



Gradu Amaierako Lana
Ingeniaritza Kimikoko Gradua

Hidrogenoaren ekoizpenerako plastikoaren pirolisi hegazkorren oxigenozko lurrun erreformakuntzaren analisi termodinamikoa

Egilea:

Iraia Gisbert Medrano

Zuzendariak:

Maider Amutio Izagirre Dk.
Gartzen Lopez Zabalbeitia Dk.

AURKIBIDEA

1. HELBURUAK	1
2. SARRERA	2
2.1. HONDAKIN PLASTIKOAK	2
2.2. HONDAKIN PLASTIKOEN BALIOZTAPENA PROZESU TERMOKIMIKOEN BIDEZ	3
2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA PLASTIKOEN PIROLISI LURRUNEN ERREFORMAKUNTZAREN BIDEZ	3
2.3.1. Pirolisia.....	5
2.3.2. Erreformakuntza.....	10
2.3.3. Oxigenozko lurrun erreformakuntza	12
3. SIMULAZIOA	13
3.1. SIMULAZIOAREN BALDINTZAK	15
3.2. SIMULAZIOAREN EMAITZAK	17
4. EMAITZAK	19
4.1. OPERAZIO BALDINTZEN ERAGINA OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZAN	19
4.1.1. Tenperaturaren eragina.....	19
4.1.1. Lurrun/plastiko (S/P) erlazioaren eragina	22
4.2. OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZA AUTOTERMIKOAREN IKERKETA	26
4.2.1. Erreakzioa autotermikoa izateko beharrezko baliokidetasun erlazioa	26
4.2.2. Oxigenozko lurrun erreformakuntza autotermikoan lortutako hidrogeno ekoizpena	28
4.3. PLASTIKO MOTAREN ERAGINA OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZAN	33
5. ONDORIOAK	38
6. NOMENKLATURA	40
7. BIBLIOGRAFIA	41

1. HELBURUAK

Plastikozko hondakinen sorreraren etengabeko hazierak, hondakinen kudeaketa jasangarrien politiken garapenaren behararekin batera, bide desberdinen bidez horiek balioztatzea lortzeko ikerketak bultzatu dituzte. Hainbat balorizazio metodo desberdin dauden arren, berriki, pirolisian eta lurrun erreformakuntzan oinarritutako hidrogenoaren lorpenerako metodo bat aztertzen hasi da eta horretara bideratu da Gradu Amaierako Lan hau.

Hidrogenoa eduki energetiko handienetarikoa duen erregaia da, energia-dentsitate handiena duena izanik. Gainera, hidrogenoa Lurreko elementu ugarienetarikoa da eta bere erreformakuntza ez du berotegi-efektuko gasen isurpenik eragiten. Horregatik, sektore energetiko garbia kontsideratzen da. Horretaz gain, hidrogenoak hainbat aplikazio ditu; hala nola, garraio gintzan (erregai bezala), sektore komertzialean (berogailuetarako) edota industrian (amoniakoa ekoizteko, petrolio finketan, metanolaren sintesian...).

Testuinguru honetan, eta hidrogenoa ingurumenarekiko kaltegarria ez den eran ekoizteko helburuarekin plastikoen lurrun erreformakuntza egin nahi da. Baina prozesuaren endotermikotasunak muga bat suposatzen du eskala handian, energia eskaria handiegia delako. Muga hau gainditzeko, oxigenozko lurrun erreformakuntza proposatu da, prozesuan beharrezkoa den energia eman eta erreformakuntza autotermikoa izateko. Hala ere, prozesu hau bideragarria izateko lortutako hidrogeno ekoizpena ezin da era nabarmenean murriztu.

Gradu Amaierako Lan honen helburu nagusia plastikoen pirolisi hegazkorren oxigenozko lurrun erreformakuntzaren analisi termodinamikoa egitea da, oxigenorik gabeko lurrun erreformakuntzarekin konparatuz ematen den hidrogeno ekoizpenaren murrizketa ezagutzeko eta operazio baldintzarik egokienak ezartzeko. Prozesua simulatzeko PRO II programa erabiliko da eta simulazio desberdinak egingo dira oinarri bezala HDPE (dentsitate altuko polietilenoa) plastikoa erabiliz eta operazio baldintzak aldatuz. Baldintza horiek tenperatura, lurrun/plastiko erlazioa eta erreaktorera elikaturiko oxigenoa dira eta bakoitzak erreakzioaren orekan duen eragina aztertu nahi da, bai oxigeno gabeko lurrun erreformakuntzarako eta bai oxigenozko lurrun erreformakuntzarako. Azkenik, plastiko ezberdinekin eta euren nahasketarekin ere egin da simulazioa operazio baldintzarik egokienetan.

Helburu nagusi hori betetzeko, hurrengo helburuak zehaztu dira:

- Operazio baldintzek (tenperatura, lurrun/plastiko erlazioa eta oxigeno kantitateak) HDPE-ren pirolisi hegazkorren oxigenozko lurrun erreformakuntzaren eskari energetikoan eta lortutako hidrogeno ekoizpenean duten eragina aztertzea.
- HDPE-ren pirolisi hegazkorren erreformakuntza autotermikoa izateko beharrezko baldintzak zehaztea eta baldintza horietan lortzen den hidrogeno ekoizpenaren murrizketa kalkulatzeko.
- Plastiko mota desberdinak eta euren nahasketa elikatzeak prozesuan duen eragina aztertzea, HDPE-arentzako zehaztutako operazio baldintzarik egokienetan.

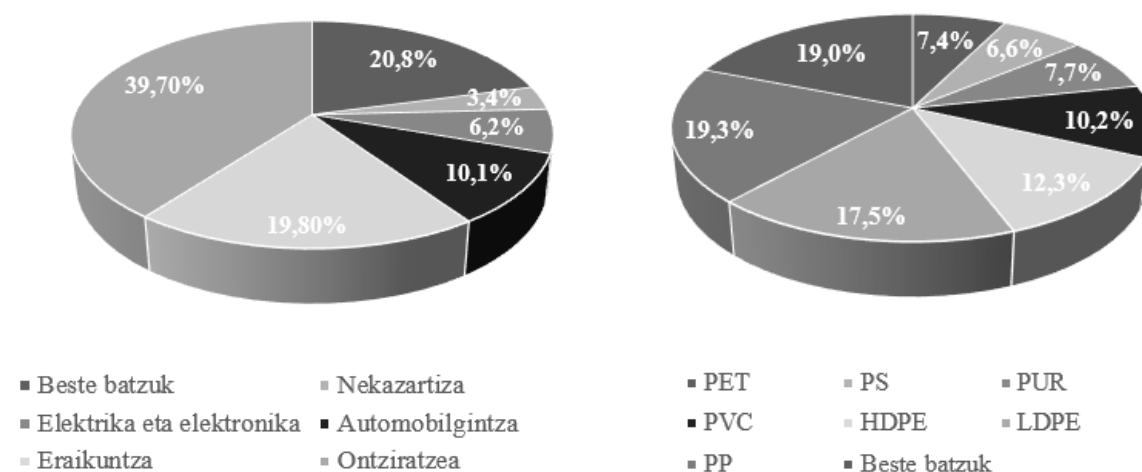
2. SARRERA

2.1. HONDAKIN PLASTIKOAK

1930ean plastikoen produkzio masiboa hasi zenetik, euren ekoizpena etengabe hasi da gaur egunera arte. Izan ere, bere ezaugarri egokiek (fabrikazio kostu baxuak, arintasunak eta iraunkortasun handiak, besteak beste) egunerokotasunean plastikoen erabilerak areagotzea eragin dute, ohikoagoak diren materialak baztertuz. Ondorioz, plastikoak oinarrizko produktu bihurtu dira egungo bizimodurako (PlasticsEurope, 2015; Wong eta kol., 2015).

Dena dela, plastikoen erabilerak jasangarritasun erronka handia eragin dezake; izan ere, plastikoen aplikazio askok bizitza laburra dute. Konkreterik, plastikoen erabilerarik ohikoena ontziratzea da eta horrek esan nahi du ekoiztutako plastikoen kopuru esanguratsu batek hilabete baten azpiko bizitza erabilgarria duela (Achilias eta kol., 2007). 1950ean plastikoen ekoizpena mundu mailan 1,5 bilioi tonakoa izan zen. 1950-2017 artean ekoizpen horren hazkuntza gertatu zen urteko % 8,6-ko portzentaiaz. 2017an ekoizpena 348 bilioi tonakoa izan zen eta datozen 20 urteetan bikoiztuko dela aurreikusten da. (PlasticsEurope, 2018).

Europa plastiko ekoizle nagusietarikoa da mundu mailan, Txinaren ostean, totalaren % 18,5-a produzitzen duelarik (PlasticsEurope, 2018). 1. Irudian Europa mailan plastikoen eskaria (a) aplikazioaren arabera eta (b) polimero motaren arabera ikus daiteke. 1.a Irudian ontziratzeak biltzen du portzentairik altuena (% 39,7) eta eraikuntzak jarraitzen dio % 19,8-arekin. 1.b Irudian, aldiz, poliolefinek ekoizpen osoaren erdia osatzen dutela nabarmendu daiteke, nagusiki dentsitate altuko polietilenoak (HDPE), dentsitate baxuko polietilenoak (LDPE) eta polipropilenoak (PP) (PlasticsEurope, 2018).



1. Irudia. Plastikoen eskariaren banaketa Europa mailan (a) aplikazioaren arabera eta (b) polimero motaren arabera.

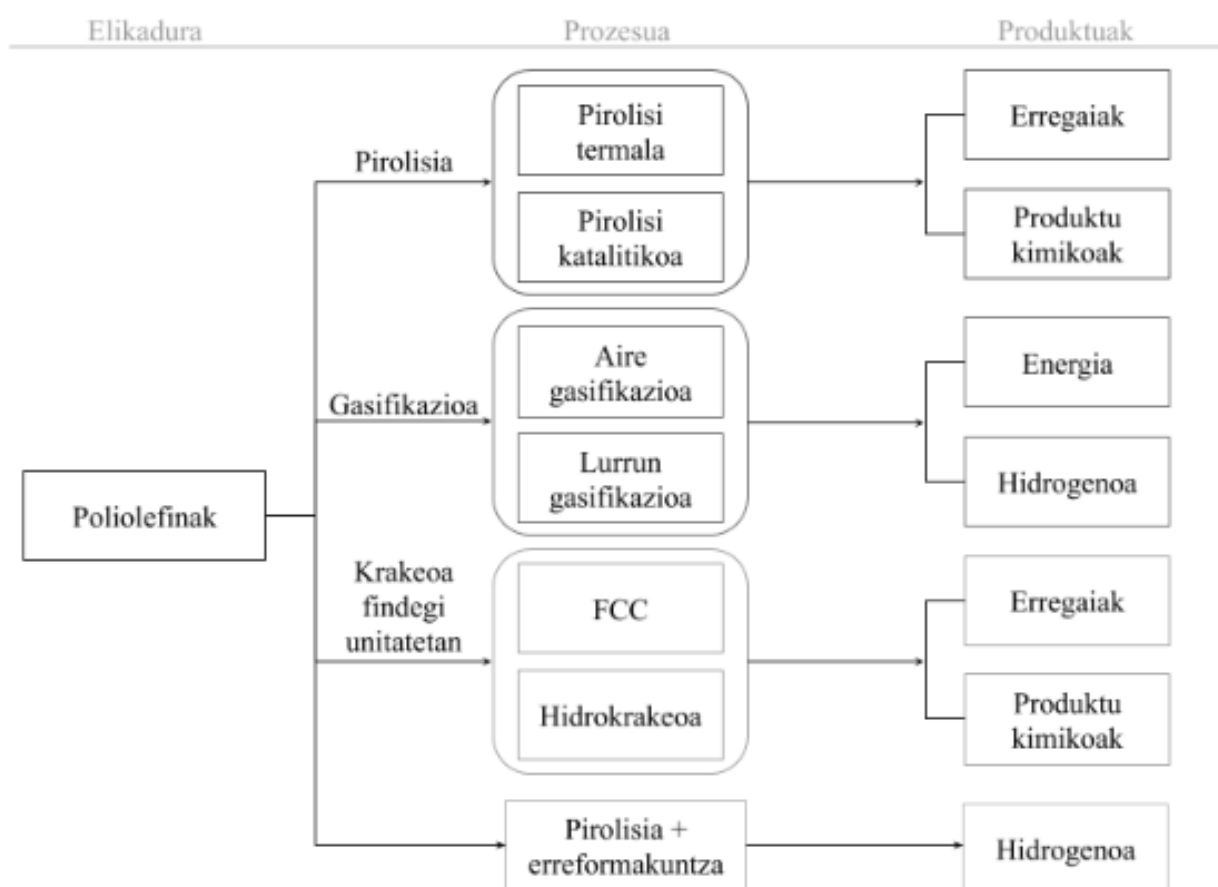
Zabortegeira bidaltzen diren hondakin plastikoak gutxitzeko, hainbat balioztapen aukera daude; hala nola, minimizazioa, berrerabiltzea, birziklatzea eta energiaren berreskurapen metodoak. Gero eta gehiago dira alternatiba horiek sustatzen dituzten herrialdeak eta 2019. urtean Ingurumenerako Nazio Batuen laugarren biltzarrak plastikoen kontsumoa gutxitzeko hitzarmen

globala adostu zuen. Horretan, 200 herrialde baino gehiagok 2030 urtea baino lehen plastikoen erabilera murrizteko konpromisoa hartzen dute, ingurumenaren mesederako.

2.2. HONDAKIN PLASTIKOEN BALIOZTAPENA PROZESU TERMOKIMIKOEN BIDEZ

Prozesu termokimikoen bidezko hondakin plastikoen balioztapenaren helburua erregaiak edota produktu kimikoak eratzean datza. Prozesu hauek hiru azpitaldetan sailka daitezke: pirolisia, gasifikazioa eta euren krakeoa findegiko unitateetan, 2. Irudian azaltzen den bezala. Ikus daitekeen bezala, bai pirolisiarekin eta bai krakeoarekin (findegi unitateetan) erregaiak eta produktu kimiko desberdinak lor daitezke. Gasifikazioarekin, aldiz, energia edota hidrogenoa.

Horretaz gain, berriki pirolisian eta lurrun erreformakuntzan oinarritzen den hidrogenoaren lorpeneko metodo bat aztertzen hasi da (Lopez eta kol., 2017).



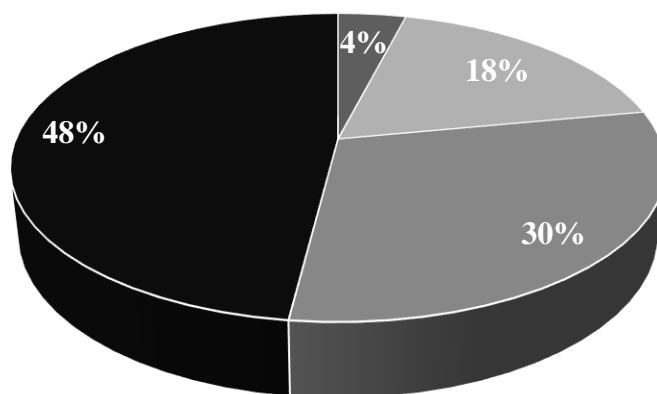
2. Irudia. Hondakin plastikoen balorizaziorako metodo nagusiak.

2.3. HIDROGENOAREN EKOIZPENA PLASTIKOEN PIROLISI LURRUNEN ERREFORMAKUNTZAREN BIDEZ

H₂-aren kontsumo mundiala 400-500 bilioi Nm³ ingurukoa da, energiaren kontsumo totalaren % 3arekin bat datorrena (Kirtay, 2011). Merkatu globalean hurrengo sektoretan banatzen da: NH₃-aren produkzioa (% 49), petrolioaren frakzioen erreformakuntza (% 37), metanolaren sintesia (% 8) eta aplikazio ezohikoagoak elikagaien, elektronikaren eta metalurgiaren industrietan, adibidez (Balat eta Kirtay, 2010).

H₂-aren merkatuak enpresa txiki eta ertainen sektorean metalen tratamendua, hidrogeno peroxidoaren produkzioa, beiraren fabrikazioa, mikroelektronika, energia sortzaileak, sortzaileen errefererazioa eta elikadura daramatza barnean. (Barbarias, 2015). Etorkizunean errekuntzako motorretan eta erregai-pilako ibilgailu elektrikoetan erabilia izateko ikertzen ari da (Balat, 2008). Gainera, birfindegietan H₂ eskaria handituko dela aurreikusten da, petrolio gero eta astunagoa izango delako eta beraz, bere tratamendua haziko delako (eta horren barruan hidrotatamendua).

Gaur egun hidrogenoaren % 48a gas naturaletik abiatuta sortzen da, % 30a naftatik eta beste findegiko beste korranteetatik abiatuta, % 18a ikatzetik abiatuta eta % 4a elektrolisi bidez (3. Irudia) (Kirtay, 2011). Banaketa era honek agerian jartzen du hidrogenoaren gaur egungo produkzioa erregai fosilen kontsumora eta CO₂-aren emisiora lotuta dagoela (Barbarias, 2015). Dena dela, erregai fosilak agortuz doazela kontsideratuz eta CO₂-a berotegi efektuaren errudun nagusia dela kontsideratuz, H₂-ren lorpena lehengaietatik eta energia berriztagarrietatik eratortzea bihurtu da helburua.



