

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

BILBOKO
INGENIARITZA
ESKOLA
ESCUELA
DE INGENIERÍA
DE BILBAO

INGURUMEN INGENIERITZA GRADUA

**METANO BERDEAREN EKOIZPENA
ERREAKTORE KATALITIKOAN
URAREN ADSORTZIOA BURUTUZ**

GRADU AMAIERAKO LANA

Ikaslea: Larrinaga Merino, Eider

Zuzendaria: Agirre Arisketa, Ion

2017 – 2018 ikasturtea

Data: Bilbo, 2018ko ekainaren 27an

AURKIBIDEA

AURKIBIDEA...	i
TAULEN AURKIBIDEA...	iv
EKUAZIOEN AURKIBIDEA	v
GRAFIKOEN AURKIBIDEA...	v
IRUDIEN AURKIBIDEA	vi
AKRONIMOAK	vii
LABURPENA	1
1. SARRERA	2
2. TESTUINGURUA	4
3. IRISMENA ETA HELBURUAK	9
4. PROIEKTUAREN ONURAK	11
5. ARTEAREN EGOERA	14
5.1. POWER TO GAS TEKNOLOGIA METANO BERDEAREN EKOIZPENEAN.....	14
5.1.1. Metaniozazio prozesuaren termodinamika	16
5.1.2. PtG prozesuaren etekina.....	17
5.2. KATALIZATZAILEAREN HAUTAKETA.....	18
5.3. ADSORBATZAILEAREN HAUTAKETA.....	19
6. METODOLOGIA	21
6.1. PLANTA.....	21
6.1.1. Solidoen prestaketa	21
6.1.2. Plantaren egitura	22
• Ordenagailua eta softwarea.....	23
• Masa-fluxu kontrolagailuak.....	23
• Erreaktorea	24

• Temperatura neurgailuak.....	27
• Burbuila neurgailua	27
6.2. GAS KROMATOGRAFOA (MICRO GC)	28
6.2.1. Ekipoaren deskribapena eta funtzionamendua.....	28
6.2.2. Osagaiak	28
6.2.3. Datuen analisia.....	29
6.3. KALIBRAZIOA	30
6.3.1. Masa-fluxu kontrolagailuak.....	30
6.3.2. Kromatografoa	31
6.4. ERREAKTOREAREN MUNTAIA	32
6.4.1. Erreaktorearen prestaketa.....	32
6.4.2. Erreaktorea plantan muntatzea	34
6.4.3. Softwarearen programazioa.....	36
7. EMAITZAK.....	37
7.1. BALDINTZA OPTIMOEN IKERKETA.....	38
7.2. ENTSEGUAK ADSORBATZAILEA ERABILITA	47
8. EGITEKOEN AZALPENA ETA GANTT DIAGRAMA	53
8.1. PLANIFIKAZIOA.....	53
8.2. MUGARRIAK.....	58
8.3. GANTT DIAGRAMA.....	59
9. AURREKONTUA.....	60

9.1. BARNE-ORDUAK.....	60
9.2. AMORTIZAZIOAK.....	61
9.3. GASTUAK.....	62
9.4. GASTU TOTALA.....	63
10. ARRISKUEN ANALISIA	64
11. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO PROPOSAMENAK	68
11.1. ONDORIOAK.....	68.
11.2. AGERTUTAKO ARAZOAK.....	69
11.3. ETORKIZUNERAKO PROPOSAMENAK.....	70
BIBLIOGRAFIA	72
ERANSKINAK.....	75
I. ERANSKINA: Proiektuarekin erlazionatutako legeria	76
I.1. Legeria internazionala.....	76
I.2. Legeria europarra.....	77
I.1. Legeria estatala.....	77
II. ERANSKINA: Plantaren eskema eta funtzionamendua	79
III. ERANSKINA: Kromatografoa.....	80
III.1. Kromatografoaren eskemak.....	80
III.2. Kromatografoaren kalibrazioa.....	82

TAULEN AURKIBIDEA:

