

# Hidrogeno energia-bektorea

## I. iturriak eta ekoizpena

*J.L. Ayastuy*

Ingeniaritza Kimikoa Departamendua.  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea.  
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).  
Sarriena Z/G, 644 posta kutxatila. 48080-Bilbao  
Helbide elektronikoa: joseluis.ayastuy@ehu.es

**Laburpena:** Gaur egungo ekonomia petrolioan oinarrituta dago. Eraginkortasun txikiak da honelako erregai fosilak energia bihurtzeko prozesua, baina gainera, ingurumenari kalte egiten dioten gasak igortzen dira, CO<sub>2</sub> kasu. Hidrogenotiko energia-lorpenak, prozesu eraginkorragoa izateaz gain, ez dio igurumenari kalterik egiten. Ura edo edozein erregai fosiletatik lor daiteke hidrogenoa, eta erabiltzen diren energia-iturrien garbitasunaren arabera garbitasuna lortzen da. Lan honetan, ura, ikatza edo biomasa bezalako lehengaiak erabiltzen dituzten hidrogeno-ekoizpenerako prozesuak aztertuko dira.

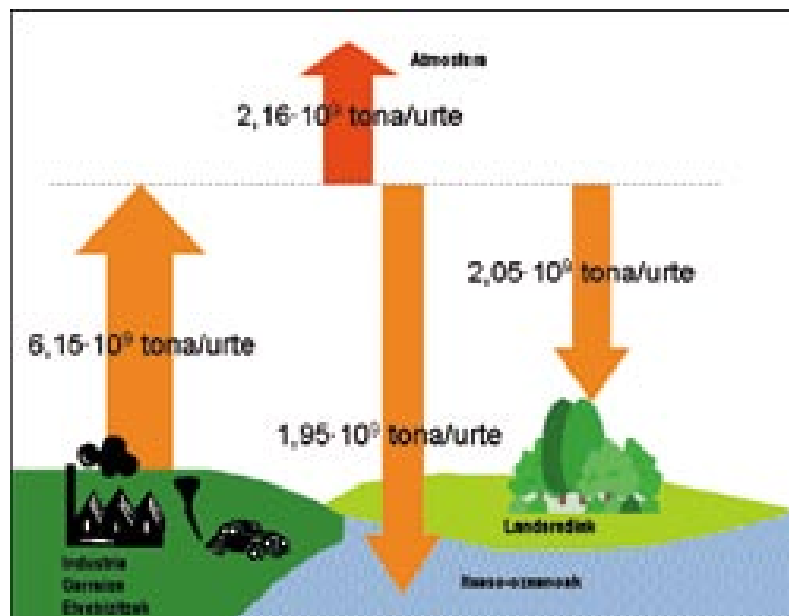
**Abstract:** Nowadays economy is strongly dependent on petroleum. The efficiency of the process used to obtain energy from fossil fuels is low, furthermore, certain harmful substances for the environment, such as CO<sub>2</sub>, are released. The production of energy from hydrogen besides being a more energetically efficient process it is also environmentally friendly. Hydrogen can be obtained either from water or fossil fuel, and it is as environmental friendly as the process used is. This work compares the existing technologies for the production of hydrogen from different sources such as water, coal and biomass.

### 1. SARRERA

Gizakiaren garapena uztartuta dago energiaren erabilerarekin. Garaian garaiko energia-iturriak, adibidez, sua, haize- eta ur-errotak, abereak, eguzkia, lurrun-makinak, edo barne-errekuntzako motoreak izan dira. Historian zehar energia-iturriak aldatuz joan dira, besteak beste baliabideen garestitzeak, baliabideen agortzeak edo energia-iturri eraginkorragoen aurkikuntzek eraginda. XIX. mendeko ekonomia ikatza izan bazen ere, XX. mendean petrolioak izan da ekonomiaren ardatza

Gaur egun, energia erabiltzen da gizartearen arlo eta jarduera guztietan. Mendebaldeko gizarte garatuetan kontsumitzen den energia primarioaren herena garraiorako erabiltzen da, eta beste heren bat zentral termikoetan elektrizitatea lortzeko [1]. Bestalde, energia primarioaren hiru laurden baino gehiago, berriztagarriak ez diren errekontzaren bidez lortzen dira, adibidez petrolio, ikatza edo natur gasa erretzearen bidez.

Erregai fosilen errekontza prozesuak, ordea, bi arazo nagusi dauzka, bata tekniko eta bestea ingurumenaren aurkako erasoarekin lotua. Errekuntza prozesuaren eraginkortasuna termodinamikoki mugatua dago Carnoten teoremaren arabera %30-40 inguru, eta bero eran galtzen da errekontza prozesuan askatzen den energia zati handiena. Bestalde, atmosferara igortzen dira errekontzan sortu eta negutegi efektuaren eragileak diren gas kutsagarriak (bereziki karbono dioxidoa) atmosferara igortzen dira. 1 irudian agertzen den moduan, jarduera antropogenikoengatik atmosferan metatzen den CO<sub>2</sub> kantitatea %4an handitzen ari da urteko [2].



**1. irudia.** Jarduera antropogenikoengatik sortutako CO<sub>2</sub>-ren balantze garbia, urte bakoitzeko.

Aipatutako bi arazo fisiko hauei, arazo geostrategikoak eta demografi-koak gehitu behar zaizkie. Alde batetik, petrolioaren salneurria goraka doa azken urteotan eten gabe. Bestetik, petrolio eta natur gasen erreserba agortzen ari da — mundu osoko erreserbak 50-60 urte barru agortuak egongo di-

rela uste da—. Hirugarrenik, politikaren ikuspegitik gatazkatsuak izan daitezkeen herrialdeen esku dago lehengai hauen hornidura. Gainera, ildo beretik doaz energia-eskaerak, munduko biztanleriaren etenik gabeko hazkundeari begira, eta bereziki garatzeaz dauden herrialdetako hazkundeari begira [3].

Giza jarduerak asetzeko energia, berriztagarriak diren energia-iturri primarioetatik lor daiteke (haizea, eguzkia, itsasoko marea eta olatuak, biomasa, geotermikoa, ...), lehen urratsean elektrizitatea sortuz. Garraiorako ere bioetanola edo biodiesela bezalako energia-iturri berriztagarriak erabil daitezke.

Zoritxarrez, elektrizitatea metatuezina den energia izanik, unean uneko elektrizitatea ekoiztu beharra dago, erabiltzen ez dena galdu egiten baita.

Arazo hauek saihestu daitezke, edo gutxienez minimizatu, energia-iturri bezala hidrogenoa erabiliz. Uraren osagaia izanik, hidrogenoaren eskuragarritasuna handia eta agortezina da; eta elektrizitaterako eraldaketa erraza, zuzena eta garbia dauka —ez baita CO<sub>2</sub>-rik igortzen—. Elektrizitatea lortzeko unean, erregai-pilan hidrogenoa erabiltzen duen prozesua askoz ere eraginkorragoa da erregai fosilen errekuntza erabiltzen duen prozesua baino. Gainera, hidrogenoa metagarria da, eta horrela energia-eskariaren arabera gorde ala elektrizitate bihurtzea bermatzen da. Horregatik, XXI. mendeko ekonomia hidrogenoaren ekonomia bihurtuko da [3]. Zoritxarrez, hidrogenoa ez da baliabide naturala, ez baita naturan aske aurkitzen (atmosfera hidrogeno edukia moletan %0,00005a baino ez da) eta ekoiztu beharra dago.

Lan honetan, baliabide naturaletatik abiatuaz egiten diren hidrogeno-ekoizpen eta fintze prozesu arruntenak azaltzen dira. Gainera, gaur egun ikertzen eta garapen urratsean dauden zenbait teknologia aipatzen dira.

## **2. HIDROGENOA ENERGIA-BEKTORE BEZALA**

Hidrogenoa (H ikurra) unibertsoko elementu ugariena da (masa osoaren %92a) eta bai unibertsoko energia-gordailua (izarretan gertatzen diren fusio nuklearren erregaia).