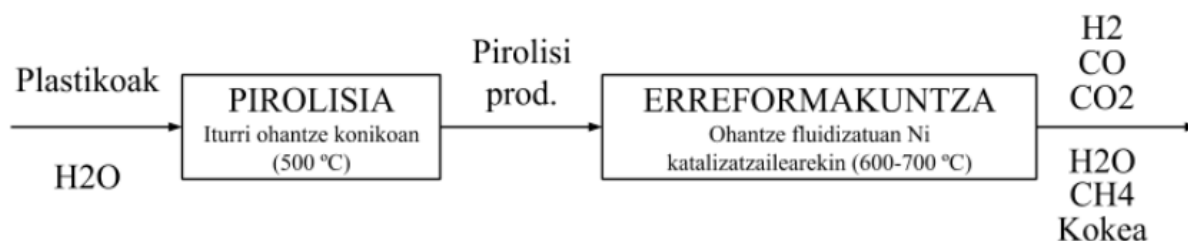
■ Gas naturala ■ Olio astunak eta nafta ■ Ikatza ■ Elektrolisia

3. Irudia. Hidrogenoa ekoizteko iturri ezberdinak.

2. Irudian ikusten den bezala, plastikoetatik abiatuta hidrogenoa lortzeko bi bide nagusi daude: bata, gasifikazioa eta bestea, pirolisia eta lurrun erreformakuntza lerroan. Gasifikazioa material hidrokarbonatoak sintesi gasean eraldatzeko prozesu termokimikoa da. Zehazki, hondakin plastikoen gasifikazioak H₂, CO, CO₂, NH₄ eta N₂-z nagusiki osaturiko korrantea produzitzen du. Horretarako tenperatura altuak beharrezkoak dira (> 600 °C) eta inoiz ez 730 °C baino gutxiago. (Barbarias, 2015; Lopez eta kol., 2018).

Gradu Amaierako Lan honetan hidrogenoa plastikotik abiatuta lortzeko pirolisia eta erreformakuntza aztertuko dira. Prozesu honetan lehenik plastikoaren pirolisia egiten da tenperatura baxuagoetan (500 °C inguru) eta ondoren sortutako hegazkorrek erreformakuntzarako katalizatzaile bat (orokorrean nikelzkoa) duen beste erreaktore batera bideratzen dira, lurrun erreformakuntza egiteko.

Barbariasek (2015) pirolisirako iturri ohantze konikoa erabili zuen eta erreformakuntzarako ohantze fluidizatua. Azken honetarako, gainera, nikelzko katalizatzailea erabili zuen. Prozesuaren eskema 4. Irudian ikus daiteke.



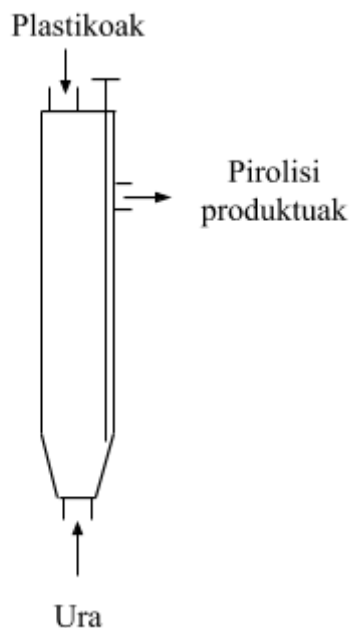
4. Irudia. Bi etapetan gertatzen den plastikoaren pirolisi-erreformakuntzaren eskema.

Prozesu honek abantaila ugari ditu gasifikazioarekin konparatuta: gasifikazioan baino tenperatura baxuagoak erabili ahal izatea, etapa bakoitzaren tenperatura optimizatu ahal izatea, katalizatzaile/plastiko erlazio hobea erabili ahal izatea... eta gainera, katalizatzailea eraginkorragoa da. Ondorioz, H₂-ren etekin handiagoa lortzeko katalizatzaile gutxiago behar da eta produktuen korrante homogeneoa lortzen da, katalizatzailea eraginkorragoa izanda erreakzio sekundarioak gutxitzen direlako (Barbarias, 2015).

2.3.1. Pirolisia

Pirolisia oxigeno barik gertatzen den deskonposaketa termikoa da eta gaur egun interes handiena duen hondakinen balioztapen metodoa da. Pirolisiaren ezaugarri esanguratsuenak monomeroak berreskuratzeko efizientzia altua eta automoziorako eta hidrogenozko erregaiak lortzeko gaitasuna (kutsatzaileen isurpen murriztuarekin) dira. Gainera, pirolisi prozesuak prozesu moldagarriak dira eta hondakin solidoen plastikoak tratatzeko gai dira. Hala ere, plastikoaren pirolisian plastiko urtuaren ezaugarri itsaskorren ondorioz, partikulen itsaspena ematen da eta horrek ohandze fluidizatuen aglomerazioa eta gelditzea dakar (Barbarias, 2015).

Aurretik aipatutako arrazoiengatik oso garrantzitsua da pirolisia berariaz egindako errektore batean gertatzea. Errektore ezegoki batek erreakzio baldintza kaltegarriak ekar ditzake; hala nola, produktuaren kalitatea gutxitu edota subproduktuen eraketa. (Lopez eta kol., 2017). Esaterako, iturri ohandze koniko errektore motak plastikoaren pirolisia tenperatura baxuan gertatzeko ezaugarri idealak eskaintzen ditu (5. Irudia) (Barbarias, 2015). Errektore mota hauek egitura irregularreko partikulak, partikula finak, itsaskorrak eta tamaina banaketa zabala dutenak tratatzeko aproposak dira. Gainera, errektorean zeharreko solidoaren mugimendu bikainak faseen arteko bero transferentzia altua dakar eta erregimen jarraian lan egiteko gaitasuna daukate. Horretaz gain, geometria konikoak diseinua eta eraikuntza sinplifikatzen ditu. (Amutio eta kol., 2012).



5. Irudia. Iturri oihantze konikoaren fluxu diagrama.

Gradu Amaierako Lan hau egiteko aztertu diren plastikoak dentsitate altuko polietilenoa (HDPE), polipropilenoa (PP), polietileno tereftalatoa (PET) eta poliestirenoa (PS) izan dira.

Barbariasek (2015) plastiko hauen pirolisia aztertu zuen iturri oihantze konikoko errektorea erabiliz, 500 °C-tan eta ur lurruna erabiliz fluidizazio gas bezala. Ur lurruna erreformakuntzarako (bigarren etapa) beharrezkoa denez, pirolisira (lehen etapa) elikatzen da. Era horretan, oihantzea fluidizatzeko beharrezkoa den gas inerteia (nitrogenoa) erabiltzea ekiditen da, izan ere, 500 °C-tan ur lurrunak ez du pirolisiko erreakzioetan parte hartzen eta, beraz, inerte bezala jarduten du (Barbarias, 2015).

1. Taulan Barbariasek (2015) esperimentalki egindako HDPE-aren pirolisian lortutako produktuak eta horien etekinak jaso dira. Produktuak lau taldetan banatu dira: C₁-C₄, C₅-C₁₁, C₁₂-C₂₀ (gasolioa) eta ezkoak (C₂₁₊). Temperatura honetan ezkoek osatzen dute frakziorik handiena, % 67-eko etekina lortuz, eta gasolioaren frakzioarekin batera % 92-ko etekin totala osatzen dute. Ezkoen etekina hain altua da errektorean dauden konposatu hegazkorren erresidentzi-denbora laburraren ondorioz, krakeo erreakzioak minimizatzen direlako (Barbarias, 2015).

C₁-C₄ frakzioa gehienbat olefinikoa da (etekina masan % 1,5-koa izanik) eta bere konposatu nagusiak propilenoa eta butenoak dira. C₅-C₁₁ frakzioaren etekina masan % 5,86-koa da eta bere konposatu nagusiak isoparafinak (% 2,5) eta olefinak (% 2,56) dira. Horretaz gain, C₁₂-C₂₀ frakzioaren etekina nahiko altua da (% 25,64) eta kasu honetan ere konposatu nagusia olefinak dira (Barbarias, 2015).

1. Taula. 500 °C-tan egindako HDPE-aren pirolisian lortutako produktuen frakzioen etekinak (% masan). (Barbarias, 2015)

Frakzioa	Konposatua	Etekinak (% masan)
C₁-C₄		1,5
	Metanoa	0,03
	Etanoa	0,06
	Etilenoa	0,08
	Propanoa	0,08
	Propilenoa	0,5
	Butanoa	0,18
	Butenoa	0,57
C₅-C₁₁		5,86
	Parafinak	0,34
	Isoparafinak	2,5
	Aromatikoak	0,28
	Naftenoak	0,19
	Olefinak	2,56
C₁₂-C₂₀		25,64
	Diolefinak	3,22
	Olefinak	13,07
	Parafinak	9,35
Ezkoak		67,00
	Arinak (C ₂₁ -C ₄₀)	29,50
	Astunak (C ₄₁ +)	37,50

2. Taulan Barbariasek (2015) esperimentalki 500 °C-tan egindako PP-aren pirolisian lortutako produktuak eta horien etekinak jaso dira. Produktuak lau taldetan banatu dira: C₁-C₄, C₅-C₁₁, C₁₂-C₂₀ (gasolioa) eta ezkoak (C₂₁+). Tenperatura honetan ezkoek osatzen dute frakziorik handiena, % 75-eko etekina lortuz. Pirolisian erabilitako tenperatura baxuak PP-aren kate adarkatuen krakeoa faboratzen du, eta aldi berean, osagai hegazkorren erresidentzi-denbora baxuak kate nagusiko krakeoa eragozten du. Horrek guztiak, ezkoen etekina handitzea eragiten du eta produktuen etekina txikitzea ere (Barbarias, 2015).

HDPE-n gertatzen den bezala, C₁-C₄ frakzioa gehienbat olefinikoa da eta bere konposatu nagusiak propilenoa (etekina masan % 0,22-koa izanik) eta butenoak (etekina % 0,67-koa izanik) dira. C₅-C₁₁ frakzioaren etekina masan HDPE-n lorturikoa baino baxuagoa da (% 3,79) eta bere konposatu nagusiak olefinak dira. Horretaz gain, C₁₂-C₂₀ frakzioaren etekina nahiko altua da (% 20) eta kasu honetan ere konposatu nagusia olefinak dira (Barbarias, 2015). Aurretik azaldu bezala, PP-n lortutako balore hauek baxuagoak dira HDPE-n lortutakoekin konparatuz, ezkoen etekina handiagoa delako.

2. Taula. 500 °C-tan egindako PP-aren pirolisian lortutako produktuen frakzioen etekinak (% masan). (Barbarias, 2015)

Frakzioa	Konposatua	Etekinak (% masan)
C₁-C₄		1,28
	Metanoa	0,02
	Etanoa	0,06
	Etilenoa	0,07
	Propanoa	0,04
	Propilenoa	0,22
	Butanoa	0,20
	Butenoa	0,67
C₅-C₁₁		3,79
	Parafinak	0,22
	Isoparafinak	1,6
	Aromatikoak	0,16
	Naftenoak	0,11
	Olefinak	1,70
C₁₂-C₂₀		19,93
	Diolefinak	2,50
	Olefinak	10,16
	Parafinak	7,27
Ezkoak		75,00
	Arinak (C ₂₁ -C ₄₀)	34,50
	Astunak (C ₄₁₊)	40,50

3. Taulan Barbariasek (2015) esperimentalki 500 °C-tan egindako PET-aren pirolisian lortutako produktuak eta horien etekinak jaso dira. Produktuak bost taldetan banatu dira: gasak, likidoak, solidoak, hondarra eta besteak. Tenperatura honetan gasek osatzen dute frakziorik handiena, % 42,78-eko etekina lortuz (masan). Solidoak % 35,45-ko etekina du eta azido organikoak eta beste oxigenatuz osatutako hauts zuria da. Hiruretatik etekinik baxuena duena likidoa da, % 12,82-koa izanda (Barbarias, 2015).

Gas frakzioa gehienbat CO-z (etekina masan % 9,88-koa izanik) eta CO₂-z (etekina masan % 29,28-koa izanik) osatuta dago. Horiek PET kateen deskarbonilazio eta deskarboxilazio erreakzioen bitartez ematen dira. Ikus daitekenez, C₁-C₄ frakzioa oso baxua da (% 3,62) eta bere jatorria olefinikoa da, bere konposatu nagusia etilenoa izanik (% 3,09). Bestalde, likido frakzioaren konposaturik ugariena azetaldehidoa da (% 11,11). Azkenik, solidoaren frakziorik ugariena azido bentzoikoa (% 26,98) da baina adierazgarriak dira ere diona bat (etekina masan % 3,62 izanik) eta azido bentzofomikoa (etekina masan % 2,55 izanik).

3. Taula. 500 °C-tan egindako PET-aren pirolisian lortutako produktuen frakzioen etekinak (% masan). (Barbarias, 2015)

Frakzioa	Konposatua	Etekinak (% masan)
Gasa		42,78
	CO	9,88
	CO ₂	29,28
	Etilenoa	3,09
	Propilenoa	0,37
	Ziklobutenoa	0,16
Likidoa		12,82
	Azetaldehidoa	11,11
	Azetona	0,14
	2-Propenala	0,03
	Furanoa	0,06
	Bentzenoa	1,04
	Toluenoa	0,10
	2,3-Dimetil-2-pentenoa	0,04
	4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	0,25
	Bentzaldehidoa	0,05
Solidoa		35,45
	Fenola	0,02
	Azetofenona	0,12
	Azido bentzoikoa	26,98
	3-Fenil-2-propenala	0,3
	1-(3-metilfenil)-etanona	0,79
	Azido 4-metilbentzoikoa	0,10
	Hidroxietilbentzoatoa	0,21
	Azido bentzoformikoa	2,55
	Bifeniloa	0,41
	Vinil-3-fenil-2-propenoatoa	0,35
	2-Hidroxi-2-metoxi-1H-inden-1,3(2H)-diona	3,62
Hondarra		7,02
Besteak		1,93

4. Taulan Barbariasek (2015) esperimentalki 500 °C-tan egindako PS-aren pirolisian lortutako produktuak eta horien etekinak jaso dira. Produktuak sei taldetan banatu dira: C₁-C₄, estirenoa, eraztun bakarreko aromatikoak, poliaromatikoak (PAH), dimeroak eta besteak. Aromatiko eta poliaromatikoak produktu primarioen (estirenoa eta bere dimeroak eta trimeroak) erreakzio sekundarioetatik eratutako produktu deribatuak dira. Ikus daitekenez, tenperatura honetan estirenoak (produktu primarioa izanik) osatzen du frakziorik handiena, % 70,57-ko etekina lortuz (Barbarias, 2015).

C₁-C₄ frakzioa gehienbat olefinikoa da (etekina masan % 1,49-koa izanik) eta bere konposatu nagusiak butadienoa eta etilenoa dira. Aromatikoaren etekina masan % 10,25-koa da eta bere konposatu nagusiak α -metil estirenoa (%3,6), toluenoa (% 3,54) eta etilbentzenoa (%1,28) dira. Horretaz gain, poliaromatikoaren frakzioaren etekina % 7,48-koa izan da eta bere konposatu nagusiak bentziloa (% 2,05), 2,5-difenil 1,5-hexadienoa (% 1,55), α -metil bifeniloa (% 1,12)

eta 1,2-difenil etilenoa (% 1,08) dira. Azkenik, aipagarria da dimeroen etekina nahiko baxua dela (% 1,96 besterik ez) (Barbarias, 2015).

4. Taula. 500 °C-tan egindako PS-aren pirolisian lortutako produktuen frakzioen etekinak (% masan). (Barbarias, 2015)

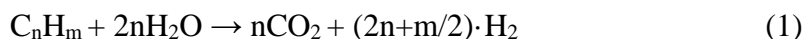
Frakzioa	Konposatua	Etekinak (% masan)
C₁-C₄		1,49
	Metanoa	0,09
	Etanoa	0,10
	Etilenoa	0,40
	Propanoa	0,04
	Propilenoa	0,18
	Butadienoa	0,63
	Butanoa	0,03
	Butenoa	0,02
Estirenoa		70,57
Eraztun bakarreko aromatikoak		10,25
	Bentzenoa	0,44
	Toluenoa	3,54
	Etilbentzenoa	1,28
	α-metil estirenoa	3,6
	1-propenil bentzenoa	0,26
	3-butenil bentzenoa	0,59
	2-propenil bentzenoa	0,17
	1-etil 2-propenil bentzenoa	0,37
Poliaromatikoak		7,48
	Indenoa	0,10
	Naftalenoa	0,14
	1-metil naftalenoa	0,18
	Bifeniloa	0,11
	Bifenil metanoa	0,04
	1,1-bifenil etilenoa	0,12
	Benziloa	2,05
	α-metil bifeniloa	1,12
	1,3-difenil propanoa	0,79
	1,2-difenil etilenoa	1,08
	Antrazenoa	0,20
	2,5-difenil 1,5-hexadienoa	1,55
Dimeroak		1,96
Besteak		8,25

2.3.2. Erreformakuntza

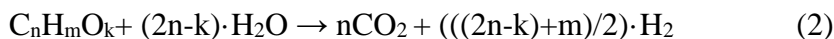
Iturri ohandze konikoaren teknologiarri esker pirolisian maximizatu egiten dira konposatu hegazkorren etekinak. Horien konposizioa homogenea da eta operazio baldintzen arabera egokitu daiteke horren serieko erreformakuntzarako (Barbarias, 2015).