Taula 1: Gas-sisteman sartzen den gasaren kalitatearen espezifikazioak, ondorengo erreferentzia-baldintzetan: [0 °C, V (0°C, 1,01325 bar)] [16].....	7
Taula 2: Micro GC-aren zutabeak.....	29
Taula 3: konposatuen erretentzio denborak	30
Taula 4: Erantzun faktoreen alderaketa	32
Taula 5: Aztertutako fluxuak.....	38
Taula 6: Aztertutako fluxuak gehiegizko H ₂ -rekin.....	43
Taula 7: Proiektuaren mugarriak.....	58
Taula 8: Barne-orduak.....	60
Taula 9: Barne-orduak dakarten kostua.....	60
Taula 10: Aktibo finkoen amortizazioak.....	61
Taula 11: Proiektuaren gastuak.....	62
Taula 12: Gastu totalak.....	63
Taula 13: CO ₂ eta N ₂ nahasteko N ₂ -ren datuak.....	83
Taula 14: CO ₂ eta N ₂ nahasteko CO ₂ -ren datuak.....	84
Taula 15: CH ₄ eta N ₂ nahasteko N ₂ -ren datuak.....	85
Taula 16: CH ₄ eta N ₂ nahasteko CH ₄ -ren datuak.....	85
Taula 17: H ₂ eta N ₂ nahasteko N ₂ -ren datuak.....	86
Taula 18: H ₂ eta N ₂ nahasteko H ₂ -ren datuak.....	86
Taula 19: CO eta N ₂ nahasteko H ₂ -ren datuak.....	87
Taula 20: CO eta N ₂ nahasteko CO -ren datuak.....	87

EKUAZIOEN AURKIBIDEA

Ekuazioa 1: abiadura espaziala, soilik errektiboak kontuan hartuz.....	26
Ekuazioa 2: abiadura espaziala, konposatu guztiak kontuan hartuz.....	27
Ekuazioa 3: Erantzun faktore absolutua	31
Ekuazioa 4: Erantzun faktore erlatiboa.....	31
Ekuazioa 1: Ohantzearen luzera.....	33
Ekuazioa 6: Emariaren kalkulua.....	82
Ekuazioa 7: Emaria baldintza normaletan	82
Ekuazioa 8: Kalibratu beharreko konposatuaren emaria.....	82

GRAFIKOEN AURKIBIDEA

Grafikoa 1: Masa-fluxu kontrolagailuen kalibrazio kurbak.....	30
Grafikoa 1: 1. entseguko emaitzak.....	38
Grafikoa 2: 2. entseguko emaitzak.....	39
Grafikoa 4: 3. entseguko emaitzak.....	40
Grafikoa 3: 4A) entseguko emaitzak.....	41
Grafikoa 4: 4B) entseguko emaitzak.....	42
Grafikoa 5: 5. entseguko emaitzak.....	43
Grafikoa 6: 6A) entseguko emaitzak.....	44
Grafikoa 7: 6B) entseguko emaitzak.....	45
Grafikoa 8: 7. entseguko emaitzak.....	46
Grafikoa 9: Adsorbatzailearekin burututako entseguko emaitzak.....	48
Grafikoa 10: Adsorbatzailearekin burututako entseguko emaitzak, 0-30 min.....	49

Grafikoa 11: Masa-espektrometroan lortutako emaitzak.....	50
Grafikoa 12: Masa eta tenperaturaren aldakuntza desortzio prozesuan.....	51

IRUDIEN AURKIBIDEA

Irudia 1: Barne kontsumo gordina energiaka, Euskadin [7].....	5
Irudia 2: Eskaria energiaka eta sektoreka [1]	11
Irudia 3: Power to Gas prozesu baten adibidea.....	14
Irudia 4: CO ₂ -ren oreka konbertsioa eta H ₂ eta CH ₄ portzentaia CO ₂ -aren metanizazio prozesu estekiometrikoan, gas inerte gabe [18].....	17
Irudia 5: PtG prozesuaren faseen etekina [18].....	18
Irudia 6: Adsortzio isoterma motak [21].....	19
Irudia 7: Plantaren muntaia.....	22
Irudia 8: Plantaren eskema orokorra.....	22
Irudia 9: masa fluxuen kontrolagailuak.....	23
Irudia 10: errektorearen barnealdearen eskema.....	24
Irudia 11: A) errektore katalitiko eta labea ; B) Planta 3 barnealdea: labea eta errektorearen eta sarrera eta irteera konexioak.....	25
Irudia 12: Micro GC/MS ekipoen osagaiak.....	28
Irudia 13: Lasaitu beharreko errektoreko azkoina.....	32
Irudia 14: Errektorearen muntaian askatu beharreko azkoinak.....	34
Irudia 15: Sesio baten adibide taula eta metodoaren etapak.....	36
Irudia 16: Gantt diagrama.....	59
Irudia 17: Plantaren eskema eta osagaiak	79
Irudia 18: 6 bideetako balbularen posizioa elikadura errektoretik pasatzean.....	79

