



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  
biomasatik abiatuz**

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

625-630 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.i.86>

ANTOLATZAILEA:



udako  
euskal unibertsitatea

BABESLEAK:



EUSKO JAURLARITZA  
GOBIERNO VASCO



Bizkaiko Foru Aldundia  
Diputación Foral de Bizkaia

eman ta zabal zaku



UPV EHU

LAGUNTZAILEAK:



Universidad de Deusto  
Deustuko Unibertsitatea



MONDRAGON  
UNIBERTSITATEA



UDALBILTZA



Universidad  
Pública de Navarra  
Nafarroako  
Unibertsitate Publikoa

## Hidrogenoaren ekoizpena biomasatik abiatuz

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

*Prozesu Katalitikoak eta Hondakinen Balioztatzea Ikerketa Taldea, Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea EHU/UPV, 644 PK 48080 - Bilbo*  
*aitor.arregi@ehu.eus*

### Laburpena

Lan honetan biomasa hondakinen balioztapenaren bidez hidrogenoa ekoizteko prozesu bat aztertu da. Prozesu hau bi etapatan bereizten da: lehenik eta behin, biomasaren pirolisia burutu da iturri ohantze konikodun errektorean 500 °C-tan eta etapa honetan sorturiko produktu hegazkorak bigarren etapa batean erreformatu dira 600 °C-tan hidrogenoa ekoiztuz. Erreformatze etaparako nikelzko katalizatzaile komertzial bat erabili da. Prozesu honen bidez elikatutako 100 g biomasako 11.2 g hidrogeno lortu dira.

Hitz gakoak: hidrogenoa, biomasa, pirolisia, erreformatua, bio-olioa, iturri ohantze konikoa.

### Abstract

*This paper describes a process for hydrogen production from biomass waste. The experiments have been conducted in a two-step system: in the first step, pyrolysis of biomass has been carried out at 500 °C using a conical spouted bed reactor, and the remaining volatiles have been reformed in the second step at 600 °C producing hydrogen as a product. A commercial Ni catalyst has been used for the reforming step. 11.2 g of hydrogen per 100 g of biomass fed into the reactor have been produced in this process.*

*Keywords: hydrogen, biomass, pyrolysis, reforming, bio-oil, conical spouted bed.*

## 1. Sarrera eta motibazioa

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

Gainera, hondakinen balioztapen energetikoa gaur egungo gizartearen erronka nagusienetariko bat da, alde batetik garapen jasangarri bat lortzeko eskakizunei erantzuna emateko eta bestetik, lehengai berriztagarrien erabilera sustatzeko. Hauen artean, biomasa da lehengai iturri garrantzitsuenetariko bat.

Biomasa terminoak jatorri organiko ez geologikoa duten hainbat material biltzen ditu bere barne, adibidez, baso- eta nekazaritza-hondakinak, laborantza eta hauetatik eratorriak. Hauetaz gain, elikadura eta paper industrietatik eratorritako hondakinak eta hiri-hondakinak ere talde honetan sartzen dira. Biomasak izugarritzko garrantzia izan du gizakiaren garapenean antzinatik XIX. mendera arte. Honen ondorioz, XXI. mendean biomasa balioztatzeke biofindegiaren erabileraren proposamenak onespenez sozial azkarra izan du. Biofindegi bat erregaiak, energia edota produktu kimikoak (adibidez, hidrogenoa) ekoizteko konbertsio prozesu eta ekipoak dituen instalazio bat da.

Naturak 170 bilioi tona biomasa ekoizten ditu urtero, baina % 3-4 soilik aprobetxatzen da. Gainera, biomasa guztiaren %75a karbohidratoak direla jakinik, biomasaren balioztapenak etorkizun handia izango du lehengai modura erabiltzeko, produktu kimikoak sortzeko ("kimika berdea", petroliotik eratorritako produktuen orde) edota erregaiak lortzeko (bio-erregaiak) (Nigam eta Singh, 2011). Biomasa erabiltzearen arrazoi nagusienetariko bat, karbono dioxidoaren emisioen murrizketa da, izan ere, emititzen den karbono dioxidoa biomasak berak

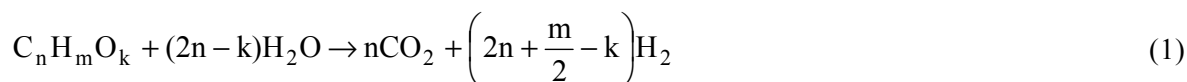
bere bizitzan zehar xurgatu duen karbono dioxidoaren kantitate berdina izango da (emisio netoa 0), aldaketa klimatikoa murrizteko aurrerapauso handi bat izango litzatekeelarik (Galdámez et al., 2005).