Plastikoen pirolisi hegazkorren erreformakuntzan gertatzen diren erreakzioak hurrengoak dira:

HDPE, PP eta PS-tik eratorritako hidrokarburoen erreformakuntza:



PET-aren konposatu oxigenatuen erreformakuntza:



Water Gas-Shift (WGS) erreakzioa:



Metanoaren erreformakuntza:



Krakeo erreakzioa (erreakzio sekundarioa da):



Erreakzio hauek guztiak batera gertatzen dira erreformakuntzan. Horretaz gain, badago beste erreakzio sekundario garrantzitsu bat kokearen formazioa dena.

Erreformakuntza prozesuan kontsideratu beharreko operazio baldintzarik garrantzitsuenak tenperatura, denbora espaziala eta lurrun/plastiko ratioa dira. Jarraian Barbariasek (2015) aztertu zituen baldintzak laburbiltzen dira:

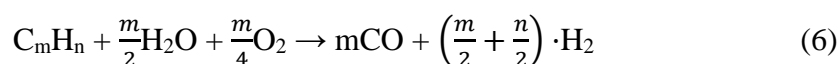
- Tenperatura:
Tenperaturaren eragina 600-700 °C artean aztertu zuen, eta ikusi zuen erreformakuntzaren tenperatura igotzeak H₂-ren ekoizpena igotzea dakarrela.
- Denbora espaziala:
Denbora espaziala 2.8-20.8 g_{kat} min g_{HDPE}⁻¹ artean aztertu zuen, eta ikusi zuen 12.5 g_{kat} min g_{HDPE}⁻¹-tik gora igotzeak ez duela eragin handirik ez konbertsioan ez hidrogeno ekoizpenean, katalizatzailea jada soberan dagoelako.
- Lurrun/plastiko (S/P) ratioa:
Lurrun/plastiko ratioa 3-5 artean aztertu zuen, eta ez zuen ikusi eragin nabaria konbertsioan, baina bai H₂ ekoizpenean, WGS erreakzioa faboratzen delako (izan ere, ur lurrunaren presentziak erreformakuntza erreakzioen abiadura handitzen du). Hala ere, ur lurrin kantitate handia elikatzeak kostu ekonomiko altua suposatzen du.

Prozesuaren arazorik nagusia katalizatzaileak pairatzen duen desaktibazioa da., honek prozesuaren eskala handiko bideragarritasuna baldintzatzen duelarik. Desaktibazioa katalizatzailearen Ni zentro aktiboetan ezartzen den kokeagatik ematen da eta tenperatura, denbora espazial edota S/P altuekin murriztu daiteke. Gainera, plastiko mota bakoitzarentzat ezberdina da sortzen den kokearen kantitatea eta desaktibazioa, nahiz eta kasu guztietan desaktibazioa azkarra izan.

2.3.3. Oxigenozko lurrin erreformakuntza

Prozesu mota honek oxidazio partziala eta lurrin erreformakuntza konbinatzen ditu erreaktore batean eta energetikoki neutroa izan dadin oxidazio partziala kontrolatzean datza. Honek esan nahi du ez dela beharrezkoa kanpoko energia horniketarik eta erreformakuntza autotermikoa dela esaten da (Wilhelm eta kol., 2001; Barbarias, 2015). Hori prozesu endotermiko eta prozesu exotermikoen konbinaketaren ondorioz gertatzen da (Czernik eta French, 2014) eta abantaila asko ditu: trinkotasun erlatiboa, beste teknologia batzuk baino kapital kostu baxuagoa, eskala ekonomiarako potentzial handiagoa... (Wilhelm eta kol., 2001)

Erreakzioa (6) ekuazioarekin definitzen da (Barbarias, 2015).



Aipatutako abantailez gain posiblea litzateke ere beste bat ematea, hain zuzen ere, erreformakuntzan zehar kokearen erreformakuntza gertatzea (“in situ”). Horri esker, prozesuaren eskala handitzerakoan sor litezken bi arazo nagusiak konpondu daitezke: energia eskari altua eta kokearen bidezko desaktibazio azkarra.

Hala ere, prozesu hau eraginkorra izateko, ezin du lortzen den hidrogeno ekoizpena modu nabarmenean jaitsi (errekuntza erreakzioak direla eta). Beraz, plastikoen pirolisi hegazkorren oxigenozko lurrin erreformakuntzak izan ditzakeen abantailak eta ahalmena aztertzeke asmoz, lehenik eta behin operazio baldintza ezberdinetan prozesuan lortzen diren hidrogeno ekoizpenak aztertzea beharrezkoa da, eta erreakzio autotermikorako baldintzak zehaztu behar dira.

3. SIMULAZIOA

Gradu Amaierako Lan hau aurrera eramateko PRO II 10.1 programa erabili da, prozesu industrialak simulatzeko erabiltzen dena. Kasu honetan, erreformakuntza erreakzioa simulatu da, aurreko pausu batean pirolisitik lortutako produktuak elikatuz. Horretarako, Gibbs-en erreaktorea erabili da, erreakzioa oreka kimikoan ematen dela simulatzeko. Honela, erreakzioak dituen muga zinetikoak, erreaktorearen operazio mugak (bypassak, etab.) eta katalizatzailearen desaktibazioa simulatu behar izatea ekiditen da, lortzen diren hidrogeno etekinak termodinamikoki lortu daitezkeen maximoak izanik. Erreaktore mota hau materia- eta energia-balantzeak ebatzian oinarritzen da, Gibbse energia askea txikiagotuz. Izan ere, energia askea txikiagotzean erreakziorik litekeena gertatzen da. Propietateen kalkulurako aukeratutako eredu termodinamikoa Soave-Redlich-Kwong izan da (Montero eta kol., 2015).

Esan bezala, erreformakuntzaren elikadurako korronea pirolisiaren irteerako korronea izan da, hain zuzen ere, Barbariasek (2015) egindako pirolisitik lortutakoa (plastikoetatik abiatuta H₂ lortzeko). Dagozkion konposatuak eta euren etekinak 1.,2.,3. eta 4. Tauletan jaso dira. Horietan oinarrituta erreformakuntza etapara sartu diren pirolisi hegazkorren formula molekularrak hurrengoak izan dira: HDPE-rako C_{7,11}H_{14,55}, PP-rako C_{7,10}H_{14,61}, PET-rako C_{4,04}H_{3,52}O_{1,89} eta PS-rako C_{7,68}H_{7,72}. Hau da, HDPE-ren kasuan: CH_{2,046}, PP-ren kasuan: CH_{2,058}, PET-aren kasuan: CH_{0,87}O_{0,47} eta PS-ren kasuan: CH_{1,005}.

Dena dela, aipatutako konposizio guztiak ezin dira bere horretan aurkitu PRO II-an, eta ondorioz, batzuk egokitu behar izan dira simulatu ahal izateko. Erabilitako HDPE eta PP-ren konposizioak mantendu ahal izan dira baina PET-arenak eta PS-arenak ez. Azken horien konposizio berriak 5. eta 6. Tauletan jaso dira. Konposatuak ordezkatzeko erabili den irizpidea konposizio berdina mantentzea izan da (erreformakuntza erreakzioko oreka produktuak konposizioaren arabera direlako) eta familia kimiko antzekoa duen konposatu bat aukeratzea.

PET-aren kasuan, 2-Metilbenzofuranoaren konposizioa azetofenonarekin batu behar izan da, bestela, PRO II-a simulatzeko gai ez delako. Beraz, 2-Metilbenzofuranoaren etekina antzeko konposizioa duen beste konposatu baten etekinarekin gehitu behar izan da: 1,21 guttira. Horretaz gain, kontuan izan behar da hondarra pirolisi erreaktorean geratzen dela eta ez dela erreformakuntza erreaktorera sartzen, eta beraz, pirolisi hegazkorren batuketa % 92,98 izan da masan.

PS-aren kasuan, aldiz, ez dira aurkitu 4. Taulako konposatu guztiak, beraz, taldekatu egin dira antzeko konposizioa edota pisu molekularra duten konposatuekin. 2-Propenil bentzenoa α -metil estirenoarekin batu da, pisu molekularra berdina baita. Bestalde, dimero estirenoa 2-hexilnaftalenoarekin ordezkatu da, antzeko konposizioa baitu.

5. Taula. Erreformakuntzara sartzen den korrontean PET-aren konposatuak eta euren etekinak (% masan).

Frakzioa	Konposatua	Etekina (% masan)
Gasa		42,78
	CO	9,88
	CO ₂	29,28
	Etilenoa	3,09
	Propilenoa	0,37
	1-2-Butadienoa	0,16
Likidoa		12,82
	Azetaldehidoa	11,11
	Azetona	0,14
	Akroleina	0,03
	Furanoa	0,06
	Bentzenoa	1,04
	Toluenoa	0,10
	3-Etil-1-pentenoa	0,04
	n-buti azetatoa	0,25
	Benzaldehidoa	0,05
Solidoa		37,38
	Fenola	1,95
	Azetofenona	1,21
	Azido bentzoikoa	26,98
	Azido p-toluikoa	0,10
	Etil Vanillin	0,21
	4-Karboxibenzaldehidoa	2,55
	Bifeniloa	0,41
	Bentzil azetatoa	0,35
	Aspirina	3,62

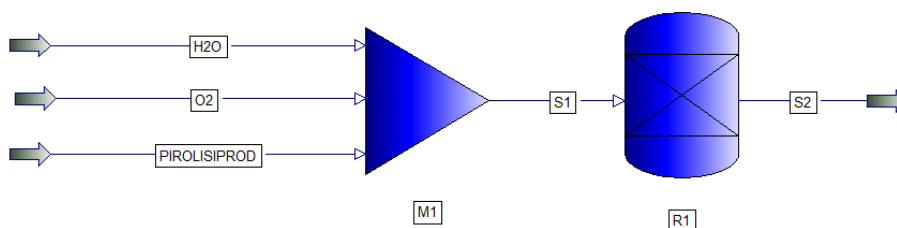
6. Taula. Erreformakuntzara sartzen den korrontean PS-aren konposatuak eta euren etekinak (% masan).

Frakzioa	Konposatua	Etekinak (% masan)
C₁-C₄		1,49
	Metanoa	0,09
	Etanoa	0,10
	Etilenoa	0,40
	Propanoa	0,04
	Propilenoa	0,18
	Butadienoa	0,63
	Butanoa	0,03
	Butenoa	0,02
Estirenoa		70,57
Eraztun bakarreko aromatikoak		10,25
	Bentzenoa	0,44
	Toluenoa	3,54
	Etilbentzenoa	1,28
	α -metil estirenoa	4,03
	3-butenil bentzenoa	0,59
	1-etil 2-propenil bentzenoa	0,37
Poliaromatikoak		7,48
	Indenoa	0,10
	Naftalenoa	0,14
	1-metil naftalenoa	0,18
	Bifeniloa	0,11
	Bifenil metanoa	0,04
	1,1-bifenil etilenoa	1,2
	1,1-Difeniletano	2,05
	Fluorenoa	1,12
	1,3-difenil propanoa	2,34
	Antrazenoa	0,20
Dimeroak		1,96
Besteak		8,25

3.1. SIMULAZIOAREN BALDINTZAK

Simulazio honetarako kontuan hartu diren aldagaiak tenperatura, lurrun/plastiko ratioa (S/P) eta baliokidetasun erlazioa (ER) izan dira. Baliokidetasun erlazioak erreformakuntzara sartutako oxigenoaren eta errekontza osoa izateko behar denaren arteko erlazioa definitzen du. Horretarako, PRO II-an egindako simulazioaren eskema ikus daiteke 6. Irudian. Prozesua hurrengo da: elikatutako korrontek kontaktuan jartzen dira M1 nahasgailuan, ondoren Gibben erreaktorean (R1) sartzen dira eta hor erreformakuntza erreakzioak gertatzen dira, azkenik korronte bakarra lortuz erreformakuntzako produktuekin.

Simulaziorako erabilitako parametroak eta baldintzak 7. Taulan laburbildu dira. Horien eragina aztertu ahal izateko simulazio desberdinak egin dira HDPErentzat, izan ere, hori da plastiko nagusia. Ondoren, operazio baldintza optimoetan (8. Taula) plastiko desberdinak eta euren nahasketa (7. Irudia) elikatzeak duen eragina aztertu da.

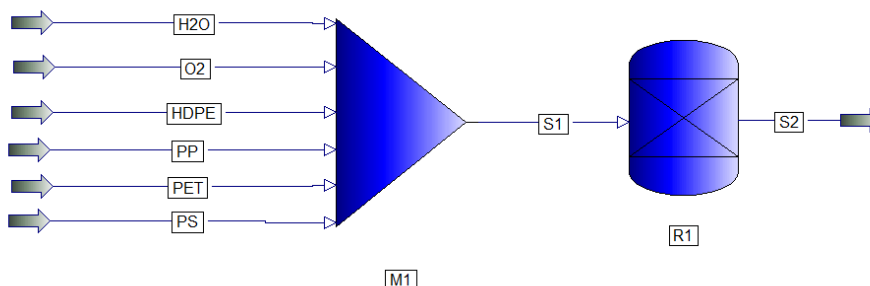


6. Irudia. Erreformakuntza prozesuaren simulazioa O₂-rekin PRO II programan.

7. Taula. Simulazioa egiteko erabilitako parametro ezberdinak eta operazio baldintzak (oxigenoarekin).

Parametroak	Op. baldintzak
Temperatura (°C): 500, 600, 650, 700, 800	S/P= 4 ER= 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25
S/P: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6	Temperatura (°C)= 700 ER= 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25

6. Irudian oxigenoarekin egindako erreformakuntza prozesua ikus daiteke, baina kontuan izan behar da, ER=0 denean, hau da, baliokidetasun erlazioa 0 denean, oxigenorik ez dela elikatzen. Beraz, kasu horretan, eskema berdina izango litzateke baina sarrerako O₂-ren korronea elikatu barik.



7. Irudia. Erreformakuntza prozesuaren simulazioa plastikoaren nahasketarako PRO II programan.

7. Irudian plastikoaren nahasketaren simulazioa egin da, hurrengo banaketarekin: % 48 HDPE, % 35 PP, % 9 PS eta % 8 PET. Hau da, kasu honetan 4 elikadura korrone desberdin sartu dira, bakoitzean dagozkion konposizioak kontuan hartuz. Aurreko kasuan bezala, simulazio hau oxigenoarekin eta oxigeno barik egin da, bien arteko desberdintasunak konparatu ahal izateko. Erabilitako oxigeno kantitatea HDPE-ren kasuan lortutako balio optimoa izan da (erreformakuntza autotermikoa ematen duena, eta H₂-ren ekoizpena ez duena modu nabarian jaisten). Kontuan izan behar da oxigeno kantitatea finkoa izaterakoan erreformakuntza ez dela autotermikoa izango plastiko guztientzat (PP-rentzat izan ezik, honen konposizioa HDPE-aren antzekoa baita), ezta nahasketarentzat ere. Horretarako, plastiko guztiekin egin beharko litzateke ikerketa osoa. Hau Gradu Amaierako Lan honen helburutik kanpo geratzen zenez, 8. Taulako baldintzetan egitea erabaki da, konparaketa egiteko asmoz, kontutan izanik baita ere HDPE eta PP plastikoen nahasketaren % 83a suposatzen dutela eta, beraz, errorea ez dela hain handia izango.

8. Taula. Plastikoen nahasketaren simulazioa egiteko erabilitako baldintza optimoak.

Op. Baldintza optimoak
Plastiko nahasketa: % 48 HDPE, % 35 PP, % 9 PS eta % 8 PET
Temperatura (°C): 650
S/P: 4
O ₂ emaria (kmol/h): 1,91 (ER= 0,177)

3.2. SIMULAZIOAREN EMAITZAK

Simulazioaren emaitzak hurrengoak izan dira: irteerako produktuen emari molarrek (kmol/h), irteerako hidrogenoaren emari masikoak (kg/h) eta erreazio entalpien balioak (kJ/h). Horiek guztiak 100 kg/h plastikorekiko lortu dira.

Emaitzak kuantifikatzeko, hurrengo erreazio indizeak definitu dira (Barbarias, 2015):

- H₂-ren ekoizpena (R_{H₂}, %): prozesuan zehar lorturiko hidrogeno kantitatea definitu da (7) ekuazioarekin.

$$R_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{plastikoak}} \cdot 100 \quad (7)$$

- H₂O-ren konbertsioa (%): eraldatutako ur kantitatearen eta hasierako kantitatearen arteko zatidura bezala definitu da, (8) ekuazioarekin.

$$X_{H_2O} = \frac{m_{H_2sartu} - m_{H_2irten}}{m_{H_2sartu}} \cdot 100 \quad (8)$$

- i produktu karbonatuen etekina (Y_i, %): produktu bakoitzak duen C-ren etekina elikaturiko plastikoarekiko definitu da (9) ekuazioarekin.

$$Y_i = \frac{F_i (C \text{ edukiaren molak})}{F_{\text{hegazkorrak}} (C \text{ edukiaren molak})} \cdot 100 \quad (9)$$

Beraz, H₂-ren etekina (Y_{H₂}, %) maximo estekiometrikoarekin portzentaia bezala kalkulatu da (10) ekuazioarekin, non F_{H_2} lortutako H₂-aren emari molarra eta $F_{H_2}^0$ maximo estekiometrikoaren emari molarra diren. Azken hori, plastikotik eratorritako hidrokarburoen erreformatuaren bidez kalkula daiteke, estekimetria kontuan hartuz (2) ekuazioarekin. Horretaz gain, H₂-aren etekina handitzeko ur-bapore erreazioaren hurrengo etapa bat (WGS) planteatu liteke, (3) ekuazioarekin definitzen dena.