Irudia 19: 6 bideetako balbularen posizioa bypass ON izanda.....	79
Irudia 20: Micro GC/MS-aren osagaiak [27]	80
Irudia 21: Micro GC/MS-aren kutxa eta moduluz aldatzeko balbulak [27].....	81

AKRONIMOAK

BOE: Boletín oficial del Estado

BTX : Bentina, Tolueno, Xilenoa

CUE: Consejo de la Unión Europea

ECN: Energy research Center of the Netherlands

ETSIB: Escuela técnica superior de ingenieros de Bilbao

FR: Factor de respuesta

GLP: Principles of Good Laboratory Practice

GrAL: Gradu Amaierako Lana

INSHT: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo

ISO: International Organization for Standardization

MFC: Mass Flow Controller

REE_ Red Eléctrica de España

SP: Set point

TCD: Thermal conductivity detector

UNE: Una norma Española

UPV/EHU: Universidad del País Vasco / Euskal Herriko unibertsitatea

WHSV: Weight hourly space velocity

μ -GC: Gas chromatography

LABURPENA

Proiektu honetan hidrogeno eta karbono dioxidotik abiatzen den metano berdearen ekoizpena aztertzen da (Sabatierren erreakzioa, alegia), mundutik sakabanatuta dagoen gas naturalaren sarean biltegitatu daitekeena. Ekoizpen prozesu honetan energia berriztagarrietatik produzitzen den energia soberakina aprobezia daiteke uraren elektrolisia burutzeko eta honen bidez beharrezkoa den hidrogenoa lortzeko; bestalde, industrietan eta bestelako ekoizpen prozesuetan sortzen den CO₂-a harrapatu eta metanizazio erreakzioan erabili daiteke, horrela berotegi efektuko gas honen isurketak atmosferara murriztuz.

Proiektu honek Sabatierren erreakzioaren konbertsioa hobetzea du helburu, eta horretarako adsortzioa integratzen duen errektore bat diseinatu da erreakzioa gerta bitartean sortzen den ura adsorbatzeko, metanoaren errendimendua igoaraziz. Erreakzio hau planta pilotuan aztertu da erreakzio baldintza optimoak zehazteko eta ondoren adsorbatzailearen presentziak erreakzioaren konbertsioan duen eragina ikusi da.

RESUMEN

El presente proyecto estudia la producción de metano verde a partir de hidrógeno y carbono dióxido (reacción de Sabatier), pudiendo almacenar el metano producido en la red de gas natural instalada. En el proceso de producción, el exceso de energía generada a partir de fuentes renovables puede ser utilizado para electrolizar el agua y obtener el H₂ necesario para la reacción. Por otro lado, el CO₂ producido en las industrias y otros procesos de generación puede atraparse y utilizarse en la reacción de metanización, disminuyendo así las emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera.

La finalidad de este proyecto es mejorar la conversión de la reacción de Sabatier, y para ello se ha diseñado un reactor que integra un sistema de adsorción que adsorbe el agua generada mientras ocurre la reacción, incrementando así el rendimiento del metano. Se han fijado las condiciones óptimas de operación mediante el estudio en una planta piloto, y después se ha observado el efecto del adsorbedor en la conversión de reacción.

SUMMARY

In this project, the production of synthesis methane that can be injected in the natural gas grid is analysed, generated from hydrogen and carbon dioxide (Sabatier reaction). In this process, the excess energy generated by renewable sources can be used to electrolyze water, obtaining the H₂ needed in the reaction. On the other hand, the CO₂ produced in the industry and other generation processes can be captured and used in the methanation reaction, leading to the decrease of the emissions of this greenhouse gas to the atmosphere.

The aim of this project is to improve the conversion of the Sabatier reaction, and to carry it out a reactor that integrates an adsorption system has been designed, which adsorbs the generated water while the reaction takes place, thus increasing the methane yield. The optimal operating conditions have been set by the studies in a pilot plant, and afterwards the effect of the adsorber on the reaction conversion has been observed.

1. SARRERA

Energia primarioen beharrak gorakada bat izan du azken urteotan Euskal Autonomia Erkidegoan jasotako azken datuen arabera, eta nahiz eta energia berriztagarriak indartu diren, oraindik ere eskari energetikoa asetzeko energia gehiena erregai fosilen konbustiotik dator (zehazki, petroliotik eta haren deribatuetatik eta gas naturaletik) [1].