Hidrogenoa, berriz, industria kimikoan asko erabiltzen den produktu bat da. Batez ere, amoniakoaren ekoizpenean (% 49), petrolioaren finduan (% 37), metanolaren sintesian (% 8) eta elikagai-industrian, industria elektronikokoan eta metalurgikoan erabiltzen da (% 6) (Konieczny et al., 2008). Horretaz gain, hidrogenoak masa unitateko duen eduki energetiko handia kontuan hartuz gero (120 MJ/kg), etorkizuneko energia iturri interesgarri bilakatu daiteke (Haryanto et al., 2005). Gaur egun, petroliotik eratorritako produktuen erreformatzearen bidez ekoizten da zati handi batean (Medrano et al., 2009).

Hidrogenoa prozesu termokimikoen edota biologikoen bidez ekoiztu daiteke biomasatik abiatuz. Prozesu termokimikoen artean, biomasaren gasifikazioa eta pirolisi azkarra dira interesgarrienetarikoa (Erkiaga et al., 2014; Alvarez et al., 2014), nahiz eta pirolisia energetikoki eraginkorragoa den, prozesu honetarako beharrezko tenperaturak gasifikazioarekin alderatuz baxuagoak baitira.

Pirolisia oxigeno gabe edo oxigeno kontzentrazio txikiko ingurunean egiten den degradazio termikoa da. Degradazio hau beroaren ondorioz gertatzen da eta energiaren ikuspuntutik prozesurik eraginkorra izateaz gain, ekonomiaren ikuspuntutik kosturik baxuena erakusten duena da (Anex et al., 2010; Wright et al., 2010). Gainera, teknologia egokia da lortutako produktuek eskala handian erakusten duten aukera kontuan harturik.

Pirolisia burutzen den operazio baldintzen arabera, pirolisi mota desberdinak bereiz daitezke. Kasu honetan, likidoaren produkzioa maximizatu nahi denez, 500 °C-tan egiten da lan eta honi pirolisi azkarra (flash) deritzo. Biomasaren pirolisi azkarraren bidez % 10-20 gas, % 60-80 bio-olio eta % 15-25 solido (txar deiturikoa) lortzen dira, erabiltzen den errektore mota eta operazio baldintzen arabera (Amutio et al., 2012). Ekoizten den hidrogeno kantitatea handitu ahal izateko, beharrezkoa da pirolisi etapari erreformatze etapa bat gehitzea. Etapa honetan pirolisitik datozen produktu hegazkorak (bio-olioa eta gasak) zuzenean erreformatuko dira ur lurrinarekin erreakzionatuz, hidrogenoa eta karbono dioxidoa sortuko direlarik produktu nagusi bezala (1).



## 2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

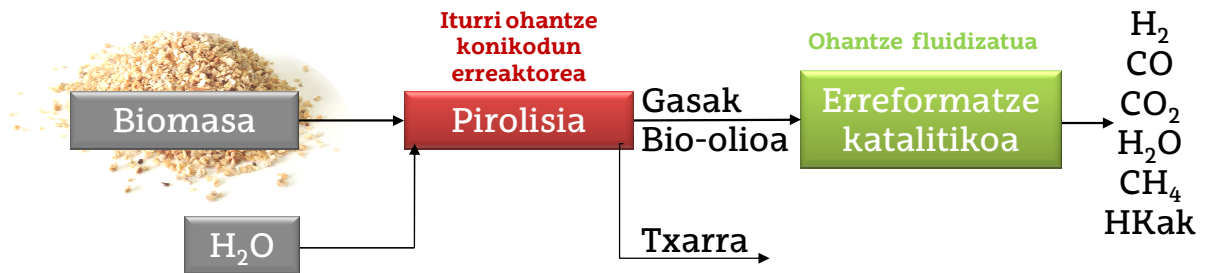
Azken urteetan, bio-olioaren fase urtsuaren eta bio-olio osoaren erreformatze prozesuak bibliografian asko ikasi izan dira (Medrano et al., 2011; Seyedeyn-Azad et al., 2012; Bimbela et al., 2013; Remón et al., 2014). Yao eta lagunek (2014) Ni-Al katalizatzaile modifikatu desberdinak erabili dituzte bio-olioaren fase urtsuaren erreformatze prozesurako, % 56.46ko hidrogeno etekina (maximo estekiometrikorekiko) lortu dutelarik Ni-Mg-Al katalizatzailea erabiltzean. Remiro eta lagunek (2013), berriz, bio-olio osoaren erreformatze prozesua ikertu dute ohande fluidizatua eta Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zko katalizatzaile bat erabiliz. % 80 baino konbertsio altuagoak eta % 95eko hidrogeno etekina lortu dituzte 600-800 °C artean.