1766an Cavendishek identifikatu eta isolatu zuen lehen aldiz, baina bere izena Lavoisierri zor zaio, oxigenoarekin batera ura ematen zuela ikusita grekoz *ur-sortzailea* esanahia daukan izena eman ziolarik. 1 Taulan laburtzen dira hidrogenoaren hainbat propietate fisiko-kimiko. Aipatzekoa da hi-

drogenoaren Goi eta Behe Bero-Ahalmen handiak (hurrenez hurren GBA eta BBA), beste edozein erregairenak baino handiagoak direla (adibidez, hidrogenoaren GBA eta BBA gasolinarena baino 3 eta 2,8 aldiz handiagoak dira, hurrenez hurren). GBA energia, errekuntza prozesu batean sortzen da, bai erretzen den substantzia, bai eta errekuntza-produktuak 25 °C-ra daudelarik; BBA sortzeko prozesuan berriz, substantzia 25°C-ra erretzen da eta errekuntza-produktuak 150°C-ra askatzen dira.

Maiz, GBA sustantzia kimikoaren energia kimikoaren adierazle gisa erabiltzen da. Hidrogenoaren energia kimikoa oso erraz eta eraginkortasun handiz eradaltzen da energia elektriko eta termikora, eta energia gordailu edo energia metatzeko bitarteko den neurrian, Energia Bektorea dela esaten da.

Munduan mailan 50 Mtona H<sub>2</sub> ekoizten da urteko; erdia, ongarrien ekoizpen prozesuan erabiltzen da amoniakoaren sintesirako, %37a birfindegiek kontsumitzen dute, eta hondarra hainbat arlotan erabiltzen da [4].

**1 taula.** Hidrogeno molekularren zenbait propietate fisiko-kimiko [5]

Propietatea	Balioa
Isotopo edukia (atomoen % eran)	
Protioa	99,98
Deuterioa	0,018
Tritioa	0,002
Fasea	Gasa
Pisu molekularra (g/mol)	2,01
Dentsitatea (kg/m <sup>3</sup> )	0,0838
Irakite-tenperatura normala (K)	20,3
GBA, Goi Bero-Ahalmena (kJ/kg)	14,2·10 <sup>4</sup>
BBA, Behe Bero-Ahalmena (kJ/kg)	12,0·10 <sup>4</sup>

Hidrogenoak hiru isotopo dauzka, eta haietatik protioa da nagusia. Naturan, hainbat elementu kimikoren osagai bezala aurki daiteke (uretari, biomasan, natur gas eta petrolioan, ikatzean,...) eta energia-iturri primario eta prozesu anitz erabil daitezke elementu kimiko hauetatik hidrogenoa lortzeko. Ekoizten den hidrogenoaren garbitasuna, iturri bezala aukeratutako lehengaiak, lorpenerako prozesua eta prozesuan erabilitako energiaren araberakoa da.

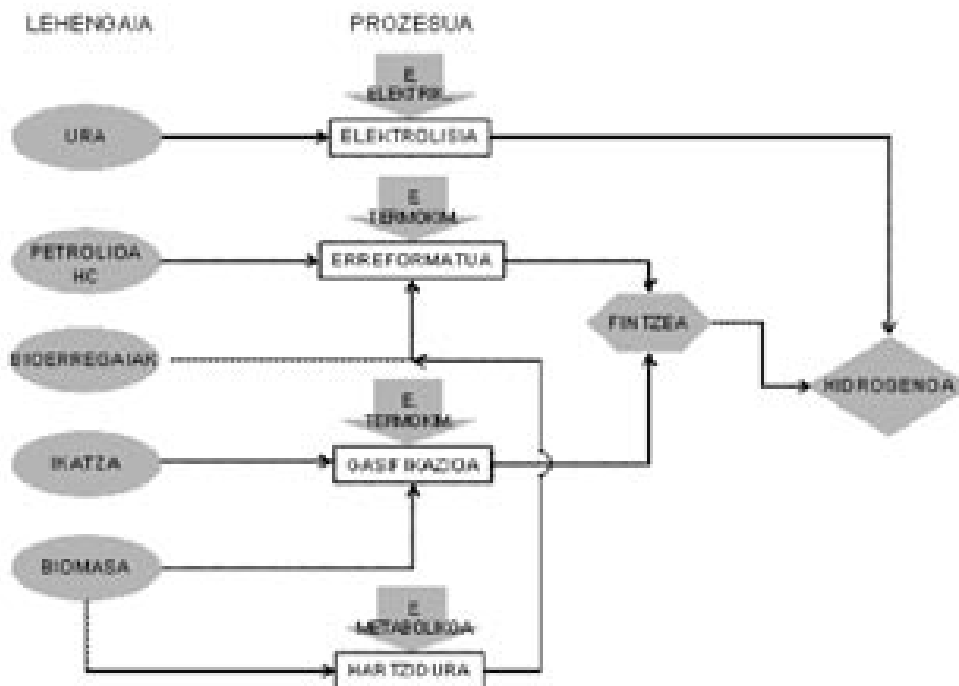
### 3. HIDROGENOAREN EKOIZPENERAKO PROZESUAK

Gaur egun mundu mailan ekoizten den hidrogenoaren %96a erregai fosiletatik (hau da iturri ezberritzagarrietatik) lortzen da, beste %4a uraren elektrolisiaren bidez lortzen delarik. Prozesu bakoitzaren eraginkortasuna ( $\eta$ ), prozesuan lortu den energia eta prozesua egiteko erabili den energiaren arteko erlazioa da:

$$\eta = 100 \cdot \frac{\text{Lortutako energia}}{\text{Erabilitako energia}} \quad (1)$$

Hainbat energia mota desberdin lortzen dira hidrogenoa lortzeko prozesuetan. Energia elektrikoa (elektrolisian edo erregai-piletan lortzen dena), energia termikoa eta energia kimikoa (substantziaren GBA bezala definitzen dena).

Hidrogenoaren ekoizpenerako prozesuen sailkapena egiteko, erabilitako lehengaiak erabili da irizpide gisa. Horrela, sailkapen honetan daude ura, petrolioak (edozein hidrokarburo, natur gasa edo bioerregaiak barne), iktza eta biomasatik abiatuz hidrogenoa lortzeko erabiltzen diren metodoak. 2 Irudian agertzen da lehengai arruntetatik abiatuz hidrogenoa ekoizteko erabiltzen diren prozesuen sorta.



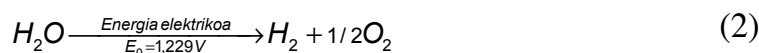
**2. irudia.** Lehengai arruntetatik abiatuz hidrogenoa lortzeko erabiltzen diren metodo arruntak.

### 3.1. Ura erabiltzen duten prozesuak

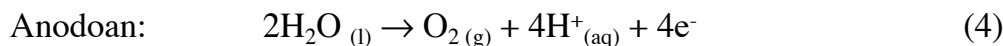
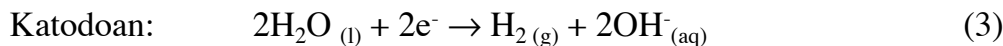
Ur molekula bakoitzeko H<sub>2</sub> molekula bat lor daitekeenez, ura hidrogeno-iturri agortezina da. Uretatik abiatuz hidrogenoa lortzeko uraren disoziazioa egin behar da. Baldintza estandarretan (25 °C, 1 atm) ura disoziatzeko behar den energia 285,5 kJ/mol-ekoa da (bere baliokide elektrikoa 1,229 V iza-nik). Uraren disoziazioa egiteko aukeratzen den energiaren arabera, ondoko metodoak erabil daitezke:

#### 3.1.1. *Elektrolisia*

Korronte elektrikoaren eraginez ura deskoponatu egiten da eta H<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub> ematen ditu:

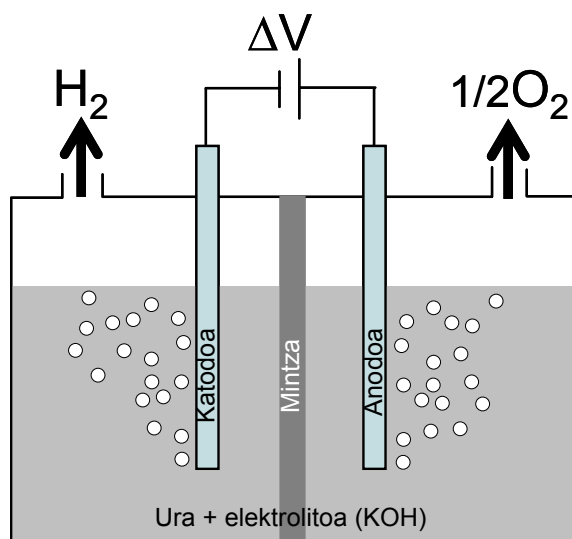


Korronte elektrikoa, uretan sartuta dauden bi elektrodoen barrena zirkularazten da. Negatiboki kargatutako katodoan H<sub>2</sub> gasa askatzen da eta positiboki kargatutako anodoan O<sub>2</sub>, ondoko erreakzioetan:



Katodoaren aldea OH<sup>-</sup> anioiez eta anodoaren aldea H<sup>+</sup> protoiez ase ez daitezen eta bide batez, uraren eroankortasun elektrikoa handitzeko, uretan KOH edo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bezalako elektrolitoak disolbatzen dira. Hurrenez hurren, elektrolisi alkalinoa edo azidoaz hitz egiten da kasu hauetan.

Elektrodoak platino-aleaziokoak erabili oi dira. Elektrolizagailu-zelula-ren bi aldeak ioietarako iragazkorra den mintz batek bereizten ditu. Zirkuituan zehar energia-galerak gertatzen direnez, 1,229 V teorikoa baino tentsio elektrikoa handiagoa erabili behar da. 3 Irudian ikus daiteke elektrolizagailu baten eskema. Hidrogenoaren ekoizpenerako metodo honek ez du CO<sub>2</sub>-rik igortzen eta oso purutasun handiko hidrogenoa ekoizten du. Eskala txikiko beharretarako bideragarria da (gainera, eskala handiko prozesuan baino eraginkorragoak dira) eta beste behar batzuk asetzeko erabiliko ez den elektrizitate soberakina erabili daiteke elektrolisia egiteko. Halere, prozesu garestia da elektrizitatea erabiltzen duelako. Ekipo hauen eraginkortasuna %75 ingurukoa da eta 50 kWh/kg H<sub>2</sub> kontsumo elektrikoa dauka [6].



3. irudia. Elektrolizagailuaren eskema

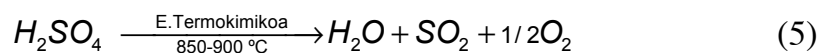
### 3.1.2. *Temperatura garaiko elektrolisia*

Temperatura garaietan elektrolisiaren eraginkortasuna handiagoa da, uraren disoziazio termikoa ere gertatzen baita.

Horregatik, erabili behar den potentzial elektrikoa txikiagoa da, eta adibidez 1000 °C-ra,  $E_0 = 0,94$  V-raino jaisten da. Prozesu honek energia termikoa ez ezik energia elektrikoa erabiltzen duenez, prozesu termokimikoa da. Energia nuklearrak sortutako energia termikoa, ura 850 °C-ra berotzeko erabiltzen da, ondoren tenperatura honetan elektrolisia egiteko [7]. Gainera, tenperatura garaiek elektrodoetan gertatzen den energia-galera murrizten dute. Prozesua tenperatura garaietan bideratu ahal izateko, Ni eta  $\text{LaMnO}_x$  bezalako solidoak erabiltzen dira katodo eta anodo gisa, eta Y-ZrO<sub>2</sub> elektrolito-mintz gisa [8].

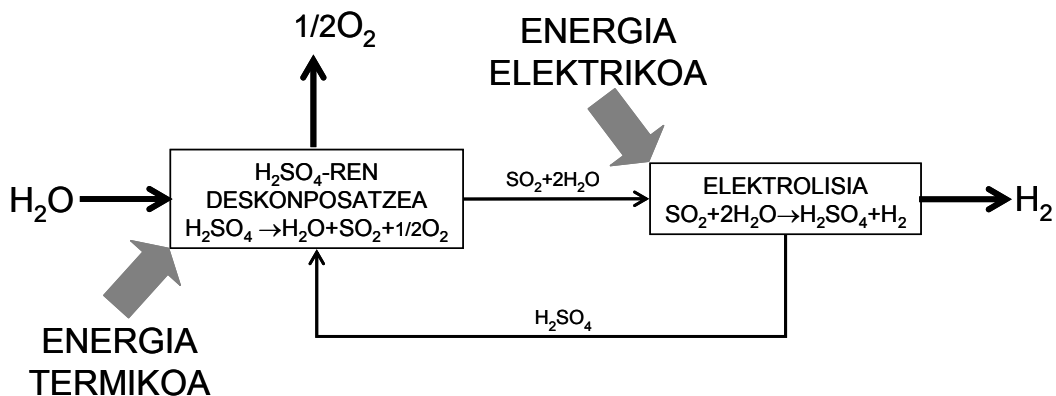
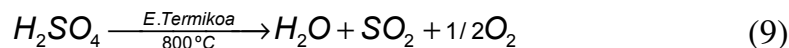
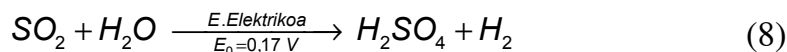
### 3.1.3. *Uraren disoziazio termokimikoa: sulfuro-ioduro metodoa (S-I)*

Prozesu honetan energia termikoz gain, energia kimikoa erabiltzen da ura deskonposatzeko. Tenperatura garaian egiten diren likido faseko hiru erreakzioen erresultantea da:









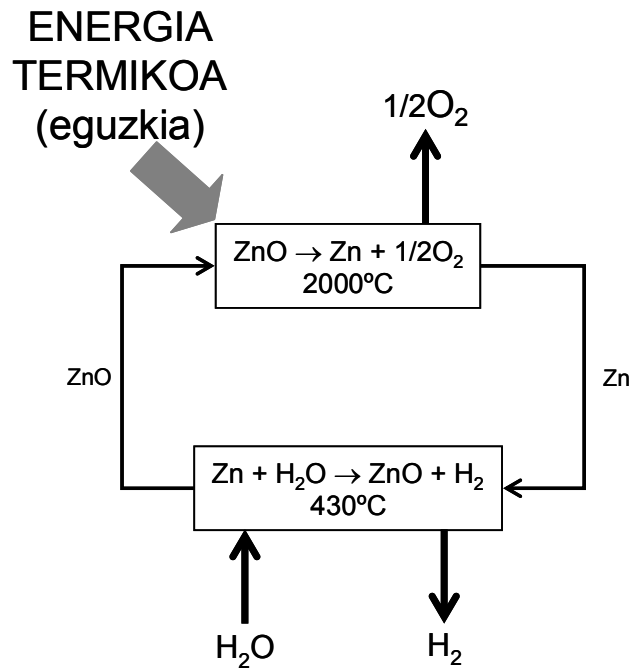
**5. irudia.** Uraren disoziazioaren bidez hidrogenoa lortzeko egiten den Sulfuroaren metodo hibridoa.

Prozesu osoaren eraginkortasuna S-I metodoarena baino handiagoa da (~%55ekoa), eta bide batez, temperatura garaietan iodoa bezalako konposatu korrosiboen erabilera saihesten da. 5 Irudian agertzen da prozesuaren bloke-diagrama. Elektrolizagailuan urarekin batera SO<sub>2</sub> egonda, ur puruaren elektrolisirako behar dena baino potentzial elektriko txikiagoa behar da eta beraz, energia elektrikoaren kontsumo txikiagoa behar da [11].

### 3.1.5. *Uraren disoziazio termikoa*

Ura 2000-3000 °C-ra berotuta, H<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub> osagaietan disoziatzen da. Ispiluen bidez eguzki- izpiak foku batean kontzentratuaz temperatura horietara hel daiteke. Disoziazio-tenperatura jaisteko eta erreazioaren bihurtze maila handitzeko katalizatzaileak erabiltzen dira. ZnO-Zn erredox bikotea da horietako bat, 2000 °C-ra oso eraginkorra delarik. Prozesu hauen eraginkortasuna %25 ingurukoa da, eta arazo nagusietakoa bi gasen birkonbinazioa saihestea da [12]. 6 Irudian adierazten da prozesuaren bloke-diagrama.

Lehen urratsean eguzki-energiarekin ZnO-aren erredukzioa gertatzen da, oxigenoa askatzen delarik. Erreduzitutako zinkak uraren disoziazioa katalizatzen du, hidrogenoa askatzen delarik.



6. irudia. Uraren disoziazio termikoa.

### 3.1.6. *Uraren disoziazio fotobiologikoa*

Hainbat zelulabakarreko alga berdek eta bakterio anaerobiok gaitasuna daukate eguzki-energiaren baliatuz ura disoziatzeko, eta ondoko erreakzioak bideratzen dira:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$  (fotosintesiaren) eta  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$ . Adibidez, *Chlamydomonas reinhardtii* da alga berdea hauetako bat. Prozesu hau hidrogeno-ekoizpen maila baxurako garatu da [13,14].

