

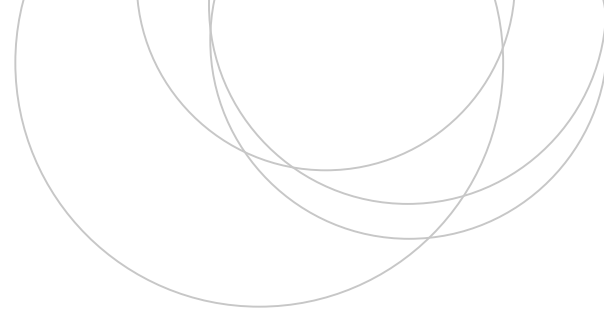
eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

ZIENTZIA  
ETA TEKNOLOGIA  
FAKULTATEA  
FACULTAD  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana  
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

# Hidrogenoaren ekoizpenerako biomasaren pirolisi hegazkorren oxigenozko lurrun erreformakuntzaren analisi energetikoa

Egilea:

Uxue Nuñez Larrauri

Zuzendariak:

Maidier Amutio Izagirre Dk.  
Gartzen Lopez Zabalbeitia Dk.

## AURKIBIDEA

<b>1. HELBURUAK .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SARRERA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. HIDROGENOA .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera .....	2
2.1.2. Hidrogenoaren etorkizuna .....	3
<b>2.2. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK ABIATUZ.....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Gasifikazioa .....	6
2.2.2. Bio-olioaren erreformakuntza .....	6
<b>2.3. PIROLISIA ETA ERREFORMAKUNTZA LERROAN.....</b>	<b>8</b>
2.3.1. Pirolisia .....	10
2.3.2. Erreformakuntza .....	12
2.3.3. Oxigenozko lurren erreformakuntza.....	16
<b>3. SIMULAZIOA.....</b>	<b>18</b>
3.1. PRO II PROGRAMA.....	18
3.2. SIMULAZIO BALDINTZAK .....	20
3.3. SIMULAZIO EMAITZAK.....	21
<b>4. EMAITZAK.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1. LURRUN ERREFORMAKUNTZA.....</b>	<b>23</b>
4.1.1. Operazio baldintzen eragina .....	23
4.1.2. Emaita esperimentalekin konparaketa .....	25
<b>4.2. OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZA.....</b>	<b>27</b>
4.2.1. Oxigeno kantitatearen eragina .....	27
4.2.2. Operazio autotermikoa.....	30
<b>5. ONDORIOAK .....</b>	<b>38</b>
<b>6. NOMENKLATURA.....</b>	<b>40</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>41</b>
<b>8. ERANSKINAK.....</b>	<b>43</b>

## 1. HELBURUAK

Erregai fosilen erabilera zabala CO<sub>2</sub> isurpenaren iturri nagusia kontsideratzen da, hau, aldi berean, klima aldaketaren eta berotegi efektuaren erruduna delarik. Gaur egun emisio hauekiko arauketa zorrotza izateak eta erregai fosilen erreserbak mugatuak izateak, erregai berriak aurkitzea eskatzen du. Erregai berriak energia iturri berriztagarrietatik eratorriak izatea da helburua eta erregai hauek erregai fosilak ordezkatzeko etorkizuneko erronka da.

Azken urteotan interesa irabazten ari den energia iturri berriztagarrietako bat biomasa lignozelulosikoa da. Biomasa, materia organikoz osatutako lehengai dena, konbertsio bide ezberdinen bitartez, bigarren mailako hainbat energia-eramailetan bihurtua izan daiteke; hala nola, hidrogenoan.

Hidrogenoa, erregai eta energia-eramaile guztietatik eduki energetiko handiena duena izanik, gasolina ordezkatzeko aukera egokia da. Gainera, hidrogenoaren errekuntzak ez du inolako igorpenik sortzen, ura da azpiproduktu bakarra. Horrela, bektore energetiko garbia kontsideratzen da. Hala ere, gaur egun, hidrogenoaren gehiengoa erregai fosilak lehengai modura erabiliz ekoizten da, CO<sub>2</sub>-aren isurpenean lagunduz. Ondorioz, beharrezkoa da hidrogenoaren ekoizpenerako ingurugiroarekiko errespetagarriak eta jasangarriak diren bideak bilatzea.

Egoera honetan, Gradu Amaierako Lan hau, biomasatik abiatuz, lerroan burutzen diren pirolisi azkarra eta lurren erreformakuntza prozesuaren ikerketa eta garapenean kokatzen da. Konkretuki, prozesu honen eskala-handitzerako muga garrantzitsuenetariko bati irtenbidea eman nahi zaio, erreformakuntza prozesuaren endotermikotasunari, hain zuzen ere. Horretarako, oxigenozko lurren erreformakuntza prozesua proposatu da, operazio autotermikoa lortzeko asmoz.

Gradu Amaierako Lan honen helburu nagusia, biomasaren pirolisi hegazkorren oxigenozko lurren erreformakuntzaren ikerketa energetiko eta termodinamikoa egitea da, oxigenoa elikatzeak prozesuan duen eragina aztertzeke. Horretarako, PRO II programaren bidezko simulazioa egin da, prozesua Gibbs-en erreaktorean simulatuz. Ikerketa honetan, erreakzioaren oreka aztertu da, honetan eragiten duten operazio baldintza ezberdinekin simulazio ezberdinak burutuz. Operazio baldintza horiek, tenperatura, lurren/biomasa erlazioa eta erreaktorera sartzen den O<sub>2</sub> kantitatea izan dira.

Helburu orokor honen lorpenerako, hurrengo helburu zehatzagoak planteatu dira:

- Biomasaren pirolisiko hegazkorren lurren erreformakuntzaren termodinamika simulatzeko programa bat garatzea.
- Simulazio tresnaren egokitasuna ikertzea, pirolisiko hegazkorren lurren erreformakuntzan lortutako emaitzak emaitza esperimentalekoekin konparatuz.
- Operazio baldintzek pirolisiko hegazkorren oxigenozko lurren erreformakuntzan duten eragina ikertzea.
- Pirolisi hegazkorren lurren erreformakuntza autotermikoa aztertzea, hidrogeno ekoizpenean ematen den murrizketa kuantifikatuz.

## 2. SARRERA

Petrolioaren prezioaren igoerak, erregai fosilen izaera mugatuak, berotegi efektua sortzen duten gasekin erlazionatutako ingurumen-inpaktuarekiko handituz doan kezka, eta osasun eta segurtasunarekiko ardurak, motordun ibilgailuak martxan jartzeko energia iturri eta bide berrien bilaketa behartu dute. Hidrogenoa, energia iturri garbiagoa denez, hautagai egokia dirudi (Kirtay, 2011).

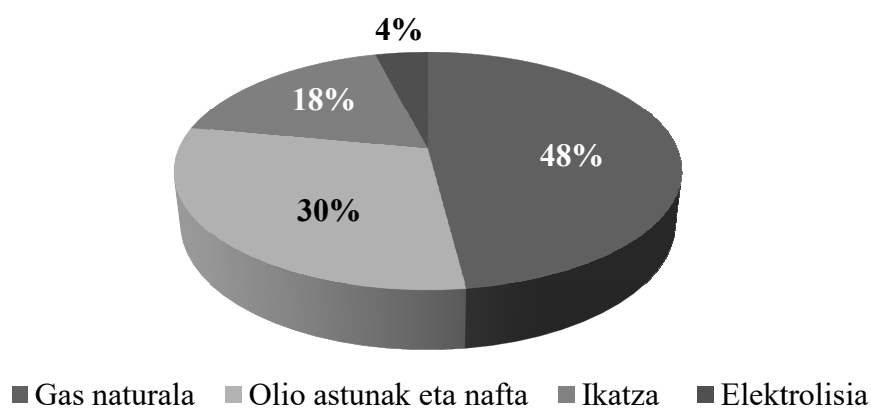
### 2.1. HIDROGENOA

Berotegi-efektua sortzen duten gasen isurpena murrizteko beharrak, energia ekoizteko prozesu jasangarrien garapena eskatzen du. Egoera honetan, hidrogenoa, energia-eramaile gisa potentzial handia duena, gutxinaka erregai fosilak ordezkatzeko gai izango da (Remiro eta kol, 2018).

Hidrogenoa ez da energia iturri bat, ez da naturan era askean aurkitzen den energia primario bat. Hidrogenoa energia sekundarioa da, elektrizitatea bezala, energia primario batetik abiatuz ekoiztu behar dena. Aitu askoren arabera, etorkizunean hidrogenoa energiaren sektorean garrantzi handikoa izango da (Balat, 2008).

#### 2.1.1. Hidrogenoaren gaur egungo egoera

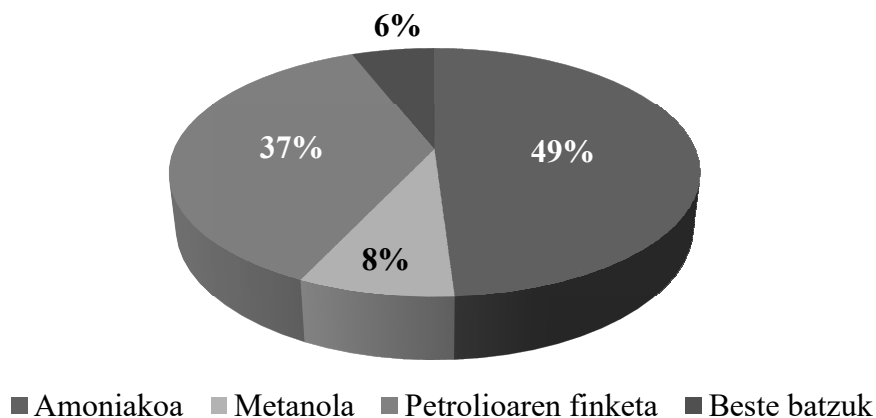
Hidrogenoaren erdia, prozesu termokatalitiko eta gasifikazio prozesuen bidez lortzen da, gas naturala erabiliz. Hurrengo iturri erabilienak olio astunak, nafta eta ikatza dira, eta %4-a bakarrik ura eta elektrizitatea erabiliz lortzen da (1. Irudia) (Kirtay, 2011). Honen arabera, hidrogenoaren ekoizpen prozesuak erregai fosilekin eta aldi berean CO<sub>2</sub> isurpenekin erlazionaturik daudela ikus daiteke. Gainera, H<sub>2</sub>-a, batez ere petrokimikako industrian ibilgailuentzako erregaiak ekoizteko kontsumitzen da, hauek CO<sub>2</sub> sortzaileak izanik (Arregi, 2017).



#### 1. Irudia. Hidrogenoa ekoizteko iturri ezberdinak.

Gaur egungo hidrogenoaren urteroko kontsumo mundiala 400-500 bilioi Nm<sup>3</sup> tartean aurkitzen da. Egungo hidrogenoaren erabilerak energia kontsumoaren % 3-a suposatzen du, urtero % 5-10-eko igoera estimatzen delarik. Gaur egun, hidrogeno honen frakzio bat bakarrik erabiltzen da energia xedeetarako; gehiengoa, industria ezberdinetan (metalurgikoan petrokimikan, elikagai eta elektronikan) lehengai bezala erabiltzen da (Balat eta Kirtay, 2010).

Gutxi gora behera, ekoiztutako hidrogenoaren % 49-a, amoniakoa ekoizteko erabiltzen da, % 37-a petrolio finketan, % 8-a metanolaren ekoizpenean eta % 6-a beste erabilera batzuetarako, hala nola, elikagai, elektronika eta metalaren industrietan (2. Irudia) (Kirtay, 2011).



**2. Irudia.** Hidrogenoaren erabilera ezberdinak.

### 2.1.2. Hidrogenoaren etorkizuna

Hidrogenoa, erregai konbentzionaletatik energia espezifiko altuena duena da, eta unibertso elementurik ugariena. Hidrogenoa garapen jasangarri edo iraunkor baterako ekarpen oso garrantzitsua izango da, etorkizunean, energia iturri berriztagarrietatik ekoiztua izan daitekeelako. Etorkizuneko hidrogenoaren merkatu handienak hurrengo lau faktoreren arabera izango dira: hidrogenoaren etorkizuneko kostua, hidrogenoa erabiltzen duten teknologien aurrerapenak, berotegi-efektua sortzen duten gasen denbora luzerako murrizketak, eta energia sistemen lehiakortasunaren kostua (Balat, 2008).

Hidrogenoa etorkizuneko erregai izan daiteke, onura sozial, ekonomiko eta ingurugirokoekin. Erregai garbia da, CO<sub>2</sub> isurpenik gabea, eta elektrizitatearen ekoizpenerako erregai piletan era errez batean erabili daiteke. Hidrogenoaren energia etekina 122 KJ/g-koa da, hidrokarburo erregaiena baino 2,75 aldiz handiagoa dena. Ibilgailu elektrikoaren errekuntzako motorretan eta erregai piletan erabilia izateko ikertzen ari da (Balat, 2008). Izan ere, hidrogenoak, garraio erregaia izateko propietate bereziak ditu; erretzeko abiadura azkarra, oktano indize altua eta ez da toxikoa edo ozonoa eratzeko ahalmenik gabekoa da. Bere aireko sukoitasun limiteen tartea (bolumenean % 4-75 tartean) metanoarena (% 5,3-15) eta gasolinarena (% 1-7,5) baino handiagoa da (Balat eta Kirtay, 2010).

Lehenago aipatu bezala, gaur egun hidrogenoaren % 96-a erregai fosiletatik ekoizten da, aldi berean, berotegi-efektua sortzen duen karbono dioxidoa ekoizten delarik. Beraz, berriztagarriak ez diren energia iturriak erabiltzea, ez da jasangarria. Ondorioz, hidrogenoaren ekoizpenerako energia iturri eta teknologia berriztagarriak beharrezkoak izango dira datozen hamarkadetan zehar (Balat, 2008).

Hidrogenoa berriztagarriak diren energia iturri primarioetatik ere lor daiteke, biomasatik adibidez. Biomasaren energia potentziala energia iturri berriztagarrietatik oparoena da, eta erregai fosilen ordeztu erabiltzen bada hidrogenoa ekoizteko, atmosferara igortzen den CO<sub>2</sub> kantitate garbia murrizten da. Izan ere, biomasaren gasifikazioan askatzen den CO<sub>2</sub>-a

lehenago atmosferatik xurgatua eta fotosintesiagatik hazten dauden landareetan finkatzen da. Beraz, H<sub>2</sub>-a biomasatik lor daiteke, baina teknologia honek garapen gehiago behar du (Kirtay, 2011). Izan ere, lortzen diren hidrogeno etekinak baxuak dira. Hidrogenoa uretatik ere lor daiteke, energia eolikoa, geotermikoa, hidraulikoa, nuklearra eta eguzki energia erabiliz. Energia nuklearretik hidrogenoaren ekoizpenak etorkizuneko hidrogenoaren eskaeran ekarpen handia suposatuko du (Balat, 2008).

Gaur egun, hidrogenoa bereziki gas naturaletik, lurrin metano erreformakuntzaren bidez ekoizten da. Baina bide hau ez da jasangarria. Biomasaren gasifikazioa hidrogeno berriztagarria ekoizteko bide ekonomikoena dela dirudi, eta etorkizunean teknologia nagusia izango da (Balat eta Kirtay, 2010).

Etorkizuneko energia horniketa jasangarrirako, hidrogenoa eta erregai pilak teknologia nagusi izango direla kontsideratzen dira. Berriztagarriek 2025. urtean energia eskaera totalaren %36-a eta 2050. urtean % 69-a suposatuko dute. 1. Taulan, energia beharrak asetzeko beharrezko energia primarioen banaketa ehunekoetan biltzen da (Balat eta Kirtay, 2010).

**1. Taula.** Iraganean eta etorkizunean, energia beharrak asetzeko beharrezko energia primarioen banaketa (%).

<b>Energia iturria</b>	<b>1998</b>	<b>2025</b>	<b>2050</b>
Erregai fosilak	88	62	29
Energia nuklearra	10	2	2
Hidrogenoa eguzki energiatik	-	7	31
Elektrizitatea eguzki energiatik	-	11	16
Beroa eguzki energiatik	-	18	22
Energia eguzki energiatik	2	25	35
Hidrogenoa	-	11	34

2040. urterako, auto eta kamioi arinak higiarazteko erregai piletako hidrogenoaren erabilerak, egun batean egiten den 18,3 milioi petrolio upelen kontsumoa ordezkatu ahalko du. Petrolioaren murrizketa honek, urtean 150 milioi tona hidrogeno ekoiztea suposatuko du. Hidrogeno guzti hau petrolioaren erreformakuntzatik ekoiztua izango balitz, egunean 11 milioi petrolio upel izango lirarteke aurrezki garbiak (Balat, 2008).

## **2.2. HIDROGENOAREN EKOIZPENA BIOMASATIK ABIATUZ**

Hidrogenoa ekoizteko biomasa lehengai bezala erabiltzeak arreta handia berenganatu du, ez duelako CO<sub>2</sub>-aren sorreran laguntzen. Gainera, erregai fosilen energia dependentzia murrizteko beharrak, biomasa elikadura bezala erabiltzen duten prozesu berrien eta ez hain berrien ikerketa asko burutzea eragin du. Biomasatik eratorritako erregaiak eta produktu kimikoak CO<sub>2</sub>-aren igorpenen murrizketan eginkizun handia izan dezakete (Arregi, 2017).

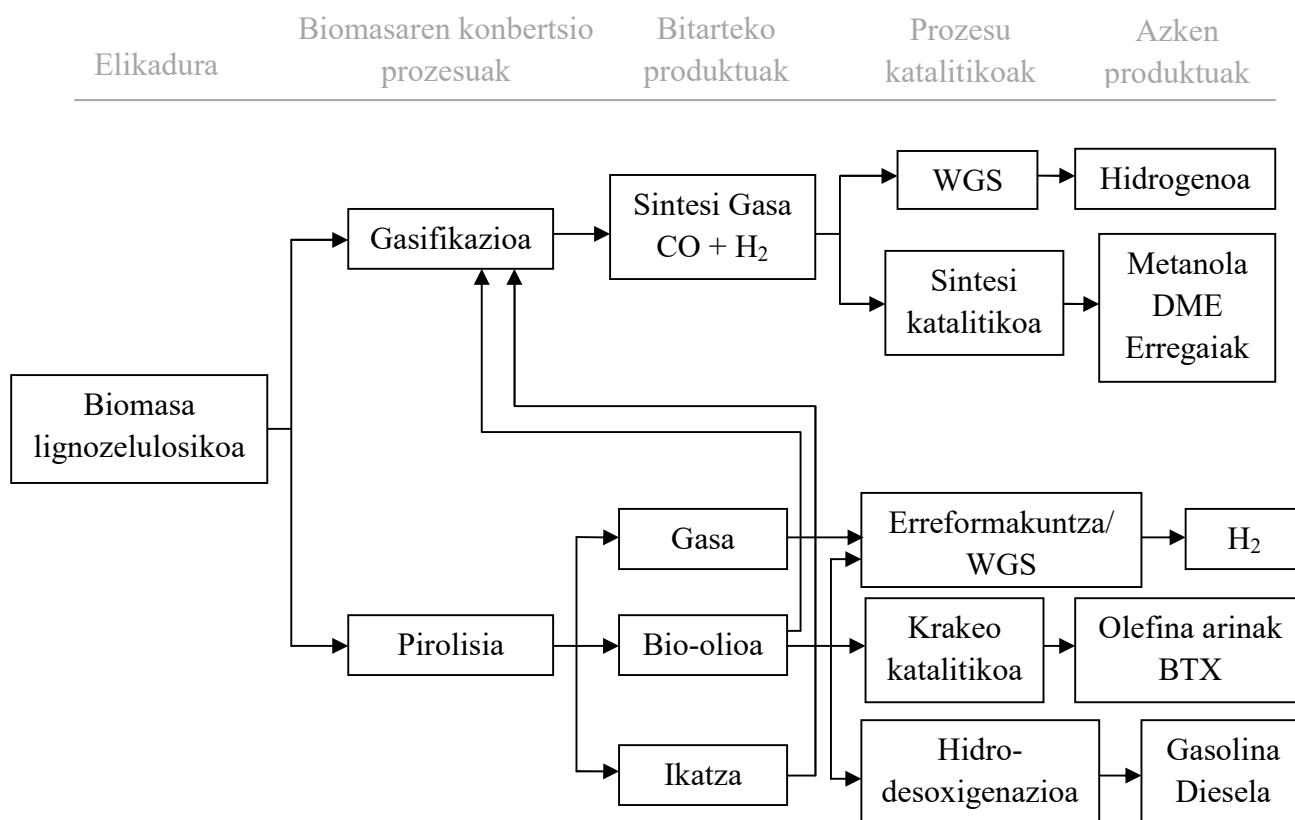
Biomasa hiru arrazoi nagusik egiten dute lehengai erakargarri (Kirtay, 2011):

- Baliabide berriztagarria da, etorkizunean modu jasangarrian garatu daitekeena.
- Ingurugiro ezaugarri onuragarriak dituela dirudi, CO<sub>2</sub> isurpena garbia ez delako eta sufre kantitate oso txikiagatik.
- Etorkizunean erregai fosilen prezioen igoeragatik, ekonomikoki ahalmen adierazgarria izango duela dirudi.