Nikelezko katalizatzaileak izan dira gehien erabili direnak bio-olioaren erreformatze prozesuetan, nahiz eta Pt, Pd edota Rh bezalako metal nobleak ere ikertu izan diren (Rioche et al., 2005; Basagiannis eta Verykios, 2007).

Hala ere, biomasaren pirolisiko produktu hegazkorren erreformatze prozesuari buruzko lan gutxi aurki daitezke bibliografian. Efika eta lagunek (2012), bi etapako prozesu honen bidez % 44.4ko hidrogeno kontzentrazioa (bolumenean) lortu dute NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zko katalizatzaile bat erabiliz.

Azken prozesu honetan sakontzeko asmoz, ikerketa honetan biomazaren pirolisitik sortutako produktu hegazkorren erreformatu katalitikoak burutu da. 1. irudian burutu den prozesuaren eskema bat erakusten da.

### 1. irudia. Prozesuaren eskema.



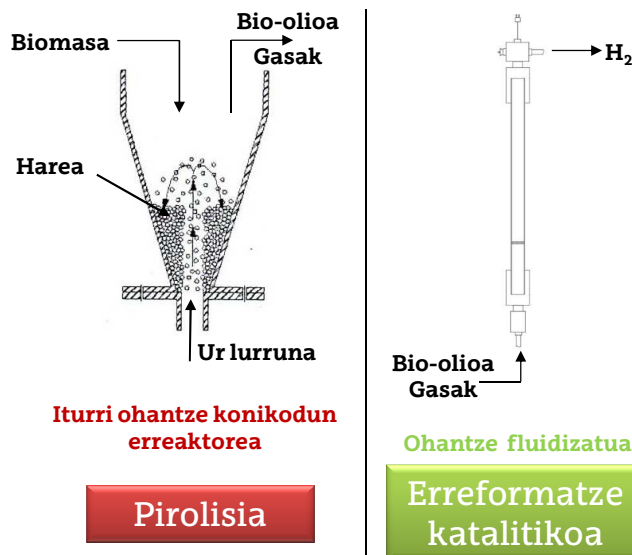
Ikerketa honen helburu nagusia biomazatik hidrogenoa lortzea da. Horrela, lehengai berriztagarrien erabilera bultzatu nahi da, gaur egungo gizartean nahitaezkoak diren produktuak ekoiztuz, eta kasu honetan, arreta hidrogenoa bezain produktu erabilian ezarriz. Lehengai moduan kantitate oso altuetan aurkitzen diren biomasa hondakinak erabiltzea proposatzen da lan honetan, erregai fosilekin daukagun dependentzia murrizteko asmotan.

## 3. Ikerketaren muina

### 3.1 Parte esperimentalak

Ekipo hau bi elementu nagusiz osatuta dago: batetik, iturri ohantze konikodun erreaktorea, non biomazaren pirolisia burutzen den; eta bestetik, ohantze fluidizatua, erreformatze etapa burutuko dena. 2. irudian bi erreaktoreen eskemak eta hauen sarrera eta irteerako produktuak zeintzuk diren ikus daiteke.

### 2. irudia. Iturri ohantze konikodun erreaktorearen eta ohantze fluidizatuaren eskemak.



Biomasa ( $0.75 \text{ g min}^{-1}$ ) iturri ohantze konikodun erreaktoreko goiko aldetik elikatzen da eta harez osatuta dagoen ohantzera erortzen da ( $50 \text{ g}$ ,  $0.3\text{-}0.355 \text{ mm}$ -ko partikula tamainarekin). Ur lurruna ( $3 \text{ ml min}^{-1}$ ), berriz, erreaktorearen beheko aldetik sartzen da ohantzea fluidizatuko duelarik. Ur lurrunak lehenengo etapan agente fluidizatzaile moduan soilik dihardu eta ondorioz, ez du inolako eraginik pirolisi etapan. Etapa hau  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan burutzen da eta gasak, bio-olioa eta txarra sortzen dira produktu moduan. Produktu hegazkorrak, hau da, bio-olioa eta gasak, erreaktorearen goiko aldetik ateratzen dira.