### 3.2. Hidrokarburoak erabiltzen dituzten prozesuak

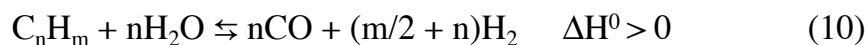
Atal honetan hidrogenoaren lorpeneko lehengai bezala petrolioa, natur gasa eta bioerregaiak (bioetanola edo biodiesela) erabiltzen dituzten ohiko prozesuak deskribatzen dira. Mundu mailan ekoizten den hidrogenoaren hiru laurdena inguru, lehengai hauetatik lortzen da. Lehengai hauek hidrokarburoak izanik, beraien konposizio kimikoaren proportzio handi bat hidrogenoz eta karbonoz osatua dago. Prozesu hauetan,  $\text{CO}_2$  igortzen da azpiproduktu modura: petrolioa edo natur gasa bezalako erregai fosilekin ez bezala, bioerregaiak erabiltzean  $\text{CO}_2$ -aren balantzea neutroa da, biomasak berak finkatzen duelako biomasako karbonotik sortu eta igorritako karbono dioxidoa.

Hidrokarburoetatik abiatuz hidrogenoa lortzeko erabiltzen diren metodoak, hidrokarburoa bai airearekin (oxigenoa), bai urarekin edo biekkin batera berotzean oinarritzen dira, labur esanda. Honela Sintesi-Gasa<sup>1</sup> deritzen H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, bihurtu gabeko hidrokarburo eta proportzio txikian dauden azpiproduktu anitzen arteko nahastea lortzen da. Horregatik, prozesu termokimikoak dira. Prozesu garrantzitsuenak, katalisi prozesuak guztiak, hauek dira: Lurrun bidezko Erreformatua (*Steam Reforming*, SR), Oxidazio Partziala (*Partial Oxidation*, PO) eta aurreko bien konbinaketa den Erreformatu Autotermikoa (*Autothermal Reforming*, ATR) [15,16]. Erregai fosilek, kloroa izan dezakete eta neurri handiago batean, sufredun konposatu organikoak. Batak zein besteek prozesuaren katalizatzailea kutsa dezakete.

Horregatik, prozesura sartu aurretik ezabatu egin behar dira konposatu hauek. Hau, ZnO partikula solidoez betetako ohantzean zehar hidrokarburoa zirkulaaraziaz lortzen da, kloro eta sufredun konposatu organikoak solidoan metatzen baitira adsortzioa dela bide. Bioetanola bezalako lehengaiak, hartidura baten bidez lortutako hidrokarburoa izanik, ez dauka garbitze urrats honen beharrik, eta zuzenean elika daiteke prozesura. SR, PO eta ATR prozesuak 7 Irudian bezalako katalisi-ohantze finkodun erreaktoretan egin ohi dira, erreaktore aurreragotuen erabilera garatzen ari bada ere.

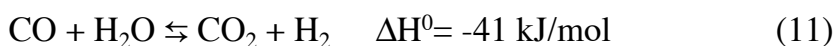
### 3.2.1. *Lurrun bidezko Erreformatua (SR)*

Gaur egun, mundu mailan ekoizten den hidrogenoaren erdia natur gasaren SR bidezkoa da, bera delako prozesu merkeena, edozein hidrokarburo likido edo gas elika badaiteke ere. SR prozesua 10. erreakzio endotermikoan oinarritzen da, eta tenperatura garaian eta katalitzaileen bidez gertatzen da. C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> konposizioa duen hidrokarburo baterako ondoko erreakzioa gertatzen da:

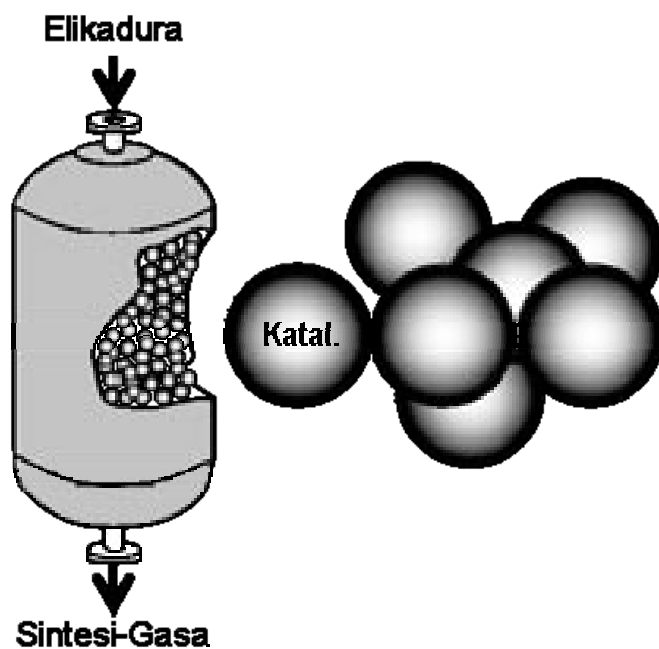


Erreakzio nagusi honetaz gain, beste bi erreakzio gerta daitezke, nahastearen konposizioaren arabera:

(1) Lurrun bidezko Sintesi-Gasaren Bihurtzea (*Water Gas Shift*, WGS):



<sup>1</sup> H<sub>2</sub>+CO nahastean aberatsa den gasari *Sintesi-Gasa* deritza, molekula hauen konbinazioak konposatu organiko anitz ematen baititu (metanola, alkoholak, etabar). Natur Gasaren batzbesteko konposizioa (%) CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=70-90/0-20 da.



7. irudia. Katalisi-Ohantze finkodun errektorea. Irudian katalizatzaileak forma esferikoa du baina, zilindrikoak edo beste forma batekoak izan daitezke.

(2) CO edo CO<sub>2</sub>-ren Metanizazioa, biak exotermikoak:



WGS erreakzioa faboragarria da eskuinerako norabidean, hidrogeno gehiago ekoizten baita, eta defaboragarria da ezkererako norabidean. Ildo berean, komenigarria da bai CO eta bai CO<sub>2</sub>-aren Metanizazio erreakzioak saihestea, hidrogeno-kontsumo handia baitute. SR prozesurako erabiltzen diren katalizatzaileen erronketako bat metanizazioa saihestea da. Idealki, mol bat etanoleko 4, 3 eta 6 mol H<sub>2</sub> lortuko lirateke hurrenez hurren, albo erreakziorik gertatuko ez balitz [17]. Erreformatu prozesua jasango duen molekula zenbait eta konplexuagoa izan, orduan eta azpiproduktu gehiago sortuko dira, eta hidrogenoaren fintzea zaildu egingo da [18].

Estekiometrikoki behar dena baino ur gehiago sartzen da SR prozesura. Erreakzioa oso endotermikoa izanik, 700-1000 °C-raino berotu behar da (lehengaiaren arabera), prozesuaren erreakzio-abiadura azkartzeko eta oreka eskuinerantz lerratzeko (Le Chatellierren printzipioen arabera). Metanola bezalako lehengaiarekin, aldiz, 300-400 °C-ko tenperatura nahikoa da

CuO-ZnO konposizioa duen katalizatzaileekin prozesua egiteko. Lortutako sintesi-gasean H<sub>2</sub>-aren proportzioa lehengaiaren arabera da, eta fintzea eskatzen du. Natur Gasa erabiltzean lortzen den sintesi-gasean H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> gasen mol-proportzioa = 55/15/10 ingurukoa da (H<sub>2</sub>/CO≈3). Horrelako tenperatura garaiak lortzeko, prozesu hauetara elikatzen den hidrokarburoaren %15a inguru, errekontza bidez energia termikoa lortzeko erabiltzen da, eta eraginkortasuna murrizten den arren, prozesuaren eraginkortasuna %70-80 ingurukoa da [4].

Prozesu hauek bideratzeko, Ni metalean oinarritutako katalizatzaileak erabiltzen dira, metal hau C-C eta C-H loturak hausteko egokia baita. Modu berean, MgO bezalako konposatuak gehitzen zaizkio, uraren H-O loturak hausten laguntzen duten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eta kokea sortzea saihesteko. Katalizatzaile arruntak Ni-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezalako formulazioa dauka. Prozesuaren arazo nagusia kokea sortzea da. Kokea, solido egoeran dagoen C da, eta katalizatzailearen gainazala estaltzen duenean, bere aktibitatea gutxitu egiten da, hau da, katalizatzailearen desaktibazioa sortzen du. Tenperatura garaiek kokea ematen duten  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  eta  $\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow n\text{C} + (m/2)\text{H}_2$  bezalako erreakzioak gertatzen laguntzen dute. Kokearen sorkuntza ur-lurrun gehiago elikatuz gutxitu daiteke. Hidrokarburoaren egituraren C/H proportzio handiagoa dagoen heinean, orduan eta koke gehiago sortzen da eta beraz, C/H erlazio handia daukaten hidrokarburoekin lan egitean, lurrun/hidrokarburo erlazio handiagoak erabiltzen dira. Kokearen sorkuntza gutxitzeko eta SR eta WGS erreakzioen oreka eskuinaldera lerratzeke (hau da, CO+H<sub>2</sub> produktuetarako hautakortasuna handitzeke), tenperatura txikiagoetan lan egin behar da. Bide horri urratu nahi dute katalizatzaileen garapenean [19-21].

### 3.2.2. *Oxidazio Partziala (PO)*

Errekontza osoa saihesten duen oxigeno bidezko oxidazio kontrolatua da, eta ohandze finkodun erreaktorean egin ohi da. C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> konposizioa duen hidrokarburo baterako ondoko erreakzioa gertatzen da:



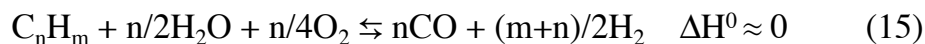
SR erreakzioan bezala, WGS eta Metanizazio erreakzioak gerta daitezke. Estekiometrikoki CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O emanez hidrokarburoa guztiz oxidatzeke beharko litzatekeena baino oxigeno gutxiago elikatzen da. Erreakzioa exotermikoa izanik, termikoki faboragarria da, beroa askatu egiten baita.

Hala ere, aireko oxigenoa bereizteko kostuak itzelak direnez, airea erabiltzen da eta horrelakoetan, hidrogenoa kontzentrazio txikiagoan lortzen da, nitrogeno ugari baitago. Prozesu honetan diesela edo fuel olioia bezalako hidrokarbuero astunak erabili ohi dira eta  $H_2/CO \approx 2$  inguru lortzen da [22]. Katalizatzailearik gabeko prozesuek (DPO - Oxidazio Partzial Zuzena izenekoak) 1300-1500 °C bezalako tenperatura garaiak behar dituzte, eta beraz katalisi prozesuak erabili ohi dira gehienetan (CPO - Katalisi bidezko Oxidazio Partziala izenekoak).

CPO prozesu exotermikoan kokea sortzen duten eremu gainberotuak sor daitezke Ni-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzailea erabiltzean. Gainera, tenperatura garaietan Ni metalaren sinterizazioa<sup>2</sup> gerta daiteke, katalizatzailearen gainazala txikitu eta aktibitatea ere txikitu daitekeelarik. Horregatik, sintesi-gasean NO<sub>x</sub> bezalako osagai kutsatzaileak ager daitezke.

### 3.2.3. *Erreformatu Autotermikoa (ATR)*

SR eta PO prozesuen konbinazioa da: SR prozesuak behar duen energia PO prozesuak hornitzen du eta eraginkortasun handiko prozesua lortzen da C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> konposizioa duen dun hidrokarbuero baterako termikoki neutroa den katalisi erreakzio hau gertatzen da:



Erreakzio nagusiarekin batera, SR eta PO erreakzioetan bezala, WGS eta Metanizazio erreakzioak gerta daitezke. Ohantze finkodun errektore kimikoaren lehen zatian hidrokarbueroaren errektuntza partzial eta kontrolatua (PO) gertatzen da eta hemen sortutako beroa, errektore kimikoaren azken zatian lurrunarekin erreakzionatzeko behar den adinakoa da. Lehengaiaren arabera 900-1000 °C-ko tenperatura eta 20-30 atm-ko presioa egon daiteke errektorearen irteeran. Horregatik, kokearen sorkuntza saihestea eta katalizatzailearen sinterizazioa saihestea dira erreakzio honetan katalitzaileak dituen erronkak. Airea/hidrokarbueroa eta lurruna/hidrokarbueroa erlazioek nabarmen eragiten diete lortutako produktuen konposizioari (orokorrean  $H_2/CO \approx 2-3$  tartean lortzen da) eta energia-balantzeari [23]. Katalizatzaileak Ni metalean oinarritu ohi dira baina euskarri aktiboa diren CeO<sub>2</sub> eta Pt bezalako metalen erabilera garatzen ari da [24,25].

---

<sup>2</sup> Metalezko partikula txikien mugikortasuna handitzean tamaina handiagoko partikulak sortzen dira. Partikula handiago hauek gainazal txikiagoa eskaintzen dute katalisirako.

### 3.2.4. Erreformatua egiteko Metodo Berriak

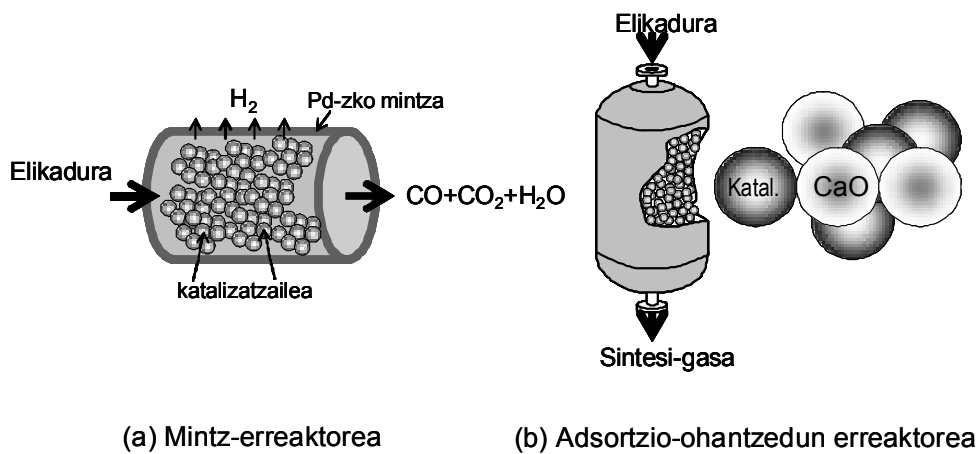
Arestian aipatutako teknologiak aplikazio zabala izan dute eta haiek dira egun gehien erabiltzen direnak. Hala ere, teknologia hauen hobekuntzak garatzen ari dira prozesuaren etekina hobetzeko. Ondoren, teknologia hauen berrikuntzen nondik-norakoak azaltzeko hiru adibide emango dira. Lehen biak, oreka kimikoaren lerrakuntzarekin lotuta daude eta hirugarrena, erabiltzen den lehengaiarekin.

### 3.2.5. Erreformatua adsortzio-ohantzedun errektorean eta mintz-errektorean

Bi errektore hauek, batez ere SR erreakziorako, garapen-fasean daude.

Bai SR erreakzioa, bai eta berarekin batera gertatu ohi den WGS erreakzioak, itzulgarriak dira, SR erreakzioa, eta honekin batera eman ohi den WGS erreakzioak itzulgarriak dira. Haien produktuak  $\text{CO}_2$  eta  $\text{H}_2$  dira (10 eta 11. erreakzioak) eta oreka-bihurtze maila finkatua dago, lor daitezkeen  $\text{CO}_2$  eta  $\text{H}_2$  edukiak mugatuta daudelarik. Sortu ahala,  $\text{CO}_2$  edo  $\text{H}_2$  erreakzio-eremutik ateratzen badira oreka eskuinerantz lerratzen da, eta hidrogeno gehiago lor daiteke.

Adsortzio-ohantzedun errektorea erabiliz  $\text{CO}_2$  atera daiteke erreakzioaren ingurutik. Ohiko katalizatzailearekin nahastuta  $\text{CaO}$  partikulak erabiltzen dira,  $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  erreakzio bidez karbono dioxidoa finkatzeko. Honela jardutean errektorearen irteeran hidrogeno edukia %85 izateraino hel daiteke. Ohantzeko  $\text{CaO}$  agortuz doan heinean, ohantzea bir-sortu egin behar da [26].



**8. irudia.** (a) Absortzio-ohantzedun errektorea eta (b) mintz-errektorea.

Erreaktorearen horma hidrogenoarekiko iragazkorra den Pd-azko mintz hautakorraz eraikitzen bada, hidrogenoa hormaren beste aldera barreiatuko da, eta erreakzio-eremutik desagertutakoan, erreakzioa eskuinera lerratzen da. Erreaktore honetan purutasun oso handiko hidrogenoa lor daiteke (>95%) [27]. Bi erreaktore hauen egiturak 8 Irudian irudikatu dira.

### 3.2.6. *CO<sub>2</sub>-aren bidezko Erreformatu Lehorra*

Metodo honetan, hidrokarburua oxidatzeko CO<sub>2</sub> erabiltzen da, lurrunaren ordeztu eta izugarritzko interesa sortu da beraren inguruan, aukera ona baita karbono dioxidoari irtenbide garbia emateko. Zoritxarrez, lortzen den CO/H<sub>2</sub> erlazioa ≤1 izanik, hidrogenoaren fintzea zailagoa da metodo honetan.



500-700 °C-ko tenperaturan egiten den erreakzio hau bideratzeko nikellezko katalizatzaileak erabiltzen dira, kokea sortzea eta metalaren sinterizazioa izanik katalizatzaileen arazo nagusiak [28,29].

### 3.3. **Ikatza eta biomasa erabiltzen dituzten prozesuak**

Ikatzak, karbonoa du bere konposizioko elementu nagusia baina hidrogenoa ere badauka (ikatz motaren arabera %2-5 tartean, masa eran). Hidrogeno gutxi eduki arren, hidrogeno-iturri bezala erabiltzen da.

Biomasa delako terminoaren barruan, landaredi, nekazaritza-hondakin eta sitsa bezalako abeltzaintza-hondakinak sartu ohi dira. Lehengaiaren arabera, hidrogeno edukia %5-8 tartekoa da (pisutan). Azukre-kanabera bezalako lehengaiaren alkohol-hartziduraren bidez etanola lortzen da eta erreformatuaren bidez, hidrogenoa sortzen da. Bere jatorri biologikoagatik, bioetanol esaten zaio alkohol honi.

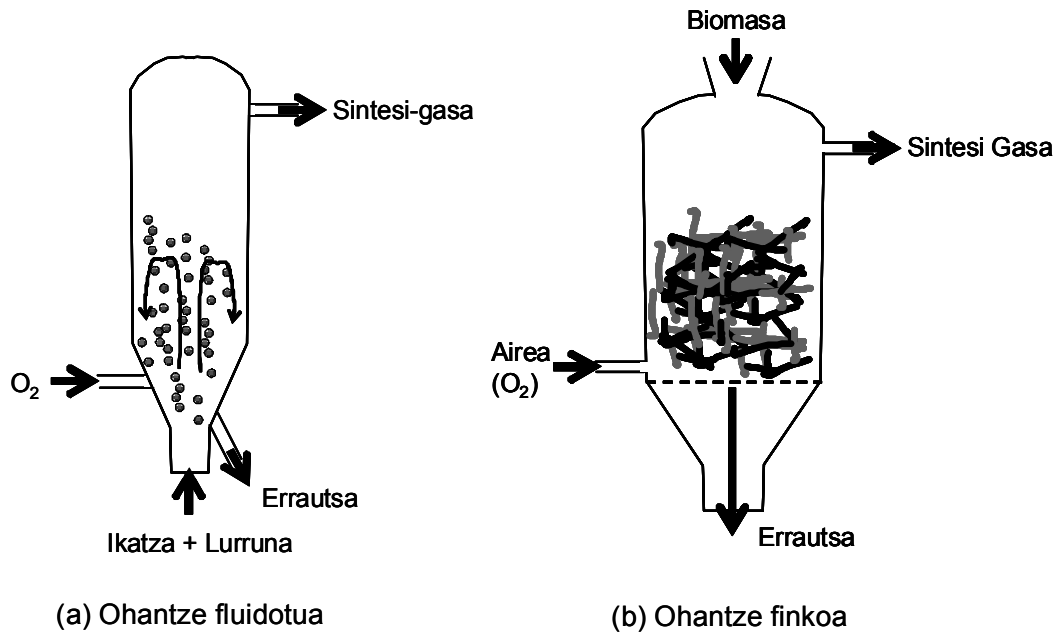
Biomasatik hidrogenoa lortzeko, Oxidazio Partziala erabiltzen da, oxigenoa elikatuaz. Ikatzaren Gasifikazioan, ur-lurrunaren bidez sintesi-gasa lortzen da. Oxidazio Partzialean, hidrokarburoen PO-n bezala, oxigeno eskasian lan egiten da kontrolpeko oxidazioa emateko, hau da, CO + H<sub>2</sub> osagaiekiko hautakorra izateko. Bi prozesuetan erabiltzen diren erreaktoreen eskemak 9 Irudian ematen dira.



### 3.3.1. *Ikatzaren Lurrunezko Gasifikazioa*

700-1500 °C-ra, ur-lurruna eta ikatzaren nahastea  $H_2$ , CO eta  $CO_2$  bihurtzen da, prozesu termokimikoan. Ikatzaren konposizioaren arabera,  $CH_4$  eta sufredun konposatuak ager daitezke, bihurtu gabeko partikula solidoekin batera (kontuan izan behar baita ikatza solidoa dela).

Prozesua endotermikoa izanda energia-beharra dagoenez, oxigenoa ere elikatzen da proportzio txiki batean, ikatzaren zati bat erre dadin, eta erre-kuntzan askatzen den energia termiko horrek gasifikaziorako behar den energia-behar energetikoa hornitu dezan. 2-7 mm-ko tamainara ehotutako ikatz partikula eta lurrunaren arteko ukipen egokia bermatzeko, ohantze fluidotua erabiltzen dira, ikatzaren %99ko bihurtze maila lortzen delarik katalizatu gabeko prozesuan [30]. Maiz katalizataileak erabiltzen dira tenperatura txikiagoetan lan egiteko.



**9. irudia.** Ikatza eta biomasatik hidrogenoa ekoizteko erreaktoreak.

### 3.3.2. *Bimasaren Oxidazio Partziala*

800-1000 °C-ra estekiometrikoa baino oxigeno gutxiagorekin erreakzionarazten bada biomasa, sintesi-gasa lortzen da, baina SR prozesuan lortzen dena baino askoz ere hidrogeno gutxiago eta metano gehiago lortzen da [31,32].

Ohantze fluidotuak zein ohantze finakoak erabiltzen dira. Izatez katalizatu gabeko prozesua den arren, erreazio-tenperaturak jaisteko eta mundrunaren formazioa saihesteko katalizatzaileak erabiltzeko ikerkuntzak egiten ari dira [33,34].

#### 4. HIDROGENOAREN FINTZE PROZESUAK

Hidrogenoaren ekoizpenerako arestian aipatutako teknologia arruntak erabiltzean, hidrogenoa beste osagai batzuekin nahastuta lortzen da. Ohiko nahastean,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  eta  $H_2O$  agertzen dira, eduki desberdinetan. sintesi-gasa, likido parafiniko eta olefinikoak sortzen dituen Fischer-Tropsch sintesirako erabili daiteke; era berean, Sintesi-Gasaren energia kimikoa energia elektriko bihurtzen duen MCFC edo SOFC erregai piletan elika daiteke: hurrenez hurren, karbonato Urtuko eta Oxido Solidozko Erregai-Pila (*Molten Carbonate Fuel Cell*) eta Oxido Solidozko Erregai-Pila (*Solid Oxide Fuel Cell*). Baina hidrogenoaren erabilera eraginkorrena, PEMFC erregai pila elektrizitate bihurtzea da: Polimero Elektrolitikoko Mintzeko Erregai Pila, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*. Honek, purutasun handiko hidrogenoa eskatzen du, batez ere  $CO$  edukiari dagokionez, 50 ppm baino kontzentrazio handiagoan badago, pozoia baita pilaren anodorako.

SR bidez lortzen den sintesi-gasaren konposizioa erabiltzen bada oinarri gisa,  $H_2/CO/CO_2/H_2O$  osagaien ehunekoa (moletan) 50-60/10-15/10-15/10-15 tartekoa da. Nahaste honetan  $CO$ -aren edukia erregai-pilara elikatu ahal izateko moduko kontzentrazioa jaisteko (<50 ppm), hainbat fintze-metodo daude. Kasurik gehienetan, urrats anitzeko fintze prozesua egiten da, metodo bat baino gehiago erabiliaz. 10 Irudian agertzen da ohiko fintze prozesuaren eskema. Sintesi-gaseko hidrogenoa fintzeko metodoak, hiru talde nagusitan sailka daitezke, operazio-metodoaren arabera:

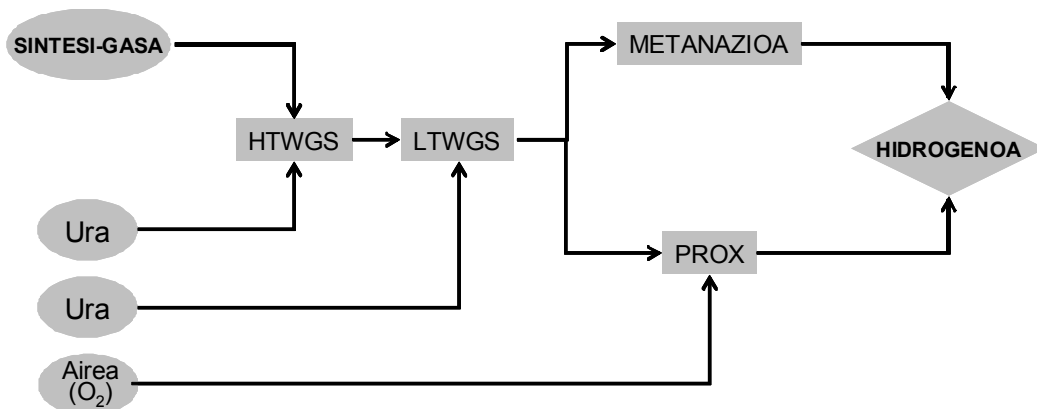
- (a) Katalisi metodoak: Katalizatzaileen laguntzaz erreazio kimikoa burutzen duten metodoen artean, WGS,  $CO$ -aren Oxidazio Hautakorra (PROX) eta *Metanizazio* erreazioa aipa daitezke.
- (b) Barreiapen metodoak, mintz iragazleak erabiliaz.
- (c) Metodo Fisikoak: Gas-nahastetik hidrogenoa bereizteko propietate fisikoen desberdintasunean oinarritzen dira. Presio Aldakorreko Adsortzioa (PSA), Bereizte kriogenikoa eta Absortzioa aipatu daitezke.

Katalisi metodoak eskala txiki zein handiko ekoizpenerako malguak dira, beste biak ez bezala. Horregatik, hidrogenoa fintzeko katalisi metodo arruntak bakarrik azalduko dira ondoren.

#### 4.1. Lurrun bidezko Gasaren Bihurtzea (Water Gas Shift, WGS)

Erreformatu-urratsaren ondoren egiten den katalisi metodoa da. WGS erreakzioa (11. erreakzioa) itzulgarria eta exotermikoa da (energia behar du), eta CO ezabatzeko eta hidrogeno gehiago sortzeko helburu bikoitza daukanez, hidrogenoaren fintze prozesuan funtsezko urratsa da. Erreakzioa exotermikoa izanik, tenperatura txikiek oreka-bihurtze maila handia faboratzen dute, baina, horregatik, erreakzioa motela da. Hori dela-eta, lurrun bidezko gasaren bihurtze-erreakzioa, Tenperatura garaiko eta Tenperatura txikiko WGS (hurrenez hurren HTWGS eta LTWGS) ondoz ondoko bi urratsetan egiten da [35].

Lehen urratsa 25-35 atm-ko presioan eta 300-450 °C-ko tenperaturan egiten da ohantze finkoan,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  bezalako katalizatzaileekin [36]. Urrats honetan CO edukia %3raino jaisten da, elikatzen den lurruna/gasa erlazioa 0,3-0,5 delarik.



#### 10. irudia. Sintesi-gaseko hidrogeno fintzeko metodo arruntak.

%3ko CO edukia gehiago murrizteko, Tenperatura txikiko Baxuko WGS egiten da, 180-225 °C-ra CuO-an oinarritutako katalizatzaileak erabiltzen [37]. Tenperatura hauetan lan egitean, termodinamikoki CO edukia %1 baino balio baxuagoraino jaitsi daiteke. Katalizatzaile hauei, CuO-aren sinterizazioa saihesteko eta egonkortzeko, ZnO eta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gehitzen zaie.

Gaur egun, tenperatura txikiagoetan eraginkorrak diren katalizatzaileak bilatzen ari dira. Besteak beste,  $\text{CeO}_2$  edo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bezalako oxidoetan eutsitako Pt edo Au bezalako katalizatzaileak garestiak dira baina emaitza onak ematen

dituzte [38]. SR erreakziorako gertatzen den bezala, WGS erreakzioa egiteko absortzio-ohantzeak eta mintz-erreaktoreak garatzen ari dira (ikusi 8 Irudia).

Urrats biko WGS erreakzioen ostean lortutako gasa, hidrogenoa %70-80 portzentaian daukan arren, ez da oraindik PEMFC pila elikatzeke modukoa, CO %1 portzentaian baitu. Hidrogenoan aberatsa den nahastetik CO hondarra ezabatzeke, WGS urrats bikoitzaren ostean beste fintze urratsen bat behar da, eta ahal dela, oreka termodinamikoak mugatzen ez duen bat aukeratu behar da. CO-aren Oxidazio Hautakorra (PROX) eta CO-aren Metanizazio erreakzioak aukera egokiak dira helburu hori dugunean.

## 4.2. CO-aren Oxidazio Hautakorra (PROX)

Oxigeno molekularra erabiliz CO-aren Oxidazio Hautakorra da bere edukia %1etik 50 ppm edo gutxiagora murrizteko metodo erraz eta egokiena:



CO-aren oxidazioa itzulezina izatean, gas-nahasteko CO guztiz ezaba daiteke. Nahasteko hidrogenoa ere ura emateko oxida daitekeela kontuan hartuta ( $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), katalizatzaileak oso hautakorra izan behar du azken erreakzio hau saihestu dezan (eta erregai pilarako hidrogenorik galdu ez dadin). Gainera, elikadura-korronteak ura eta  $\text{CO}_2$  daukanez, katalizatzailea gai izan behar da eraginkortasuna eta hautakortasuna galdu gabe osagai hauen erasoari aurre egiteko. Antzinatik erabili da Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxidazio-katalizatzaile tipikoa [39] baina CO guztia oxidatzeko oxigeno gehiegi behar duenez ( $\approx 1,5$  mol  $\text{O}_2$ /mol CO) hidrogenoaren oxidazio maila handiegia daukate, hau da, hautakortasun txikia daukate, hidrogeno gehiegi erretzen baita. Horregatik, eraginkorragoak eta hautakorragoak diren katalizatzaileak bilatzen hasi dira. Katalizatzaile berriek, Pt baino metal eraginkorragoak eta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  baino euskarri eraginkorragoak erabiltzen dituzte. Adibidez, oxidazio erreakzioa burutzeko  $\text{CeO}_2$  euskarriak bere egiturako oxigenoa eman dezakeenez, gas faseko oxigeno molekular gutxiago elikatuz CO guztia bihur dezakete, hautakortasuna handitzen delarik.

CuO- $\text{CeO}_2$  bezalako katalizatzaileak gai dira 160 °C-ra CO guztiz ezabatzeke, %60ko hautakortasunarekin, hau da, elikatzen den oxigenoaren %40ak hidrogenoa ur bihurtzen du [40]. Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bezalako katalizatzaileak berriz, 50 °C bezalako tenperatura txikietan dihardute, baina  $\text{CO}_2$ -ak eta urak eraso egiten die, eta denborarekin bere aktibitatea motelduz doa.

### 4.3. CO-aren Metanizazio erreakzioa

WGS urratsen ondorengo fintze urratsean, PROX erreakzioaren ordezkotzat har daitekeen katalisi erreakzio bat da:



Erreakzioa itzulgarria den arren, eskuinerantz guztiz lerratua dago 500°C-tik beherako tenperaturetan. Ezabatzen den mol bat CO-ko, 3 mol hidrogeno kontsumitzen direnez, PROX erreakzioaren aldean gutxiesten den metodoa da, are gehiago CO<sub>2</sub>-aren metanizazioa gertatzen bada (mol bat CO<sub>2</sub>-ko 4 mol H<sub>2</sub> kontsumitzen baititu). Trantsizio-metalak (Co, Ni, Ru, Rh) katalizaztaile egokiak dira 300 °C eta 1 atm-ra CO-aren metanizazioa burutzeko, C-O lotura hausten dutelako.

Urrats bitan egindako WGS erreakzioaren ostean PROX zein metanizazio urratsa egitean, 50 ppm baino CO gutxiago daukan hidrogenoan aberatsa den korronte lortzen da. Gas-korronte hau PEMFC erregai-pilara zuzenean elika daiteke, CO<sub>2</sub>-ak eta urak ez baitute dute pila kaltetzen. Hala ere, bi osagaiak gas-nahastetik oso erraz bereiz daitezke, bata (H<sub>2</sub>O) tenperatura jaitzita kondentsaraziz eta bestea (CO<sub>2</sub>) etanolaminaren familiako disolbatzaile likidoekin absortzioa eginez. Azken prozesu honi, hots gas-nahaste batetik CO<sub>2</sub> kentzeari, CO<sub>2</sub>-aren Bahiketa deritzo, gasaren atmosferarako igorpena saihesten delako.

Erregai fosiletatik abiatutako hidrogeno-ekoizpenerako prozesu guztietan, lehengaiak daukan karbonoa CO<sub>2</sub> bezala askatzen da baina baita CO edo beste azpiproduktu bezala ere; azken hauek gutxiengoa dira, eta WGS edo PROX erreakzioei esker karbono monoxidoa CO<sub>2</sub> bihurtzen da. XX. Mendeko azken laurdena arte CO<sub>2</sub> atmosferara igorri izan da, baina orduetik ingurumenaren babesak sortu duen ardurak (Kyotoko hitzarmena, lekuko) CO<sub>2</sub>-aren bahiketa sustatu egin du [41].

## 5. ONDORIOAK

Naturan aske aurkitzen ez denez, hidrogenoa ekoiztu egin behar da, ura, hidrokarburoa edo biomasa bezalako lehengaietatik abiatuz. Ur molekula disoziatuz hidrogenoa lortu ahal izateko energia behar da. Elektrizitatea erabiltzen duen elektrolisiaren bidez purutasun handiko hidrogenoa lortzen da. Prozesu hau garestia da, baina energia termikoa eta elektrikoa elkarrekin

erabilita, merkatu daiteke. Hala ere, hidrogeno-iturri bezala petrolio, ikatz edo biomasa bezalako hidrokarburoak erabiltzen dituzten prozesuak merke-agoak dira, fintzea eskatzen duten arren. Lehengai hauen hidrogenoa askatzeko energia termokimikoa erabiltzen da. Lurrun bidezko Erreformatua (SR) zein Erreformatu Autotermikoa (ATR), katalisiak dira prozesu eragin-korrenak lehengai likido edo gasa bada. Prozesu hauetarako katalizatzaileek galarazi egin behar dute kokearen sortzea baina gainera eraginkorrak eta hautakorrak izan behar dira, lehengaien C eta H elementuak CO eta H<sub>2</sub> emanaz aska ditzaten. CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O bezala ere askatzen dira, eraginkortasuna txikituz. Ondoz ondoko WGS eta PROX katalisi erreakzioetan sintesigaseko CO edukia <50 ppm-raino jaisten da, erregai-pilarako hidrogeno findua lortzen delarik.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] International Energy Agency. [http:// www.iea.org](http://www.iea.org)
- [2] CL SABINE eta lankideak. *The Oceanic Sink for Anthropogenic CO<sub>2</sub>*. Science 305 (2004) 367-371.
- [3] S BLANCHETTE. *A hydrogen economy and its impact on the world as we know it*. Energy Policy 36 (2008) 522–530.
- [4] F MUELLER-LANGER eta lankideak. *Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term*. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 3797 – 3810.
- [5] M PIERA eta lankideak. *Safety issues of nuclear production of hydrogen*. Energy Conversion and Management 47 (2006) 2732–2739.
- [6] AI MILLER eta lankideak. *Sustainable and economic hydrogen cogeneration from nuclear energy in competitive power markets*. Energy 30 (2005) 2690-2702
- [7] V UTGIKAR eta lankideak. *Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy*. Int J Hydrogen Energy 31 (2006) 939-944.
- [8] Nuclear Engineering Design 233 (2004) 363
- [9] S KASAHARA eta lankideak. *Flowsheet study of the thermochemical water-splitting iodine–sulfur process for effective hydrogen production*. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 489-496.
- [10] X VITART eta lankideak. *Hydrogen production using the sulfur–iodine cycle coupled to a VHTR: An overview*. Energy Conversion & Management 47 (2006) 2740-2747.
- [11] YH JEONG eta lankideak. *Optimization of the hybrid sulfur cycle for hydrogen generation*. MIT–NES–TR–004 (2005).
- [12] S LICHT. *Thermochemical solar hydrogen generation*. Chem Commun (2005) 4635–4646.

- [14] JJ HAHN eta lankideak. *Immobilized algal cells used for hydrogen production*. Biochemical Engineering Journal 37 (2007) 75–79.
- [15] A MELIS eta lankideak. *Integrated biological hydrogen production*. Int J Hydrogen Energy 31 (2006) 1563 – 1573.
- [16] S AHMED eta lankideak. *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*. Int J Hydrogen Energy 26(2001) 291–301.
- [16] JR ROSTRUP-NIELSEN eta lankideak. *Large-Scale Hydrogen Production*. Catech 6 (2002) 150-159.
- [17] A QI eta lankideak. *Integrated fuel processors for fuel cell application: A review*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 3–22.
- [18] J COMAS eta lankideak. *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chem Eng J 98 (2004) 61-68.
- [19] JD HOLLADAY eta lankideak. *Review of Developments in Portable Hydrogen Production Using Microreactor Technology*. Chemical Reviews, 104 (2004) 4767-4790.
- [20] C SONG. *Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century*. Catal Today 77 (2002) 17–49.
- [21] L GUCZI eta lankideak. *Some problems on environmental catalysis*. Surf Sci Catal 113 (1998) 81–95.
- [22] JJ KRUMMENACHER eta lankideak. *Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel*. J Catal. 215 (2003) 332-343.
- [23] SH CHAN eta lankideak. *Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications*. Int J Hydrogen Energy 25 (2000) 441–449.
- [24] HM WANG. *Experimental studies on hydrogen generation by methane auto-thermal reforming over nickel-based catalyst*. Journal of Power Sources 177 (2008) 506–511
- [25] FB PASSOS eta lankideak. *Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts*. Catal Today 101 (2005) 23-30.
- [26] G XIU eta lankideak. *New generalized strategy for improving sorption-enhanced reaction process*. Chem Eng Sci 58 (2003) 3425-3437
- [27] FAN FERNANDES eta lankideak. *Methane steam reforming modeling in a palladium membrane reactor*. Fuel 85 (2006) 569-573.
- [28] M REZAEI eta lankideak. *CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 77 (2008) 346–354.
- [29] F POMPEO eta lankideak. *Study of Ni and Pt catalysts supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>*. Appl Catal A:Gen 316 (2007) 175–183.
- [30] JA MOULIJN eta lankideak. Chemical Process Technology. 2001, John Wiley & Sons Ltd, London (UK).

- [31] K KUMABE et al. *Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam*. *Fuel* 86 (2007) 684-689.
- [32] P MCKENDRY et al. *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*. *Bioresource Technology* 83 (2002) 55-63.
- [33] M ASADULLAH et al. *Novel biomass gasification method with high efficiency: catalytic gasification at low temperature*. *Green Chemistry*, 2002, 4, 385-389.
- [34] K NATH et al. *Hydrogen from biomass*. *Current Science*, 85 (2003) 265-271.
- [35] C RHODES et al. *Promotion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high temperature water gas shift catalyst*. *Catal Comm* 3 (2002) 381-384.
- [36] Q LIU et al. *Reaction and characterization studies of an industrial Cr-free iron-based catalyst for high-temperature water gas shift reaction*. *Catal Today* 106 (2005) 52-56.
- [37] J.L. AYASTUY et al. *Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*. *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 41-50.
- [38] P PANAGIOTOPOULOU et al. *Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction*. *Catal Today* 112 (2006) 49-52.
- [39] M.J. KAHLICH et al. *Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *J Catal* 171 (1997) 93-105.
- [40] C.M. BAE et al. *Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts*. *Catal Commun* 6 (2005) 507-511.
- [41] H YANG et al. *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. *J Environ Sciences* 20 (2008) 14-27.