Bi taldetan sailka daitezke biomasa jatorri duten hidrogenoa ekoizteko bideak (Arandia eta kol, 2017):

- ekoizpen zuzena (gasifikazioa, tenperatura altuko pirolisia, pirolisi katalitikoak eta prozesu biologikoak).
- zeharkako ekoizpena, tarteko etapetan konposatu oxigenatuak lortuz (etanola, metanola, bio-olioa, etab.) era ondoren hauen erreformatuntza eginez.

Gasifikazio eta pirolisia bezalako prozesu termokimikoen bidez ekoiztutako sintesi gasa eta bio-olioa diren bitarteko produktuak, jarraian baliozko erregai eta produktu kimikoetan bihurtu daitezke, 3. Irudian ikus daitekeen bezala. Bi prozesuetan, Water-Gas Shift (WGS) erreakzioa erabiltzen da erreformaturiko gasa hidrogeno bihurtzeko. Prozesu hauen desabantaila nagusia elikadurako biomasaren deskonposaketa da, ikatzaren eta mundrunaren sorrera dakarrena (Kirtay, 2011).



### 3. Irudia. Biomasa eta honen produktuek jasaten dituzten konbertsio prozesu nagusiak.

Gasifikazioa eta pirolisia bezalako prozesu termokimikoak, unitate industrialetara moldagarriak izateagatik bereizten dira. Bi bide hauen bitartez hidrogenoa ekoiztea, kostuari dagokionez, antzekoa da. H<sub>2</sub>-ren ekoizpenerako gehien ikertutako eta garatutako teknologiak lurrin bidezko gasifikazioa eta biomasa flash pirolisitik ekoiztutako bio-olioaren lurrin bidezko erreformatuntza dira (Arregi eta kol, 2018).

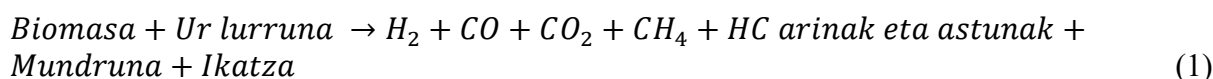
### 2.2.1. Gasifikazioa

Bimasaren gasifikazioa azken hamarkadetan zehar zabalki ikertua izan da, lortzen den produktu gaseosoan, nagusiki  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  eta beste hidrokarburo batzuez osatutakoa, zuzenean erregai bezala edo eskala handietarako produktu kimiko edo erregaien ekoizpenerako bitarteko produktu bezala erabili daitekeelako (Arregi, 2017). Gasifikazio plantak biomasa eskuragarria den herrialdeetan kokatu behar izatea da prozesuaren ezaugarrietako bat, lehengaiaren edo ekoiztutako produktu gaseosoen garraio kostuak garestiak direlako (Arregi eta kol, 2018).

Gasifikazioa, edo zeharkako konbustioa, biomasa bezalako material karbonatuak erregai gaseoso edo lehengai kimikoetan bihurtzeko erabiltzen den prozesu kimikoa da. Bimasaren gasifikazioa normalean  $700-1200\text{ }^\circ\text{C}$  tartean ematen da, airea, oxigenoa, ur-lurruna edo hauen nahasketaren presentzian. Erabiltzen diren oxidatzaile hauen kantitatea errekontzarako estekiometrikoki behar dena baino txikiagoa da. (Arregi, 2017; Arena, 2012; Parthasarathy eta Narayanan, 2014). Lurrunaren erabilerak  $H_2$ -ren eraketa hobetzen du, eta nitrogenorik gabeko bero ahalmen altuko gasa ekoizten du. Aire bidezko gasifikazioarekin alderatuz, lurrun bidezko gasifikazioaren endotermikotasunak energia kostuak handitzen ditu. Hala ere, oxigenoaren bereizketa prozesu garestiaren beharra ekiditen da (Arregi eta kol, 2018).

Bimasaren gasifikazio prozesua osatzen duten etapak lehorketa, pirolisia eta erredukzio eta errekontza erreakzioak dira. Lehorketak hezetasuna kentzen du; pirolisian, hegazkorak,  $CO$ ,  $CO_2$ , hidrokarburo arinetan eta mundrunean bilakatzen dira. Erredukzio etapan, lehorketa eta pirolisiko produktuen artean erreakzio serie bat gertatzen da. Azkenik, errekontza zonaldean, ikatza deskonposatu egiten da produktu gaseoso gehiago ekoiztuz (Parthasarathy eta Narayanan, 2014).

Bimasaren lurrun gasifikazioa (1) ekuazioaren bidez sinplifikatu daiteke (Parthasarathy eta Narayanan, 2014):



Bimasaren lurrun gasifikazioaren produktuak hurrengoak dira: gas frakzioa, normalean bolumenean  $H_2$ -ren % 40-ak,  $CO$ -ren % 25-ak,  $CO_2$ -ren % 25-ak eta  $CH_4$ -ren %10-ak osatua, frakzio astunagoa, mundruna, hidrokarburo aromatikoaren nahaste konplexua dena, eta frakzio solidoa, erabat gasifikatu ez den biomasatik eratorria. Produktu hauen etekinak eta propietateak, gehienbat, erreakzioaren konfigurazioaren (kontaktu modua, eta ondorioz masa eta bero transferentzia indizeak zehazten dituen), biomasaren hasierako ezaugarrien, operazio baldintzen (tenperatura, S/B ratioa) eta katalizatzaileen erabileraren arabera dira (Arregi, 2017).

### 2.2.2. Bio-olioaren erreformakuntza

Bio-olioa biomasa lignozelulosikoaren pirolisi azkarraren produktu likido marroia, polarra eta hidrofilikoa da. Konposatu oxigenatuen eta uraren nahaste konplexua da, eta haren konposizioa eta ezaugarriak lehengai bezala erabilitako biomasaren, erreakzio konfigurazioaren eta pirolisi baldintzen arabera da (Remiro eta kol, 2017; Arregi eta kol, 2018). Bio-olioaren bero ahalmenaren balioa erregai fosilena baino askoz ere txikiagoa da, bio-olioa konposatu oxigenatu kantitate handiez eta ur kantitate esanguratsuz osatuta dagoelako (Balat eta kol, 2009).



Bio-olioa, biomasa mota ezberdinetatik etekin altuarekin lor daiteke (Arandia eta kol, 2017), baina biomasa lignozelulosikoaren hondakin eta kultiboak ordezko lehengai egokienak kontsideratzen dira (Arregi, 2017).

Bio-olioaren zuzeneko aplikazioak desabantaila ugari ditu, bere biltegitratzean arazoak sortzen dituzten eta kimikoki ezegonkorra egiten duten hainbat ezaugarrietatik: biskositate altua, bero ahalmen baxua, oxigeno eta ur kantitate handia, eta oso korrosiboa izatea. Erregai konbentzionalekin konparatuz bio-olioaren desabantailak hauek direlarik ere, hidrogenoa iturri berriztagarri batetik ekoizteko aukera egokia da. Horregatik, aipatutako arazoek bio-olioaren sustapenerako alternatiba ezberdinak kontsideratzea eragin du; beste erregai batzuekin nahastea edo tratamendu fisiko, termiko eta katalitikoak (krakeo katalitiko, esterifikazioa, hidredesoxigenazioa, lurrun erreformakuntza) bezala. (Arregi eta kol, 2018)

Bio-findegi batean, bio-olioa lehengai garrantzitsua da, biomasaren eratorri diren beste erregai edo bitarteko lehengaiekin (bio-etanola, biogasa edo sintesi gasa) batera. Bio-olioaren balorizazioa burutzeko bide nagusiak, krakeo katalitiko, hidredesoxigenazioa eta lurrun bidezko erreformakuntza dira (Arregi, 2017).

Bio-olioaren lurrun erreformakuntza katalitiko izugarri ikertu den prozesuetako bat da, errektore konfigurazio, katalizatzaile eta operazio baldintza ezberdinak erabiliz. Balorizazio bide honetan bio-olioaren ur kantitate handia ez da arazo. Biomasarekin konparatuz bio-olioak duen energia dentsitatea altuagoa izatea kontuan hartu beharreko faktore garrantzitsua da, garraio kostuak murriztu daitezkeelako; biomasaren pirolisia zona geografiko ezberdinetan burutu daiteke, eta ondoren, bio-olioaren balorizazioa eskala handian egin. Prozesu honetan, biomasaren pirolisian lortutako bio-olioa, lurrun erreformakuntza katalitikora zuzentzen da (Arregi, 2017; Arregi eta kol, 2018).

Bio-olioaren erreformakuntza burutzeko erabiltzen diren errektore konfigurazio nagusiak bi taldetan sailkatzen dira: etapa bakarra behar dutenetan (ohantze finkoko errektorea, ohantze fluidizatuko eta iturri ohantze errektorea) eta bi etapakoetan (lehenengo etapa ohantze finkoan eta bigarrena fluidizatuan burutuz edo bi etapetan ohantze finkoa erabiliz). Erreformakuntzak ohantze finkoetan beste teknologiek baino hobeto jokatzen duen arren, kokearen ekoizpen handiagoa eragiten du. Bio-olioa termikoki deskonposatu daiteke, katalizatzailearen gainazalean errektorea blokeatzen duten koke kantitate handiak sortuz. Beraz, ohantze fluidizatuko errektoreak ohantze finkokoak baino aproposagoak dira (Arregi, 2017).

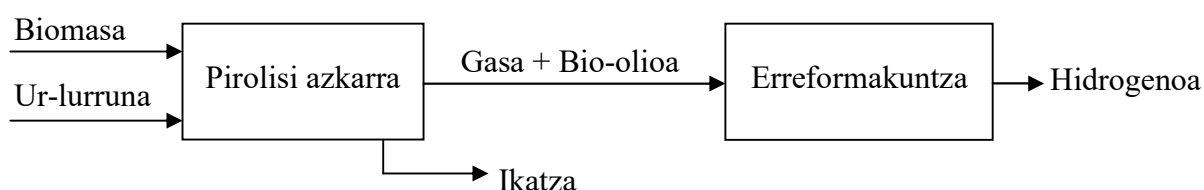
Erreformakuntza prozesuetan kontuan izan beharreko operazio baldintzarik garrantzitsuenak tenperatura, denbora espaziala eta lurrun/karbono (S/C) ratioa dira, 2.3.2. atalean sakonago azalduko direnak (Arregi, 2017).

Katalizatzaileei dagokienez, asko ikertu dira, baina nikela oinarri daukatenak dira erabilienak. Rodioa (Rh) eta platinoa (Pt) bezalako metal nobleak ere erabiltzen dira, erreformakuntza erreakzioetan oso aktiboak direnak, baina beraien kostu altuak industrian inplementatzeko arazo bat suposatzen du. Katalizatzaileen aktibitatea eta egonkortasuna hobetzeko, sustatzaile ezberdinak ere aztertu dira, zerioa (Ce), lantanoa (La), magnesioa (Mg) eta kaltzioa (Ca) gehien ikertutakoak izanik. Gainera, erreformakuntza prozesuetan CO<sub>2</sub> adsorbatzaileak erabiltzearen arreta handitu egin da, bio-olioaren erreformakuntza erreakzioaren oreka termodinamiko desplazatzen dutelako, ondorioz H<sub>2</sub> etekin altuagoak lortuz. Hala ere, adsorbatzaileen aktibitate galera erreakzio/berreskuratze zikloez baliatuz sakonki ikertu beharreko alderdia da (Arregi, 2017).

Bio-olioaren propietateei buruz aipatutako arazoek eta elikatze arazoek, elikadura bezala bio-olioaren eredu konposatuak erabiltzea bermatu dute. Horrela, ikertutako hainbaten artean, azido azetikoak, azetona eta etanola, erreformakuntza erreakzioen mekanismoa ulertu ahal izateko erabilgarriak izan dira. Hala eta guztiz ere, ikerketa batzuetan, fenolen (batez ere m-kresolaren) furanoen, sakaridoen eta konposatu aromatikoaren (tolueno edo m-xilenoa) erreformakuntza aztertu izan arren, konposatu oxigenatu ziklikoak (fenolak, sakaridoak eta furanoak) gutxien ikertutakoak dira, kokearen jalkieragatik gertatzen den katalizatzailearen desaktibazioaren erantzule direla suposatzen delarik (Arregi eta kol, 2018).

### 2.3. PIROLISIA ETA ERREFORMAKUNTZA LERROAN

Hidrogenoa biomasatik ekoizteko zeharkako ekoizpena erakusten da 4. Irudian, zeinetan lehenengo etapan pirolisi azkarraren bidez lortzen den bio-olioa erreformatuz (bigarren etapa), hidrogenoa lortzen den.



**4. Irudia.** Bi etapetan egiten den biomasaren pirolisi-erreformatzearen eskema.

3. Irudian aipaturiko biomasatik hidrogenoa ekoizteko bide ezberdinetatik, lerroan ematen den pirolisia eta erreformakuntza erabiltzearen estrategiaren arreta handituz joan da, gasifikazio prozesuarekiko hainbat onura erakusten dituelako, pirolisi eta erreformakuntza etapak erreaktore ezberdinetan ematen baitira.

Ondorioz, prozesu honek etapa bakoitzeko tenperaturaren optimizazioa baimentzen du. Gainera, gasifikazio katalitikoarekin alderatuz, elikadurak eta honek eduki ditzakeen ezpurutasunek erreformakuntzako katalizatzailearekin izan dezaketen zuzeneko kontaktua saihesten da. Honetaz gain, gasifikazio katalitikoarekin konparatuz, erreformakuntza etapa tenperatura baxuagoan burutzen da, horrela, sinterizazioak eragiten duen katalizatzailearen desaktibazioa ekidin daiteke, batez ere, nikela fase aktibotzat erabiltzen denean. Era berean, gasifikazioa ez dago  $H_2$ -aren ekoizpena bideratuta, produktu nagusia sintesi gasa izanik. Sintesi gasaren kalitatea eta kontzentrazioa erabiltzen den gasifikatzailearen arabera da, eta ondorioz, gasifikazioaren ondoren, hidrogenoaren ekoizpena faboratzen duten prozesu katalitikoak behar dira. Gainera, lurren erreformakuntzarako oso aktiboak diren katalizatzaileek, biomasatik eratorritako hegazkorrek konbertsio totala lortzea ahalbidetzen dute, produktu gaseoso mundrunik gabea lortuz. Azken hau, gasifikazio konbentzionalarekin alderatuz gero, abantaila nagusia da (Arregi, 2017; Barbarias eta kol, 2016).

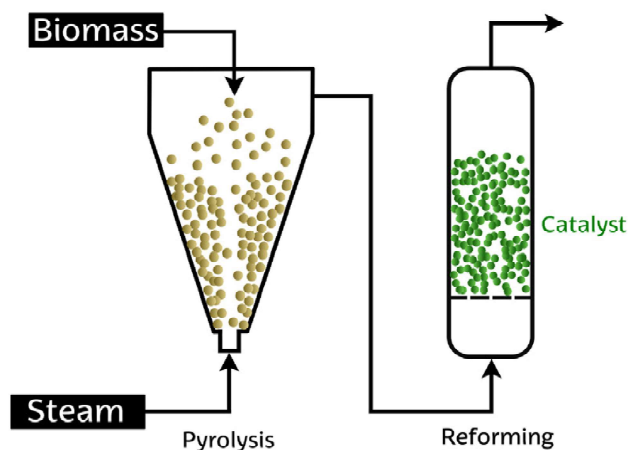
Lerroan ematen den pirolisia eta erreformakuntzan, bio-olioaren erreformakuntzarekin alderatuz gero, biomasatik eratorritako hegazkorren balioztatzea zuzenean egiten da. Horrela, biomasaren pirolisian lorturiko bitarteko produktuen kondentsazio edo lurrunketa prozesurik erabiltzea ez da beharrezkoa, eta ondorioz, produktuen manipulazio zaila saihesteaz gain, lignina pirolitikoaren birpolimerizazioaren eta masa galeraren arazoak ekiditen dira. Gainera, pirolisi eta erreformakuntza lerroan egitearen abantaila nagusia elikadura jarraiarekin eskala handitzeko daukan erraztasuna da (Arregi, 2017).

Gasifikazioa edo bio-olioaren erreformakuntza luze eta zabal ikertutako prozesuak izan arren, ikerketa batzuetan adierazitako operazio arazoek, bi etapetako prozesu hau  $H_2$ -a biomasatik ekoizteko aukera interesgarria egiten dute (Arregi, 2017; Arregi eta kol, 2018).

Bai pirolisi eta bai erreformakuntza etapetako erreaktore mota eta berauen konfigurazioak oso garrantzitsuak dira. Biomasaren pirolisirako erabiltzen diren erreaktore nagusiak burbuilazko ohantze fluidizatua, zirkulazio ohantze fluidizatua eta ohantze garraiatzaileak, kono birakaria, erreaktore ablatiboa, hutsean lan egiten duen erreaktorea, torloju labe erreaktorea eta iturri ohantze konikoa dira. Burbuilazko ohantze fluidizatua teknologia garatuena da, area solido fluidizatzaile bezala erabiltzen delarik, gas-solido kontaktu bikaina baimentzen duelako eta ondorioz, bero transferentzia hobetzen delako (Arregi, 2017).

Pirolisi etapako produktua, jarraian datorren erreformakuntza etaparen elikadura da, eta hau, normalean, ohantze finko edo fluidizatuetan burutzen da. Ohantze finkoen erabilera zabalagoa izan arren, ohantze fluidizatuko erreaktoreetan, erreformakuntzan kokearen jalkierak eragiten duen ohantzearen blokeoarekin erlazionaturiko operazio arazoak saihesten dira (Arregi, 2017).

Lerroan egiten den pirolisi eta erreformakuntzaren teknologia, ez dago gasifikazioa eta bio-olioaren erreformakuntza bezain garatua. Izan ere, ikerketa asko, eskala txikian eta elikadura ez-jarraiarekin burutu dira, baina gutxinaka, prozesu hau garrantzia hartzen joango da. Adibidez, EHU-ko Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea ikerketa taldeak biomasaren pirolisia eta erreformakuntza lerroan egiteko hurrengo teknologia garatu du; biomasaren elikadura jarraitua erabiliz, pirolisi etapa iturri ohantze konikoan eta erreformakuntza ohantze fluidizatuan burutzen dira. 5. Irudian, ikerketa talde honek garatutako teknologiaren eskema erakusten da.



**5. Irudia.** Lerroan egiten den pirolisia (iturri ohantze konikoan) eta lurrun erreformakuntza katalitikoaren (ohantze fluidizatuko erreaktorea) teknologia (Arregi, 2017).

Iturri ohantze konikoa egitura irregularreko partikulak, partikula finak, solido itsaskorrak eta tamaina banaketa zabala dutenak tratatzeko aproposa da. Beraz, lehenago aipatutako erreaktoreetan tamaina txikiko partikulak behar izateak eragiten duen arazo ekonomikoa murrizten da (Amutio eta kol, 2012). Erreaktore honen abantailak geometria konikoa eragiten ditu: eraikitze eta diseinatze sinpletasuna, presio galera baxua, partikulen arteko kontaktu egokia, solidoaren mugimendu bikainak faseen artean dakarren bero transferentzia altua, gas korrontearen moldakortasuna, gasaren erresidentzia denbora laburra (gasaren

abiadura altuak eraginda) eta erregimen jarraian lan egiteko gaitasuna (Arregi, 2017; Amutio eta kol, 2012).