Jakina denez, erregai fosilen konbustioan gas kutsatzaile ezberdinak sortzen dira, azkenaldian aztertutak izan direnak haien gure planetan eragin dituzten aldaketa eta kalteengatik; haien artean aipagarriak dira berotegi efektua eragiten duen CH_4 baita euri azidoa dakarren SO_2 eta smog fotokimikoaren eragileak diren NO_x gasak (batik bat, NO eta NO_2). Horiez gain, errekuntza ez-osoetan karbono monoxidoa sortzen da, bere iturburu nagusia CH_4 -aren zein hidrokarburo ez-metanikoen oxidazioa delarik; honek troposferan duen erresidentzia denbora altuak (30 – 90 egun bitartean) karbono monoxidoa CO_2 -ra oxidatzea eragiten du, *OH erradikalen bidez, zeina, berotegi efektuko gasa kontsidera daitekeen, konbustio prozesuetako produktu nagusietako bat ere delarik. Izatez, karbono dioxidoa ez da kutsatzailea, are gehiago, ezinbestekoa da izaki bizidunon hainbat funtzio burutzeko eta karbonoaren ziklo naturalean paper garrantzitsua hartzen du (horregatik betidanik egon da CO_2 atmosferan, kontzentrazio txikian), baina Iraultza Industrialetik aurrera, CO_2 -aren kontzentrazioa atmosferan nabarmenki igo da, batez ere energia ekoizteko erregai fosilen kantitate masiboen konbustioen eraginez. Karbono dioxidoaren emisioen igoera horrek karbonoaren zikloaren oreka hautsi du, atmosferan CO_2 gehiago metatuz. CO_2 -ak, CH_4 -rekin batera, izugarriko erretentzio denbora altuak izan ditzake atmosferan (CO -rekin alderatuz), haien hedapena baimenduz eta horren eraginez, askotan estratosferara hel daitezke. Ondorioz, haien kontzentrazioa atmosferan handitu egiten da eta honek eragiten du, hain zuzen ere, berotegi efektua: izan ere, gas hauek (atmosfera osatzen duten gainerako gasen antzera), gardenak dira eguzkitik datorren erradiazioarekiko (uhin laburreko izpiak, batik bat), baina planetaren azaletik datorren uhin luzeko erradiazioa xurgatzen dute, haien irteera oztopatuz eta Lurraren energia balantzea hautsiz, bere tenperatura igotzen delarik. Horregatik, hain zuzen ere, CO_2 berotegi efektuko gas garrantzitsuenetako bat kontsideratzen da, kutsagarria ez den arren.

Baina energia ekoizteko moduz gain, sistema energetikoak beste arazo bat aurkezten du: energia biltegitatu ezin izana. Izan ere, geroz eta indar handiagoa duten energia berriztagarrien kasuan, ekoizpena etenezina da, baldintza meteorologikoen arabera denez geroztik, hots, egunez eta gauez energia produkzioak martxan jarraitzen du; beraz, egunean zeharreko eskaera asetzeko diseinatua dago sistema energetikoa, baina gauez eskaera energetiko hori izugarri murrizten da, energiaren galera nabarmenak eraginez.

Horregatik, gaur egungo energia kontsumo neurrigabeak eta berau ekoizteko moduak sistema energetiko eutsiezin honi buruzko kezka areagotu ditu eta irtenbide jasagarri baten bila, gradu amaierako lan honetan metano berdearen ekoizpena proposatzen da, hau da, metanoaren

produkzioa CO₂ eta H₂-tik abiatuta. Metano berdearen produkzioak bi arazo hauei aurre egin nahi die:

1. Alde batetik industriek haien errekuntzetan ekoizitako karbono dioxidoa erabili daiteke.
2. Beste alde batetik, H₂-a aprobetxatu gabeko energia soberakina erabiliz lortu daiteke. Azken puntu honetan oinarritzen da biltegitarte kimikoa, gauean produzitako energia soberakina uraren elektrolisirako erabiltzean, H₂ lortzeko, alegia; sortutako hidrogeno hau biltegitatu egin daiteke beranduago CO₂-arekin erreakzionarazteko, metanoa lortuz (Sabatierren erreakzioaren bidez [2]).



Prozesu hau Power to Gas teknologia bezala ezagutzen da, zeinaren bidez prozesu industrialetan ekoizitako CO₂-ari eta energia-soberakinari irtenbide bat bilatzen zaion metano sintetikoa produzituz.

Prozesu hau aurrera eraman ahal izateko, erreakzio sistema optimizatzen duen metanizatzaile bat garatu beharra dago, eta horretarako erreaktorearen baitan adsortzio sistema bat erabili daiteke, honen helburua metanizazio erreakzioan sortzen den ura era jarraituan adsorbatzea delarik, konbertsio altuagoak lortuz, erreakzio sekundarioen agerpena eragotziz eta ahalik eta metano puruena lortuz. Horrela, prozesuaren efikazia areagotu daiteke.

Horrela, GrAL honen helburuetako bat prozesu honen optimizazioa eta bideragarritasuna izango da, erreakzioaren konbertsioa hobetuz lortuko dena. Horretarako, lehenik eta behin konbertsio altuena ematen duten erreakzio baldintzak zehaztuko dira, eta behin hauek ezagututa, adsorbatzaile ezberdinen erabilera (zeolita 4A eta lantanan oinarritutako adsorbatzaileak, batik batik) ikertuko da, kontuan hartuz adsorbatzaileak erreaktorean bertan erreakzioa gerta bitartean produzitzen den ura xurgatzen duenez, erreakzio sekundarioak sortzea eragotziko duela, hautakortasuna handituz eta hortaz, metanoaren (erreakzioaren produktu nagusia, alegia) ekoizpena areagotuz.

Hau kontuan hartuz, lan hau bi atal nagusitan banatuko da: alde batetik, erreaktorearen operazio baldintza optimoak aztertuko dira etekin altua lortu ahal izateko, betiere adsortzioak ezarritako mugak kontuan izanik, eta bestetik, erreaktorearen baitan adsorbatzaile ezberdinen portaera aztertuko da, hauen adsortzio-gaitasuna zehazteko ezarritako baldintzetan eta haien presentziak erreakzioaren konbertsioan duen eragina ikertzeko.

2. TESTUINGURUA

Gaur egungo gizarteak duen bizimoduak ezinbestekotzat jotzen du energia elektrikoa, eta behar hori asetzeko sistema energetikoa erregai fosiletan oinarritzen da batik bat. Azkenaldian energia primarioa lortzeko moduaren inguruan kezkak areagotu dira, honek arazo ugari aurkezten baititu: alde batetik, erregai fosilen existentzia mugatua da, eta beraz, gehiegizko erabilpenak haien agorpena ekar dezake; bestalde, erregai fosilen kontsumo neurrigabeak izugarritzko kalteak eragin ditzake gure ekosistemetan eta planeta osoan, haien errekuntzetan sortzen diren berotegi efektuko gasen emisio masiboen ondorioz. Azken hauen artean ezagunena aldaketa klimatikoa da, berotegi efektuaren ondorio nabarmenena delarik. Horrek garai honetako erronka handienetarikoa azaltzen du, izan ere, bizi-kalitatea ziurtatu beharra dago, garapen ekonomikoa sustatuz baina eredu energetiko jasangarri bat eraikiz.

Hortaz, aldaketa klimatikoak izaera globala, esponentziala eta iraunkorra duela esan daiteke. Globala izateak planeta osoari eragiten diola esan nahi du, ez soilik kalteak eragiten dituen guneari. Esponentziala izateak produzitzen eta garatzen ari den abiadura azkarrari egiten dio erreferentzia, giza jardueren intentsitatearekin eta haietan sorturiko emisioekin bat datorrelarik. Azkenik, iraunkorra kontsidera daiteke gaur bertan konponbide bat ezarri arren, berotegi efektuko gasek hainbat hamarkada beharko lituzketelako haien atmosferako kontzentrazioa modu nabarmenean murrizteko [3].

Guzti horregatik, 1997ko abenduaren 11n, aldaketa klimatikoaren aurkako lehenengo dokumentu globala sinatu zen, Kiotoko Protokoloa, hain zuzen ere. 2005eko otsailaren 16an sartu zen indarrean, eta bertan 37 herrialde industrializatuk hartu zuten parte, haien emisioak %5era murrizteko konpromisoa hartu zutelarik (1990eko emisioekin alderatuz), 2012 urterako berotegi efektuko gasen emisioak murrizteko asmoz. