.89
1,2-bentzenodiol, 3-metil	0.93	0.60	-	0.32
hidrokinona	0.28	0.12	-	0.02
4-etil katekol	1.19	-	-	-
1,4-bentzenodiol, 2-metil	0.29	-	-	-
1,3-bentzenodiol, 4-etil	0.40	0.52	-	0.17
1,2-bentzenodiol, 4-metil	-	1.05	-	0.64
1-fenantrenol	0.16	-	-	-
guayakolak	0.48	1.93	-	1.96
4-metoxi-fenol	0.08	-	-	-
fenol, 2-metoxi	-	0.11	-	-
fenol, 2-metoxi-4-metil	-	0.04	-	0.09
fenol, 2-metoxi-3-(2-propenil)	-	0.009	-	0.01
fenol, 2-metoxi-5-(1-propenil)	-	-	-	0.28
fenol, 2-metoxi-4-propil	-	0.56	-	0.01
fenol, 4-(etoximetil)-2-metoxi	-	-	-	0.08
fenol, 4-etenil-2-metoxi	0.04	-	-	0.19
fenol, 4-etil-2metoxi	-	-	-	0.02
bainilina	0.24	0.04	-	0.01
4-((1E)-3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	-	-	-	0.84

**A Taula. Jarraipena.**

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olibina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)	0.12	1.17	-	0.71
<b>furanoak</b>	<b>1.30</b>	<b>0.72</b>	<b>0.14</b>	<b>0.78</b>
butirolaktona	0.03		-	-
3-metil-2,4(3H,5H)-furandiona	-	0.03	-	-
2(5H)-furanona, 5-metil	0.03	0.05	-	0.04
2(5H)-furanona, 3-metil	-	-	-	0.06
2(5H)-furanona, 4-metil	-	-	-	0.07
2(5H)-furanona	-	0.06	-	0.22
4,7-dimetil-1-bentzofurano-3(2H)-ona	-	0.10	-	-
2-furankarboxaldehido, 5-metil	0.32	0.09	-	-
2-furaldehido, 5-(hidroximetil)	-	-	-	0.20
2,4-dimetilfurano	0.14	-	0.04	-
bentzofurano	0.04	0.007	-	-
bentzofurano, 2,3-dihidro	0.07	0.27	0.02	0.19
bentzofurano, 4,7-dimetil	0.01	0.11	0.01	-
2,2'-bifurano	0.26	-	-	-
7-metilbentzofurano	0.22	0.004	0.02	-
1,2-dimetilnafto[2,1-b]furano	-	-	0.05	-
2-metil-5-hidroxibentzofurano	0.18	-	-	-
<b>sakaridoak</b>	-	<b>11.67</b>	-	<b>16.15</b>
beta-d-glukopiranososa	-	6.72	-	-
1,6-anhidro-.beta.-d-talopiranososa	-	-	-	7.87
leboglukosano	-	3.39	-	5.14
D-allosa	-	<b>1.56</b>	-	3.14
<b>hidrokarburoak</b>	<b>2.74</b>	<b>0.54</b>	<b>1.90</b>	<b>0.04</b>
tolueno	0.02	0.002	0.06	-
etilbentzeno	0.02	-	-	-
1-hexeno	-	-	-	0.01
p-xileno	0.03	-	0.01	-
o-xileno	0.02	-	0.01	-
bentzeno, 1,3,5-trimetil	0.02	-	0.01	-
bentzeno, 1,2,3-trimetil	0.03	-	0.02	-
bentzeno, 1-metil-2-(1-metiletil)	-	0.15	-	-
bentzeno, 1-metil-3-(1-metiletil)	-	-	0.01	-
bentzeno, 2-propenil	-	-	0.01	-
bentzeno, 1-metil-2-(2-propenil)	-	-	0.02	-
indeno	0.04	0.03	0.03	-
1H-indeno, 3-metil	0.01	-	0.05	-
1H-indeno, 1-metil	-	-	0.01	-

**A Taula. Jarraipena.**

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olbina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
naftaleno	-	-	0.02	-
naftaleno, 2-metil	0.03	-	0.05	-
naftaleno, 1-metil	0.06	0.08	0.05	-
naftaleno, 2,6-dimetil	0.01	-	0.01	-
naftaleno, 2,3-dimetil	0.05	-	0.005	-
naftaleno, 1,7-dimetil	0.27	-	0.02	-
naftaleno, 1,3-dimetil	-	-	0.05	-
naftaleno, 1,5-dimetil	-	-	0.12	-
naftaleno, 1,8-dimetil	0.40	-	0.11	-
naftaleno, 1,4,6-trimetil	0.16	-	0.07	-
naftaleno, 1,4,5-trimetil	-	-	0.03	-
naftaleno, 1,6,7-trimetil	0.04	0.35	0.01	-
naftaleno, 2,3,6-trimetil	-	-	0.03	-
naftaleno, 1-metil-7-(metiletil)	-	-	0.01	-
1,2-dihidronaftaleno, 4-metil	-	-	0.03	-
naftaleno, 1,2-dihidro-6-metil	-	-	0.003	-
ziklopenteno, 3-propil	-	0.007	-	-
ziklopentano, (1-metiletilideno)	-	0.006	0.04	0.01
ziklohexano, (1-metiletilideno)	-	-	-	0.02
ziklopenteno, 1-etenil-3-metileno	-	-	0.08	-
zikloheptano	-	-	0.04	-
ziklopropeno, 1-butil-2-etil	-	-	0.01	-
fluoreno	0.13	0.05	0.06	-
1H-fenaleno	-	-	0.07	-
9H-fluoreno, 2-metil	0.06	-	0.004	-
9H-fluoreno, 1-metil	0.06	-	0.02	-
9H-fluoreno, 3-metil	0.06	-	-	-
9H-fluoreno, 9-metil	-	-	0.01	-
fenantreno	0.14	-	0.06	-
antrazeno	0.6	-	0.02	-
fenantreno, 4-metil	0.18	-	-	-
fenantreno, 2-metil	0.19	-	-	-
fenantreno, 3-metil	-	-	0.10	-
antrazeno, 2-metil	0.08	-	0.03	-
antrazeno, 1-metil	0.08	-	0.17	-
antrazeno, 9-metil	0.07	-	0.10	-
fenantreno, 1-metil	0.10	-	0.09	-
fenantreno, 9-etil	0.09	-	-	-
4,5-metilenofenantreno	-	-	0.06	-



**A Taula.** Jarraipena.

<b>Konposatua</b>	<b>FCC</b>	<b>Olibina</b>	<b>Alumina</b>	<b>Harea</b>
fenantreno, 4,5-dimetil	0.10	-	0.09	-
<b>beste batzuk</b>	<b>0.06</b>	<b>1.58</b>	-	-
etenil fenil eter	0.02	-	-	-
bentzeno, 1-metoxi-4-(1-propenil)	0.04	-	-	-
anisol, o-(1-etilbiniil)	-	1.58	-	-
<b>identifikatu gabeak</b>	<b>13.35</b>	<b>12.79</b>	<b>15.29</b>	<b>21.99</b>
<b>ura</b>	<b>25.82</b>	<b>27.73</b>	<b>20.66</b>	<b>13.43</b>
<b>Bio-olioa</b>	<b>56.79</b>	<b>77.35</b>	<b>44.24</b>	<b>66.56</b>