Iturri ohantze konikodun erreaktorea biomasaren pirolisiko likidoaren etekina maximizatzeko teknologia egokia da; produktu hegazkorren erresidentzia denbora laburreratik, biomasa partikulen berotze tasa altuagatik (faseen arteko kontaktu bikainak eraginda) eta erreazio ingurunean ikatza azkar kentzen delako (Amutio eta kol, 2012).

Ohantze fluidizatuko erreaktoreak bio-olioaren lurrun erreformakuntza katalitikorako hainbat abantaila ditu (Remiro eta kol, 2013):

- isotermikotasuna, erreazio endotermiko batentzako garrantzitsua dena.
- katalizatzailearen desaktibazio baxua, lignina pirolitikoaren jalkiera homogeenagatik.
- eskala handitzeko sinplea.
- solido adsorbatazailer bezala CO<sub>2</sub>-a in situ erabili ahal izatea, erreformakuntza erreazioaren oreka termodinamiko desplazatzeko asmoz.

### 2.3.1. Pirolisia

Pirolisia, oxigenorik gabeko deskonposaketa termikoa da, eta biomasatik erregai likidoak lortzeko energetikoki eraginkorrena eta merkeena den prozesuetako bat. Sortzen diren produktu guztiei balioa eman ahal zaie, gas, likido (bio-olioa) eta solidoari. Ikatza (solidoa) erregai bezala erabili daiteke, gasa partzialki pirolisi erreaktorera birzirkulatu daitekeen bitartean (Arregi, 2017).

Operazio baldintzen arabera, pirolisi prozesua hiru azpiklasetan banatu daiteke: ohiko pirolisia (geldoa), pirolisi azkarra eta flash pirolisia. Egun, pirolisi azkarra edo flash bidezkoa nahiago da, tenperatura altuekin eta erresidentzia denbora oso laburrekin (Kirtay, 2011).

Pirolisi azkarra (termolisia) biomasa bezalako lehengai, oxigenorik gabe, tenperatura altuetan azkar berotzen duen prozesua da. Helburua nagusiki likido eta/edo gasen ekoizpena bada, pirolisi azkarra gomendatzen da (Balat eta kol, 2009).

Biomasaren pirolisi azkarraren produktu nagusia bio-olioa da eta bere etekina pirolisi tenperatura baxuetan (450-550 °C), berotze indize altuetan ( $10^3$ - $10^4$  K s<sup>-1</sup>) eta erresidentzia denbora baxuetan (< 1 s) maximizatu daiteke. Biomasaren pirolisi azkarrean lortu ohi diren produktuen etekinak hurrengoak dira: bio-olioaren % 60-75-a, ikatzaren % 15-25-a eta gasen % 10-20-a (Arregi, 2017).

2. Taulan, Arregik (2017) esperimentalki 500 °C-tan egindako biomasaren pirolisian lorturiko produktuak eta hauen etekinak erakusten dira. Taula hau eranskinetako 11. Taularen laburpena da. Iturri ohantze konikoan egiten den pinu zuraren zerrautsaren pirolisi azkarrak, hiru frakzioetan taldekatu daitekeen produktuen banaketa eragiten du: gasak, bio-olioa eta ikatza. Tenperatura honetan, bio-olioaren frakzioa maximizatzen da, % 75-eko etekina lortuz, erreformakuntza etapara gas frakzioarekin batera elikatuko dena (Arregi, 2017).

Gas frakzioaren etekina masan % 7,3-koa da, eta CO<sub>2</sub>-z, CO-z (antzeko etekina masan, % 3,3) eta CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarburoen eta H<sub>2</sub>-ren etekin baxuez osaturik dago. Pirolisi etapan lortzen den produktu nagusia bio-olioa (likidoa) da, % 75-eko etekina duena, biomasaren pirolisi azkarrerako erreaktorearen ezaugarri bikainei esker. Bio-olioa, konposatu oxigenatuen nahasketa konplexua da, hurrengo produktu nagusiek osatzen dute: fenolek (% 16,5), zetonek

(% 6,4), sakaridoek (% 4,5), furanoek (% 3,3), azidoek (% 2,7), alkoholek (% 2,0) eta aldehidoek (% 1,9). Gainera, uraren % 25-eko etekina ere lortzen da, erreformatuntza etapan ere parte hartzen duena (Arregi, 2017).

Gasa eta bio-olioaren frakzioak produktu hegazkorrak dira, ohandze fluidizatuko erreaktorean erreformatuko direnak. Erreformatuntza erreaktorera sartzen den hegazkorren korronteari dagokion formula molekularra, lurruna kontuan hartu gabe,  $\text{CH}_{1,83}\text{O}_{0,92}$  da (Arregi, 2017).

**2. Taula.** 500 °C-tan egindako biomasaren pirolisiaren produktuen etekinak (Arregi,2017).

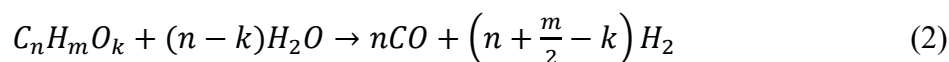
<b>Konposatua</b>	<b>Etekinak (% masa)</b>
<b>Gasa</b>	<b>7,33</b>
Karbono dioxidoa	3,27
Karbono monoxidoa	3,38
Hidrogenoa	0,004
Metanoa	0,36
Etilenoa	0,09
Etanoa	0,06
Propilenoa	0,07
Propanoa	0,05
Beste batzuk	0,03
Identifikatu gabeak	0,01
<b>Bio-olioa</b>	<b>75,33</b>
Aldehidoak	2,90
Formaldehidoa	0,35
Azetaldehidoa	0,16
Alkoholak	2,00
Metanola	0,69
Glizerina	1,11
Azidoak	2,73
Azido azetikoak	1,11
Fenolak	15,51
Alkil fenolak	1,80
Kresolak	0,67
Katekolak	7,16
Pirokatekola	4,08
Guaiakolak	7,53
Guaiakola	1,86
Furanoak	3,32
2-furanmetanola	0,75
Sakaridoak	4,46
Leboglukosana	2,78
Zetonak	6,37
Azetona	0,67
Azetola	1,53
Ziklohexanona	1,23
Beste batzuk	0,06
Identifikatu gabeak	12,61
Ura	25,36
<b>Ikatza</b>	<b>17,34</b>

Lortutako ikatzaren etekina masan % 17-koa da, eta honen berreskuratzea prozesuaren ekonomiarako interes handikoa da, bere aplikazio nagusiak, beste batzuen artean; adsorbatzaileen, ongarrien eta katalizatzaileen euskarrien ekoizpenak direlarik (Arregi, 2017).

### 2.3.2. Erreformakuntza

Biomasaren pirolisian sortutako hegazkorrak bio-olio eta gras frakzioaren (batez ere CO<sub>2</sub> eta CO-z osatua, 2. Taulan ikus daitekeen bezala) arteko nahasketa direnez, beraien erreformakuntza erreakzioak bio-olioaren erreformakuntzan kontuan hartzen diren berak dira. Pirolisiko hegazkorren lurrun bidezko erreformakuntza, (2) erreakzioan adierazten dena, oso prozesu endotermikoa da, eta hurrengo erreakzioak dira nagusi (Arandia eta kol, 2018):

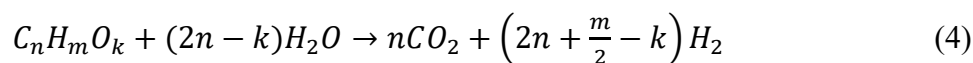
Bio-olioaren konposatu oxigenatuen erreformakuntza:



Water Gas-Shift (WGS) erreakzioa, (3) erreakzioa, erreakzio inguruneko gehiegizko urarekin gertatzen dena:



Pirolisiko hegazkorren lurrun erreformakuntzaren ekuazio orokorra (4) ekuazioan adierazten da:



Gainera, metanoaren erreformakuntza 5. erreakzioak adierazten duena da:



Bio-olioa konposatu oxigenatuen eta uraren nahaste konplexua izateak eta konposatu oxigenatu astunak erreformatzeko behar den tenperatura altuak, nahi ez diren erreakzioen gertaera eragiten dute, deskonposaketa/krakeo erreakzioak, eta alderantzizkako Water Gas-Shift erreakzioa, H<sub>2</sub> kontsumitu eta CO ekoizten duena (Arandia eta kol, 2017).

#### Operazio baldintzak

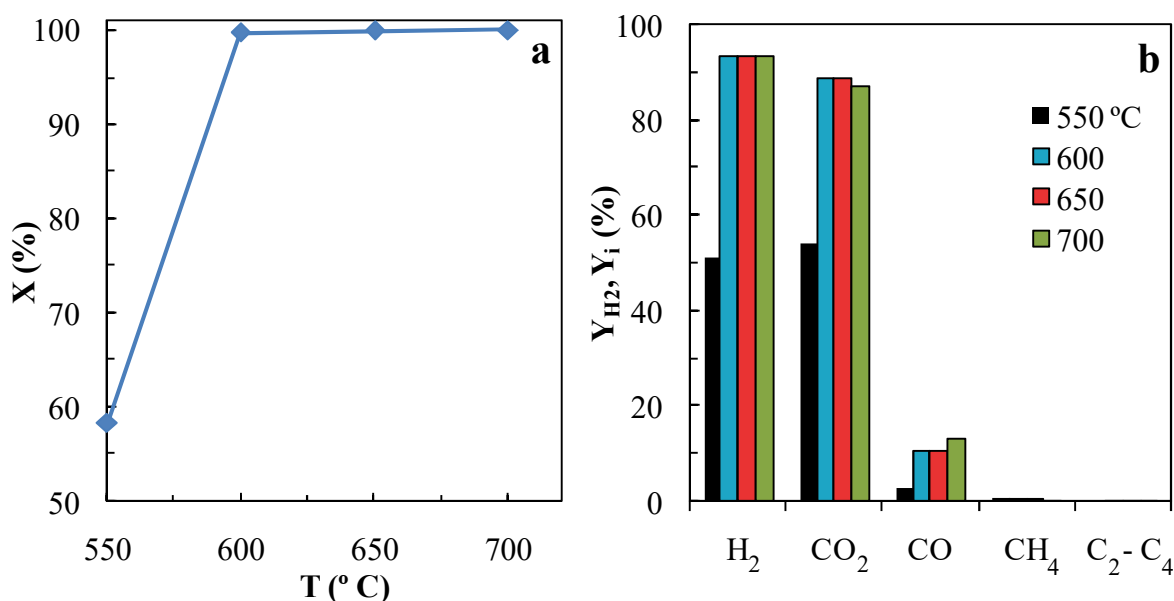
Tenperatura, denbora espaziala eta lurrun/karbono ratioa erreformakuntza prozesuetan kontsideratu beharreko operazio baldintza garrantzitsuenak dira. Orokorrean, ikerketa gehien arabera, tenperatura altuek, denbora espazial baxuek eta lurrun/karbono ratio altuek, H<sub>2</sub>-ren etekin handiagoa lortzea eragiten dute, erreformakuntza erreakzioen hobekuntzaren ondorioz, aldi berean katalizatzailearen aktibitatea denbora luzeagoz mantentzen delarik (Arregi, 2017). Jarraian, aldagai bakoitza bere baitan aztertuko da.

#### *Tenperatura*

Erreformakuntza prozesuetan kontuan hartu beharreko aldagai garrantzitsuenetako bat da tenperatura. Alde batetik, tenperatura altuek, bio-olioaren konposatu oxigenatuen erreformakuntzaren zinetika hobetzen dute, horrela, H<sub>2</sub>-ren etekin eta kantitate handiagoak lortuz, bio-olioaren frakzio urtsuaren eta bio-olio gordinaren erreformakuntzan. Aldiz,

ikerketa gehien araberan, tenperatura handitzen den heinean, CO<sub>2</sub> kontzentrazioa murriztu eta CO-rena handitu egiten da, WGS erreakzioaren muga termodinamikoaren ondorioz. Beste alde batetik, tenperatura altuak erabiltzeak kokearen jalkiera murriztu dezake, katalizatzaileen desaktibazioan interes handikoa izanik (Arregi, 2017).

Arregik (2017) produktuen banaketan tenperaturak duen eragina esperimentalki aztertzeko, hau 550-700 °C tartean aztertu zuen. 6. Irudian, tenperaturak bio-olioaren konbertsioan (a grafikoa) eta erreformakuntzako produktu gaseosoen etekinetan (b grafikoa) duen eragina erakusten da. 6.a Irudian ikus daitezkeen bezala, aipaturiko baldintzetan, konbertsioa % 60-tik hurbil dago 550 °C-tan, 600 °C-tan, % 100-ekoa den bitartean.



**6. Irudia.** Erreformakuntzako tenperaturak konbertsioan (a) eta produktu gaseosoen etekinetan (b) duen eragina. Erreformatze baldintzak:  $\tau = 20 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$ ; lurrun/biomasa ratioa, 4 (Arregi, 2017).

6.b Irudian ikus daitezkeen bezala, tenperaturak H<sub>2</sub>-ren etekinean ez dauka ia eraginik behin konbertsio osoa lortzean (600 °C-tik gora), etekina % 93,5 ingurukoa izanik 600 eta 700 °C tartean. Horregatik, 600 °C-ko tenperatura optimoa dela kontsideratu du Arregik (2017). H<sub>2</sub>-ren ekoizpena handitu egiten da, 550 °C-tan lortzen den % 6,4-tik, 600-700 °C tartean lortzen den %11-ra arte (Arregi, 2017).

CO eta CO<sub>2</sub> etekinak handitu egiten dira erreformakuntza tenperatura 550 °C-tik 600 °C-tara handitzean (6.b Irudia). Hala ere, 600 °C-ren gaintik, CO-ren handitzea eta CO<sub>2</sub>-ren murrizketa behatu daitezke. Joera hau, WGS erreakzioaren izaera exotermikoarekin erlazionaturik dago, tenperaturagatik zaildu egiten dena (Arregi, 2017).

### *Denbora espaziala*

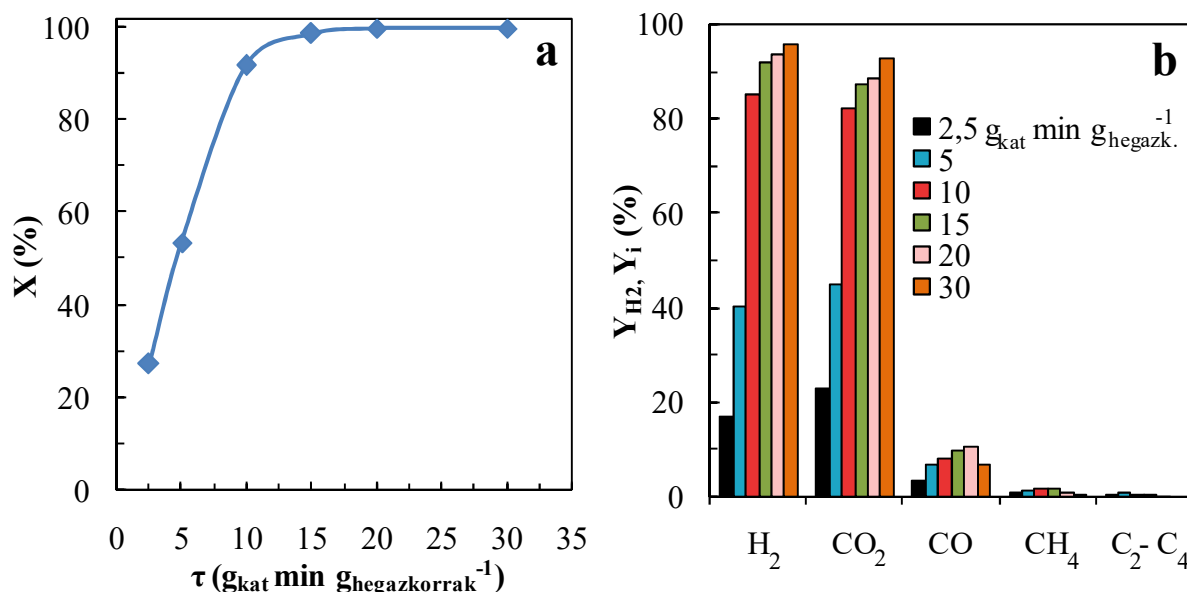
Ikerketa gehien araberan, denbora espazial altuek erreformakuntza (2. erreakzioa) eta WGS (3. erreakzioa) erreakzioak hobetzen dituzte, H<sub>2</sub>-ren etekin handiagoak lortuz bai bio-olio urtsuaren eta bai bio-olio gordinaren erreformakuntzan. Ondorioz, CO kontzentrazioa murriztu eta CO<sub>2</sub>-rena handitzen dira, aldi berean, bereziki krakeo erreakzioen ondorioz sortzen diren CH<sub>4</sub> eta hidrokarburo arinak bezalako produktu sekundarioak desagertzen

dirrelarik. Gainera, denbora espazial handiek katalizatzailearen bizitza denbora luzatzen dute (Arregi, 2017).

Arregik (2017) biomasaren konposatu hegazkorren erreformakuntzan denbora espazialak duen eragina esperimentalki aztertzeko, hauxe  $2,5-30 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$  tartean ikertu zen (Arregi, 2017).

7. Irudian, denbora espazialak biomasaren pirolisiko hegazkorren konbertsioan (a grafikoa) eta erreformakuntzako produktu gaseosoaren etekinetan (b grafikoa) duen eragina erakusten da. 7.a Irudian ikus daitekeen bezala, denbora espazialaren  $20 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$ -ko balioa behar da pirolisiko hegazkorren konbertsio osoa lortzeko. Hala ere,  $15 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$ -eko balioarekin lan eginez ere, prozesua egokia da, % 98,5-eko konbertsioa lortuz (Arregi, 2017).

Denbora espazialaren handipenak bai lurrin erreformakuntza eta bai WGS erreakzioa hobetzen ditu, ondorioz,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  eta  $\text{CO}$ -ren formazioa lagunduz, 7.b Irudian ikus daitekeen bezala. Aipatzekoa da, ikertutako denbora espazial handienerako ( $30 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$ ),  $\text{CO}$ -ren etekina murriztu egiten dela, WGS erreakzioaren desplazamenduaren ondorioz. Gertaera honek,  $\text{CH}_4$  eta  $\text{C}_2\text{-C}_4$  hidrokarburoen erreformakuntzaren areagotzearekin batera,  $\text{H}_2$ -ren etekinaren handitzea eragiten dute, estekiometriak onartzen duen maximoaren % 95,8-ko balioa lortuz (Arregi, 2017).



**7. Irudia.** Denbora espazialak konbertsioan (a) eta produktu gaseosoaren etekinetan (b) duen eragina. Erreformakuntza baldintzak:  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Lurrin/biomasa ratioa, 4 (Arregi, 2017).

#### Lurrin/karbono (S/C) ratioa

S/C ratioaren ondorioz garrantzitsua WGS erreakzioaren (3. erreakzioa) hobekuntza da, produktu nagusi diren  $\text{H}_2$  eta  $\text{CO}_2$ -ren sorrera faboratuz. S/C ratio optimo bat dago, zeinen gaitetik  $\text{H}_2$ -ren etekina ez den hobetzen, erreakzio inguruneke gehiegizko lurrinaren ondorioz (Arregi, 2017).

