



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

I. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2015eko maiatzaren 13, 14 eta 15
Durango, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

INGENIARITZA ETA ARKITEKTURA

**Hidrogenoaren ekoizpena
plastikoetatik abiatuz**

*I. Barbarias, G. Lopez, M. Amutio,
M. Artetxe, J. Alvarez,
A. Arregi eta M. Olazar*

620-624 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.i.85>

ANTOLATZAILEA:



udako
euskal unibertsitatea

BABESLEAK:



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO



BFA
DFB
Bizkaiko Foru Aldundia
Diputación Foral de Bizkaia



UPV EHU

LAGUNTZAILEAK:



Universidad de Deusto
Deustuko Unibertsitatea



MONDRAGON
UNIBERTSITATEA



UDALBILTZA



upna
Universidad
Pública de Navarra
Nafarroako
Unibertsitate Publikoa

Hidrogenoaren ekoizpena plastikoetatik abiatuz

Barbarias I., Lopez G., Amutio M., Artetxe M., Alvarez J., Arregi A. eta Olazar M.

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, P.O. Box 644, 48080 Bilbo
e-posta: itsaso.barbarias@ehu.eus

Laburpena

Ikerketa hau plastikoetatik hidrogenoa lortzeko prozesu batean datza. Plastikoak birziklatzeko ezagunak diren metodoez gain, badira birziklatze kimiko bezala ezagutzen diren teknikak: pirolisia, gasifikazioa, hidrolisia, glikolisia, etab. Plastiko hondakinen balorizazioari dagokionez, pirolisia (oxigenorik gabeko degradazio termikoa) da interes gehien duen prozesua. Plastikoak pirolisatzean lortzen diren produktu hegazkorak tratatuz, hidrogenoan oso aberatsa den gas bolumen handiak lortu daitezke.

Hitz gakoak: hidrogenoa, plastikoa, pirolisia, bapore bidezko erreformatua

Abstract

This study is based on a process to produce hydrogen from plastics. Apart from usual ways to recycle plastics, there are techniques known as chemical recycle processes: pyrolysis, gasification, hydrolysis, glycolysis... Pyrolysis (thermal degradation in absence of oxygen) is the most interesting way to assess plastics wastes. Treating the volatiles obtained in the pyrolysis of plastics, an important volume of gases it can be obtained with high concentrations of hydrogen.

Keywords: hydrogen, plastic, pyrolysis, steam reforming.

1. Sarrera eta motibazioa

Azken urteotan, mundua energia krisi batean murgilduta aurkitzen da baliabideen gutxitze eta ingurumen arazoak direla eta (Barnwal eta Sharma, 2005). Erregai fosilak, gaur egungo azpiegitura energetikoan duten erabilera zabalagatik, karbono dioxidoaren isurtze iturririk handiena bezala daude kontsideratuta, zein neurri handi batean klima aldaketaren eta berotze globalaren erruduntzat jotzen den (Zanganeh eta Shafeen, 2007). Erregai alternatiboa teknikoki bideragarria, ekonomikoki lehiakorra, ekologikoki onargarria eta erraz eskuragarri daitekeen erregai bat izan behar da (Meher et al., 2006).

Hidrogenoa, erregai fosilak ordezkatzeko bektore energetiko itxaropentsua da eta etorkizuneko azpiegitura energetikoan rol garrantzitsua jokatzen du (Ma et al., 2013). Gainera, industrian asko erabiltzen den konposatu bat da eta balio erantsi altua dauka. Hidrogenoaren aplikaziorik garrantzitsuenak amoniakoren eta metanolaren sintesiaz gain, birfindegietako prozesuetan aurkitzen dira, petrolioaren eta bere frakzioen desulfurazioa eta frakzioa arinagoak lortzeko hidrokrakea adibidez.

Gaur egun, hidrogenoa lortzeko biderik erabiliena gas naturalaren edo beste hidrokarburo arinen konbertsioa da. Produzitzen den hidrogenoaren % 96a erregai fosilen konbertsioetik dator, gas naturalaren erreformatutik esate baterako. Baina ondo garatutako teknologia hauek, karbono dioxido kantitate handiak isurtzen dituzte atmosferara. Karbono dioxidoaren eragina murrizteko, hidrogenoa produzitzeko iturri desberdinak ikertzen ari dira.

Urtero, munduan zehar, hondakin plastiko kantitate handiak sortzen dira eta horietatik gehienak erraustuta edo zabortegetan bukatzen dute. 2012. urtean, erabili ondorengo 25.2 Mt plastiko hondakin berreskuratu ziren Europan (Plastics Europe, 2013). Hondakin plastiko hauek, hidrogeno ekoizpenaren iturri potentzialak izan daitezke beraien pirolisitik sortzen diren gasak, bapore bidezko erreformatu katalitikoak tratatuz gero. Birziklatzeko metodo honen arazo nagusia, plastikoek duten eroankortasun termiko baxua eta beraien izaera itsaskorra dira. Eragozpen hauek ekiditeko, ezinbesteko da pirolisia erreaktore egoki batean burutzea. Aurretik egindako ikerketetan, iturri oihantze konikoa deitzen zaion erreaktorea egokiena dela

ondorioztatu da (Artetxe et al., 2010). Erreaktore mota honek ohantzeari eragiten dion mugimendu ziklikoari esker, bero eta materia transferentzia altuak lortzen dira (Elordi et al., 2011b).

Ikerketa honetan, plastikoetatik hidrogenoa lortzeko bi etapa erabili dira. Lehenengo etapan, plastikoen pirolisia (oxigenorik gabeko degradazio termikoa) burutu da 500 °C-tan eta lortu diren gasak, bigarren etapa batera pasatu dira jarraian. Gas honen % 92a masan, ezkoek (zerek) osatzen dute eta gainontzekoa gas arinak dira. Ezkoak, hidrokarburo lineal luzeak dira eta 21 karbono atomotik gora izan ditzakete (C₂₁₊). Konposatu hauek, erregai gisa edo birfindegietako prozesu batzuetan elikagai bezala erabili ohi dira balio erantsitako produktuak lortzeko, baina hidrogenoa lortzeko ere erabili daitezke, ikerketa honetako prozesua jarraituz.

Bigarren etapan, bapore bidezko erreformatu katalitikoa burutu da, non, aurretik lortutako ezko eta gas arinetatik hidrogenoa lortzen den hurrengo erreakzioari jarraituz:



non, (CH₂)_n ezkoen formulazio kimikoa den. Bigarren etapa honetan, erreakzioa aurrera eramateko erabili den tenperaturak hidrogenoaren ekoizpenean nola eragiten duen aztertu da.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Gaur egun, hidrogenoa lortzeko prozesuak oso garrantzitsuak dira baina plastikoak abiapuntu dituzten ikerkuntzak ez daude oso aztertuak. Plastikoen birziklapena helburu duten ikerketa gehienak, plastikoa osatzen duen polimeroa apurtzean oinarritzen dira, sintesi kimikoan erabiltzen diren monomeroak lortzeko (Elordi, et al., 2011a; Artetxe et al., 2010; Artetxe et al., 2012). Horregatik, plastikoetatik hidrogenoa lortzeko prozesuak ez daude hain sakondurik. Gainera, ikerketa hau bezala, bi etapatan oinarritzen diren prozesuen ikerkuntza oraindik eta murriztagoa da, gehienak etapa bakarrean aritzen baitira. Etapa bakarrean egitea, ekonomikoki merkeago izateaz gain erraztasuna suposatzen du, baina bi etapa erabiltzearen alde positiboa hidrogeno gehiagoren ekoizpenean dago.

Aurretik aipatu bezala, ikerketa honen helburua plastikoetatik hidrogenoa lortzea da. Horretarako bi etapaz baliatuko gara: i) lehena pirolisia da, non plastikoa termikoki degradatuko den 500 °C-tan, iturri ohantze konikoa deitzen den erreaktorean; ii) bigarrena, pirolisitik irriten diren gasen bapore bidezko erreformatua, ohantze fluidizatuko erreaktorean burutzen da, non hidrogenoa lortuko den. Bigarren etapa honetako erreakzioa tenperatura desberdinetan eraman da aurrera, tenperaturak hidrogenoaren ekoizpenean nola eragiten duen ikusteko.

3. Ikerketaren muina

3.1. Parte esperimental

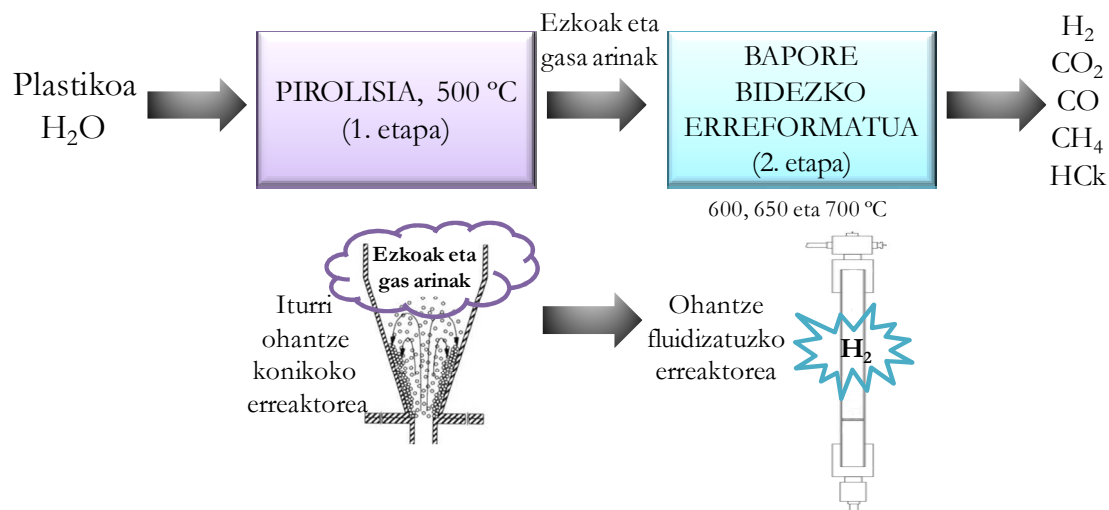
Aurreko atalean aipatu gisa, prozesua bi etapatan burutu da, 1. irudiko prozesuaren eskema jarraituz. Lehena, pirolisia, 500 °C-tan eraman da aurrera. Iturri ohantze konikoa deritzon erreaktorera, plastikoa era jarrai batean elikatu da, 0.75 g/min-ko abiadurarekin eta ura 3 ml/min-ko abiadurarekin. Erabili den plastiko mota, dentsitate handiko polietilenoa (HDPE) izan da. Erreaktore honetako ohantzea, 0.3-0.335 mm-tako 50 g harek osatzen dute. HDPEa, elikatu bezain laster urtu egiten da eta tenperatura altuaren eraginez gas erara pasatzen da. Gas honen %92a ezkoek osatzen dute eta gainontzekoa gas arinek. 1. irudian agertzen den bezala, lehenengo etapara ura ere elikatzen da, baina erreaktorera iritsi aurretik bapore bihurtzen da. Bapore honek pirolisian ez du inongo eraginik, harezko ohantzea mugiarazi eta sortu berri diren gasak bigarren etapara arrastatzen ditu lehenbailehen, hauek apurketarik jasan ez dezaten tenperatura altuaren eraginez.

Gas hauek, bigarren etapara heltzen direnean erreformatu egiten dira 1. ekuazioari jarraituz. Etapa honetan, aurretik elikatu den baporeak eta gasak, gehienbat ezkoak, erreakzionatzen dute ohantze

fluidizatuko erreaktorean. Erreakzioa gertatzearen arrazoia, bigarren erreaktore honetan aurkitzen den nikelzko katalizatzailea da. Etapa honetako ohantzea, 0.4-0.8 mm-tako 12.5 g katalizatzailek eta 0.3-0.335 mm-tako 12.5 g harek osatzen dute. Erreformatuko tenperaturak nola eragiten duen ikusteko, erreakzioa hiru tenperatura desberdinetan egin da 600, 650 eta 700 °C. Tenperaturen goiko muga katalizatzaileak mugatzen du, tenperatura altuagoak bere desaktibazio itzulezina eragin dezakeelako. Beheko limitea aldiz, ezkoen transformazio osoa ziurtatzen duen tenperatura bat da, izan ere, tenperatura baxuagoek operazio arazoak eta material karbonotsu baten agerpena ekarri dezakete.

Bigarren etaparen irteeran lortu diren produktuetatik garrantzitsuena hidrogenoa da baina badira beste konposatu batzuk ere, hala nola karbono dioxidoa, karbono monoxidoa, metanoa eta hidrokarburo arinak bezala definitutako konposatu arinen multzoa. Hidrogenoa eta karbono monoxidoa erreformatuko erreakzioan (1. ekuazioa) sortu dira baina karbono dioxidoa aldiz, *Water Gas Shift* (WGS) deitzen den erreakziotik sortu da, non elikatzen den baporeak eta sortu berri den karbono monoxidoak erreakzionatzen duten, karbono dioxidoa eta hidrogenoa emateko. Metanoa eta hidrokarburo arinen multzoa, ezkoen apurketa termikotik datoz.

1. irudia. Bi etapatan burututako prozesuaren eskema.

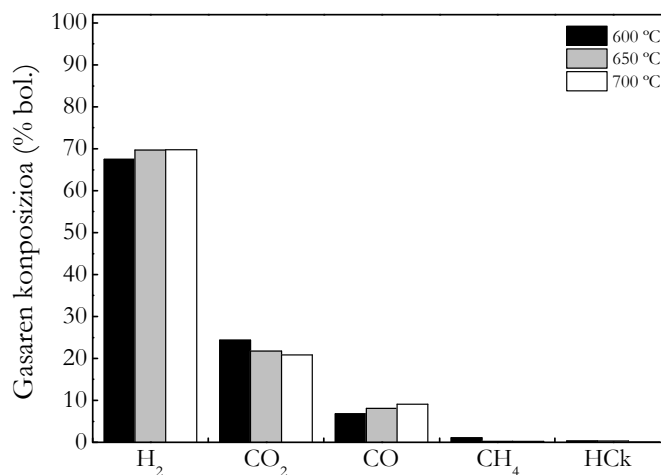


3.2. Emaitzak

2. irudian ikus daitekeen moduan, hidrogenoa da bukaeran lortzen den gasaren produkturik garrantzitsuena, bere kontzentrazioa gutxi gorabehera % 70era iristen baita bolumenean. Aipatzekoa da, tenperaturak ez daukala eraginik hidrogenoaren kontzentrazioan, hiru kasuetan ia berdina lortzen baita. Gainontzeko produktuei dagokionez, CO₂-aren kasuan bere kontzentrazioa % 25era heltzen da 600 °C-tan baina tenperatura 700 °C-tara igotzean % 20ra jaisten da. COaren kasuan, tenperatura igo ahala bere kontzentrazioa handitzen doa, 700 °C-tan %9ra iritsiz.

Erreformatuko erreakzioa endotermikoa da, hau da, erreakzioak energia xurgatzen du, beraz, zenbat eta tenperatura altuagoan lan egin, energia gehiago berenganatzen du eta H₂ eta CO gehiago produzitzen dira. Nahiz eta oso kontzentrazio baxuan, metanoa eta hidrokarburo arinak ere agertzen dira irteerako gasean. Metanoa, ezkoen apurketa termikotik edota pirolisiko gas arinetatik dator eta baporearekin kontaktuan dagoenean erreakzionatu egiten du hidrogenoa eta karbono monoxidoa emateko, ezkoen erreformatuko erreakzioaren antzera (1. ekuazioa). Beraz, kasu honetan ere tenperatura zenbat eta altuagoa izan, orduan eta metano gehiago erreformatuko da erreakzioaren endotermikotasunagatik. Hidrokarburo arinen multzoari dagokionez, hauek ezkoen apurketa termikoan dute eratorria, izan ere ezkoak hidrokarburo lineal oso luzeak dira eta tenperaturaren eraginpean apurtu egiten dira, hidrokarburo txikiagoak sortuz.

2. irudia. Temperatura desberdinetan lortutako gasaren konposizioa.



Bi etapako prozesu honi jarraituz, pirolisian sortu diren ezkoen %98a transformatu da, gehienbat hidrogeno, karbono monoxidoa eta karbono dioxidoa emateko, baina baita metanoa eta hidrokarburo arinak ere. Erreakzionatu ez duten ezkoen %2a bigarren etaparen bukaeran berreskuratzen da. Prozesu guztia kontuan izanda, 30 g hidrogeno lortu dira elikatu diren 100 g plastikoko.