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{H_2}^0} \cdot 100 \quad (10)$$

- Konbertsioa (X, %): indize hau karbonoaren konbertsioaren etekina bezala definitzen da; kasu honetan, erreformakuntzara elikaturiko karbono moletatik

produktu gaseosoetan berreskuratutakoen portzentaia bezala. Produktu karbonatuen etekinen batukariarekin kalkulatzen da, (11) ekuazioaren arabera.

$$X = \Sigma Y_i \quad (11)$$

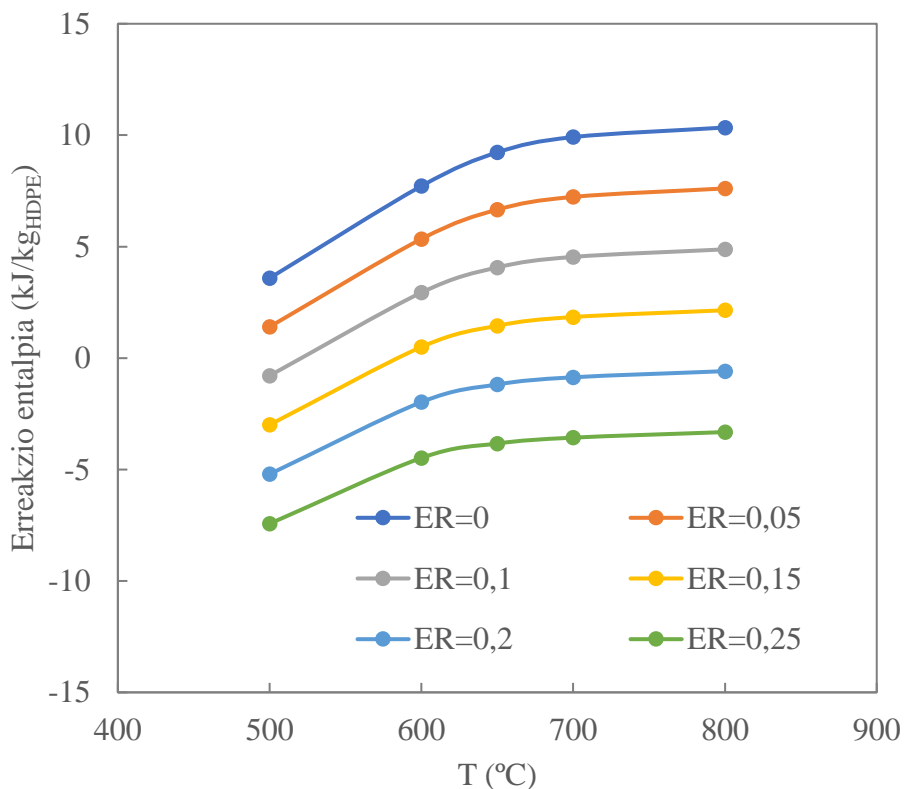
4. EMAITZAK

4.1. OPERAZIO BALDINTZEN ERAGINA OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZAN

Atal honetan lurrin erreformakuntzan oxigenoak zer eragin duen aztertuko da 6. Irudian erakusten den simulazioarekin eta 7. Taulan jasotako baldintzekin (ER parametroa 0-0,25 artean aldatuz). Horretarako, 2.3.2. atalean aipatutako operazio baldintzak izan dira kontuan: tenperatura eta S/P erlazioa. Kasu honetan, ez da denbora espazialaren eragina aztertu PRO II-aren bidez oreka erreakzioak simulatu direlako (orekan simulatzeak suposatzen du katalizatzailea soberan dagoela).

4.1.1. Tenperaturaren eragina

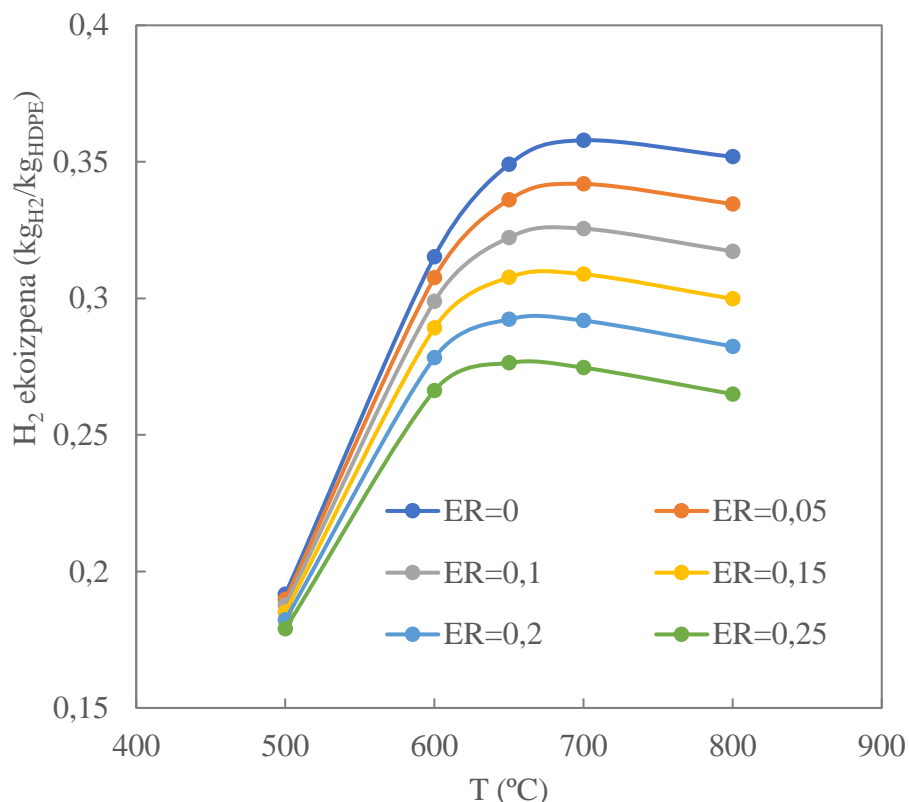
Temperaturaren eragina 500-800 °C artean aztertu da eta, horretarako, S/P=4 mantendu da. Horri esker, erreakzio entalpiak (8. Irudia), hidrogenoaren ekoizpenean (9. Irudia) eta uraren konbertsioan (10. Irudia) duen eragina ikusi ahal izan da.



8. Irudia. Erreakzio entalpien bilakaera tenperatura eta ER-ren balio desberdinekiko S/P=4 izanik.

8. Irudian ikus daiteke erreakzio entalpia altuagoa dela zenbat eta altuagoa izan tenperatura; hau da, prozesuan aplikatu beharreko energia (beroa) altuagoa dela. Izan ere, WGS erreakzioa exotermikoa da eta, beraz, oreka termodinamikoa desfaboratu egiten da tenperatura handiagotzean (tenperatura baxuetan faboratzen delarik). Aldi berean, tenperatura handitzean, erreformakuntza erreakzioak faboratzen dira, endotermikoak direnak. Bien konbinazioagatik, entalpiak balio altuagoak hartzen ditu.

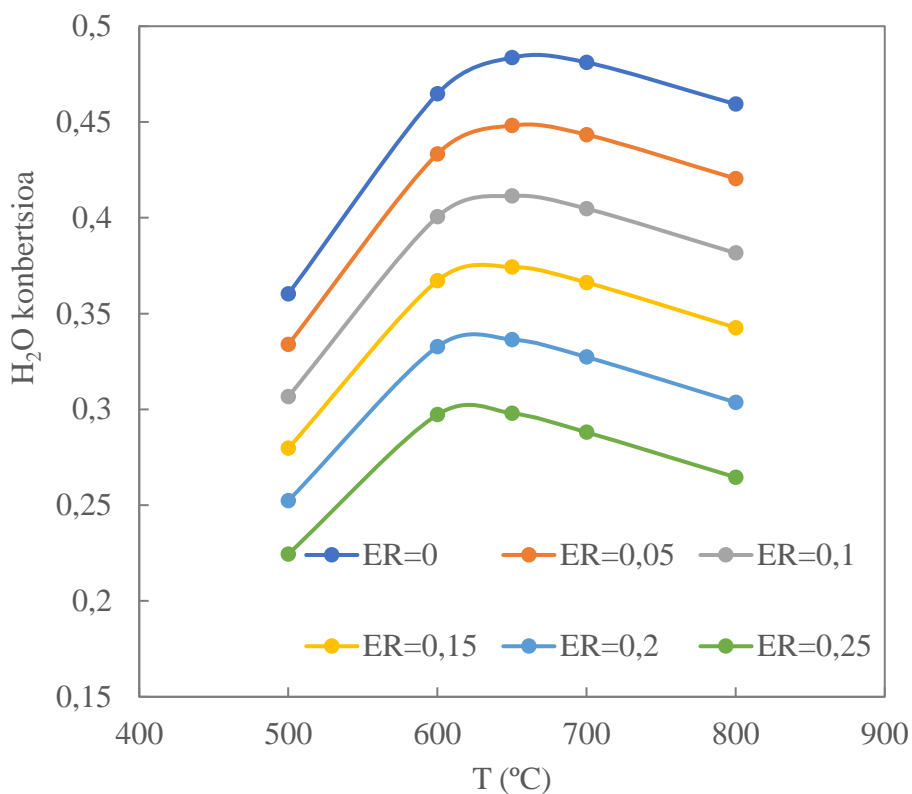
Bestalde, zenbat eta altuagoa izan erreakziora sartzen den oxigeno kantitatea orduan eta baxuagoa da erreakzio entalpia eta, ondorioz, prozesuan aplikatu beharreko energia ere. Beraz, ER handitzearekin batera erreakzioa endotermikoa izatetik exotermikoa izatera igarotzen da: ER-ren balio baxuetarako erreakzioa guztiz endotermikoa dela ikus daiteke (erreakzio entalpia positiboa baita) eta ER-ren balio altuetarako, aldiz, kontrakoa (hau da, guztiz exotermikoa). Horretaz gain, ER=0,1 eta ER=0,15 balioentzako prozesua endotermikoa izatetik exotermikoa izatera igarotzen da eta, beraz, begi-bistakoa da erreakzioa autotermikoa dela 500-600 °C arteko tenperaturaren batean.



9. Irdia. Hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera temperatura eta ER-ren balio desberdinekiko S/P=4 izanik.

9. Irdian ikus daiteke tenperaturaren eragina hidrogenoaren ekoizpenean ez dela berdina ER erlazio guztietarako. Izan ere, temperatura altuetan erreformakuntza erreakzioak eskuinera desplazatzen dira baina WGS erreakzioak, aldiz, ezkerra. Ondorioz, H₂-ren ekoizpenik altuena 700 °C-tan lortzen den arren, tenperaturaren eragina ez da hain nabaria 600-700 °C tartean 500-600 °C tartearekin konparatuz. Esan bezala, zenbat eta altuagoa izan temperatura orduan eta gehiago desplazatzen dira WGS erreakzioak hidrogenoaren aurkako aldera eta, ondorioz, 700 °C-tik aurrera hidrogenoaren ekoizpena txikitu egiten da.

Baita ere, oxigenoaren eraginari erreparatuz gero, ikus daiteke ER erlazioa zenbat eta altuagoa izan, orduan eta baxuagoa dela hidrogenoaren ekoizpena. Honen arrazoa da ER erlazioa handitzean, oxigeno gehiago elikatzen dela erreformakuntzara eta, beraz, hidrogenoaren erreformakuntza gertatzen da, ekoizpena murriztuz.

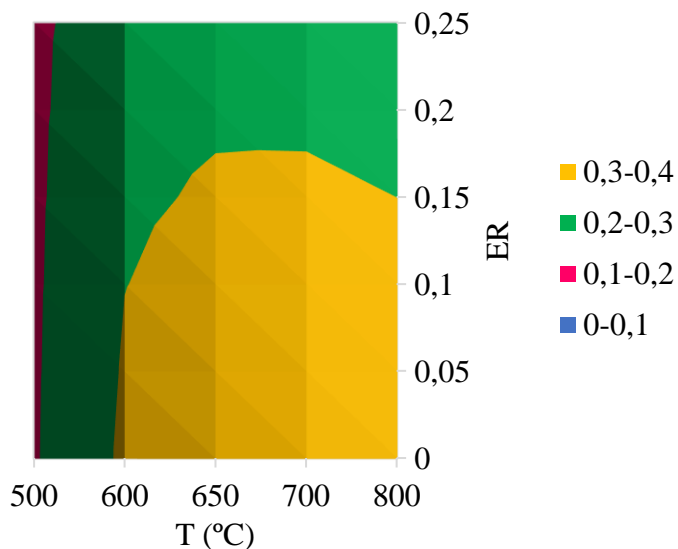


10. Irudia. Uraren konbertsioaren bilakaera temperatura eta ER-ren balio desberdinekiko S/P=4 izanik.

10. Irudiari erreparatu gero, ikus daiteke uraren konbertsioak hidrogenoaren ekoizpenaren antzeko joera jarraitzen duela temperaturarekiko eta ER erlazio desberdinekiko. Kasu honetan, konbertsiorik altuena 650 °C-tan lortzen da, gutxi gora behera, eta ondoren txikitu egiten da temperatura handitu ahala. 9. Irudian azaldu den bezala, temperatura altuagoetan WGS erreakzioa ezkerredera desplazatzen da eta horregatik, 650 °C aurrera uraren konbertsioa jaisten dela ikus daiteke (ur gutxiago kontsumitzen denez, hidrogeno gutxiago eratzen da ere).

Horretaz gain, aurretik azaldu bezala, zenbat eta oxigeno gehiago sartu erreformakuntzara orduan eta handiagoa da errekuntza eta orduan eta gehiago kontsumitzen dira produktuak. Horregatik, zenbat eta altuagoa izan baliokidetasun erlazioa (ER) orduan eta baxuagoa da uraren konbertsioa.

Hidrogenoaren ekoizpenean temperaturaren eragina argiago ikusteko 11. Irudia grafikatu da.

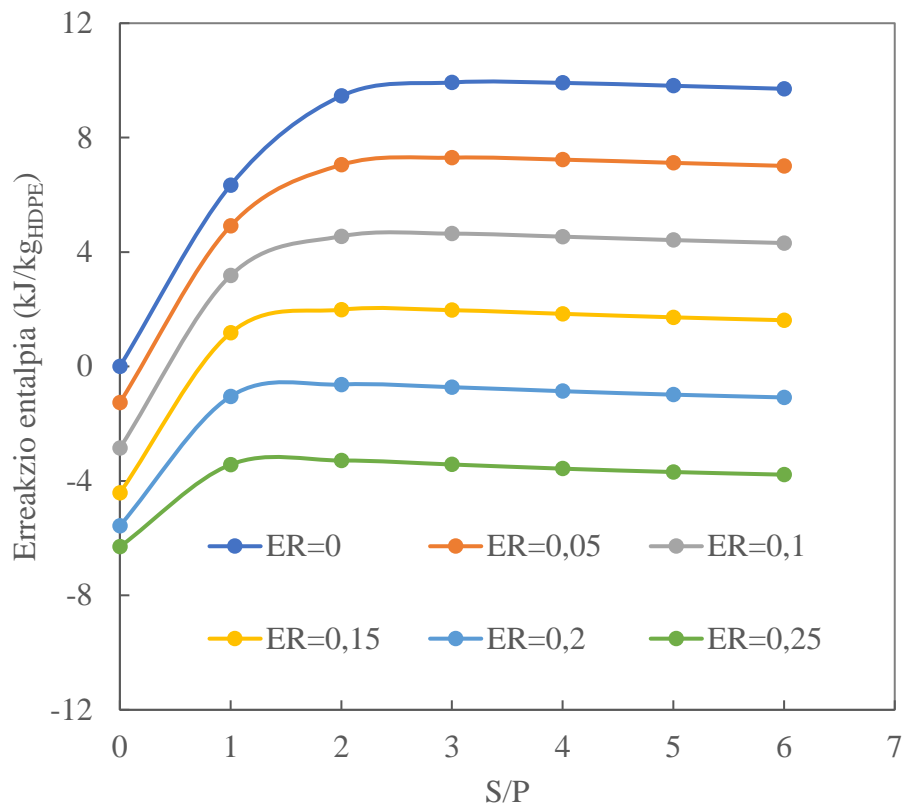


11. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpenaren ($\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{HDPE}}$) bilakaeraren gainazal grafikoa tenperatura eta ER-ren balio desberdinekiko $S/P=4$ izanik.