Gainera, ikerketa gehienetan aitortu bezala,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  eta hidrokarburo arinen etekina murriztu egiten da lurrin/karbono ratioa handitzen den heinean. Bestalde, lurrin/C ratio altuetan,

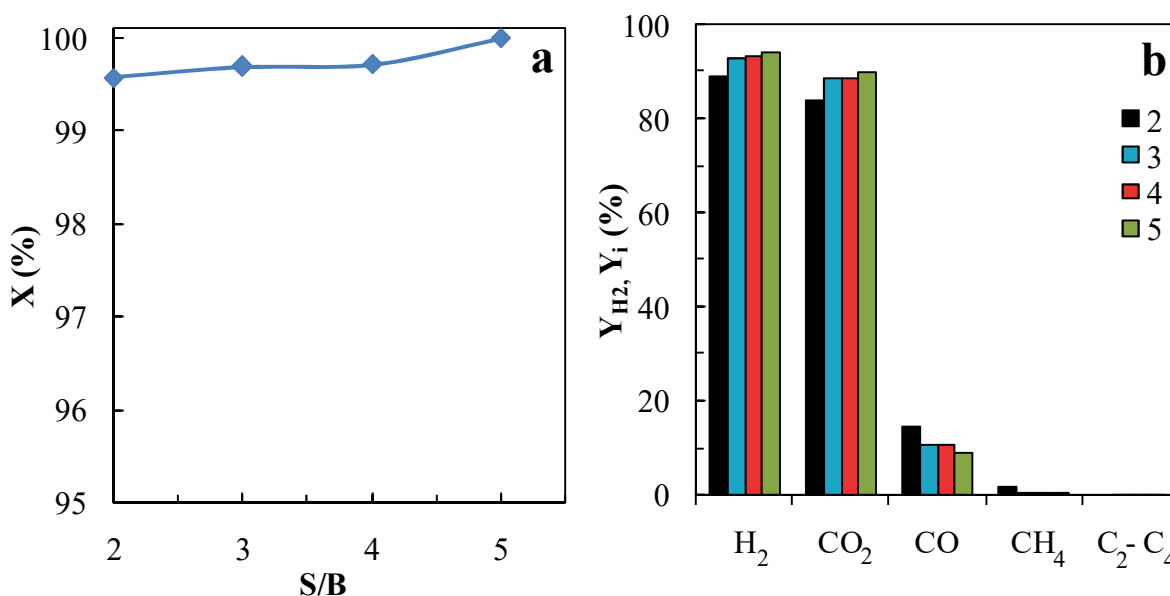


katalizatzailearen gainazalean ematen den uraren adsortzioa hobetu egiten da, kokearen gasifikazioa faboratuz, eta hortaz, erreformakuntza prozesu guztia hobetuz. Horrela, lurrun/C ratioa handitzean, kokearen etekin baxuagoa lortzen da (Arregi, 2017).

Arregik (2017) lurrun/biomasa (S/B) ratioaren eragina 2 eta 5 balioen artean ikertu du, S/C ratioen 3,9 eta 9,7 balioei dagozkienak. Ikerketa tarte guztian lurrun emari berdina erabili zen, elikadurako biomasa kantitatea aldatuz, S/B ratio ezberdinak lortzeko. Operazio baldintzei dagokienez, temperatura 600 °C eta denbora espaziala 20 g<sub>kat</sub> min g<sub>hegazkorrak</sub><sup>-1</sup>-koa aukeratu ziren (Arregi, 2017).

8. Irudian, S/B ratioak prozesuaren konbertsioan (a grafikoa) eta produktu gaseosen etekinetan (b grafikoa) duen eragina erakusten da. 8.a Irudian ikusi daitekeen bezala, eragina ia hutsala da, S/B ratio guztietan lortzen den konbertsioa altua baita (> % 99,5). Emaita hau erabilitako denbora espazial handiaren ondorio izan daiteke, konbertsio balio altuak bermatzen dituenak. Gainera, lurrunaren presentziak, erreformakuntza erreakzioak eta WGS erreakzioa hobetzen ditu (Arregi, 2017).

8.b Irudian behatu daitekeen bezala, S/B ratioak konposatuetan duen eragina nabarmenagoa da. S/B ratioaren handitzeak H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> etekinen handipen konstantea eragiten du, eta CO eta CH<sub>4</sub>-en murrizpena. Emaita hau, erreakzio ingurunean gertatzen den lurrunaren presio partzialaren handipenak lurrun erreformakuntza erreakzioaren zinetika hobetzen duelako eta baita WGS erreakzioaren orekaren desplazamenduagatik ematen da. Horrela, hidrogenoaren etekina % 89,2-tik % 94,2-ra igotzen da, S/B erlazioa 2-tik 5-era handitzen denean, bi esperimuntetan lortzen den konbertsioa antzekoa izan arren. Karbono dioxidoaren etekina % 84-tik % 90,1-era igotzen da, karbono monoxidoarentzako alderantzizko joera ikusten den bitartean, % 14,4-tik % 8,9-ra alegia (Arregi, 2017).



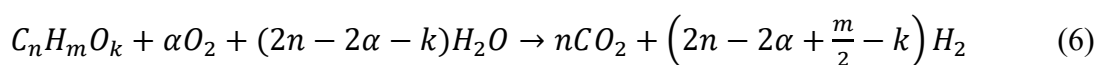
**8. Irudia.** Lurrun/biomasa ratioak konbertsioan (a) eta produktu gaseosen etekinetan (b) duen eragina. Erreformakuntza baldintzak: 600 °C;  $\tau = 20 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ min g}_{\text{hegazkorrak}}^{-1}$  (Arregi, 2017).

S/B ratio altuek prozesuaren konbertsioa hobetu arren, parametro hau arduraz optimizatu behar da, eraginkortasun energetikoa kontuan hartuz; S/B ratio altuek lurrun kantitate handia behar baitute (Arregi, 2017).

Gainera, S/B ratioa handitzean kokearen sorreraren murrizpena eta honen eraginez ematen den katalizatzailearen desaktibazioaren indargabetzea aurreikusi daiteke. Hala ere, lehenago aipatu bezala, parametro hau arretaz doitu behar da, kanpoko bero beharren handitze adierazgarria saihesteko (Arregi, 2017).

### 2.3.3. Oxigenozko lurrin erreformakuntza

Lurrin erreformakuntzaren energia beharrak murrizteko asmoz, oxigenozko lurrin erreformakuntza (6. Ekuazioa) aukera interesgarria da, zeinetan ur-lurrinaz gain oxigenoa elikatzen den. Horrela, energia, erreakzio ingurune konposatuen oxidazio partzialaren bitartez eskuratzen da, eta elikaduran oxigeno/lurrin/karbono ratio egokia erabiliz, egoera autotermikoa lor daiteke (Arandia eta kol, 2017; Czernik eta French, 2014). Erreformakuntza autotermikoa izateak prozesua energetikoki neutroa dela esan nahi du, hau da, ez duela kanpoko energia horniketaren beharrik (Barbarias, 2015)



Gainera, pirolisiko hegazkorrekin batera egiten den oxigenoaren elikadurak kokearen formazioa murrizten du, koke konposatuen erreketa partzialarengatik, eta ondorioz, katalizatzailearen desaktibazioa atzeratu eta honen bizitza denbora luzatzen da (Remiro eta kol, 2017; Rioche eta kol, 2005).

Hala ere, oxigenozko lurrin erreformakuntzak lurrin erreformakuntzarekiko abantailak izan arren, lortzen den  $H_2$  kantitatea murriztu egiten da (pisutan % 20 gutxiago), konposatu oxigenatuen eta hidrogenoaren erreketa partzialak direla medio (Arandia eta kol, 2017; Rennard eta kol, 2010). Haatik, operazio baldintzen doikuntzak eta katalizatzaile egoki baten aukeraketak hidrogeno murrizketa hau arindu lezateke (Remiro eta kol, 2017; Rioche eta kol, 2005).

Arandia eta kol.-ek (2017), erreakzio baldintzek bio-olioaren oxigenozko lurrin erreformakuntzan duten eragina ikertu zuten. Lehenik eta behin, katalizatzaile gabeko esperimenduak aztertu ziren, tenperaturaren eta O/C (oxigeno/karbono) ratioaren eragina ikertuz. Esperimenduak hurrengo operazio baldintzetan burutu ziren: 500-750 °C-ko tartean eta O/C ratioa 0-0,67 tartean, S/C ratioa 6 baliokoa izanik.

Katalizatzaile gabeko esperimenduetan lortutako emaitzak erreparatu, erreformakuntza erreakzioen irismena hutsala da 600-750 °C tartean, eta bio-olioaren konbertsioa nagusiki oxigenatuen deskonposaketa eta konbustio erreakzioengatik gertatzen da. Tenperaturak erreakzio hauen irismenean eragin adierazgarria du, konbustio erreakzioek garrantzi handiagoa izanik tenperatura handitzean.  $O_2$  kontzentrazio altuetan, bide nagusia bio-olioko konposatu oxigenatuen konbustio osoa da, hauen deskonposaketa produktuenarekin batera,  $CO_2$  produktu nagusia delarik (Arandia eta kol, 2017).

Katalizatzailearen presentziak deskonposaketa/krakeo erreakzioen irismena ahultzen du, erreformakuntza, konbustio eta WGS erreakzio katalitikoak aktibatuz. Ondorioz, bide katalitikoek emaitzetan daukaten eragina handiagoa da. Denbora espazialaren, tenperaturaren, O/C ratioaren eta S/C ratioaren eragina aztertu da.

Denbora espaziala, bi erreakzio taldeen garrantzian eragin handikoa da. Aipatzekoa da, ikerketa honetan erabilitako Rh/ZDC katalizatzailea oso aktiboa dela, eta ondorioz, tenperatura moderatuetan (600 °C) eta denbora espazial baxuetan ( $0,15 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ h g}_{\text{bio-olioa}}^{-1}$ )  $H_2$

etekin altua lortzen dela (0,92-tik gora), CO etekin baxuarekin (0,035) (Arandia eta kol, 2017).

O/C ratioak, eta neurri txikiagoan S/C ratioak, eragin handia dute produktuen etekinetan, bereziki H<sub>2</sub>-renean. Horrela, H<sub>2</sub>-ren etekina O/C ratioarekin ia linealki murrizten da, konbustio erreazioen sustapenagatik. Aldiz, S/C ratioaren handipena, 3-9 tartean, eraginkorra da H<sub>2</sub>-ren etekina handitzeko (CO eta CH<sub>4</sub>-rena murrizteko), nahiz eta eragin hau S/C 6 baliotik aurrera ahuldu (Arandia eta kol, 2017).

Ikuspuntu orokorra izan nahian, erreazio baldintza bakoitzak bio-olioaren oxigenozko lurrun erreformakuntzaren produktuen etekinetan duen eragina, zeinu positibo (+) eta negatiboekin (-) bildu da 3. Taulan. Ikus daitekeen bezala, H<sub>2</sub>-ren etekinaren handipena denbora espaziala eta S/C ratioa handitzearen ondorio da. Aldiz, etekin hau tenperaturaren eta O/C ratioaren handipenarekin murriztu egiten da (Arandia eta kol, 2017).

**3. Taula.** Rh/ZDC katalizatzailearekin bio-olioaren oxigenozko lurrun erreformakuntzan erreazio baldintza ezberdinek produktuen etekinetan eta kostuetan (energia beharrak eta katalizatzailearen kostua) duten eragin kualitatiboa.

	T (600-750 °C)	$\tau$ (0,15-0,60 g <sub>kat</sub> h g <sub>bio-olioa</sub> <sup>-1</sup> )	S/C ratioa (3-9)	O/C ratioa (0-0,67)
Y <sub>H2</sub>	-	+	++	---
Y <sub>CO2</sub>	-	+	+	++
Y <sub>CO</sub>	+	-	-	-
Y <sub>CH4</sub>	-	-	-	-
Y <sub>HCS</sub>	a	-	a	a
<b>Kostuak</b>	+	+	++	---

<sup>a</sup> sorrera hutsala 0,15 g<sub>kat</sub> h g<sub>bio-olioa</sub><sup>-1</sup>-ren gaintetik eta 0 denboran.

Remiro eta kol.-ek (2018) ere, 3. Taulako hidrogenoaren etekinean operazio baldintzek duten eraginei buruzko ondorio berdinerara heldu ziren.

### 3. SIMULAZIOA

#### 3.1. PRO II PROGRAMA

Lan honetan Pro II 10.1 programa erabili da, prozesu industrialak simulatzeko baliatzen dena. Erreformakuntza erreakzioa simulatzeko, Gibbs-en erreaktorea aukeratu da, zeinen helburua orekan ematen den erreakzio bat simulatzea den; energia eta materia balantzeak ebazten ditu, erreakzioko konposatuen energia askea minimizatuz. Montero eta kol.-ek (2015) bezala, Soave-Redlich-Kwong eredu termodinamikoa aukeratu da propietateen kalkulurako.

Gibbs-en erreaktoreak, sistemaren oreka kimikoan espero den konposatuen banaketa zehazten du. Ez du sistemaren kimika ezagutu beharrik eta erreakzioaren estekiometria ez da definitu beharrik. Erreaktoreko konposatu guztiak erreakzionatzaile bezala kontsideratzen dira. Kalkuluak sistemaren energia aske minimoa ematen duen konposatuen banaketa zehazten du. Honek, orekako nahasketa hipotetikoa ematen du. Erreakzioaren zinetikaren arabera, konposaketa lortzea edo ez lortzea gerta liteke.

Beraz, erreakzioaren estekiometria ezagutu gabe, produktu eta erreaktiboen konposaketa ezagutu daiteke, sistemaren Gibbs-en Energia Askearen aldaketaren ( $\Delta G$ ) minimoa kalkulaturik.

Lehenik eta behin, erreformakuntzako elikadura korrantea definitu da. Horretarako, 500 °C-tan Arregik (2017) egindako pinu zuraren zerrautsaren pirolisi azkarrean lorturiko produktuak (2. Taula) kontuan hartu dira. Korrante hau, gas ezberdinez, bio-olioaz, urez eta ikatzez dago osatuta. Azken hau, solidoa dena, ez da erreformakuntza etapara sartzen.

Elikadura korranteko konposatuak aukeratzeko orduan, PRO II programan ezin izan dira 2. Taulako konposatuak aukeratu, programak duen eskaintzagaririk, eta honek, aldaketak egitea suposatzen du. Sinplifikazio hau egiteko orduan, garrantzitsuena CHO erlazioa mantentzea izan da, hau delako programak kalkuluak egiteko kontuan hartzen duena.

Gas frakzioa simulatzeko PRO II programan aurkitu diren konposatuak 4. Taulakoak dira. Adibidez, gas frakzioan, 2-metil-1-propanoa eta identifikatu gabeko konposatuak, 2-butenoarekin taldekatu dira.

Bio-olioaren frakzioa simulatzeko PRO II programan aurkitu diren konposatuak 5. Taulakoak dira. 2. Taulakoekin (Eranskinetako 11. Taularen laburpena) konparaturik, asko falta direla ikus daiteke. Hau PRO II programak eskaintzen dituen konposatuen aukeragaririk da. Ondorioz, familia bakoitzaren etekinak mantentzeko, falta diren konposatuen etekinak, pisu molekular antzekoa dutenekin batu dira. Adibidez, fenolen kasuan, 2,3-dimetilfenola, 3,5-dimetilfenola eta 3,4-dimetilfenolaren etekinak, 4-etilfenolarenarekin batu dira, denek 122 g/mol-eko pisu molekularra dutelarik. Beste kasu batzuetan, hau ezin izan da egin, konposatuen arteko pisu molekularren ezberdintasuna handiagoa zelako. Beraz, pisu molekular antzekoa duten beste konposatu batzuez ordezkatu dira, ahal izan den heinean familiak errespetatuz. Adibidez, zetonetan, 3-metil-2-butanona, pisu molekular bereko metil propil zetonagaririk ordezkatu da. Familia bereko konposatuen ordezkapen hau kasu guztietan ez da posible izan. Sakaridoen kasuan adibidez, PRO II programak ez zuen 2. Taulako konposatuetako bat ere ez eskaintzen, eta beraz, pisu molekular bereko konposatuak gehitu dira, baina ez sakaridoen familiakoak.

Azkenean aukeraturiko konposatuak 4. eta 5. Tauletan jasotzen dira. 4. Taulan, gas korrontea osatzen duten konposatuak biltzen dira, eta 5. Taulan, bio-olio korrontea osatzen dutenak.

**4. Taula.** Erreformakuntzara sartzen den gas korrontea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina.

Konposatua	Formula	Etekina (% masa)
Karbono dioxidoa	CO <sub>2</sub>	3,273
Karbono monoxidoa	CO	3,380
Hidrogenoa	H <sub>2</sub>	0,004
Metanoa	CH <sub>4</sub>	0,359
Etilenoa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,086
Etanoa	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,058
Propilenoa	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,074
Propanoa	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,046
2-Butenoa	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,048

**5. Taula.** Erreformakuntzara sartzen den bio-olio korrontea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina.

Konposatua	Formula	Etekina (% masa)
<b>Aldehidoak</b>		<b>2,904</b>
Formaldehidoa	CH <sub>2</sub> O	0,347
Azetaldehidoa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0,156
Akroleina	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	0,116
Glutaldehidoa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,431
Heptanala	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0,050
Salizilaldehidoa	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,318
Bainilina	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,485
<b>Alkoholak</b>		<b>2,001</b>
Metanola	CH <sub>4</sub> O	0,689
Glizerina	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,110
1-Fenil-1-propanola	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	0,202
<b>Azidoak</b>		<b>2,729</b>
Azido formikoa	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,173
Azido azetikoa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,106
Azido propanoikoa	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,144
Anhidrido azetikoa	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,902
Azido bentzoikoa	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,404
<b>Fenolak</b>		<b>15,514</b>
Fenola	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	0,398
2-Metil-fenola	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0,381
3-Metil-fenola	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0,287
1,2-Benzenodiola	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,079
1,4-Benzenodiola	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,265
4-Etil-fenola	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	0,316
2-Metoxi-fenola	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	4,261
p-Isopropenil fenola	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	0,343
Estirenglikola	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,136
Bentzil Azetatoa	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,070
Etil Fenil Azetatoa	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	2,977

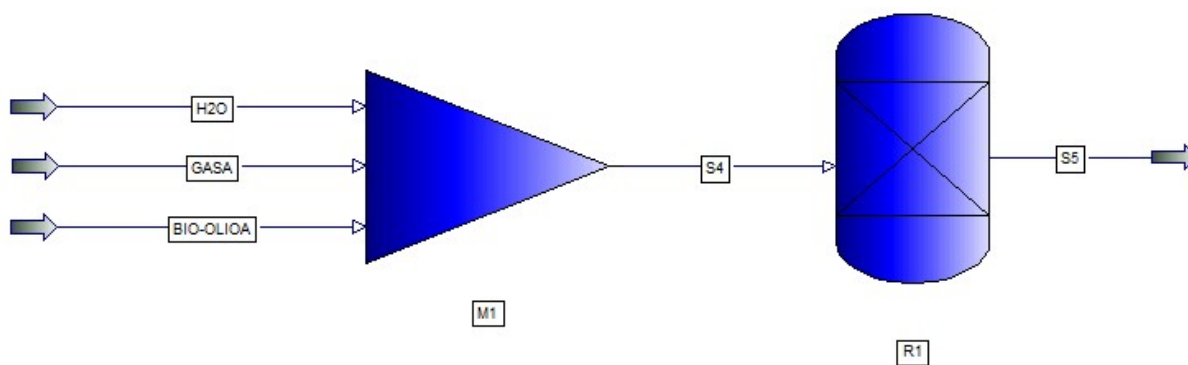
**5. Taula.** Erreformakuntzara sartzen den bio-olio korrontea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina (jarraipena).

Konposatua	Formula	Etekina (% masa)
<b>Furanoak</b>		<b>3,319</b>
Furanoa	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	0,710
Furfurala	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,083
2-Furanmetanola	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,745
Tetrahidro-2-furanmetanola	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,781
<b>Sakaridoak</b>		<b>4,463</b>
Dilaktidoa	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	1,563
Azido dilaktikoa	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	2,900
<b>Zetonak</b>		<b>6,429</b>
Azetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,672
1-Hidroxi-2-propanona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,534
Metil Propil Zetona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0,269
Ziklohexanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2,595
Azido lebulinikoa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,269
Azetobanilona	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1,090
<b>Identifikatu gabeak</b>		<b>12,609</b>
1,3-Benzenodiola	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,609

Gas eta bio-olioaren frakzioen konposaketan oinarrituz, erreformakuntza etapara sartuko den pirolisi hegazkorren formula molekularra CH<sub>1,23</sub>O<sub>0,44</sub> da, lurrina (ura) kontuan hartu gabe.

### 3.2. SIMULAZIO BALDINTZAK

Pirolisi hegazkorren lurrin erreformakuntzan ikerturiko aldagaiak temperatura eta lurrin/biomasa (S/B) ratioa dira. S/B aldagaia ikertzeko, biomasa kantitatea (100 kg/h) konstante mantentzen da, ur-lurrin kantitatea aldatuz. 9. Irudian, prozesu hau simulatzeko PRO II-n erabilitako diagrama erakusten da, lehengaiak nahasteko nahasgailu batez (M1) eta erreformakuntza erreaktore (R1) batez osaturikoa. 6. Taulan, simulazioan erabilitako parametro eta operazio baldintzak laburbiltzen dira.

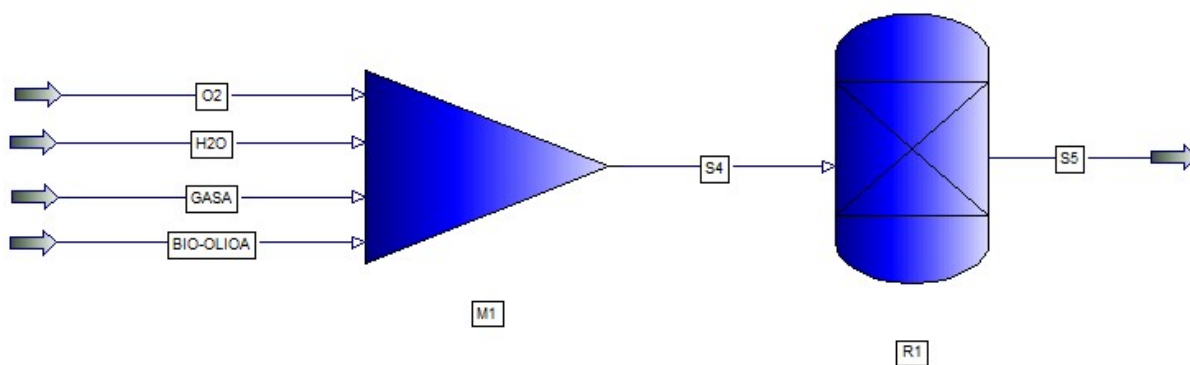


**9. Irudia.** Erreformakuntza prozesuaren simulaziorako PRO II programan erabilitako eskema.

**6. Taula.** Pirolisiko hegazkorren lurren erreformakuntzaren simulazioan ikerturiko parametro eta operazio baldintzak.

Ikerturiko parametroa	Operazio baldintzak
Temperatura 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C	S/B = 4
S/B 2, 3, 4, 5	Temperatura = 600 °C

Pirolisi hegazkorren oxigenozko lurren erreformakuntzan ikerturiko aldagaiak temperatura, lurren/biomasa (S/B) ratioa eta baliokidetasun erlazioa (sartzen den O<sub>2</sub> kantitatearen eta errektuntza osoa izateko estekiometrikoki behar denaren arteko erlazioa, ER) dira. 10. Irudian prozesu hau simulatzeko PRO II-n erabilitako diagrama erakusten da. Ikus daitekeen bezala, 9. Irudiarekin dagoen ezberdintasun bakarra, elikaduran O<sub>2</sub> korrontea gehitzen dela da. 7. Taulan, simulazioan aztertutako parametro eta operazio baldintzak laburbiltzen dira.



**10. Irudia.** Oxigenozko lurren erreformakuntzaren simulaziorako PRO II programan erabilitako eskema.

**7 Taula.** Pirolisiko hegazkorren oxigenozko lurren erreformakuntzaren simulazioan ikerturiko parametro eta operazio baldintzak.

Ikerturiko parametroa	Operazio baldintzak
Temperatura	500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C
S/B	0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4
ER	0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2

### 3.3. SIMULAZIO EMAITZAK

Simulazioak burutu ondoren, programan irteerako produktuen emari molarrak (kmol/h), irteerako hidrogenoaren emari masikoak (kg/h) eta erreakzio entalpien balioak (KJ/h) lortu dira. Kalkuluak 100 kg<sub>biomasa</sub>/h-ko egin direnez, emaitzak oinarri honekiko lortu dira.

Prozesuko emaitzak kuantifikatzeko asmoz, hurrengo erreakzio indizeak definitu dira (Arregi, 2017):

- Karbono edukidun konposatuen etekina ( $Y_i$ , %):  $i$  konposatu bakoitzak duen C etekina, pirolisiko hegazkorren korronteko C etekinean oinarrituz kalkulatu da.

$$Y_i = \frac{F_i}{F_{\text{hegazkorrak}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Non  $F_i$  eta  $F_{\text{hegazkorrak}}$   $i$  produktuaren eta pirolisiko hegazkorren emari molarrak diren.

- $H_2$  etekina ( $Y_{H_2}$ , %): etekin hau kalkulatzeko, lortzen den  $H_2$  emari molarra, 4. erreakzioaren arabera estekiometriak onartzen duen  $H_2$  maximoagatik zatitzen da.

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2}^0} \cdot 100 \quad (8)$$

Non  $F_{H_2}$  prozesuan lorturiko  $H_2$ -ren emari molarra den eta  $F_{H_2}^0$  estekiometriak onartzen duen  $H_2$ -ren emari molar maximoa.

- Konbertsioa ( $X$ , %): konbertsioaren bidez, erreformakuntza etapara elikatzen diren karbono moleetatik produktu gaseosoetan berreskuratutakoak adierazten dira. Karbonodun konposatuen etekinen batukaria bezala kalkulatu da.

$$X = \sum Y_i \quad (9)$$



## 4. EMAITZAK

### 4.1. LURRUN ERREFORMAKUNTZA

Jarraian, 9. Irudiko prozesua 6. Taulan azaldutako parametroekin simulatuz lortu diren emaitzak aztertuko dira. Ondoren, simulazioko emaitzak Arregik (2017) esperimentalki lortutakoekin konparatuko dira.

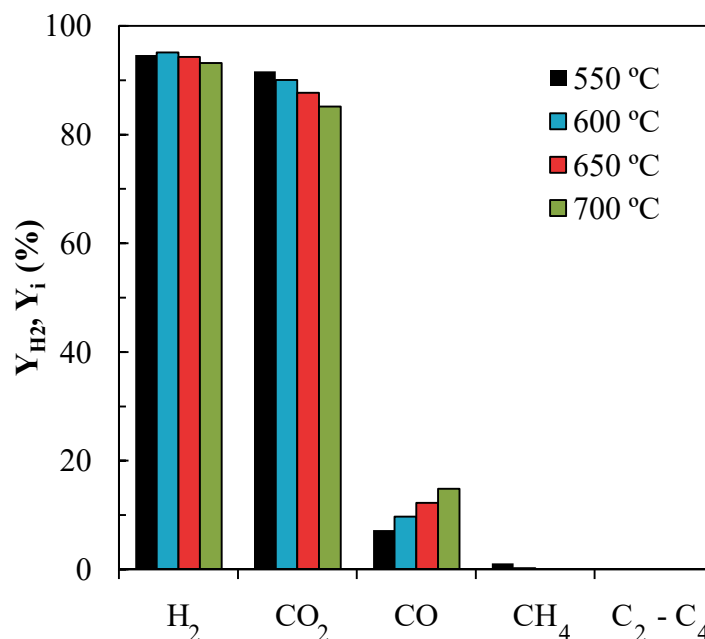
#### 4.1.1. Operazio baldintzen eragina

2.3.2. atalean azaldu diren erreformakuntza prozesuetan kontsideratu beharreko operazio baldintza garrantzitsuenak aztertu dira: tenperatura eta lurrun/biomasa ratioa. Agerikoa denez, denbora espazialaren eragina ez da aztertu, programa honen bidez oreka erreakzioak simulatu direlako.

#### *Tenperatura*

Temperaturaren eragina aztertzeko, S/B ratioa konstante mantendu da, 4 balioan, eta tenperatura 550-700 °C tartean aldatu da, Arregik (2017) emaitza esperimentalak lortzeko erabili zituen operazio baldintza berdinak, alegia. 11. Irudian, tenperaturak produktu gaseosoen etekinetan daukan eragina erakusten da.

Aipatzekoa da hidrogenoaren etekina estekiometriak onartzen duen maximoan oinarritzen dela (8. Ekuazioa) eta gainontzeko konposatuena erreformakuntza etapara elikatutako karbono moletan (7. Ekuazioa). Bio-olioaren konbertsioa % 100-ekoa izan da saiakuntza guztietan, eta oreka termodinamikoaren baldintzapean, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> eta H<sub>2</sub>O izan dira lortutako produktu nagusiak.



**11. Irudia.** Tenperaturak konposatuen etekinetan duen eragina. Operazio baldintza: S/B =4.

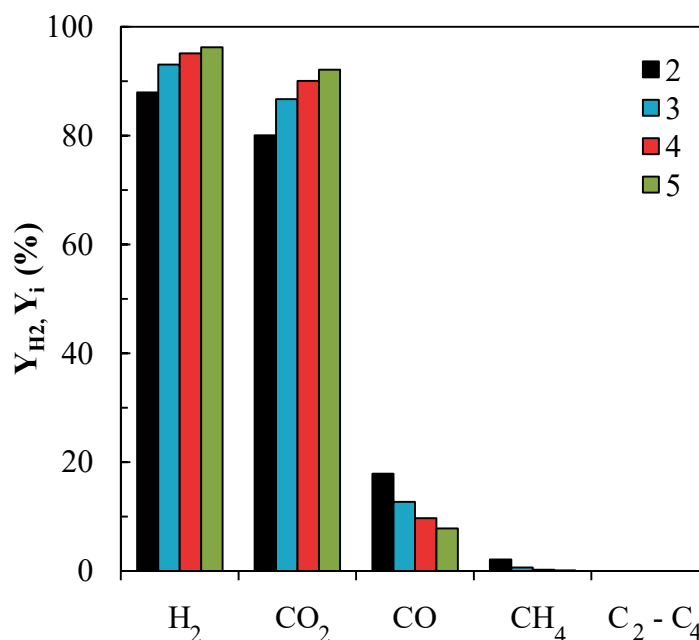
11. Irudiko grafikoan ikus daitekeen bezala, H<sub>2</sub>-ren etekina 600 °C-tan igo egiten da, maximoa lortuz (% 95), eta hemendik aurrera berriro jaisten da. CO<sub>2</sub>-ren etekina era konstante batean murrizten da, eta CO-rena joera konstante batean igo.

Izan ere, erreformakuntza erreakzioa (endotermikoa) temperatura altuetan faboratzen da, CO eta H<sub>2</sub> gehiago sortuz. Aldiz, WGS erreakzioa (exotermikoa) temperatura altuetan ez da faboratzen, eta CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub> kontsumitzea eragiten du. Bi joera hauen konbinazioak 600 °C-tan ematen den H<sub>2</sub>-ren etekin maximoa lortzea eragiten du. Ondoren, H<sub>2</sub>-ren ekoizpena murriztuz doanez, WGS erreakzioak garrantzi gehiago daukala ikus daiteke, sortzen dena baino gehiago kontsumitzen delako.

H<sub>2</sub>-ren ekoizpen maximoa 600 °C-tan lortzen da, hau 118,5 g<sub>H2</sub>/kg<sub>biomasa</sub>-koa izanik.

### Lurrun/biomasa (S/B) ratioa

S/B erlazioaren eragina aztertzeko, temperatura 600 °C-tan konstante mantendu da, eta S/B 2-5 tartean aldatu da, Arregik (2017) bere ikerketan burutu bezala. 12. Irudian, S/B erlazioak produktu gaseosen etekinetan daukan eragina erakusten da.



**12. Irudia.** S/B erlazioak konposatuen etekinetan duen eragina. Operazio baldintza: T =600°C.

12. Irudian ikus daitekeen bezala, H<sub>2</sub>-ren eta CO<sub>2</sub>-ren etekinen handitzeko joera konstantea beha daiteke. Izan ere, S/B-ren balioa handitzean, ur kantitate gehiago sartzen da erreformakuntza erreaktorera, erreakzio inguruneko ur-lurrunaren presio partziala handituz. Honek, erreformakuntza (2. eta 5. erreakzioak) erreakzioak eta WGS erreakzioa (3. erreakzioa) desplazatzen ditu, ondorioz, H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> handituz.

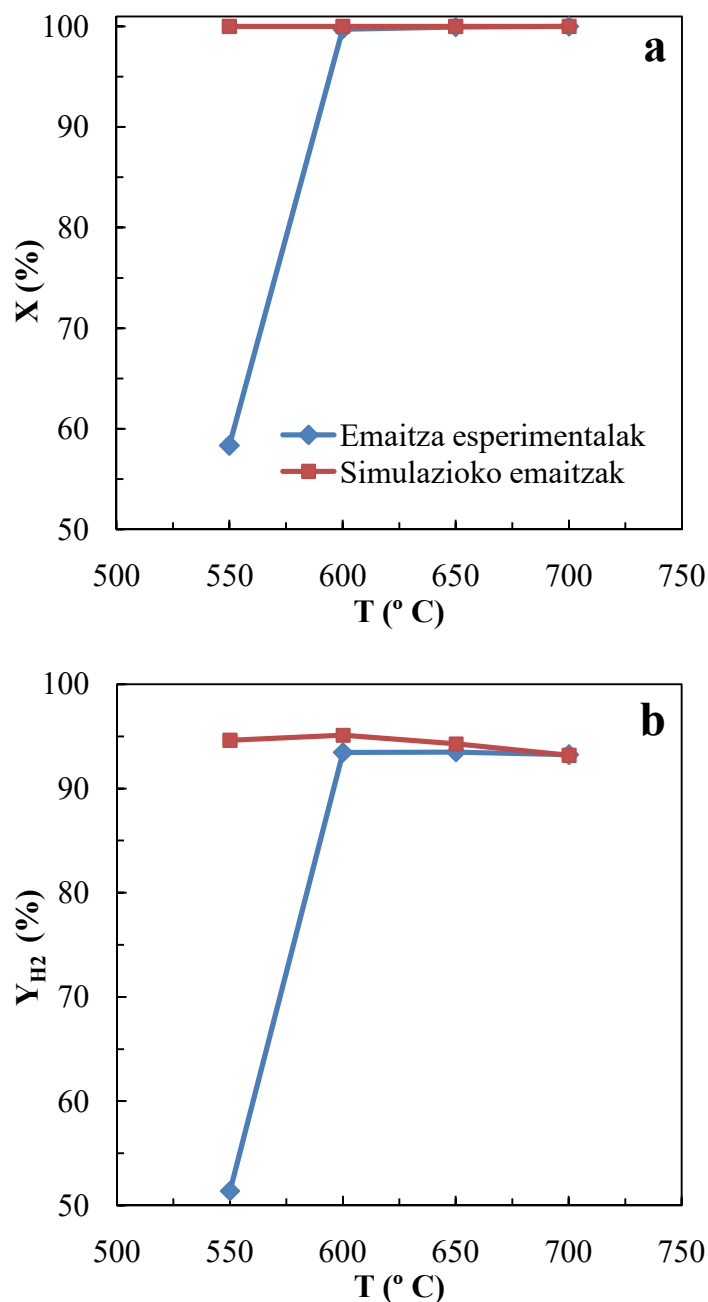
Aldiz, CO-ren eta CH<sub>4</sub>-en etekinak murriztu egiten dira. Erreformakuntza erreakzioen ondorioz sortzen den CO-a WGS erreakzioak kontsumitu egiten duelako, eta metanoaren erreformakuntza desplazatzen delako.

Kasu honetan, H<sub>2</sub>-ren ekoizpenak joera konstantea jarraitzen du, 109,5 g<sub>H2</sub>/kg<sub>biomasa</sub>-tik 119,8 g<sub>H2</sub>/kg<sub>biomasa</sub>-ra igotzen delarik.

Hala ere, S/B parametroa era egokian zehaztu behar da, kontsiderazio energetikoak ere kontuan hartu behar baitira. Izan ere, S/B erlazioaren handipenak, ur kantitate gehiago lurruntzea suposatzen du, beharizan energetikoak handituz.

#### 4.1.2. Emaitza esperimentalekin konparaketa

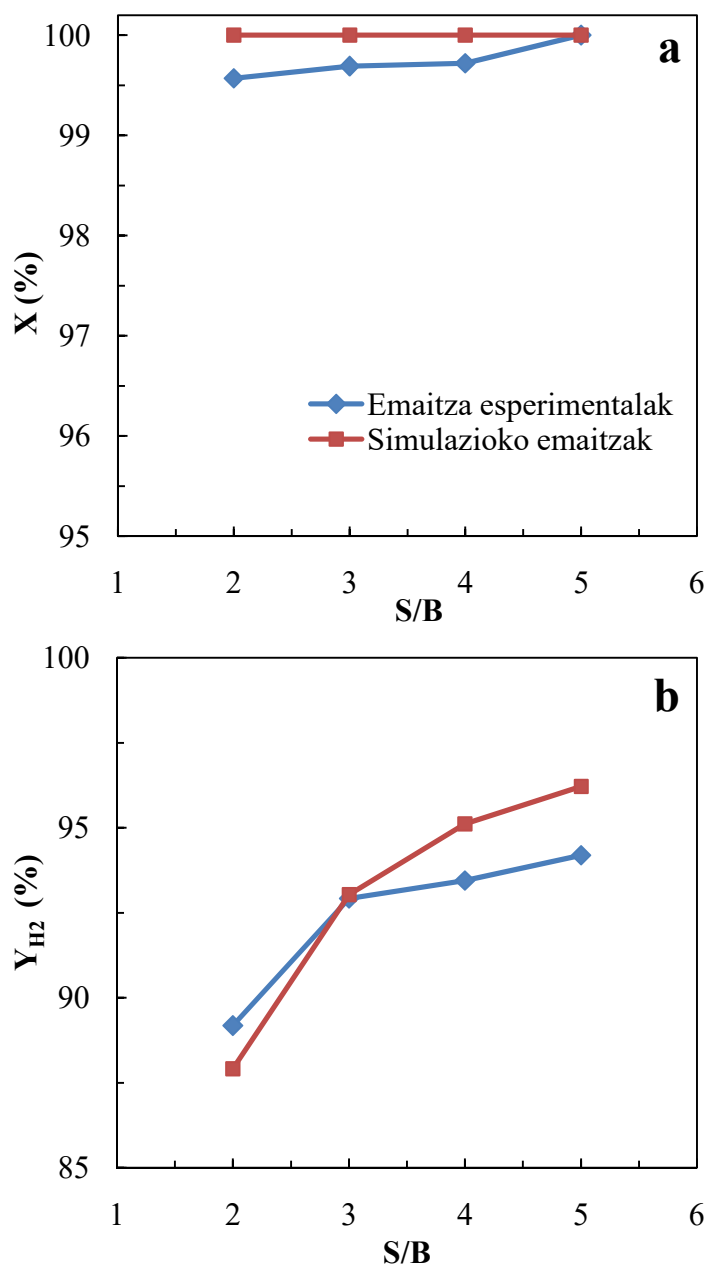
Atal honetan, 4.1.1. atalean lortutako konbertsioa eta hidrogeno etekinak Arregik (2017) esperimentalki lortutakoekin konparatuko dira, simulazio tresna honen egokitasuna aztertzeko asmoz. 13. Irudian, tenperatura aldagai izanik lortutakoak konparatzen dira, eta 14. Irudian, S/B aldagai izanik lortutakoak.



**13. Irudia.** Emaitza esperimentaletan eta simulazioan, tenperaturak konbertsioan (a) eta  $H_2$ -ren etekinetan (b) duen eraginaren arteko konparaketa. Operazio baldintzak:  $S/B = 4$ ;  $\tau = 20$   $g_{kat} \text{ min } g_{hegazkorrak}^{-1}$  (emaitza esperimentalen kasuan).

Simulazioan lortutako emaitzak oreka egoerari dagozkionak dira. Emaitza esperimentaletan, 13.a Irudian ikus daitekeen bezala, 550 °C-tan, konbertsioa ez da osoa (% 58,3), eta orekakoarekin alderatuz asko aldentzen da. Izan ere, temperatura horretan, erreformakuntza erreakzioa zinetikoki geldoa da eta erabilitako denbora espazialarekin konbertsio baxua lortzen da. Ondorioz, 13.b Irudian joera berdina antzeman daiteke. Konbertsioa baxua denean, hidrogenoaren ekoizpena ere baxua da. Hidrogenoaren etekinak bi kasuetan daukan joera berdina da, 6.b Irudian eta 11. Irudian ikusi den bezala. Beraz, Arregik (2017) ondorioztatu bezala, 600 °C-ko temperatura optimoa da.

Tenperatura handituz joan ahala, erreakzio abiadura (erreakzioen zinetika) handitu egiten da, eta emaitzak orekakoetara hurbiltzen dira. Beraz, temperatura altuetako emaitza esperimentalak, simulazioan lortutakoen antzekoak dira.