Produktu hegazkor hauek erreformatze etapara sartzen dira eta ur lurrinarekin erreakzionatzen dute (1. ekuazioari jarraituta)  $H_2$  eta  $CO_2$  sortuz produktu nagusi moduan. Lortzen diren beste produktu guztiak etapa honetan gertatzen diren beste hainbat erreakziotatik sortutakoak dira, esaterako, *Water Gas Shift (WGS)* erreakziotik edota deskonposizio termikotik. Etapa hau  $600\text{ }^\circ\text{C}$ -tan burutu da, 12.5 g katalizatzaile (0.4-0.8 mm-ko partikula tamainarekin) eta 12.5 g harea (0.3-0.355 mm-ko partikula tamainarekin) dituen ohantzea erabiliz.

### 3.2 Emaitzak

1. taulan erreformatze etapan lortu diren konbertsio eta gasaren konposizioa (% bolumenean) erakusten dira. Lehenik eta behin, aipatzekoa da bigarren etapara sartzen diren produktu hegazkorren % 99.72a  $H_2$ -an aberatsa den gasean bihurtu direla. Lortu den konbertsio altuaren arrazoietako bat iturri ohantze konikodun erreaktorearen eta ohantze fluidizatuaren funtzionamendu egokia da, bi erreaktoreek masa eta bero transferentzia altuak ahalbidetzen baitituzte.

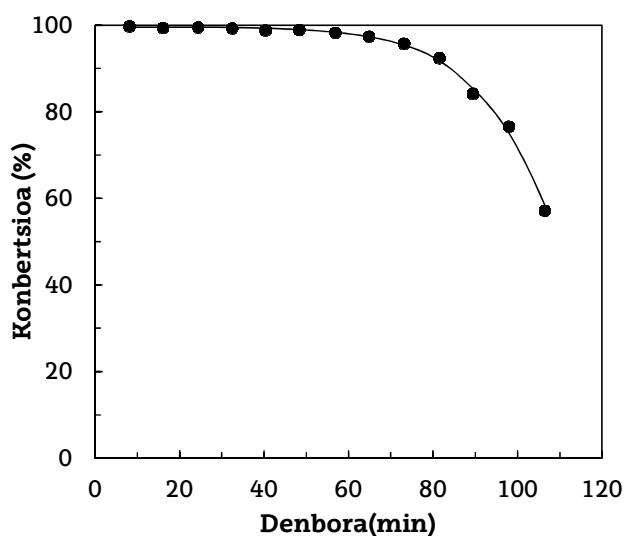
**1. taula: Erreformatze etapan lorturiko konbertsioa eta gasaren konposizioa (% bolumenean) hasierako unean.**

Konbertsioa (%)	99.72
Gasaren konposizioa (% bolumenean)	
$H_2$	66.06
$CO_2$	30.15
CO	3.60
$CH_4$	0.19
HKak (etileno, etano, propileno, propano)	0.01

Aurretik esan bezala, erreformatze erreakzioaren konposatu nagusiak  $H_2$  eta  $CO_2$  dira eta gasaren zatirik handiena osatzen dute, % 66.06 eta % 30.15 hurrenez hurren. Gasaren konposizioan agertzen diren beste konposatu guztiak, hau da, CO,  $CH_4$  eta hidrokarburo arinak (etileno, etano, propileno eta propanoa), beste erreakzio sekundarioen ondorio dira. Hala ere, azken hauek oso kantitate txikitik aurkitzen dira. Guztira, prozesu honetara elikatzen diren 100 g biomasako 11.2 g hidrogeno lortzen dira.

Erreakzioan denborak aurrera egin ahala ordea, erreformatze etapan erabiltzen den katalizatzailea desaktibatuz doa eta ondorioz, katalizatzailea ez da gai lehenengo etapatik iristen zaizkion produktu guztiak transformatzeko. 3. irudian denborarekiko konbertsioak jasaten duen bilakaera erakusten da.

**3. irudia. Konbertsioaren bilakaera denborarekiko.**



Ikus daitekeen moduan, konbertsioa % 99.72koa izatetik % 57.17koa izatera pasatzen da 106. minutuan. Gainera, 75. minututik aurrera konbertsioa oso azkar jaisten da, katalizatzailearen aktibitatearen jaitsiera azkarraren ondorioz. Katalizatzailearen desaktibazioa kokearen erruz gertatzen da, izan ere, katalizatzailearen zentro aktiboak blokeatzen ditu. Hala ere, lehenengo 60 minutuetan zehar katalizatzaileak bere aktibitatea mantentzen duela ikus daiteke.

#### 4. Ondorioak

Lan honekin hidrogenoa lortzeko erabili den bi etapako erreazio sistema egokia dela frogatu da. Alde batetik, iturri ohandze konikodun erreaktoreak biomasaren pirolisirako erakusten duen egokitasuna aipatu behar da, erregimen isotermoan lan egiteko duen ahalmenagatik. Gainera, etapa honetarako erabili diren erreazio baldintzak oso egokiak izan dira bio-olioaren kantitatea maximizatu ahal izateko.

Bestalde, nikelzko katalizatzailearen eta ohandze fluidizatuaren erabilerak hidrogenoan aberatsa den gasa lortzea ahalbidetu dute. Gainera, katalizatzailearen aktibitatea konstante mantendu da lehenengo 60 minututan zehar, hidrogenoaren kontzentrazio altuak lortuz. Nahiz eta kokea dela eta katalizatzailea desaktibatzen doan, ohandze fluidizatuaren eta ur lurrun kantitate altuen erabilerak kokearen gasifikazioa bultzatzen dute, katalizatzailearen desaktibazioa motelduz.

#### 5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Orain arte erakutsi diren emaitzak operazio baldintza zehatz batzuetan lan eginez lortu dira. Hala ere, ikerketa honetan hidrogenoa maximizatu nahi denez, erreformatze prozesuaren operazio baldintzak optimizatzea beharrezkoa da. Horregatik, erreformatze etapako temperaturak, denbora espazialak (katalizatzaile kantitateak) eta elikatutako ur lurrun/biomasa erlazioak produktuetan duen eragina aztertzea da hurrengo aurrerapausoa.

Horretaz gain, beste katalizatzaile komertzial batzuk edota laborategian bertan sintetizaturiko katalizatzaileek produktuengan edota desaktibazioan duten eragina aztertu daiteke, hidrogeno kontzentrazio altuagoak lortu edota aktibitatea denbora luzeagoz mantentzen duen katalizatzaile bat aurkitzeko asmotan.

Azkenik, elikadura desberdinen balioztatzea ere interesgarria izan daiteke. Lan honetan pinu zerrautsa erabili den arren, beste biomasa mota desberdinak edota biomasa-plastiko nahasteak elikatzeak produktuetan izan dezakeen eragina ere aztertu daiteke.

#### 6. Erreferentziak

- Alvarez J., Kumagai S., Wu C., Yoshioka T., Bilbao J., Olazar M., Williams P.T. (2014): Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 10883-10891.
- 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, *Resour. Conserv. Recycl.*, 59, 23-31.
- Anex R. P., Aden A., Kazi F. K., Fortman J., Swanson R. M., Wright M. M., Satrio J. A., Brown R. C., Daugaard D. E., Platon A., Kothandaraman G., Hsu D. D., Dutta A. (2010): Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways, *Fuel*, 89, S29-S35.
- Basagiannis A.C. eta Verykios X.E. (2007): Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catal. Today*, 127, 256-264.
- Bimbela F., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J. (2013): Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 14476-14487.
- Efika C.E., Wu C., Williams P.T. (2012): Syngas production from pyrolysis-catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 95, 87-94.

- Erkiaga A., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. (2014): Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor, *Chem. Eng. J.*, 237, 259-267.
- Galdámez J.R., García L., Bilbao R. (2005): Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts. Acetic acid as a model compound, *Energy Fuels*, 19, 1133-1142.
- Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. (2005): Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review, *Energy Fuels*, 19, 2098-2106.
- Konieczny A., Mondal K., Wiltowski T., Dydo P. (2008): Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 264-272.
- Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J. (2009): Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 214-225.
- Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., García L., Arauzo J. (2011): Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy*, 36, 2215-2224.
- Nigam P. S. eta Singh A. (2011): Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 37, 52-68.
- Remiro A., Valle B., Aguayo A.T., Bilbao J., Gayubo A.G. (2013): Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin, *Energy Fuels*, 27, 7549-7559.
- Remón J., Broust F., Valette J., Chhiti Y., Alava I., Fernandez-Akarregi A.R., Arauzo J., Garcia L. (2014): Production of hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 171-182.
- 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, *Appl. Catal., B*, 61, 130-139.
- Seyedejn-Azad F., Abedi J., Salehi E., Harding T. (2012): Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support, *Chem. Eng. J.*, 180, 145-150.
- Wright M.M., Dugaard D.E., Satrio J.A., Brown R.C. (2010): Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels, *Fuel*, 89, S11-S19.
- Yao D., Wu C., Yang H., Hu Q., Nahil M.A., Chen H., Williams P.T. (2014): Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified Ni-Al catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 14642-14652.