11. Irudian argi eta garbi ikusten da hidrogenoaren ekoizpenik altuena tenperatura 600 °C-tik gora eta baliokidetasun erlazioa 0,15-etik behera izatean lortzen dela. 9. Irudian azaldu den bezala, hidrogenoaren ekoizpena altuagoa da zenbat eta altuagoa izan tenperatura eta zenbat eta baxuagoa izan ER. Tenperatura igotzeak erreformakuntza erreakzioak H_2 -ren ekoizpena desplazatzea eragiten du baina, aldi berean, WGS erreakzioa ezkererantz desplazatzen du, kontrakoa eraginez. Dena dela, kontuan izan behar da $S/P=4$ izanda, ur-lurrunaren presio partziala altua dela eta honek tenperaturaren eragin hori deusezta dezakeela WGS erreakzioa eskuinera desplazatuz. Eragin hau hurrengo atalean aztertuko da.

4.1.1. Lurrun/plastiko (S/P) erlazioaren eragina

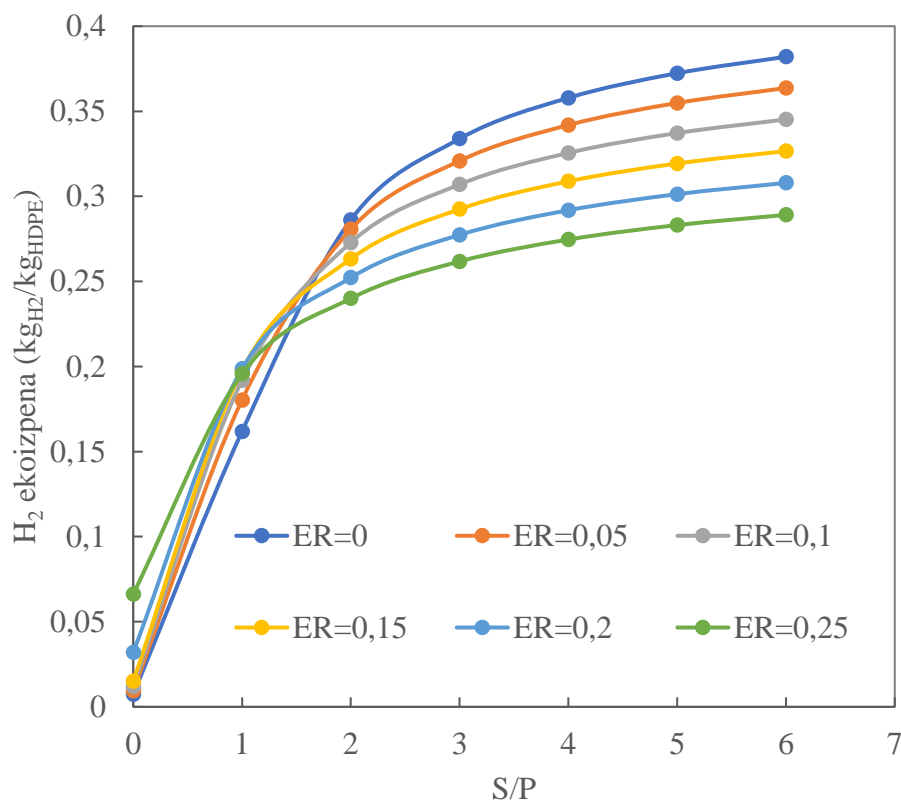
Lurrun/plastiko erlazioaren eragina 0-6 artean aztertu da eta, horretarako, $T=700$ °C-tan mantendu da. Horri esker, erreakzio entalpian (12. Irudia), hidrogenoaren ekoizpenean (13. Irudia) eta uraren konbertsioan (14. Irudia) duen eragina ikusi ahal izan da.



12. Irudia. Erreakzio entalpien bilakaera S/P eta ER-ren balio desberdinekiko $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ izanik.

12. Irudian ikus daiteke erreakzio entalpia (prozesuari aplikatu beharreko energia) gero eta altuagoa dela S/P-ren balio baxuetarako, ondoren konstante mantentzen dela eta azken balioetan txikitu egiten dela. Izan ere, ur-lurrun kantitatea hasi ahala erreformakuntza erreakzioak faboratu egiten dira, endotermikoak direnak, baina ur-lurrun kantitatea gehiegizkoa denean WGS erreakzioa (exotermikoa dena) eskuinerantz desplazatzen da. Horregatik, behar da erreakzio entalpia gero eta handiagoa S/P-ren hasierako balioentzat (0-2 artean) eta gero eta txikiagoa, aldiz, S/P-ren amaierako balioentzat (4-6 artean). Tarteko balioentzat (2-tik 4-ra) erreakzio entalpia egonkortu egiten da.

ER-ren balioen eraginari dagokionez, ikus daiteke zenbat eta altuagoa izan erreakziora sartzen den oxigeno kantitatea orduan eta baxuagoa dela erreakzio entalpia eta, ondorioz, prozesuan aplikatu beharreko energia ere. 9. Irudian azaldu den bezala, ER handitzearekin batera erreakzioa endotermikoa izatetik exotermikoa izatera igarotzen da: ER-ren balio baxuetarako erreakzioa guztiz endotermikoa dela ikus daiteke (erreakzio entalpia positiboa baita) eta ER-ren balio altuetarako, aldiz, kontrakoa (hau da, guztiz exotermikoa). Kasu honetan, ER=0,05, ER=0,1 eta ER=0,15 balioentzako prozesua endotermikoa izatetik exotermikoa izatera igarotzen da eta, beraz, begi-bistakoa da erreakzioa autotermikoa dela 0-1 artean dagoen S/P-ren balioen batentzako.

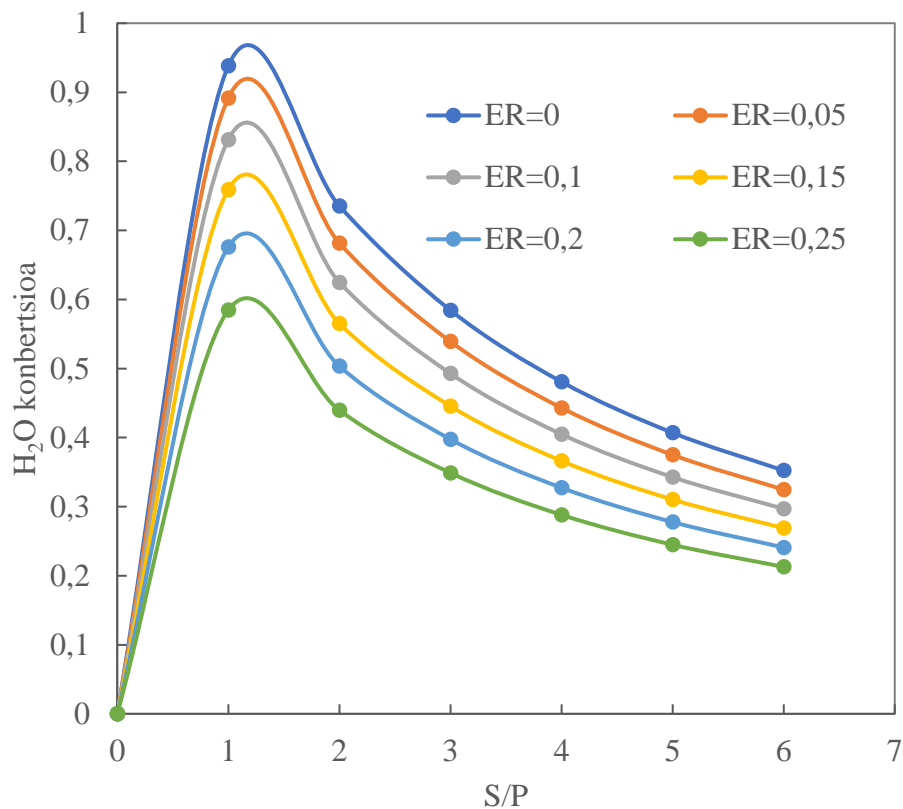


13. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera S/P eta ER-ren balio desberdinekiko T=700 °C izanik.

13. Irudian ikus daiteke S/P=0 denean hidrogenoaren ekoizpena baxuagoa dela ER-ren balio baxuagoetarako eta S/P handitu ahala, joera aldatuz doala S/P=2-ra heldu arte. Balio horretan hidrogeno ekoizpenik altuena ER-ren balio baxuetarako lortzen da eta hala jarraitzen du joerak S/P erlazioa handitu ahala. Beraz, S/P=0 eta ER=0 direnean hidrogeno ekoizpenik baxuena lortzen da. Izan ere, hidrogeno kantitate hori pirolisi prozesuan sortu den H₂ ekoizpenari dagokio, eta HDPE-rentzako balio hori 0 da (2. Taula). Horretaz gain, esan bezala, S/P=0 denean ER erlazioa handitu ahala (hau da, sartzen den oxigeno kopurua handitu ahala) hidrogenoaren ekoizpena ere handitzen da zeren eta oxigenoak konbustioa eragiten du, eta horrek, aldi berean, uraren sorrera. Horrenbestez, urak erreformakuntza eta WGS erreakzioak eskuinera desplazatzen ditu eta horrek hidrogenoaren ekoizpena areagotzea dakar.

S/P=1 eta ER=0 denean, ez dago ur nahikorik erreformakuntza eta WGS erreakzioak gertatzeko eta, ondorioz, hidrogeno ekoizpena baxua da. ER handitu ahala, ur gehiago sortzen denez, aipatutako erreakzioak faboratu egiten dira eta hidrogeno ekoizpena areagotu egiten da baina, ER-ren balio altuetarako eragin hori ez da hain nabaria. S/P=2 denean, aldiz, erreakzioetarako ur-lurrun nahiko dago jada eta beraz, ER handitzeak hidrogenoaren errekuntza dakar.

S/P erlazioa 1-2 artean dagoenean, S/P erlazioa handitu ahala, ur-lurrun kantitatea handitu egiten da ere, erreformakuntza erreakzioak desplazatuz. Baina, aldi berean, oxigeno kantitatearen areagotzeak hidrogenoaren errekuntza eragiten du, honen murrizketa eraginez. Eragin hori nabaria da S/P=1,5 puntutik aurrera, gutxi gora behera.

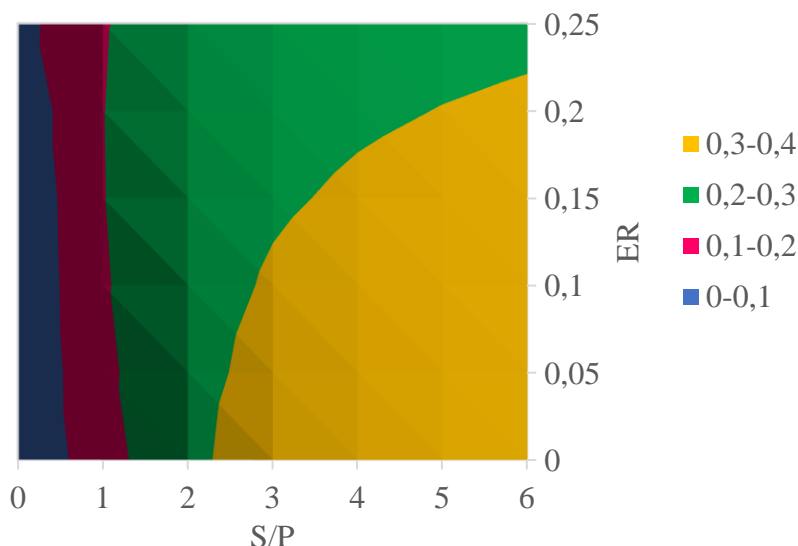


14. Irudia. Uraren konbertsioaren bilakaera S/P eta ER-ren balio desberdinekiko $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ izanik.

14. Irudiari erreparatuz gero, ikus daiteke S/P baxuetan altuagoa dela uraren konbertsioa altuetan baino eta konbertsiorik altuena S/P=1 inguru denean lortzen dela. 12. eta 13. Irudietan azaldu den bezala, S/P erlazio baxuekin ingurunean dagoen ur lurruna ez da nahikoa erreformakuntza eta WGS erreakzioetarako eta beraz, S/P=1 denean uraren konbertsioa ia osoa da. Puntu horretatik aurrera, jada ur lurrun nahikoa dago erreakzioak gertatzeko eta bere konbertsioa jaitsi egiten da, S/P balio altuetarako soberan dagoelarik.

10. Irudian gertatzen zen bezala, zenbat eta altuagoa izan baliokidetasun erlazioa (ER) orduan eta baxuagoa da uraren konbertsioa. Arrazoa ere berdina da; hau da, ER handitzeak erreformakuntza areagotzen du eta, horrekin batera, produktuen kontsumitzea.

Hidrogenoaren ekoizpenean S/P-ren eragina argiago ikusteko 15. Irudia grafikatu da.



15. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpenaren ($\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{HDPE}}$) bilakaeraren gainazal grafikoa S/P eta ER-ren balio desberdinekiko $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ izanik.

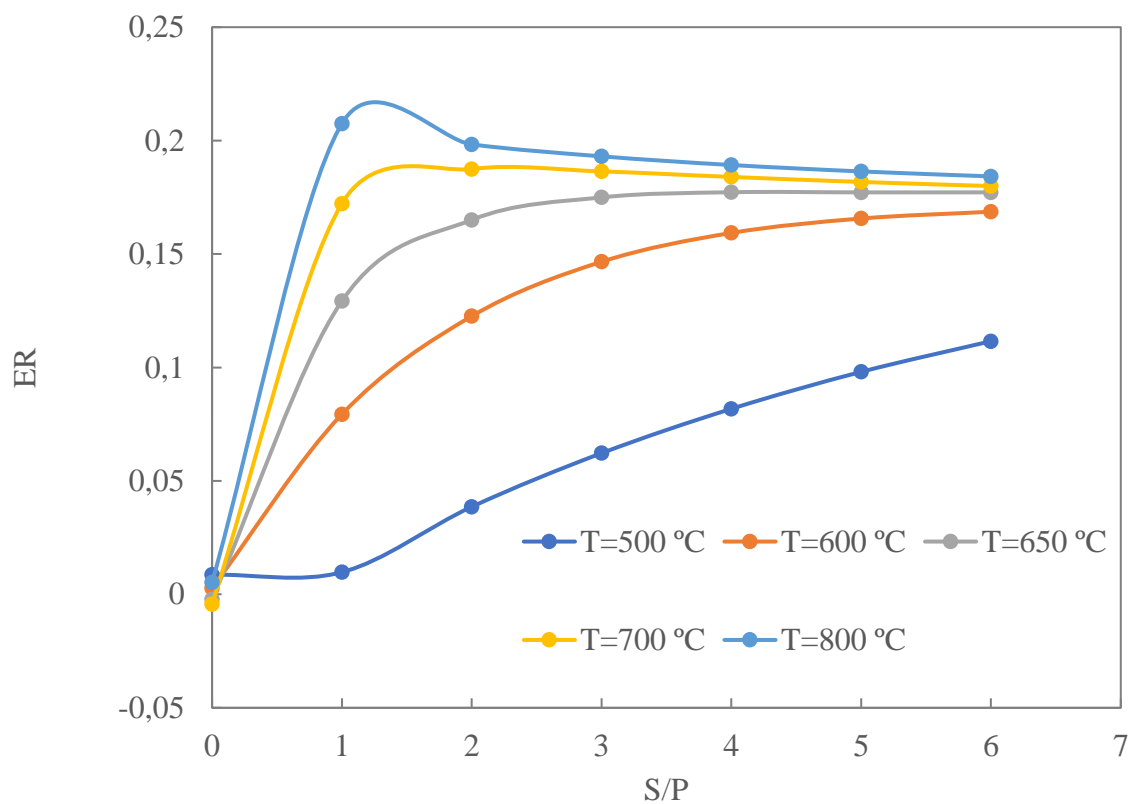
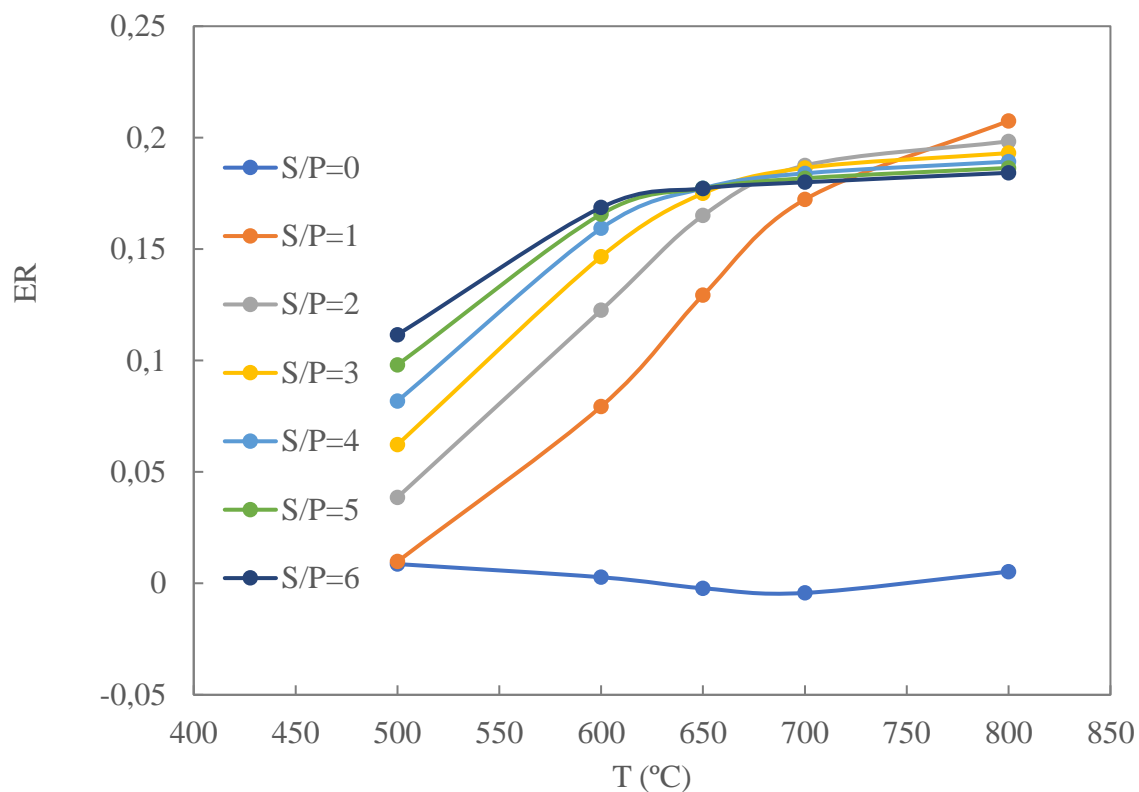
15. Irudiari erreparatuz gero ikus daiteke hidrogenoaren ekoizpenik altuena S/P erlazioak 2,5-etik gorako balio bat hartzen duenean eta ER-k 0,22-tik beherakoa hartzen duenean lortzen dela. Izan ere, S/P erlazioa igotzeak ur-lurrin kantitatea igotzea esan nahi du eta horrek erreformakuntza erreakzioak H_2 -ren ekoizpenera desplazatzea eragiten du. Horretaz gain, erreformakuntzara sartzen den oxigenoaren kantitatea handiagotzeak (ER handiagotzeak) hidrogenoaren errekuntza eragiten du, bere ekoizpena murriztuz. Horregatik, ER-ren balio baxuetarako eta S/P-ren balio altuetarako lortzen da hidrogenoaren ekoizpenik altuena.