**14. Irudia.** Emaitza esperimentaletan eta simulazioan, S/B erlazioak konbertsioan (a) eta H<sub>2</sub>-ren etekinetan (b) duen eraginaren arteko konparaketa. Operazio baldintza: T =600°C; τ =20 g<sub>kat</sub> min g<sub>hegazkorrak</sub><sup>-1</sup> (emaitza esperimentalen kasuan).

14.a Irudiari erreparatuz, kasu honetan konbertsioa altua da. Izan ere, esperimentu hau 600 °C-tan burutu da, eta 13.a Irudian ikus daitekeen bezala, temperatura honetan konbertsio altua lortzen da. Gainera, S/B ratioa handituz joan ahala, konbertsioaren balioak orekakoetara hurbiltzen dira, azkenik, S/B erlazioa altuenean (5), % 100-eko balioa lortzen delarik.

14.b Irudian, S/B =2 puntuan, lortutako emaitza esperimentalak orekakoaren gaintik dagoenez, errore esperimentalak dagoela ondoriozta daiteke. S/B esperimentalki ikertzeko, ur emaria da konstante mantentzen dena, ohandzearen fluidizazio erregimena saiakuntza guztietan antzekoa izateko. Beraz, biomasa kantitatea da aldatzen dena. Hala ere, S/B baxuetan, biomasa gehiago elikatzeak ohandzearen fluidizazio erregimenean eta pirolisi etapako bero transferentzian ere eragina izan dezake. Beraz, hauetako arazo esperimentalen bat izan daiteke emaitza horren oinarria.

Jarraian, 8. Taulan, Arregik (2017) 600 °C-tan, S/B =4 balioarekin eta denbora espaziala aldagai izanik lortutako konbertsioaren eta H<sub>2</sub>-ren etekinen balio esperimentalak, simulazioan baldintza berdinetan lortutakoekin konparatuko dira.

**8. Taula.** Esperimentalki ( $\tau$  ezberdinetan) eta simulazioan lortutako konbertsio (X) eta hidrogeno etekinen (Y<sub>H<sub>2</sub></sub>) emaitzak. Operazio baldintzak: 600 °C eta S/B=4.

	$\tau$ (g <sub>kat</sub> min g <sub>hegazkorrak</sub> <sup>-1</sup> )	X (%)	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
Emaitza esperimentalak	2,5	27,30	16,71
	5	53,47	40,25
	10	91,67	84,90
	15	98,50	91,80
	20	99,72	93,45
	30	99,70	95,80
Simulazioko emaitzak	-	100	95,11

8. Taulan ikus daitekeenez, espero bezala, zenbat eta katalizatzaile kantitate gehiago erabili, emaitzak orekako balioetara gehiago hurbiltzen dira. 30 g<sub>kat</sub> min g<sub>hegazkorrak</sub><sup>-1</sup>-ko denbora espazialarekin lortutako emaitzak dira simulazioko emaitzei gehien iruditzen direnak; H<sub>2</sub>-ren etekin altuagoa lortzen dela ere ikus daiteke, orekako baina altuagoa izanik, errore esperimentaltzat joz. Beraz, esan daiteke 30 g<sub>kat</sub> min g<sub>hegazkorrak</sub><sup>-1</sup>-ko denbora espazialarekin oreka termodinamikoaren baldintzetara hurbiltzen dela prozesua eta beraz katalizatzailea jada soberan dagoela. Hala ere, 20 g<sub>kat</sub> min g<sub>hegazkorrak</sub><sup>-1</sup>-ko denbora espazialarekin ere konbertsio eta hidrogeno etekin altuak lortzen dira.

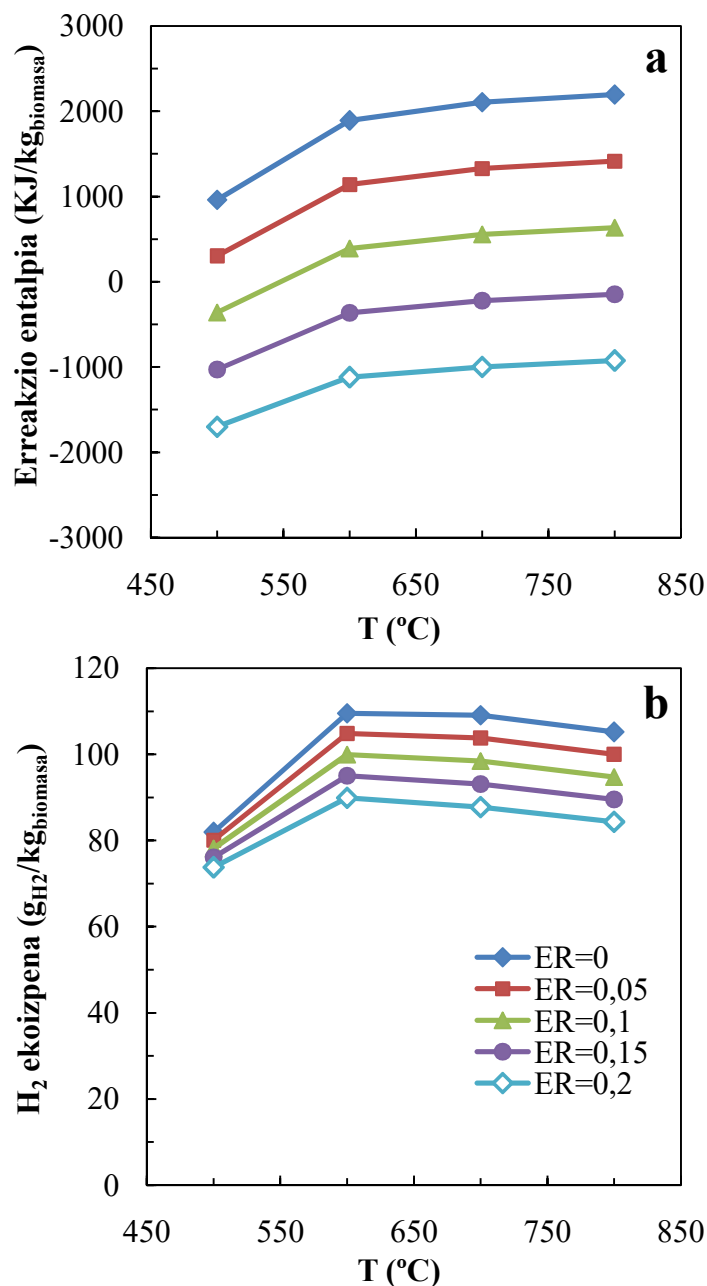
## 4.2. OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZA

Jarraian, 10. Irudiko prozesua 7. Taulan azaldutako parametroekin simulatuz lortu diren emaitzak aztertuko dira. Simulazio hauekin, 4.2.1. atalean ER aldagaiaren eragina aztertuko da. Ondoren, saiakuntza hauetan operazio autotermikoa lortu den ER balioekin egin da simulazioa. Operazio autotermikoen saiakuntzetan lorturiko emaitzak 4.2.2. atalean aztertuko dira.

### 4.2.1. Oxigeno kantitatearen eragina

Erreformakuntza prozesura oxigenoa sartzeak erreazio entalpian eta hidrogenoaren ekoizpenean duen eragina aztertu da, 3.2. atalean definitu den ER parametroa oinarri bezala

erabiliz. 15. Irudian, S/B 2 balioarekin lortu diren erreakzio entalpiaren emaitzak (a grafikoa) eta hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera (b grafikoa) irudikatu dira, ER eta temperatura ezberdinetan.



**15. Irudia.** ER balio bakoitzerako, temperatura handitzen den heinean erreakzio entalpiak (a) eta hidrogenoaren ekoizpenak (b) duten bilakaera. Operazio baldintza: S/B=2.

15.a Irudiari erreparaturaz, erreakziora sartzen den oxigeno kantitatea handitu ahala, erreakzio entalpia edo prozesuan aplikatu beharreko energia (beroa) txikiagoa da. ER balio txikiatarako (0 eta 0,05), erreakzioa guztiz endotermikoa da, eta sistemak beroa xurgatu egiten du. Aldiz, ER balio handietarako (0,15 eta 0,2), erreakzioa guztiz exotermikoa da, eta sistemak beroa askatu egiten du. ER 0,1 balioarekin, prozesua exotermikoa izatetik endotermikoa izatera pasatzen da, beraz, 500 °C-tik 600 °C-tarako temperatura batean, prozesua autotermikoa da. Laburbilduz, ER handitu ahala, erreakzioa endotermikoa izatetik exotermikoa izatera pasatzen da, erreakzio globalera oxidazio erreakzioek duten bero ekarpenagatik.

Temperatura handitzen den heinean ere, erreakzio entalpia handiagoa da. Temperatura handitu ahala, WGS erreakzioa ez da desplazatzen, exotermikoa izanik temperatura baxuetan faboratzen delako. Ondorioz, orekako erreakzio endotermikoen (erreformakuntza) desplazamendua faboratzen da, entalpiak balio positiboetarako joera hartuz.

15.b Irudiarri erreparatuz, ER balioa handitu ahala, hidrogenoaren ekoizpena murriztu egiten da. Izan ere, zenbat eta erreformakuntza erreaktorera oxigeno gehiago elikatu, H<sub>2</sub>-ren errekuntza gertatuko da, honen ekoizpena murriztuz

Beste alde batetik, hidrogenoaren ekoizpenean temperaturak duen eragina berdina da ER balio guztietarako. H<sub>2</sub>-ren ekoizpen maximoa 600 °C-tan lortzen da, 11. Irudiko H<sub>2</sub>-ren etekinaren kasuan aztertu den bezala. Temperatura altuetan WGS erreakzioaren oreka eta baxuetan erreformakuntzarena ez dira faboratzen, beraz, kasu honetan ere, bi joera hauen konbinazioak 600 °C-tan ematen den H<sub>2</sub>-ren ekoizpen maximoa lortzea eragiten du. 600 °C-tatik aurrera hidrogenoaren ekoizpena jaitsi egiten da. Beraz, bio-olioaren erreformakuntzak temperatura altuetan sortzen duen hidrogenoa, WGS erreakzioak kontsumitzen du.

16. Irudian, 600 °C-tan lortu diren erreakzio entalpiaren emaitzak (a grafikoa) eta hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera (b grafikoa) irudikatu dira, ER eta S/B ezberdinetan.

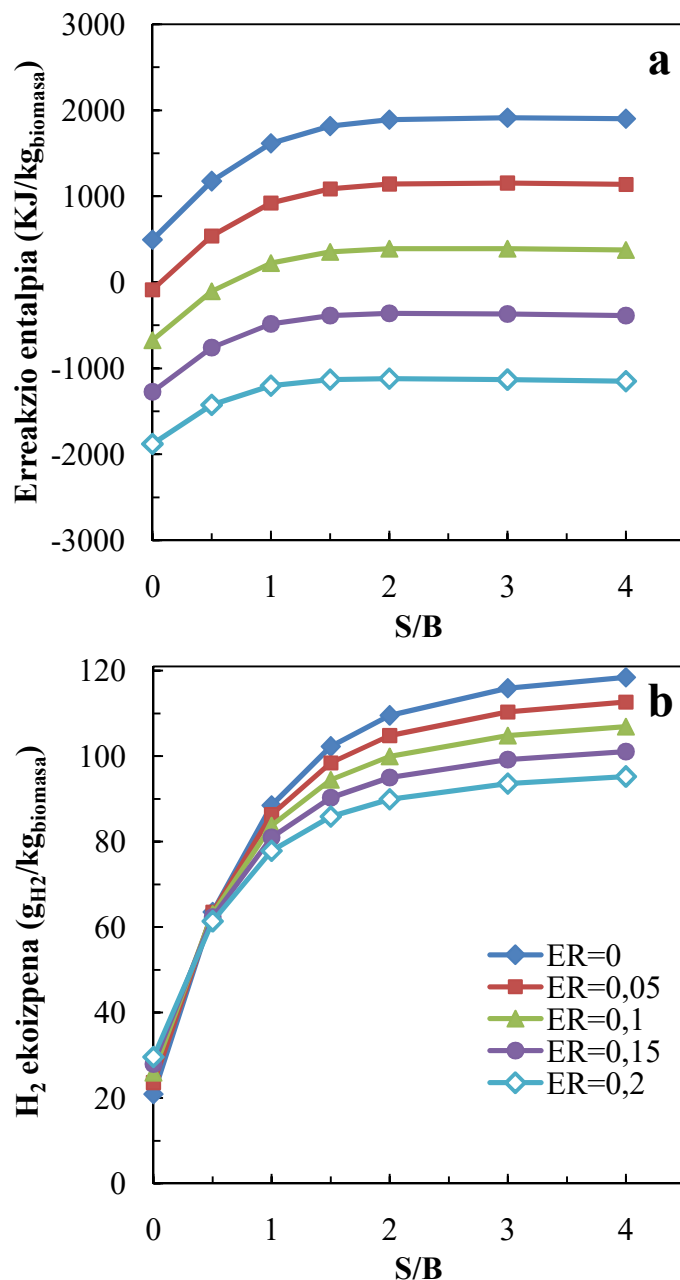
16.a Irudiarri erreparatuz, erreakziora sartzen den oxigeno kantitatea handitu ahala, erreakzio entalpia edo prozesuan aplikatu beharreko energia (beroa) txikiagoa da, 15.a Irudian ondorioztatu den bezala. ER balio txikian (0), erreakzioa guztiz endotermikoa da, eta sistemak beroa xurgatu egiten du. Aldiz, ER balio handietarako (0,15 eta 0,2), erreakzioa guztiz exotermikoa da, eta sistemak beroa askatu egiten du. Oraingoan, ER 0,05 eta 0,1 balioarekin, prozesua exotermikoa izatetik endotermikoa izatera pasatzen da, beraz, 0-1 S/B balio tartean, prozesua autotermikoa da. Beraz, ER handitu ahala, prozesuan energia (beroa) gutxiago aplikatu behar da, oxidazio erreakzioek duten bero ekarpenagatik.

Beste alde batetik, S/B erlazioaren eraginari erreparatuz, hau handitzen den heinean, erreakzio entalpia edo prozesuan aplikatu beharreko energia (beroa) hasieran handituz doala beha daiteke, ondoren egonkortu eta S/B balio handienean murriztu egiten da. Hasieran, ur-lurrunaren kantitatea handitu ahala, erreformakuntza erreakzioak (endotermikoak) desplazatu egiten dira. S/B-ren 2 baliotik aurrera, erreformakuntza erreakzioak CO-ren ekoizpenera desplazatuta egonik eta lurrun kantitatea gehiegizkoa denean, WGS erreakzioa (exotermikoa) desplazatzen da, eta horregatik energiaren murrizketa txikia gertatzen da.

16.b Irudian, lurrunik eta oxigenorik sartu gabe (S/B=0 eta ER=0) hidrogeno ekoizpen baxuena ematen duen puntua da. Hidrogeno hau pirolisi hegazkorrek dakarten urarekin bakarrik sortzen da (biomasaren hezetasuna eta pirolisian sortzen den ura). S/B=0 puntuan, ER-ren balioa handitu ahala, hau da, sartzen den oxigenoaren kantitatea handitu ahala, hidrogenoaren ekoizpena apur bat handitu egiten da. Izan ere, oxigenoak konbustioa eragiten du, CO<sub>2</sub>, CO eta H<sub>2</sub>O sortuz. Ondorioz, H<sub>2</sub>O kantitate handiagoarekin erreformakuntza erreakzioak desplazatuko dira eta CO-a eta urarekin WGS erreakzioa, H<sub>2</sub>-ren ekoizpena handituz.

S/B=0 baliotik aurrera, ER balioa handitu ahala, hidrogenoaren ekoizpena murriztu egiten da, 15.b Irudian bezala. Izan ere, zenbat eta erreformakuntza erreaktorera oxigeno gehiago elikatu, H<sub>2</sub>-ren errekuntza gertatuko da, gutxiago ekoiztuz.

S/B erlazioa handituz joan ahala, hidrogeno ekoizpena handituz doa; ur-lurrinak erreformakuntza erreakzioak desplazatzen dituelako. Hasieran, lurrunik gabe (S/B=0), oxigeno kantitate maximoarekin lortzen da hidrogeno ekoizpen maximoa. Hala ere, joera hau lurrina sartu ahala aldatu egiten da, S/B 0,5-ean zehazki. Puntu honetatik aurrera, oxigenorik sartu gabe hidrogeno gehiago lortzen da, ez delako honen errekuntza gertatzen; zenbat eta O<sub>2</sub> gutxiago elikatu, H<sub>2</sub> erretzeko aukera gutxiago dago.



**16. Irudia.** ER balio bakoitzerako, S/B erlazioa handitzen den heinean erreakzio entalpiak (a) eta hidrogenoaren ekoizpenak (b) duen bilakaera. Operazio baldintza: T =600 °C.

#### 4.2.2. Operazio autotermikoa

*Operazioa autotermikoa egiten duten ER balioen lorpena*



15.a eta 16.a Irudietan ikus daitekeen bezala, tenperatura eta S/B ezberdinetan egindako saiakuntzetan ER balio ezberdinetan erreakzio entalpiaren balio bat lortu da. Adibidez, tenperatura eta S/B zehatz baterako bi grafiko hauetan lortutako erreakzio entalpien joera 9. Taulan erakusten da.

**9. Taula.** ER balio ezberdinetan lortutako erreakzio entalpiaren balioak. Operazio baldintzak:  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  eta  $S/B = 2$ .

	ER				
	0	0,05	0,1	0,15	0,2
<b>Erreakzio entalpia (KJ/kg<sub>biomasa</sub>)</b>	1889,5	1141,9	390,9	-363,3	-1119,7

Ikus daitekeen bezala, erreakzio entalpiaren joera balio positiboetatik negatiboetara pasatzea da. Ondorioz, kasu honetan, erreakzio entalpiak 0 balioa lortuko du ER 0,1-0,15 tarteko balioen batean. Joera honi lerro zuzena dagokionez, zuzenaren ekuazioaren bidez lortuko da operazio autotermikoa egiten duen ER-ren balioa; kasu honetarako zehazki, 0,126-koa dena.

Horrela, tenperatura eta S/B ezberdinetarako, operazio autotermikoa egiten duten ER balio guztiak lortu dira.

#### *Operazio autotermikoaren simulazioa*

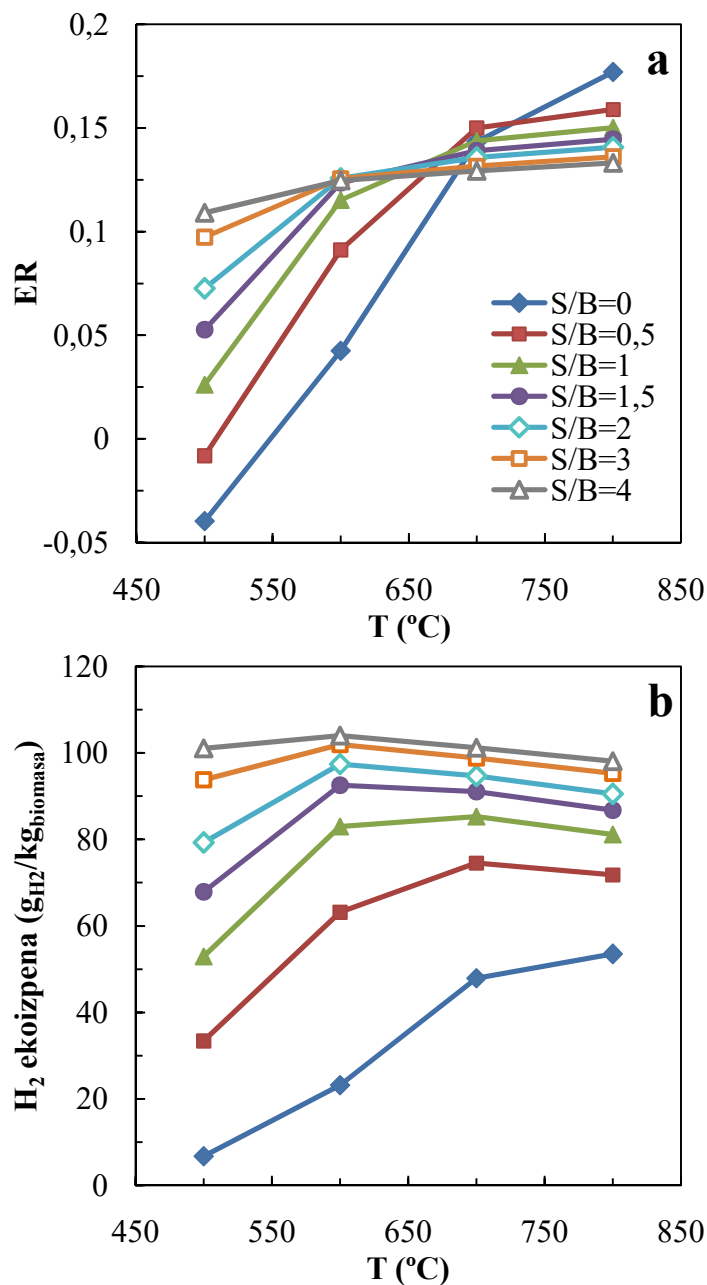
Operazio autotermikoa egiten duten ER balioei dagokien oxigeno kantitatearekin, 10. Irudiko prozesua berriro simulatu da. Jarraian, ER balio hauen joera (a) eta baldintza hauetan hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera (b grafikoa) irudikatu dira. 17. Irudian S/B balioetako eta 18. Irudian tenperatura ezberdinetako joerak erakusten dira.

Hasteko, 17.a Irudiarri erreparatuz,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan S/B 0 eta 0,5 balioetarako lortzen diren ER balio negatiboek ez daukate zentzu fisikorik. Izan ere, baldintza hauetan erreakzioa guztiz exotermikoa da eta ez dago autotermikoa bilaka dezakeen ER baliorik.

Alde batetik, tenperatura handitu ahala, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa handituz doa. Izan ere, tenperatura handitzeak erreakzio endotermikoak (erreformakuntza) faboratzen ditu, baina ez exotermikoen (WGS) desplazamendua.

S/B erlazioaren eragina azaltzeko, ur-lurrunaren presio partzialaren aldaketa kontuan hartu beharra dago. S/B =0 balioan, erreakzio ingurunean dagoen ur kantitatea oso txikia da (biomasaren pirolisian sortzen dena eta daukan hezetasuna). Baldintza honetan eta tenperatura baxuetan, ia ez da erreformakuntza gertatzen, erreakzio honen endotermikotasunagatik eta uraren presio partzial baxuagatik. Tenperatura handitu ahala, erreakzio ingurunean ura erreformakuntza erreakzioetan kontsumituko da (hauek direlako tenperatura altuetan desplazatzen diren erreakzioak, endotermikoak), eta ondorioz, ez da urik geratuko WGS erreakzioaren desplazamendurako. Honek, erreakzioaren endotermikotasuna handitu egingo du, aldi berean, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa handituz. Gainera, ER balioaren handitze honek, hau da, oxigeno gehiago elikatzeak, atmosfera oxidatzaileago bat eragingo du,  $\text{CO}_2$ -ren presio partziala handituz. Beraz, tenperatura oso altuko puntuan, erreformakuntza lehorreko erreakzioak ( $\text{CO}_2$ -ren bitarteko erreformakuntza alegia) faboratuko dira, erreakzio entalpiaren handipena azaltzen duena (erreakzio hau ez da exotermikoa den beste batengatik orekatuko).

S/B =0,5 balioetik aurrera, erreakzio ingurunean badago erreformakuntza erreakzioak desplazatzeko adina lurrin, eta beraz, endotermikotasuna handituz joango da, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa handituz. Ikusten diren joerak erreformakuntza (endotermikoa) eta WGS (exotermikoa) erreakzioen arteko konpentsazioagatik ematen dira. Horregatik, S/B-ren balio altuetan, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa tenperaturarekin ez da hainbeste handitzen, ur-lurrunaren presio partzial altu bat izateak WGS erreakzioa ere desplazatzen, erreakzioaren endotermikotasuna jaitsi egiten delako.



**17. Irudia.** S/B balio bakoitzerako, temperatura handitzen den heinean operazio autotermikoa lortzeko beharrezko ER-ren balioak (a) eta ER balio hauekin lortutako H<sub>2</sub>-ren ekoizpenak (b) duen bilakaera.

17.b Irudian, temperatura 500 °C-tik 600 °C-ra handitzean, hidrogeno ekoizpena handitu egiten da S/B erlazio guztietan, tenperaturaren igoerak erreformakuntza erreakzioak (endotermikoak) desplazatzen dituelako. Beste alde batetik, erreakzio ingurunekeo ur-lurrunaren kantitatea

handitu ahala, hau da, S/B erlazioa handitu ahala, hidrogeno kantitatearen ekoizpena handitzen da, uraren presio partzialaren igoerak erreakzio guztiek H<sub>2</sub>-ren ekoizpenera duten desplazamendua azkartzen baitu. Izan ere, S/B-ren balio altuetan, erreformakuntza erreakzioak CO-ren ekoizpenera desplazatuta egonik eta lurrun kantitatea gehiegizkoa izanik, WGS erreakzioa desplazatzen da, hidrogeno ekoizpena areagotuz.

600 °C-tik aurrera, S/B balio altuetan, hidrogeno ekoizpen hau tenperaturarekin murriztu egiten da, H<sub>2</sub> kontsumitzen duen alderantzizko WGS erreakzioa desplazatzen delako. Gainera, a grafikoan ikusi bezala, prozesua autotermikoa izateko behar den ER balioa handitzeak, H<sub>2</sub>-ren errektuntza ekarriko du. Erreakzio eta joera hauen konbinazioa dela eta, H<sub>2</sub>-ren ekoizpen maximoa 600 °C-tan lortzen da S/B erlazio altuetan (1.5, 2, 3, 4), 700 °C-tan S/B erlazio baxuetan (0.5, 1) eta 800 °C-tan S/B=0 den kasuan. Hala ere, S/B balio altuetan lortzen den hidrogeno ekoizpenaren arteko ezberdintasuna ez da oso handia. S/B 3 eta 4 balioekin lortzen dena adibidez, antzekoa da, eta beraz, erlazio hau handitzeak ez du H<sub>2</sub> etekina faboratzen. Hau, energetikoki, abantaila da; ur-lurrun gehiegi erabiltzeak kostu handia suposatzen baitu.

Haatik, S/B altuetan lan egiteko beharra, ur-lurrunak eragiten duen beste efektu batengatik izan daiteke. Izan ere, ur-lurrunak prozesuan zehar sortzen den kokearen gasifikazioa ekar dezake, katalizatzailearen egonkortasuna hobetuz. Baina hau esperimentalki aztertu beharreko aspektua da.

18.a Irudian ikus daitekeen bezala, 500 °C-tan, S/B-ren handitzeak erreformakuntza erreakzioak (endotermikoak) desplazatzea eragiten du, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa handituz. WGS erreakzioaren bilakaera ez da esanguratsua, oso desplazatua aurkitzen delako, beti ere, CO ematen duen erreformakuntzaren konbertsioaren araberakoa izanik.

600 °C-tara, hasierako areagotzea erreformakuntza erreakzioen desplazamenduaren ondorioz gertatzen da, prozesuaren endotermikotasuna eta aldi berean prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa handituz. S/B balioa handitzean, erreakzio ingurunean gehiegizko ur kantitatea egoteak, WGS erreakzioa ere desplazatzen du, prozesuaren endotermikotasuna eta prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa jaitsiz.

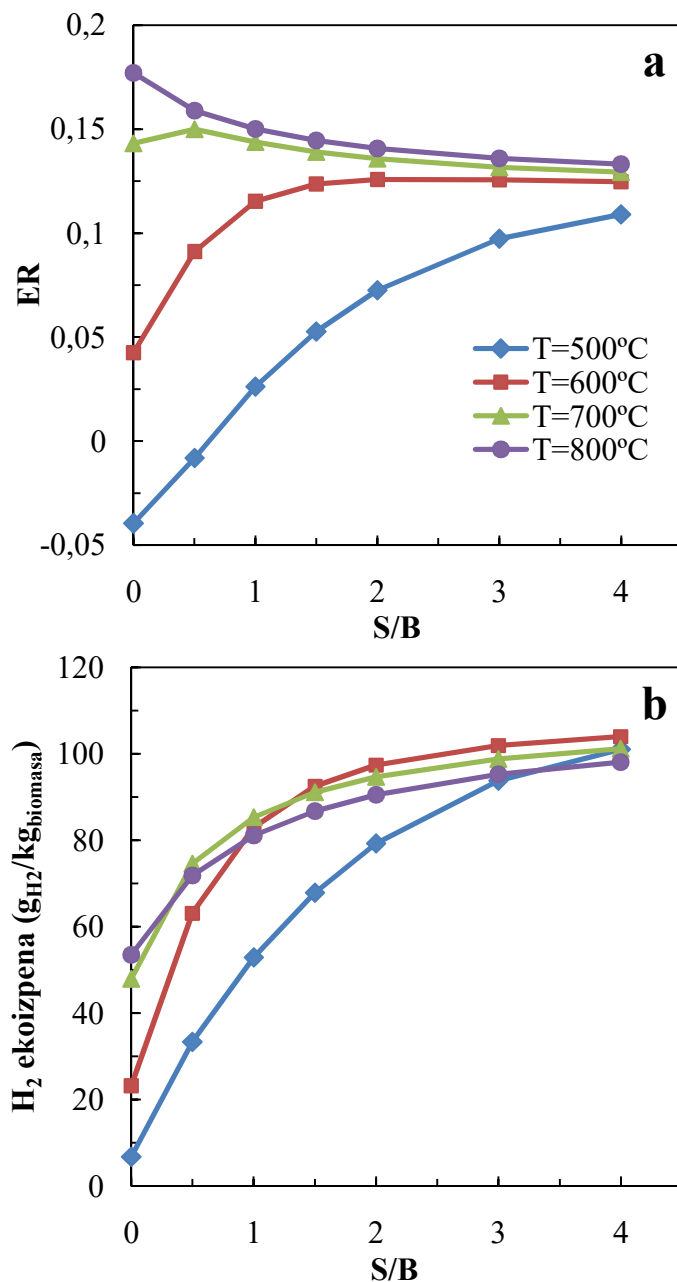
Temperatura altuetan, 700-800 °C-tan, erreformakuntza erreakzioak eskuinera guztiz desplazatuta daude, WGS erreakzioa ezkererantz guztiz desplazatuta dagoen bitartean. Honekin batera S/B erlazioa handitzeak edo H<sub>2</sub>O-ren presio partzialaren handitzeak, WGS erreakzioa (exotermikoa) eskuinerantz desplazatzea eragiten du, prozesua autotermikoa izateko beharrezko ER balioa jaitsiz.

Beste alde batetik, 18.b Irudian, S/B erlazioa eta temperatura handitu ahala, hidrogeno gehiago ekoizten dela ikusten da.

500 °C-tan, S/B-ren handitzeak erreformakuntza erreakzioak (endotermikoak) desplazatzea eragiten duenez, prozesua H<sub>2</sub> eta CO ekoiztera bideratuta dago. Erreformakuntza erreakzioetan sortutako CO-ak eta ur-lurrunaren kantitatearen handitzeak, WGS erreakzioa desplazatzen dute, beti ere, H<sub>2</sub> kantitatea handituz.

600 °C-tan, erreformakuntza erreakzioen desplazamendua gertatzen da, baina ez aldiz WGS erreakzioarena. Hala ere, S/B balioa handitzean, erreakzio ingurunean gehiegizko ur kantitatea egoteak, WGS erreakzioa ere desplazatzen du, hidrogeno kantitate handiagoa

lortzea ahalbidetzen duena. S/B maximoan, temperatura honetan lortzen da hidrogenoaren ekoizpen maximoa, bi erreakzioen joeren konbinazioagatik.

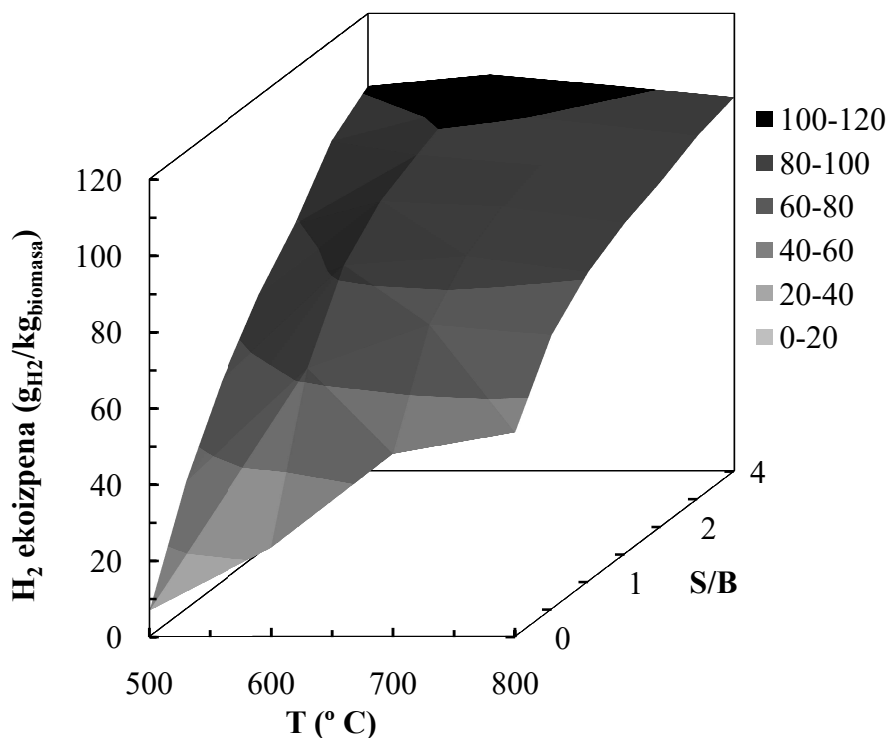


**18. Irudia.** Temperaturaren balio bakoitzerako, S/B erlazioa handitzen den heinean operazio autotermikoa lortzeko beharrezko ER-ren balioak (a) eta ER balio hauekin lortutako H<sub>2</sub>-ren ekoizpenak (b) duen bilakaera.

Temperatura altuetan, 700-800 °C-tan, erreformakuntza erreakzioak eskuinera guztiz desplazatuta daude, eta temperatura bakarrik kontuan izanik, WGS erreakzioa ezkererantz guztiz desplazatuta egon beharko litzateke, hidrogenoa kontsumituz. Hala ere, S/B erlazioa handitzeak edo H<sub>2</sub>O-ren presio partzialaren handitzeak, WGS erreakzioa (exotermikoa) eskuinerantz desplazatuko du, temperaturaren eragina neutralizatuz, eta ondorioz H<sub>2</sub>-ren ekoizpenean lagunduz. Gauzak horrela, temperatura eta S/B balio altuetan lortu beharko litzateke hidrogeno ekoizpen handiena, eta ez da horrela. Izan ere, temperatura altuetan WGS

erreakzioaren ezkereranzko desplazamenduak eta ER balio handiagoak erabiltzeak (a grafikoa),  $H_2$ -ren ekoizpenean eragin negatiboa daukate, oxigenoak erreko duelako.

19. Irudian, hiru dimentsiotan operazio autotermikoan temperaturaren eta S/B erlazioaren eragina ikusi daiteke, 17.b eta 18.b Irudiek eskaintzen duten informazioa bilduz.



**19. Irudia.** 3 dimentsiotan, temperaturaren eta S/B erlazioaren handipenak operazio autotermikoko  $H_2$ -ren ekoizpenean duen eragina.

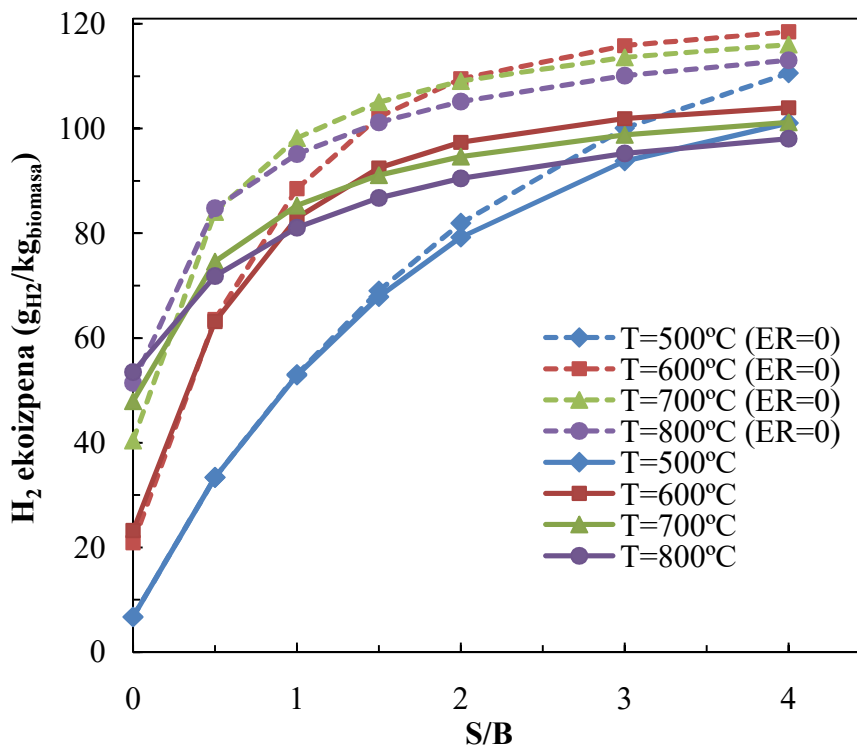
Lehenago aipatu bezala, temperaturaren eta S/B erlazioaren handitzeak hidrogenoaren ekoizpenaren areagotzea dakarte. Alde batetik, temperaturaren handitzeak, erreakzio inguruneke  $H_2O$  kantitate handiagorekin batera, erreformatze erreakzioak  $H_2$ -ren ekoizpenera desplazatzen ditu. Bestetik, nahiz eta temperatura altuek WGS erreakzioa ezkererantz desplazatu, ur-lurrunaren presio partziala altua izateak temperaturaren eragin hau neutralizatu dezake, WGS erreakzioa eskuinerantz desplazatuz. Beraz,  $H_2$ -ren ekoizpen maximoa 103,99  $g_{H_2}/kg_{biomasa}$ -koa da, eta operazio baldintza hauetan lortzen da: 600 °C-tan eta S/B 4 balioan, prozesua autotermikoa izateko erabili beharreko ER balioa 0,125-ekoa izanik.

Aipatzekoa da lurrun erreformakuntzan ere 600 °C dela  $H_2$ -ren ekoizpen maximoa lortzeko temperatura optimoa. S/B erlazioari dagokionez, zenbat eta altuagoa erabili,  $H_2$  gehiago ekoiztuko da. Arregik (2017) burututako saiakuntza esperimentaletan ere, 600 °C eta S/B 4 balioa hartu dira optimotzat, S/B gehiago igotzeak (5 baliora) oso eragin txikia daukalako.

#### *Operazio autotermikoan vs lurrun erreformakuntzan $H_2$ -ren ekoizpena*

20. Irudian, 18.b Irudian, hau da, operazio autotermikoko baldintzetan lortutako hidrogenoaren ekoizpena, lurrun erreformakuntzan (oxigenorik elikatu gabe) lortzen denarekin konparatzen da.

20. Irudiari erreparatuz argi dago lurren erreformakuntzan, oxigenozko lurren erreformakuntzan baino hidrogeno gehiago ekoizten dela. Izan ere, lurren erreformakuntzan, ez dago hidrogenoa oxidatuko duen oxigenorik, beraz, oxigenozko lurren erreformakuntzak, H<sub>2</sub>-ren ekoizpena murrizten duela ikus daiteke. 10. Taulan, bi prozesuen arteko H<sub>2</sub>-ren murrizpena ehunekotan (%) adierazita erakusten da.



**20. Irudia.** Lurren erreformakuntzan (---) eta operazio autotermikoan (—) ekoizten den H<sub>2</sub> kantitateen arteko konparaketa. Operazio baldintza: ER=0 eta ER autotermikoak.

**10.Taula.** Operazio autotermikoak lurren erreformakuntzarekiko eragiten duen H<sub>2</sub>-ren ekoizpenaren murrizketa (%).