4. Ondorioak

Alde batetik, ezarritako baldintzetan iturri ohantze konikodun errektorea plastikoen pirolisirako egokia den teknologia bat dela frogatu da, eragiten duen bero transferentzi altua eta ohantzearen etengabeko mugimendu indartsuagatik. Baldintza hauek, 500 °C-tako temperatura, 0.75 g/min plastiko eta 3 ml/min ur elikadura eta 0.3-0.335 mm-tako 50 g harezko ohantzea, egokiak dira plastikoen pirolisitik ezkoen ehuneko handi bat lortzeko.

Beste alde batetik, ohantze fluidizatuko errektorean erabili diren baldintzak ere (0.4-0.8 mm-tako 12.5 g katalizatzailek eta 0.3-0.355 mm-tako 12.5 g harez osatzen duten ohantzea eta temperatura desberdinak) egokiak direla frogatu dira, hidrogeno kontzentrazio altuak lortzen baitira kasu guztietan. Erabili den nikelzko katalizatzailea ere egokia da. Temperaturaren eraginari dagokionez, nahiz eta erreformatuko erreakzioa endotermikoa izan, temperaturak hidrogenoaren konposizioan eragin handirik ez duela ikusi da.

Guzti hau kontuan izanik, plastikoetatik hidrogenoa lortzeko bi etapako prozesu hau egokia dela ondorioztatu daiteke.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Prozesu honen helburua, plastikoetatik hidrogenoa lortzea da aurretik esan bezala. Baina, zenbat eta hidrogeno gehiago lortu orduan eta errentagarriagoa izango da prozesua, betiere ekonomikoki bideragarria bada. Ideia horri jarraituz, ikerketa honetan temperaturaren eragina bakarrik aztertu da, baina badaude optimizatu daitezkeen baldintza gehiago, hala nola elikatzen den bapore eta plastiko kantitatea, erabiltzen den katalizatzaile masa, katalizatzaile mota desberdinak etab.

Kontuan izan behar den beste aspektu bat, erabiltzen den plastiko mota da. Gaur egun, plastiko mota ugari daude (polipropilenoa PP, poliestirenoa PS, dentsitate txikiko polietilenoa LDPE, polietilen tereftalatoa PET, polibinil kloruroa PVC, etab) baina ikerketa honetan dentsitate handiko polietilenoa, HDPE, bakarrik aztertu da, hiri hondakin solidoetan asko aurkitzen den plastikoa baita. Ikerketaren oinarria plastikoen birziklapena da, baina hiri-hondakin solidoetan plastiko mota guztiak nahastuta aurkitzen dira eta ez bereizita. Beraz, behin HDPEtik ahalik eta hidrogeno gehien lortzeko behar diren baldintza optimo guztiak izanda, plastikoen nahasketa errealek batek nolako emaitzak ematen dituen interes handiko helburua da.

6. Erreferentziak

- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chem.Eng.J.*, 207-208, 27-34 (2012)
- Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J., Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 2064-2069 (2010)
- Barnwal, B.K. eta Sharma, M.P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363-378 (2005)
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Continuous polyolefin cracking on an HZSM-5 zeolite catalyst in a conical spouted bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 6061-6070 (2011a)
- Elordi, G., Olazar, M., Lopez, G., Artetxe, M., Bilbao, J., Product yields and compositions in the continuous pyrolysis of high-density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 6650-6659 (2011b)
- Ma, Z., Zhang, S., Xie, D., Yan, Y., Ren, Z., Hydrogen Production from Bio-Char via Steam Gasification in a Fluidized-Bed Reactor. *Chemical Engineering and Technology*, 36, 1599-1602 (2013)
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268 (2006)
- Plastics Europe, 2013, *Plastics – the Facts, 2013; An analysis of European latest plastics production, demand and waste data* <www.plasticseurope.com> accessed 13.10.2014
- Zanganeh, K.E. eta Shafeen, A., A novel process integration, optimization and design approach for large-scale implementation of oxy-fired coal power plants with CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 47-54 (2007)