4.2. OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZA AUTOTERMIKOAREN IKERKETA

4.2.1. Erreakzioa autotermikoa izateko beharrezko baliokidetasun erlazioa

2.3.3. atalean azaldu den bezala, erreformakuntza autotermikoa izateak esan nahi du ez dela beharrezkoa kanpoko energia horniketarik; hau da, erreakzio entalpia=0 dela. Aurreko ataletan ikusi den moduan, temperatura eta S/P erlazio desberdinetarako eta ER balio desberdinetarako erreakzio entalpiaren balio batzuk lortu dira. Horiek aztertuz gero, ER-ren balio batentzako erreakzio entalpia negatibo izatetik positibo izatera igaroko dela ondoriozta daiteke eta lerro zuzen bati doitu gero, erreakzio entalpia=0 denerako balioa ezagutu daiteke. Hori da, hain zuzen ere, erreakzioa autotermikoa izatea egiten duen ER-ren balioa.

16. Irudian erreakzioa autotermikoa izateko beharrezkoak diren baliokidetasun erlazioak aurkezten dira, 16.a Irudian temperaturarekiko eta 16.b Irudian S/P erlazioarekiko. Kontuan izan behar da ER negatiboa izateak ez duela esanahi fisikorik; kasu honetan erreakzioak guztiz exotermikoak dira eta ondorioz, ez dago ER-ren baliorik erreakzioa autotermikoa bihurtuko duenik.



16. Irudia. Erreakzioa autotermikoa izan dadin lorturiko ER-ren balioen bilakaera a) temperaturarekiko eta b) S/P erlazio bakoitzeko.

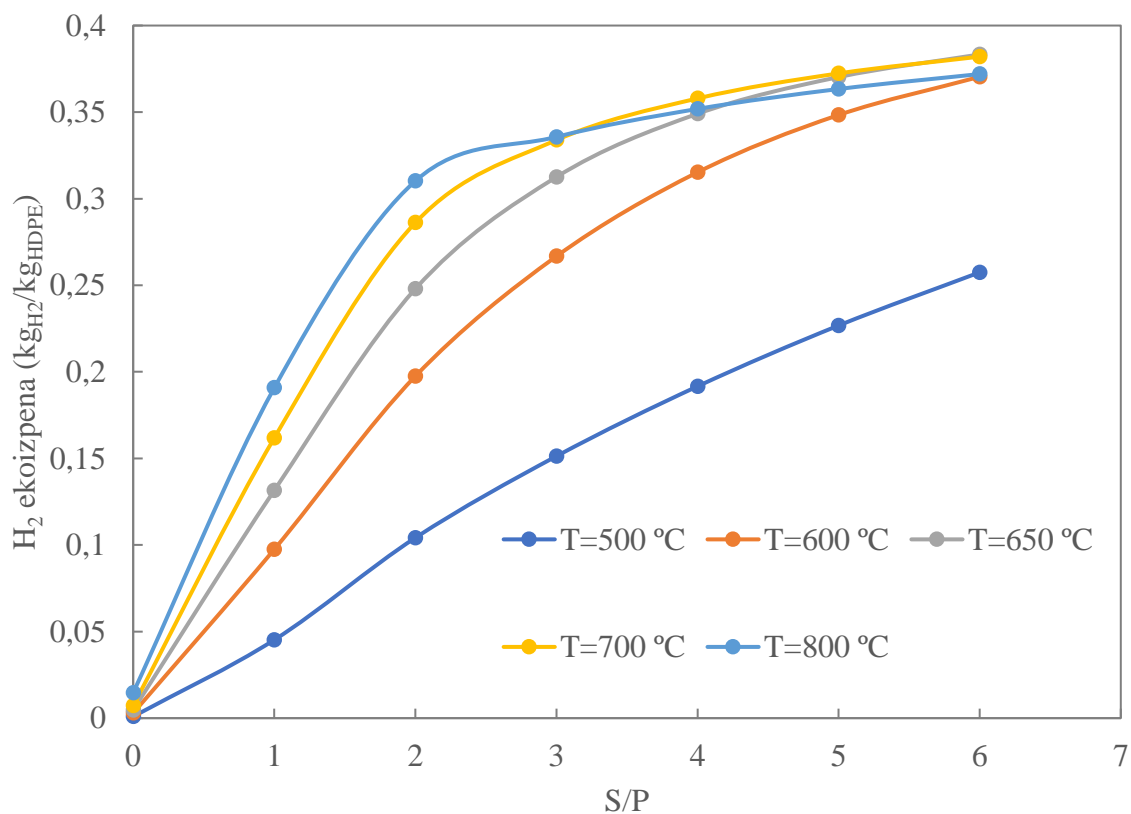
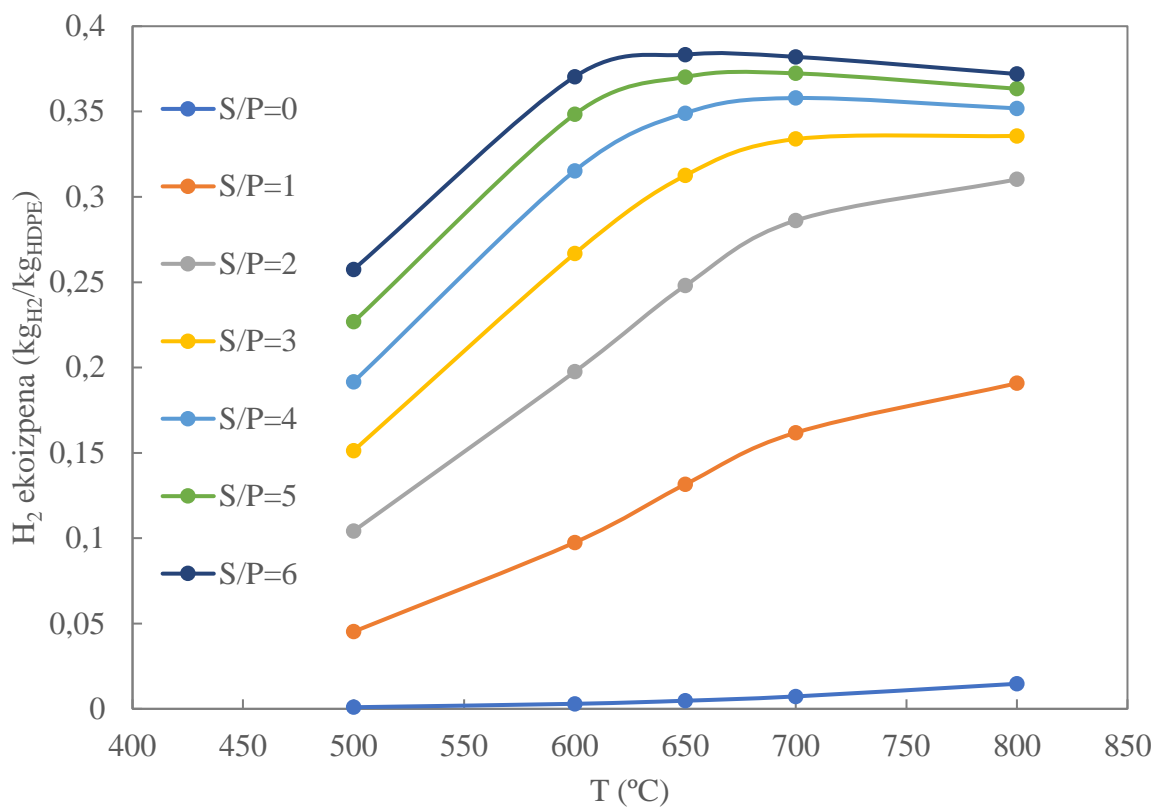
16. Irudian ikusten den bezala, temperaturari dagokionez, joera argia da: zenbat eta altuagoa izan temperatura, orduan eta altuagoa da ER. Izan ere, temperatura altuek erreformakuntza erreakzio endotermikoak faboratzen dituzte, erreakzio entalpia altuagoa izanik (endotermikoak baitira) eta, ondorioz, erreakzioa autotermikoa izateko beharrezkoa den oxigeno kantitatea ere altuagoa izanik. Hala ere, $S/P=0$ denean, erreakzio ingurunean ez dago ur lurrunik eta, beraz, ez da erreformakuntza erreakziorik gertatzen. Hau dela eta, erreakzio hori autotermikoa izateko behar den ER-ren balioa oso baxua da.

S/P-ri dagokionez, eragina temperaturarenaren antzekoa da: zenbat eta altuagoa izan, orduan eta altuagoa da ER (700 °C-tan eta 800 °C-tan izan ezik). Temperatura baxuetan S/P-ren balio altuetarako baino ez dira erreformakuntza erreakzioak faboratuko (S/P erlazio baxuekin ingurunean dagoen ur lurruna ez da nahikoa erreakzioak gertatzeko) eta beraz, endotermikotasuna handiagoa izango da. Horrenbestez, prozesua autotermiko bihurtzeko ER balioak handiagoak dira. Temperatura altuetan, aldiz, ER-ren balio maximoa $S/P=1$ inguru denean lortzen da eta ondoren, joera beherakorra da. Izan ere, hain temperatura altuan erreformakuntza erreakzioak oso desplazatuta daude eskuinerantz eta WGS erreakzioa, aldiz, ezkerrerantz. Hala ere, zenbat eta altuagoa izan S/P erlazioa, orduan eta altuagoa da ur kantitatea ingurune erreakzioan eta baita ere uraren presio partziala. Horrek, WGS erreakzioa eskuinera desplazatzea eragiten du, erreakzioaren endotermikotasuna jaitsiz, eta beraz, prozesua autotermiko bihurtzeko beharrezko oxigeno kantitatea txikiagotuz (hau da, ER txikiagotuz). 650-700 °C artean ematen da S/P erlazioak duen eraginaren aldaketa hau.

4.2.2. Oxigenozko lurrun erreformakuntza autotermikoan lortutako hidrogeno ekoizpena

Behin erreformakuntza autotermikoa izan dadin temperatura eta S/P-ren balio desberdinetarako beharrezko ER-ren balioak kalkulaturik, prozesua simulatu da baldintza horietan hidrogenoaren ekoizpena zenbatekoa den jakin ahal izateko (6. Irudiko simulazioa berriro eginez).

17. Irudian erreformakuntza autotermikoan lortutako hidrogenoaren ekoizpenaren balioak aurkezten dira, 17.a Irudian temperaturarekiko eta 17.b Irudian S/P erlazioarekiko.



17. Irudia. Erreformakuntza autotermikoan lortutako hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaera a) tenperatura desberdinetarako eta b) S/P erlazio bakoitzeko.

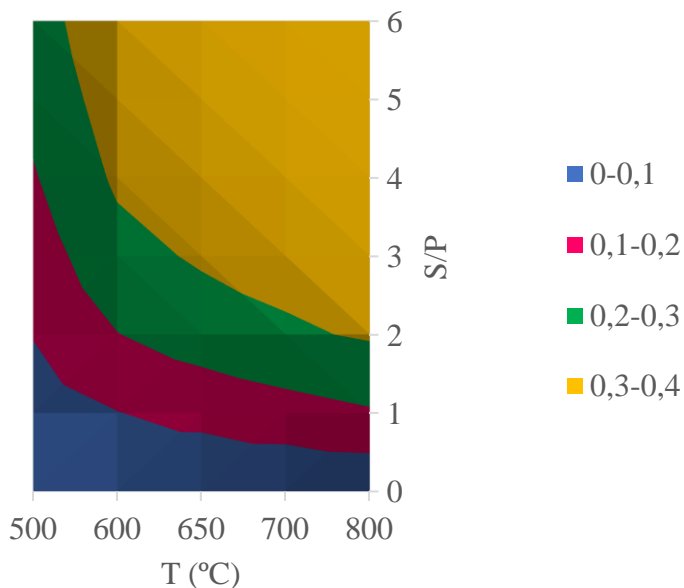
17. Irudian ikus daiteke bai S/P baxuetarako eta bai tenperatura baxuetarako hidrogeno ekoizpenak joera gorakorra duela. Horretaz gain, S/P baxuetarako tenperatura altuetan ere da gorakorra hidrogeno ekoizpenaren joera baina S/P altuetan beherakorra bihurtzen da.

500-600 °C artean hidrogeno ekoizpena handitu egiten da kasu guztietan, tenperatura handitzeak erreformakuntza erreakzioak desplazatzea dakarrelako (endotermikoak direnak). Gainera, S/P handitzeak erreakzio inguruneko ur kantitatea handitzea eragiten du eta horrek erreformakuntza erreakzioak faboratzen ditu, hidrogeno ekoizpena handituz.

600 °C-tik aurrera, S/P-ren balio baxuetan (0-2 tartean), hidrogenoaren ekoizpena handitu egiten da S/P erlazioa handitu ahala, erreakzio ingurunean ur-lurrun gehiago egoteak erreformakuntza erreakzioak eta WGS erreakzioa faboratzen dituelako. S/P- ren balio altuetan (3-tik gorakoetan), aldiz, hidrogenoaren ekoizpena murriztu egiten da. Nahiz eta ur lurrunaren presio partziala altuagoa izan, tenperatura altuetan erreformakuntza erreakzioak faboratuta daude baina WGS erreakzioa ez. Gainera, erreakzioa autotermikoa izateko beharrezkoa den ER balioa altuagoa izateak (16. Irudia) H₂-ren ekoizpenean ere eragin negatiboa du, hidrogenoa erreko baita.

Era berean, 17.b Irudian ikus daiteke S/P igoz gero hidrogenoaren ekoizpena altuagoa dela tenperatura konstantean. Hala ere, S/P-ren balioak zenbat eta altuagoak izan, H₂-ren ekoizpenak joera desberdinak dituela ikus daiteke: S/P erlazio baxuetan ekoizpena altuagoa da tenperatura altuetan eta S/P erlazio altuetan, aldiz, tenperatura baxuagoetan. Tenperatura altuek erreformakuntza erreakzioak faboratzen dituzte eta gainera, erreakzio ingurunean gehiegizko ur kantitatea badago eskuineranzko desplazamendua areagotu egiten da, hidrogenoaren ekoizpena bezala. Baina, aldi berean, tenperatura altuek WGS erreakzioa ezkererantz desplazatzea eragiten dute eta, horrek, hidrogeno ekoizpena murriztea. Horregatik, kasu honetan, 700-800 °C artean ekoizpenik altuena ez da lortzen tenperaturarik altuenean. Gainera, 16. Irudian ikusi den moduan, tenperatura altuetan ER-ren balioak altuagoak dira eta ondorioz, hidrogenoaren ekoizpena baxuagoa (errekuntzaren ondorioz).

Laburbilduz, 17. Irudian ikus daitekeenez, tenperatura eta S/P erlazio altuetan faboratzen da hidrogeno ekoizpena. Hala ere, bi parametro hauen gehiegizko igoerak ez du eragin nabarmenik prozesuan, eta tenperatura altuegia erabiltzeak hidrogenoaren ekoizpenaren murrizketa dakar. Erlazio hauek hobeto ikusteko, 18. Irudia eraiki da.