S/B	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
0	0	9,9	15,7	3,9
0,5	0	-0,6	-12,7	-18,1
1	-0,3	-6,7	-15,1	-17,3
1,5	-1,7	-10,5	-15,3	-16,7
2	-3,3	-12,4	-15,2	-16,2
3	-6,7	-13,7	-14,9	-15,6
4	-9,5	-13,9	-14,7	-15,3

Hasteko, 500 °C-tan eta S/B 0 eta 0,5 balioetan lortutako balio nuluak, baldintza hauetan prozesua autotermikoa egiten duten ER baliorik ez dagoelako lortzen dira. Bestetik, 10. Taulari erreparatuz, oxigenozko lurren erreformakuntzan H<sub>2</sub>-ren ekoizpen baxuagoa lortzen dela ikus daiteke, S/B =0 puntuan izan ezik. 16.b Irudian ondorioztatu den bezala, ur-lurrenik gabe, O<sub>2</sub>-ren presentziak konbustioa eragiten du, CO<sub>2</sub>, CO eta H<sub>2</sub>O sortuz, eta ondorioz, H<sub>2</sub>-ren ekoizpena handituz. Baina S/B=0 baliotik aurrera, operazio autotermikoa lortzeko ER balioa handiagoa izateak, hidrogenoaren ekoizpena murriztu egiten du, H<sub>2</sub>-ren errekuntzagaitik.

Beraz, operazio autotermikoan (oxigenozko lurrun erreformakuntzan) ematen den  $H_2$  ekoizpenaren murrizketarik handiena % -18,05-ekoa da, 800 °C-tan eta S/B 0,5-eko balioan lortzen dena. Puntu honetan, 18.a Irudian ikus daitekeen bezala, ER balio oso handia erabiltzea eta WGS erreakzioaren exotermikotasuna izan daitezke hainbesteko murrizketaren eragileak.

Hortaz, 19. Irudian ikuspuntu termodinamikoetik ondorioztatu den bezala, baldintza autotermikoetan biomasaren pirolisi hegazkorretatik oxigenozko lurrun erreformakuntzaren bidez hidrogenoa ekoizteko operazio baldintzarik onenak 600 °C eta S/B 4 dira, eta 10. Taulako emaitzekin esan daiteke, egoera honetan, oxigenorik gabeko prozesuarekin konparatuz % 13,9  $H_2$  gutxiago lortzen dela.

Hala ere, S/B 2 eta 3 balioekin ere  $H_2$  ekoizpen onak lortzen dira, eta lurrun gutxiago erabiltzeak abantaila energetiko handiak ditu (ur gutxiago lurrundu behar baita). Baina esperimentalki ere ikusi da S/B altuek, kokearen jalkipenaren ondorioz gertatzen den katalizatzailearen desaktibazioa murrizten dutela, prozesuan zehar kokea gasifikatzen delako. Beraz, S/B balio optimoaren doikuntzarako ikerketa gehiago behar da.

## 5. ONDORIOAK

Gradu amaierako lan honetan lorturiko emaitzetatik hurrengo ondorioak atera daitezke:

### Simulazio tresnaren egokitasuna

Erabilitako programa erreformakuntza prozesua simulatzeko tresna erraza izan da, erreaktorearen sarrerako konposatuen (pirolisiko produktu hegazkorren) konposizioarekin eta erreazio tenperatura eta presioarekin, kalkuluak egiteko nahikoa izan baita. Honetaz gain, emaitza ugari ematen ditu (erreaktorearen irteerako produktuen konposizioa, erreazio entalpia, ...), prozesua aztertzeko oso interesgarriak izan direnak.

Teorikoki gertatzen dena aurreikusteko tresna erabilgarria da, baina ez dira esperimentalki egon daitezkeen arazoen eraginak kontuan hartzen. Hala ere, emaitza esperimentalekin konparatuz, antzeko emaitzak lortu dira. Emaitza esperimentalen egokitasuna egiaztatzeke ere balio izan du. Adibidez, lurrin erreformakuntzan lortutako emaitzetan ondorioztatu den bezala, eta esperimentalki ikusi den moduan (Arregi, 2017), tenperatura handitzeak erreformakuntza erreazioak faboratzen ditu, baina ez aldiz WGS erreazioa. Bi erreazio hauen joeren konbinazioak, 600 °C-tan hidrogeno ekoizpen maximoa lortzea eragiten du. S/B erlazioaren handitzeak erreformakuntza eta WGS erreazioak desplazatzen ditu, H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub>-ren etekinen handipena eraginez. Hala ere, ratio honen handitzeak prozesuko energia beharren areagotzea suposatzen du.

Egindako ikerketak, etorkizuneko oxigenozko lurrin erreformakuntza esperimentalki burutzeko abiapuntu gisa balioko du. Teorikoki gertatu beharko litzatekeenagatik abiatuz, operazio baldintzen aukeraketa erraz dezake, zenbait balio baztertuz. Gainera, oxigenoa sartzeak H<sub>2</sub>-ren ekoizpenean duen eragina auresateko balio du, gutxienez teorikoki murrizketa hau gehiegizkoa den ikusteko eta ikerketa esperimentala egitea merezi duen ala ez ikusteko.

### Operazio baldintzen eragina simulatutako bio-olioaren oxigenozko lurrin erreformakuntza prozesuan

Temperaturak, lurrin erreformakuntzan bezala, endotermikoak diren erreformakuntza erreazioak faboratzen dituzenez, erreazio entalpia areagotzea eragiten du. S/B ratioaren handitzeak aldiz, erreformakuntza erreazioaz gain WGS erreazio exotermikoa ere desplazatzen du, S/B balio altuetan, entalpiaren balioa murriztuz. Gainera, ER aldagaia handitzeak ere, entalpia honen balioa murrizten du, oxidazio erreazioek duten bero ekarpenagatik.

H<sub>2</sub>-ren ekoizpenean, temperaturak eta S/B erlazioak lurrin erreformakuntzan bezala eragiten dute. Tenperatura handitzeak erreformakuntza eta WGS erreazioetan eragiten duen joeren konbinazioaren ondorioz, 600 °C-tan hidrogeno ekoizpen maximoa lortzen da. S/B erlazioaren handipenak H<sub>2</sub>-ren ekoizpena areagotzen du. ER aldagaia handitzeak aldiz, H<sub>2</sub>-ren ekoizpena murrizten du, honen erreformakuntza ematen delako.

### Operazio autotermikoa

Operazio autotermikoa lortzeko beharrezko ER balioak ere tenperatura eta S/B aldagaien araberakoak dira. Zenbat eta tenperatura handiagoarekin operatu, ER balio handiagoa beharko



da erreformakuntza erreakzioen faboratzeak eragiten duen endotermikotasunari dagokion energia oxidazio erreakzioek duten bero ekarpenaren bidez hornitzeko. S/B-ren eragina ezberdina da temperaturaren arabera. Temperatura baxuetan, S/B handitzeak ER balio handiagoa eskatzen du. Temperatura altuetan aldiz, kontrakoa gertatzen da.

Prozesu autotermikoa lortzeko operazio baldintza optimoak ( $H_2$ -ren ekoizpena maximizatzeko) ondorengoak direla ondorioztatu da: temperatura  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -takoa, S/B erlazioa 4 baliokoa eta ER balioa 0,125-ekoa. Baldintza hauetan,  $H_2$ -ren ekoizpen maximoa  $103,99\text{ g}_{H_2}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$ -koa da.

### Lurrun erreformakuntza vs oxigenozko lurrun erreformakuntza

Oxigenozko lurrun erreformakuntzak energia beharren kostuak murrizten ditu. Zenbat eta oxigeno gehiago elikatu erreaktorera, oxidazio erreakzioen bero ekarpenak kanpotik prozesuari aplikatu beharreko energia murrizten du, kostuak gutxituz. Beste alde batetik, oxigenoa elikatzeak  $H_2$ -ren erreformakuntza dakarrenez, honen ekoizpena murriztu egiten da.

Beraz,  $H_2$ -ren ekoizpena maximizatzeko oxigenorik gabeko lurrun erreformakuntza ( $ER=0$ ) prozesua da egokiena;  $600\text{ }^\circ\text{C}$  eta S/B 4 balioko operazio baldintzetan. Baldintza optimo hauetan, prozesu autotermikoan gertatzen den  $H_2$  ekoizpenaren murrizketa % 13,9-koa izan da,  $118,45\text{ g}_{H_2}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$ -tik  $103,99\text{ g}_{H_2}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$ -ra jaisten delarik.

### Etorkizuneko ikerketak

Hasteko, lehenago aipatu bezala, oxigenozko lurrun erreformakuntza prozesua laborategi plantan egitea izango litzateke ikerketa honen hurrengo pausua. Egindako simulazioen arabera, saiakuntza esperimental hauetan ikertu beharreko operazio baldintzak  $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  eta S/B 2-4 balio tartean izango lirakeke. Simulazioan kontuan hartzen ez diren eta esperimendu hauetan egon daitezkeen muga zinetiko eta esperimentalen ondorioz benetako  $H_2$  ekoizpena zein den ikusi beharko litzateke. Horretaz gain, oxigenoaren elikadura kantitateak katalizatzailearen desaktibazioa sortzen duen kokearen erreformakuntza duen eragina ere aztertu beharko litzateke.

Ikerketa energetikoan ere sakondu daiteke. Hau pirolisia eta erreformakuntzak osatzen duten prozesu osoari eman beharreko beroa kalkulatu egin daiteke. Prozesu honetako beroa; biomasa berotzeko, pirolisi erreakzioetan eta ura lurruntzeko etapetan behar denak osatzen dute. Gainera, prozesuaren integrazio energetikoa egin daiteke. Adibidez, beroa, pirolisi etapan sortzen den ikatz frakzioaren erreformakuntzaren bidez eman daitezkeen aztertu daiteke.

Amaitzeko, PRO II programa simulazio tresna interesgarria izanik, beste elikadura batzuekin (plastikoen pirolisian sortutako hegazkorrekin adibidez) egin daiteke simulazioa.

## 6. NOMENKLATURA

BTX	Bentzenoa, Toluenoa eta Xilenoa
CHO	Karbonoa, Hidrogenoa eta Oxigenoa
DME	Dimetil Eterra
ER	Sartzen den O <sub>2</sub> kantitatearen eta errektuntza osoa izateko estekiometrikoki behar denaren arteko erlazioa (Equivalence Ratio)
F <sub>hegazkorak</sub>	Pirolisiko hegazkorren emari molarra (kmol/h)
F <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> -ren emari molarra (kmol/h)
F <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup>	Estekiometriak onartzen duen H <sub>2</sub> -ren emari molar maximoa (kmol/h)
F <sub>i</sub>	C edukia duten konposatuen emari molarra (kmol/h)
HC	Hidrokarburoak
n, m, k	C, H eta O atomo kopurua
O/C	Oxigeno eta karbono emarien arteko erlazioa (Oxygen/Carbon)
S/B	Ur-lurrun eta biomasa emarien arteko erlazioa (Steam/Biomass)
S/C	Ur-lurrun eta karbono emarien arteko erlazioa (Steam/Carbon)
T	Temperatura (° C)
τ	Denbora espaziala ( $g_{kat} \text{ min } g_{hegazkorak}^{-1}$ ; $g_{kat} \text{ h } g_{bio-olioa}^{-1}$ )
WGS	Water Gas Shift
X	Konbertsioa (%)
Y <sub>i</sub>	C edukia duten konposatuen etekina (%)
Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> etekina (%)

## 7. BIBLIOGRAFIA

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

Arandia, A., Remiro, A., García, V., Castaño, P., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2018. Oxidative Steam Reforming of Raw Bio-Oil over Supported and Bulk Ni Catalysts for Hydrogen Production. *Catalysts* 8, 322.

Arandia, A., Remiro, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2017. Reaction conditions effect and pathways in the oxidative steam reforming of raw bio-oil on a Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 29175-29185.

Arregi A., 2017. Pyrolysis and In-line Catalytic Steam Reforming of Biomass and Biomass/Plastic Mixtures for H<sub>2</sub> Production. *Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao.*

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

Balat M., 2008. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4013-4029.

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

Barbarias, I., 2015. Proceso de Pirólisis y Reformado en Línea para la Producción de H<sub>2</sub> a partir de Residuos Plásticos. *Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao.*

Barbarias, I., Lopez, G., Alvarez, J., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., Olazar, M., 2016. A sequential process for hydrogen production based on continuous HDPE fast pyrolysis and in-line steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 296, 191–198.

Czernik, S., French, R., 2014. Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 744-750.

Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Conversion and Management* 52, 1778-1789.

Montero, C., Oar-Arteta, L., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2015. Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 15963-15971.

Parthasarathy, P., Narayanan, S., 2014. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield- A review. *Renewable Energy* 66, 570-579.

Remiro, A., Arandia, A., Oar-Arteta, L., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2018. Stability of a Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst in the Oxidative Steam Reforming of Raw Bio-oil. *Energy Fuels* 32, 3588-3598.

Remiro, A., Oar-Arteta, L., Gayubo, A.G., 2017. Hidrogeno-ekoizpena bio-oilaren erreformatze katalitikoaren bidez. *Ekaia*, 32.

Remiro, A., Valle, B., Aramburu, B., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Gayubo, A.G., 2013. Steam Reforming of the Bio-Oil Aqueous Fraction in a Fluidized Bed Reactor with in Situ CO<sub>2</sub> Capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 17087–17098

Rennard, D., French, R., Czernik, S., Josephson, T., Schmidt, L., 2010. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4048-4059.

Rioche, C., Kulkarni, S., Meunier, F. C., Breen, J. P., Burch, R., 2005. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 130-139.

Umberto, A., 2012. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management* 32, 625-639.

## 8. ERANSKINAK

11. **Taula.** Erreformakuntzara sartzen den gas eta bio-olio korrontea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina (2. Taularen garapena).

Konposatua	Formula	Etekinak (% masa)
<b>Gasa</b>		<b>7,328</b>
Karbono dioxidoa	CO <sub>2</sub>	3,273
Karbono monoxidoa	CO	3,380
Hidrogenoa	H <sub>2</sub>	0,004
Metanoa	CH <sub>4</sub>	0,359
Etilenoa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,086
Etanoa	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,058
Propilenoa	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,074
Propanoa	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,046
2-metil-1-propenoa	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,023
2-butenoa	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,012
Identifikatu gabeak	-	0,013
<b>Bio-olioa</b>		<b>75,332</b>
Aldehidoak		2,904
Formaldehidoa	CH <sub>2</sub> O	0,347
Azetaldehidoa	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0,156
Akroleina (2-propenala)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	0,116
Butanediala	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,266
Glutaraldehidoa	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,123
5-Metil-2-furankarboxaldehidoa	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,043
Heptanala	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0,050
Salizilaldehidoa	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,075
2-Hidroxi-4-metilbentzaldehidoa	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,074
2,3-Dihidroxibentzaldehidoa	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,038
2-Metil-1,4-benzenodikarboxaldehidoa	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,131
Bainillina	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,972
2-Hidroxi-5-metilsoftalaldehidoa	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,161
4-Hidroxi-2-metoxicinnamalaldehidoa	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0,178
2-Ethoxi-5-metoxibentzaldehidoa	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0,174
Alkoholak		2,001
Metanola	CH <sub>4</sub> O	0,689
Glizerina	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,110
1-fenil-2-propen-1-ola	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	0,060
1-fenil-2-buten-1-ola	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	0,142
Azidoak		2,729
Azido formikoa	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,173
Azido azetiko	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,106
Azido propanoikoa	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,144
Anhidrido azetiko	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0,902
Binil butiratoa	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,148
3,5-Dimetil-azido bentzoikoa	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,070
3,4-Dimetil-azido bentzoikoa	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,186

**11. Taula.** Erreformakuntzara sartzen den gas eta bio-olio korrontea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina (2. Taularen garapena) (jarraipena).

Konposatua	Formula	Etekin (% masa)
Fenolak		15,514
Fenola	$C_6H_6O$	0,398
2-Metil-fenola	$C_7H_8O$	0,381
3-Metil-fenola	$C_7H_8O$	0,287
1,2-Benzenodiola	$C_6H_6O_2$	4,079
1,4-Benzenodiola	$C_6H_6O_2$	0,265
2,3-Dimetil-fenola	$C_8H_{10}O$	0,103
3,5-Dimetil-fenola	$C_8H_{10}O$	0,059
4-Etil-fenola	$C_8H_{10}O$	0,316
3,4-Dimetil-fenola	$C_8H_{10}O$	0,040
2-Metoxi-fenola	$C_7H_8O_2$	1,863
3-Metil-1,2-benzenodiola	$C_7H_8O_2$	0,367
4-Metil-1,2-benzenodiola	$C_7H_8O_2$	1,872
2-Allylfenola	$C_9H_{10}O$	0,138
4-Allylfenola	$C_9H_{10}O$	0,067
2-Metil-1,4-benzenodiola	$C_7H_8O_2$	0,159
4-Etil-2-metil-fenola	$C_9H_{12}O$	0,139
2-Metoxi-5-metilfenola	$C_8H_{10}O_2$	0,099
2-Metoxi-4-metil-fenola	$C_8H_{10}O_2$	0,617
2,6-Dimetil-1,4-benzenodiola	$C_8H_{10}O_2$	0,203
4,5-Dimetil-1,3-benzenodiola	$C_8H_{10}O_2$	0,217
2-Allil-4-metilfenola	$C_{10}H_{12}O$	0,015
2-Metoxi-4-binilfenola	$C_9H_{10}O_2$	0,840
3-Metil-6-propil-fenola	$C_{10}H_{14}O$	0,057
4-Etil-2-metoxi-fenola	$C_9H_{12}O_2$	0,158
2-Metoxi-5-(1-propenil)-fenola	$C_{10}H_{12}O_2$	0,308
2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenola	$C_{10}H_{12}O_2$	0,029
2-Metoxi-3-(2-propenil)-fenola	$C_{10}H_{12}O_2$	0,392
2-Metoxi-4-(2-propenil)-fenola	$C_{10}H_{12}O_2$	1,400
2-Metoxi-4-propil-fenola	$C_{10}H_{14}O_2$	0,751
4-(3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxi-fenola	$C_{10}H_{12}O_3$	0,054
Metil-(2-hidroxi-3-etoxi-benzil)eterra	$C_{10}H_{14}O_3$	0,043
Furanoak		3,319
Furanoa	$C_4H_4O$	0,710
Furfurala	$C_5H_4O_2$	0,083
2-Furanmetanola	$C_5H_6O_2$	0,745
Tetrahidro-2-furanmetanola	$C_5H_{10}O_2$	1,167
Koumarana	$C_8H_8O$	0,614
Sakaridoak		4,463
2,3-Anhidro-d-mannosana	$C_6H_8O_4$	1,563
1,6-Anhidro-.beta.-d-talopiranosana	$C_6H_{10}O_5$	0,122
Leboglukosana	$C_6H_{10}O_5$	2,778

**11. Taula.** Erreformakuntzara sartzen den gas eta bio-olio korronea osatzen duten konposatuak eta bakoitzaren etekina (2. Taularen garapena) (jarraipena).

Konposatua	Formula	Etekina (% masa)
Zetonak		6,365
Azetona	$C_3H_6O$	0,672
1-Hidroxi-2-propanona (Azetola)	$C_3H_6O_2$	1,534
3-Metil-2-butanona	$C_5H_{10}O$	0,269
2-Metil-2-ziklopenten-1-ona	$C_6H_8O$	0,041
Ziklohexanona	$C_6H_{10}O$	1,230
3-Metil-1,2-ziklopentanodiona	$C_6H_8O_2$	0,035
2-Metil-1,3-ziklopentanodiona	$C_6H_8O_2$	0,480
2-Propanona, 1-(azetiloxi)-	$C_5H_8O_3$	0,205
2,5-Dimetilziklohexanona	$C_8H_{14}O$	0,116
3-Etil-2-hidroxi-2-ziklopenten-1-ona	$C_7H_{10}O_2$	0,693
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	$C_9H_{10}O_3$	0,539
1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	0,503
1-(4-Hidroxi-2-metoxifenil)-2-propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	0,048
Beste batzuk		0,064
4,5-Dimetil-1,3-dioxolan-2-ona	$C_5H_8O_3$	0,064
Identifikatu gabeak	-	12,609
Ura	$H_2O$	25,363
<b>Ikatza</b>		<b>17,340</b>