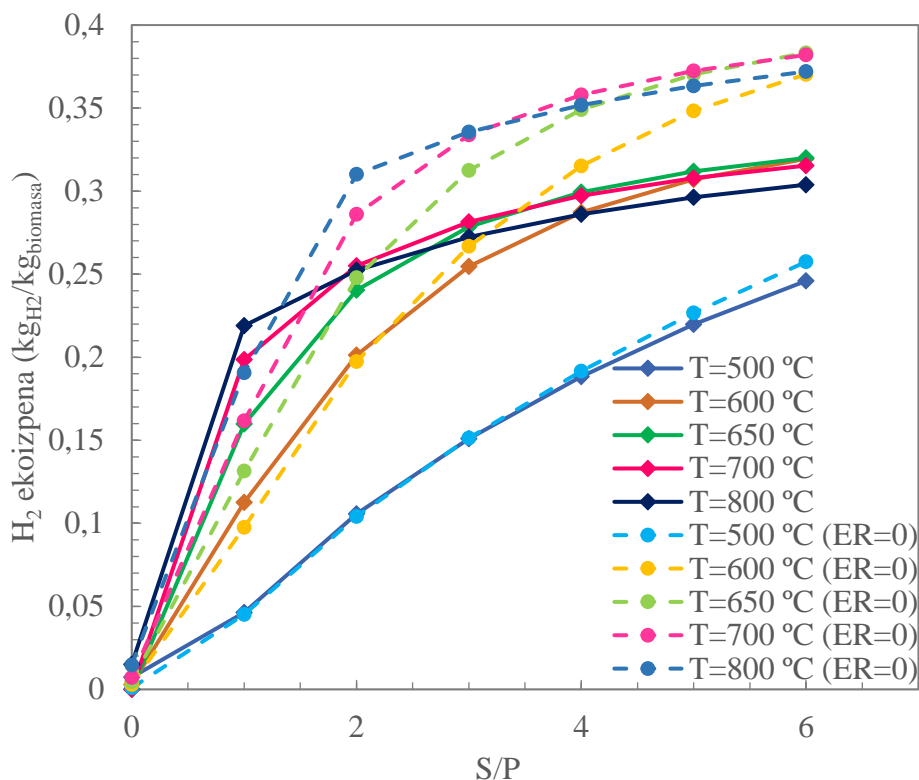


18. Irudia. Hidrogenoaren ekoizpenaren bilakaeraren gainazal grafikoa temperatura eta S/P-ren erlazio desberdinekiko erreakzio autotermikoa izanik.

18. Irudian ikusten den bezala, baldintza autotermikoetan lan egitean, hidrogenoaren ekoizpenik altuena lortzeko S/P erlazioa 2-tik gorakoa izan behar da eta temperatura, aldiz, 600 °C-tik gorakoa. Lehen esan bezala, temperatura altuek erreformakuntza erreakzioak H₂-ren aldera desplazatzea dakarte eta S/P altuek WGS erreakzioa. Beraz, temperatura altuek WGS erreakzioa alderantziz desplazatzea eragiten duten arren, efektu hori neutralizatu egiten da. Hari beretik, temperatura altuetan baina S/P-ren balio baxuetarako hidrogenoaren ekoizpena baxua da zeren eta S/P baxuetan erreakzio ingurunean dagoen ur-lurrin kantitatea baxua da eta uraren presio partziala ere bai.

17. eta 18. Irudietan erakutsitako datuei erreparatuz gero, esan daiteke modu autotermikoan lan egiteko baldintzarik onenak 650 °C eta S/P=4 direla eta, ondorioz, ER=0,177. Izan ere, temperatura eta S/P altuagoetan lortzen den hidrogenoaren ekoizpena altuagoa den arren aldaketa ez da hainbestekoa eta T eta S/P-ren balio altu horiek kostu ekonomiko altuagoak dakartzate.

19. Irudian operazio autotermikoan eta lurrin erreformakuntzan egindako simulazioetan lortutako hidrogeno ekoizpenaren arteko konparaketa egiten da, temperatura eta S/P erlazioaren balio desberdinetarako. Irudiari erreparatuz gero, lurrin erreformakuntzarekin oxigenozko lurrin erreformakuntza autotermikoarekin baino H₂-ren ekoizpen altuagoa lortzen dela nabaria da. Bien arteko desberdintasun nabarmenena da, hain zuzen ere, lurrin erreformakuntza oxigeno barik egiten dela eta operazio autotermikoa oxigenoa sartuz (oxigenoa elikatzeak hidrogenoaren konbustioa eragingo baitu). Oxigenozko lurrin erreformakuntza bideragarria izateko, murrizketa hau ez da gehiegizkoa izan behar. Murrizketa hori kalkulatu egin da eta 9. Taulan jaso da (ehunekotan).



19. Irudia. Lurrun erreformakuntzan ($R=0$) eta operazio autotermikoan lorturiko hidrogeno ekoizpenaren bilakaera temperatura eta S/P-ren erlazio desberdinekiko.

9. Taula. Era autotermikoan lan egitean lurrun erreformakuntzarekiko ematen den hidrogenoaren ekoizpenaren murrizketa (%).

H ₂ ekoizpenaren murrizketa (%)	HDPE				
	T (°C)				
S/P	500	600	650	700	800
0	87,21	1,57	0	0	2,71
1	2,34	13,48	17,75	18,53	12,88
2	1,34	1,85	-3,17	-12,18	-22,97
3	-0,20	-4,77	-12,19	-18,59	-23,25
4	-1,70	-9,77	-16,59	-20,37	-22,96
5	-3,19	-13,44	-18,68	-20,94	-22,66
6	-4,67	-15,95	-19,78	-21,12	-22,40

Alde batetik, aipatu beharra dago S/P=0 denean 650 eta 700 °C-tan lortutako balio nuluak baldintza horietan prozesua autotermikoa egiten duen ER-ren baliorik ez delako aurkitu lortu direla. Beste alde batetik, lortutako balio negatiboek adierazten dute operazio autotermikoarekin lurrun erreformakuntzarekin baino hidrogenoaren ekoizpen baxuagoa lortzen dela. Positiboek, aldiz, alderantzizkoa. Horregatik, kasu gehienetan negatiboa lortzen da. Balio positiboak S/P baxuetan lortzen dira. Izan ere, kasu horietan ez dago ur-lurrin nahikorik erreakzioak gertatzeko eta lurrin erreformakuntzan lortzen den hidrogeno kantitatea ez da oso altua. Bestalde, oxigenoa sartzean errekuntza ematen da, ura sortzen da eta ur hori erabiltzen da erreformakuntza eta WGS erreakzioentzat, operazio autotermikoan H₂-ren ekoizpena handituz.

Murrizketarik handiena (% -23,25-koa) 800 °C-tan ematen da, S/P=3 denean. 16.b Irudiari erreparatuz gero ikus daiteke puntu horretan ER-ren balioa nahiko handia dela. Hori izan daiteke murrizketa hain handia izatearen eragilea.

Horretaz gain, operatzeko baldintza optimoak S/P=4 eta T=650 °C direla erabaki denez, 9. Taulan begiratzuz gero ikus daiteke baldintza horietan oxigenoarekin egindako lurrun erreformakuntza autotermikoan oxigeno barik egindako lurrun erreformakuntzan baino % 16,59 hidrogeno gutxiago ekoiztu dela. Kontuan izan behar da 650 °C baino temperatura altuagoetan ez dela H₂-ren ekoizpena gehiegirik igotzen eta S/P igotzeak ez du komeni lurrun asko erabiltzeak kostuak asko igoko lituzkelako.

4.3. PLASTIKO MOTAREN ERAGINA OXIGENOZKO LURRUN ERREFORMAKUNTZAN

Hondakin solidoetan dauden plastiko mota desberdinen balioztapena lortzeko helburuarekin, plastiko mota desberdinen eta euren nahasketaren simulazioak egin dira. Horretarako, simulazio hau oxigenoarekin eta oxigeno barik egin da, bien arteko desberdintasunak konparatu ahal izateko (20. Irudia). Erabilitako operazio baldintzak HDPE-rentzat definitutako optimoak izan dira (T = 650 °C eta S/P = 4) eta baldintza horietan prozesua autotermikoa izateko dagokion ER balioa (ER = 0,177). 3. atalean azaldu den bezala, kontuan izan behar da oxigeno kantitatea finkoa izaterakoan erreformakuntza ez dela autotermikoa izango plastiko guztientzat (PP-rentzat izan ezik, honen konposizioa HDPE-aren antzekoa baita), ezta nahasketarentzat ere. Horretarako, plastiko guztiekin egin beharko litzateke ikerketa osoa. Hau Gradu Amaierako Lan honen helburutik kanpo geratzen zenez, 9. Taulako baldintzetan egitea erabaki da, konparaketa egiteko asmoz, kontutan izanik baita ere HDPE eta PP plasikoek nahasketaren % 83a suposatzen dutela eta, beraz, errorea ez dela hain handia izango.

Era horretan, bien artean hidrogeno ekoizpen altuagoa zeinekin lortzen den jakin daiteke. Horretaz gain, 10. Taulan simulazio bakoitzean lorturiko erreakzio beroa jaso da.

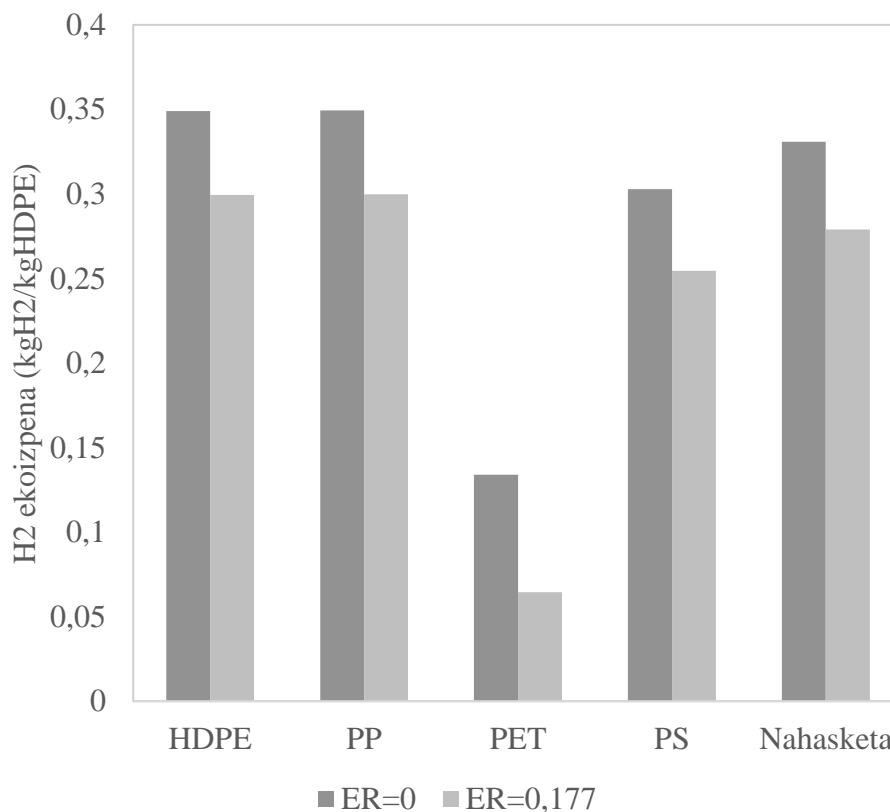
10. Taula. Simulazioan lorturiko erreakzio beroa plastiko mota bakoitzarentzat eta plastikoen arteko nahasketarentzat operazio baldintza optimoetan.

Plastiko mota	Erreakzio beroa (kJ/h)
HDPE	1,7
PP	2,7
PET	-721,3
PS	-236,9
Nahasketa	-74,8

10. Taulan ikus daitekenez, HDPE eta PP-ren erreformakuntzak autotermikoak dira (lortutako balioak erroreaken barruan sar daitezke) eta PET eta PS-aren kasuan, aldiz, exotermikoak. Gainera, nahasketaren erreformakuntza exotermikoa da.

HDPE eta PP-ren hegazkorren konposizioa antzekoa izanda (CH_{2,046} eta CH_{2,058}, hurrenez hurren), bietan erreakzioa autotermikoa izateko beharrezko oxigeno kantitatea ere antzekoa izango da. PET-aren hegazkorrak oxigenatuak dira (CH_{0,87}O_{0,47}), eta CO eta CO₂ kantitate handia dute. Beraz, errekuntzarako sartu behar den O₂ kantitatea txikiagoa da. PS-ren kasuan ere, bere hegazkorren konposizioa kontuan izanda (CH_{1,005}), errekuntza osoa izateko behar den oxigenoa ere txikiagoa izango da.

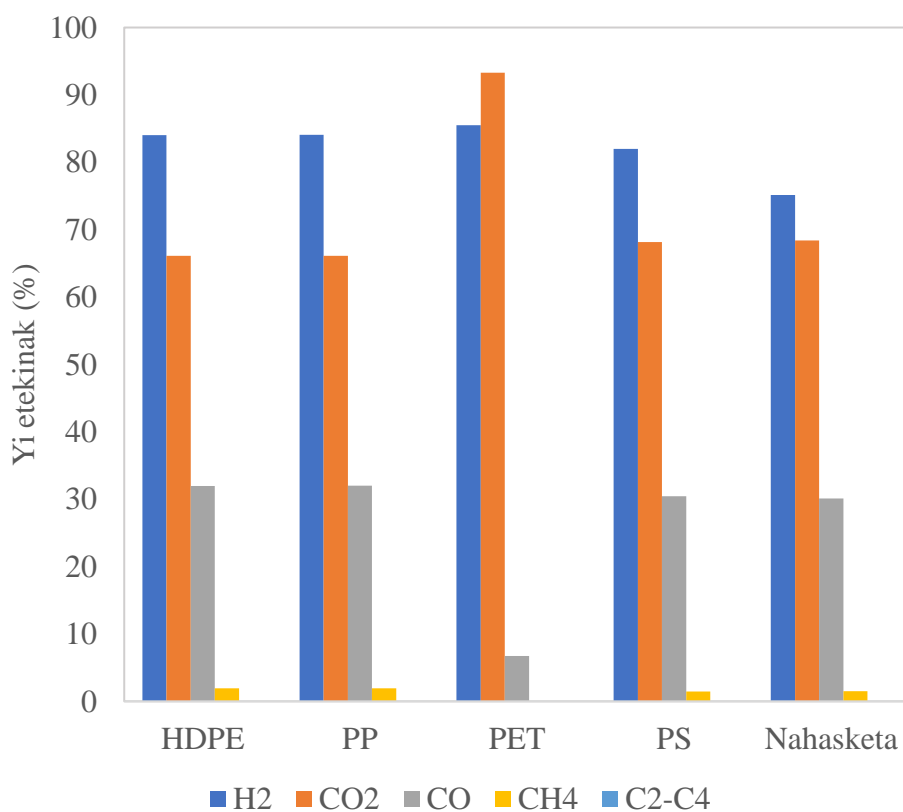
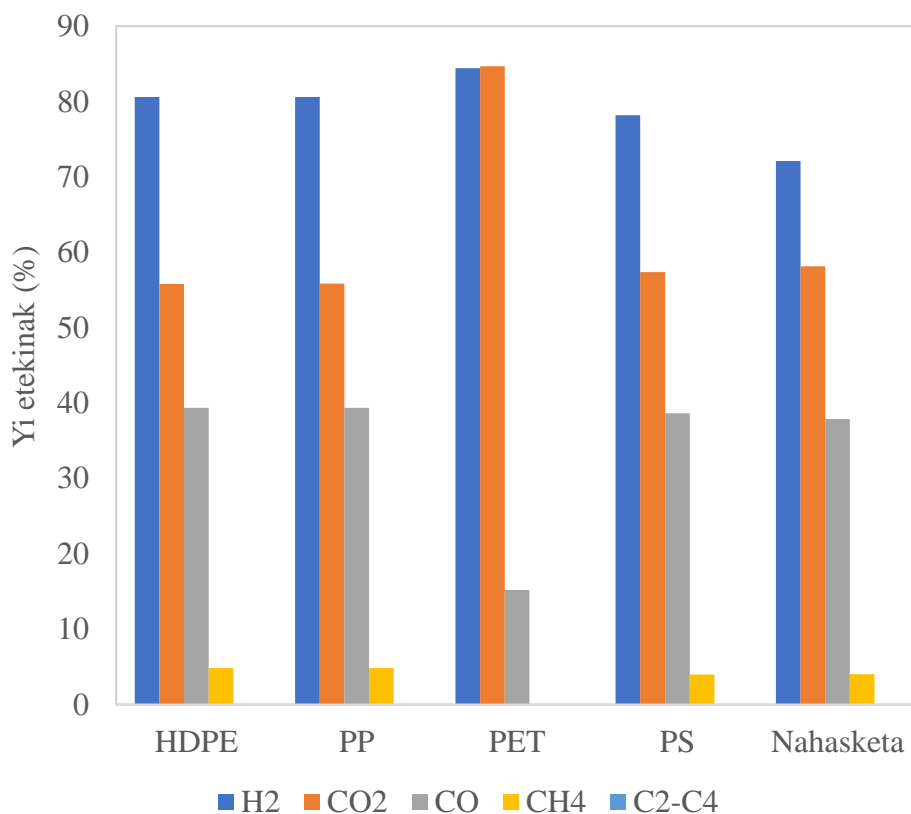
20. Irudian oxigeno barik eta oxigenoarekin egindako lurren erreformakuntza eta erreformakuntza autotermikoarekin lortutako hidrogeno ekoizpenaren arteko konparaketa ikus daiteke. Horretarako, $ER=0$ (oxigenorik ez) eta $ER=0,177$ (oxigenozko lurren erreformakuntza autotermikoa egiten duen ER -ren balioa baldintza optimoetan) hartu dira. Aurretik ikusi den bezala, kasu guztietan hidrogenoaren ekoizpena altuagoa da oxigeno gabeko lurren erreformakuntzan, ez delako hidrogenoaren konbustiorik gertatzen.



20. Irudia. Lurren erreformakuntzaren eta baldintza optimoetan egindako erreformakuntzaren arteko hidrogenoaren ekoizpenaren konparaketa plastiko mota desberdinetarako eta euren arteko nahasketarako.

Horretaz gain, plastikoen arteko konparaketa eginez gero, ikus daiteke guztien artean ekoizpenik altuenak HDPE eta PP-rekin lortzen direla (konposizioak antzekoak izanik, ekoizpena antzekoa da ere). Bestalde, hidrogeno gutxien PET-arekin lortzen da, oxigenatua dela eta, hidrogeno gutxiago lor daitekeelako. Azkenik, PS elikatzean lortutako hidrogeno ekoizpena txikiagoa da HDPE eta PP-rekin lortutakoa baino, bere hegazkorrek hidrogeno gutxiago dutelako.

Hidrogenoaz gain, lortutako beste produktu gaseosoen eta horren arteko etekinen konparaketa egin ahal izateko 21. Irudia eraiki da.



21. Irudia. Lortutako produktu gaseosen etekinak plastiko mota desberdinetarako eta euren arteko nahasketarako S/P=4 izanik eta T=650 °C izanik a) lurrun erreformakuntzan eta b) oxigenozko erreformakuntzan.

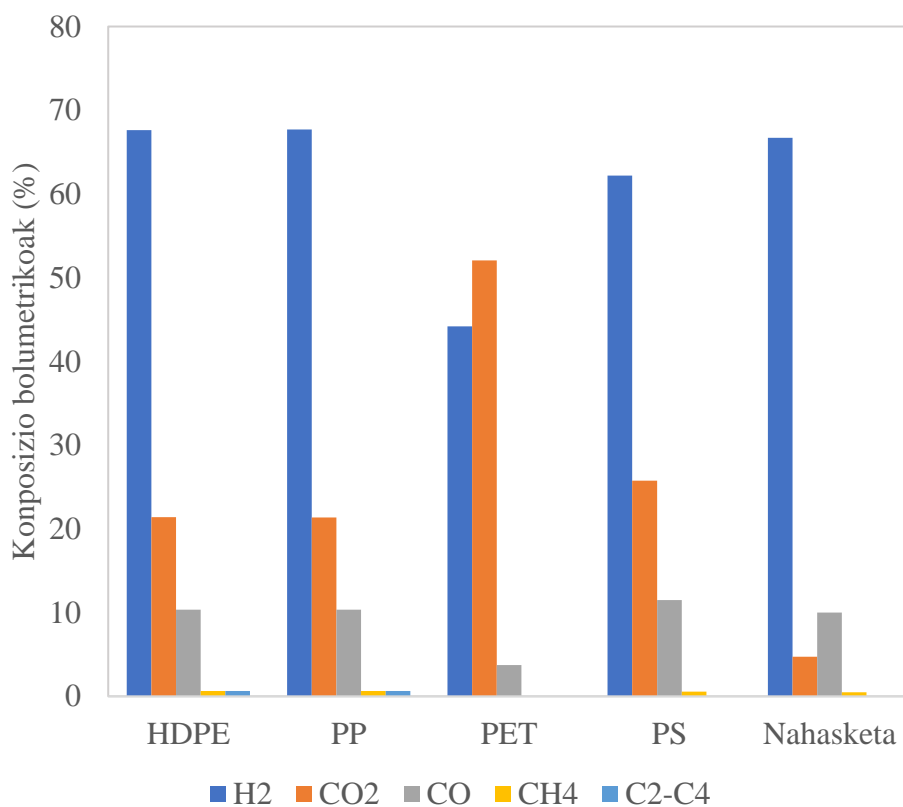
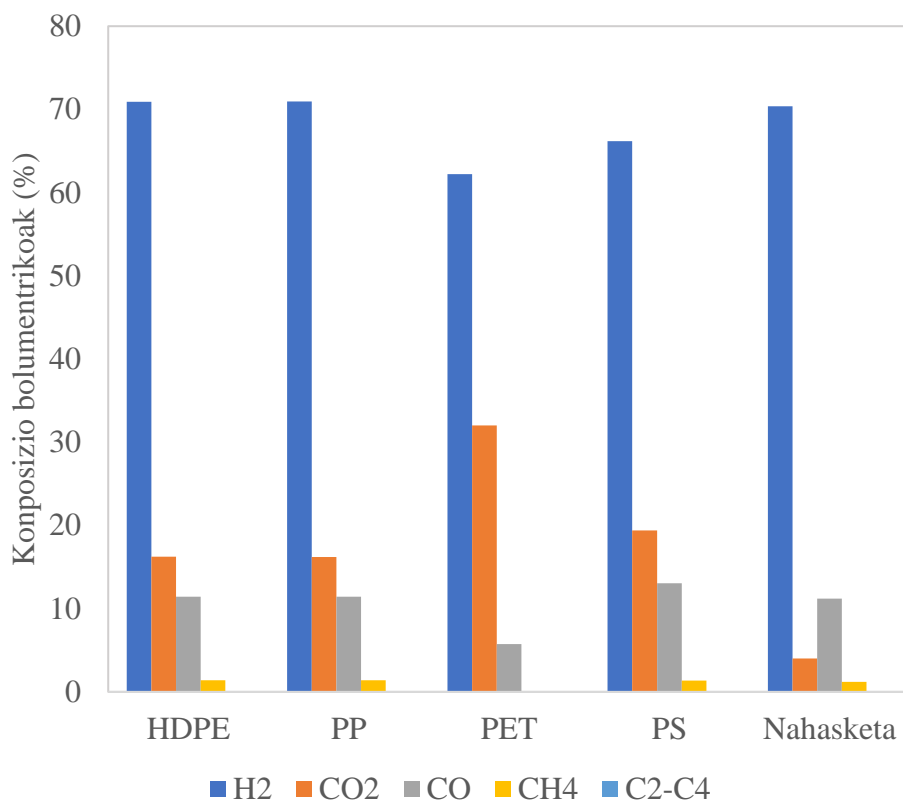
21. Irudian ikus daiteke, orokorrean, plastiko guztietarako lortzen direla antzeko etekinak PET-aren kasuan izan ezik. Aurretik esan bezala, HDPE eta PP-ren kasuan antzekotasun hori euren konposizioen ondorio zuzena da. PS-ren kasuan, joera antzekoa da ere. Izan ere, nahiz eta hegazkorren konposatuak oso antzekoak ez izan, CH formula bada. Bestalde, PET-aren kasuan desberdintasuna nabaria da konposizioan, eta beraz, lortutako produktu gaseosoen etekinetan baita ere. Gainera, PET-ean (besteetan ez bezala) CO eta CO₂-ren etekin altuagoak lortzen dira oxigenatua delako.

Horretaz gain, oxigenoarekin egindako erreformakuntzan H₂ eta CO₂-ren etekin altuagoak lortzen dira, eta CO-renak baxuagoak. CO₂-ren kasuan, errekontza ematen denez, bere etekina igo egiten da. Era berean, errekontza erreakzio hauek CO-ren etekina jaitea dakarte. H₂-ren kasuan, kontuan hartu behar da etekina estekiometrikoki lortuko litzatekeenaren arabera dela eta lurrun erreformakuntzan oxigenoa sartzen bada, H₂ estekiometrikoa ere aldatuko dela (errekontza erreakzioak direla eta). Beraz, hidrogeno etekin altua lortu da oxigenozko lurrun erreformakuntzan, estekiometrikoki lortuko litzatekeen maximoarekin konparatuz.

22. Irudian simulazioan lortzen den gasaren konposizio bolumetrikokoak (H₂, CO₂, CO, CH₄ eta C₂-C₄) grafikatu dira aztertutako plastiko mota bakoitzaren eta berauen arteko nahasketaren arteko konparaketa egin ahal izateko.

21. Irudian gertatzen den bezala, grafikoei erreparatuz gero HDPE-k, PP-k eta PS-k antzeko joerak dituztela ikus daiteke. Gainera, balioak ere parekoak dira CH formularen antzekotasuna dela eta. Bestalde, PET-ak joera desberdina du. Kasu horretan, hidrogenoaren konposizio bolumetrikoa baxuagoa da eta CO₂-arena, aldiz, altuagoa, konposatu oxigenatua baita.

Bestalde, oxigenozko lurrun erreformakuntza oxigeno gabeko erreformakuntza autotermikoan baino H₂-ren konposizio bolumetrikoko baxuagoa lortzen da (oxigenoa elikatzeak hidrogenoaren errekontza dakarrelako) eta baita CO eta CH₄-rena ere. CO₂ eta C₂-C₄-ren frakzio bolumetrikokoak, aldiz, altuagoak izan dira. Nahiz eta oxigenoa elikatu eta oxigenozko erreformakuntza burutu, lortzen den gasak hidrogenotan aberatsa izaten jarraitzen du, bere ehuneko bolumetrikoa ia berdin mantentzea eraginez. Aldaketa nagusia, esan bezala, CO₂ eta CO-ren ehunekoetan gertatu da. Horrek agerian uzten du oxigenoa elikatzeak ez duela lortutako gasaren hidrogeno proportzioan askorik eragiten eta, gainera, erreformakuntza erreakzioa faboratzen duela, CO₂ gehiago eta CO gutxiago ekoiztuz. Horrek hidrogenoa lortzeko gasaren tratamendurako hurrengo etapa, WGS erreakzioa, erraztuko du.



22. Irudia. Lortutako produktu gaseosen konposizio bolumentrikoak plastiko mota desberdinetarako eta euren arteko nahasketarako $S/P=4$ izanik eta $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ izanik a) lurrun erreformakuntzan eta b) oxigenozko erreformakuntza autotermikoan.

5. ONDORIOAK

Behin lortutako emaitzen analisia eginda, jarraian azalduko diren ondorioak atera daitezke. Hasteko, prozesu desberdinak simulatzeko erabilitako operazio baldintzen eragina aztertuko da. Ondoren, operazio autotermikoaren eragina eta oxigeno gabeko eta oxigenoarekin egindako lurrun erreformakuntzen arteko desberdintasuna. Azkenik, plastiko desberdinen eta euren nahasketaren konparaketa eta oxigenozko lurrun erreformakuntzaren eragina horiengan aztertuko da.

Tenperatura igotzeak erreakzio entalpia handiagotzea eragiten du, tenperatura altuek erreformakuntza erreakzioak (endotermikoak) faboratzeaz gain, WGS erreakzioa desfaboratzen dutelako (exotermikoa). Bestalde, S/P igotzeak WGS erreakzioa faboratzen du eta horrek, aldi berean, erreakzio entalpia txikitzea. ER erlazioa handitzeak ere entalpiaren balioa jaitea eragiten du, oxigenoa sartzean sortzen den uraren eraginez.

Hidrogenoaren ekoizpenean ondorioak desberdinak dira; tenperatura igotzeak erreformakuntza erreakzioetan eta WGS erreakzioan duen eraginaren ondorioz, ezkoizpenik altuena 700 °C-tan ematen da, eta ondoren jaitsi egiten da. S/P igotzeak, ur-lurrun kantitatea areagotzen du eta horrek H₂-ren ekoizpena handitzen du. ER erlazioa igotzeak, aldiz, hidrogenoaren ekoizpena murriztea dakar, oxigenoak erreformakuntza eragiten duelako.

Erreakzioa autotermikoa izan dadin (erreakzio entalpia nulua izan dadin) beharrezkoa den baliokidetasun erlazioa desberdina da tenperatura eta S/P-ren arabera. Behin emaitzak aztertuta hurrengo ondorioztatu da: zenbat eta altuagoa izan tenperatura, ER altuagoa beharko da autotermikotasuna lortzeko, baina S/P-ren eragina tenperaturaren arabera da. Tenperatura baxuetan, zenbat eta altuagoa izan S/P erlazioa, ER altuagoa beharko da eta alderantzizkoa tenperatura altuetan.

Horretaz gain, kontuan izanda lortu nahi dena hidrogeno ekoizpena ahalik eta handien izatea dela, prozesua autotermikoa izateko baldintzarik onenak T=650 °C eta S/P=4 direla ondorioztatu da. Izan ere, tenperatura eta S/P altuagoetan lortzen den hidrogenoaren ekoizpena altuagoa den arren aldaketa ez da hainbestekoa eta T eta S/P-ren balio altu horiek kostu ekonomiko altuagoak dakartzate. Beraz, baldintza optimoetan ER=0,177 dela lortu da. Baldintza hauetan egindako oxigenozko erreformakuntzan hidrogenoaren ekoizpenaren % 16,59-ko murrizketa ematen da, oxigenorik gabeko lurrun erreformakuntzarekin konparatuz.

Bestalde, plastiko mota desberdinen balioztapena lortzeko helburuarekin, plastiko mota desberdinen eta euren nahasketaren oxigeno gabeko eta oxigenozko lurrun erreformakuntzak egin dira. Aurreko analisian gertatu den bezala, kasu guztietan hidrogeno ekoizpen altuagoa lortu da oxigeno gabeko lurrun erreformakuntzan.

Etekinik handienak, orokorrean, HDPE eta PP-rekin lortu dira (antzeko konposizioak), baina posible da ere hidrogeno etekin altua lortzea PS-rekin eta plastikoen nahasketarekin. PET-aren kasuan, bere izaera oxigenatua dela eta H₂ gutxiago eta CO₂ gehiago lortu da.

Plastiko ezberdinekin egindako oxigenozko lurrun erreformakuntzan lortutako gasaren konposizioak erakusten du nahiz eta oxigenoa elikatu, lortutako hidrogeno portzentaia oso gutxi murrizten dela. Gainera, gasak CO₂ eduki handiagoa eta CO eduki txikiagoa ditu, hidrogenoa lortzeko aplikatu beharreko hurrengo etapetan onuragarria izango delarik.

Etorkizunari begira, hurrengo pausua Gradu Amaierako Lan honetan finkatu diren baldintza optimoekin prozesua esperimentalki egitea litzateke. Era horretan, plastiko bakoitzarekin eta plastiko nahasketarekin benetan lor litekeen hidrogeno ekoizpena ezagutuko litzateke eta sor litezkeen arazoetan sakondu ahalko litzateke.

6. NOMENKLATURA

F_i	i produktu karbonatuen emari molarra (kmol/h)
F_{H_2}	H_2 -ren emari molarra (kmol/h)
$F_{\text{hegazkorrak}}$	Pirolisiko hegazkorren emari molarra (kmol/h)
m_{H_2}	H_2 -ren emari masikoa (kg/h)
$m_{\text{plastikoak}}$	Plastikoen emari masikoa (kg/h)
n, m, k	C, H, O atomo kopurua
R_{H_2}	H_2 -ren ekoizpena (%)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
X	Konbertsioa (%)
Y_i	i produktu karbonatuen etekina (%)
Y_{H_2}	H_2 -ren etekina (%)

Laburdurak

CH	Karbonoa eta Hidrogenoa
CHO	Karbonoa, Hidrogenoa eta Oxigenoa
ER	Sartzen den oxigenoaren eta errektuntza osoa izateko behar denaren arteko erlazioa (baliokidetasun erlazioa)
HDPE	Dentsitate altuko polietilenoa (High Density Polyethylene)
PET	Polietileno tereftalatoa (Polyethylene Terephthalate)
PP	Polipropilenoa (Polypropylene)
PS	Poliestirenoa (Polystyrene)
S/P	Ur-lurrun eta plastikoen arteko erlazioa (Steam/Plastic)
WGS	Water Gas Shift

7. BIBLIOGRAFIA

Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, V., 2007. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J Hazard Mater*, 149, 536–42.

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.

Barbarias, I., 2015. *Proceso de Pirólisis y Reformado en Línea para la Producción de H₂ a partir de Residuos Plásticos*. Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, Bilbao.

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, H., Kirtay, E., 2010. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 7416-7426.

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.

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M., 2018. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 576–596.

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346-368.

Kirtay, E., 2011. Recent advances in production of hydrogen from biomass. *Energy Convers. Manage*, 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.

PlasticsEurope, 2015. *Plastics – the Facts 2014-15: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Eskuragarri: <https://www.plasticseurope.org>. (Bilatze data: 2020/03/20)

PlasticsEurope, 2018. *Plastics - the Facts 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Eskuragarri: <https://www.plasticseurope.org>. (Bilatze data: 2020/05/23)

Brandon, N. P., Kurban, Z., 2017. Clean energy and the hydrogen economy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375 (2098), 20160400.

Wilhelm, D.J., Simbeck, D.R., Karp, A.D., Dickenson, R.L., 2001. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Process. Technol.*, 71, 139-148.

Wong, S.L., Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., Inuwa, I.M., 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 50, 1167–80.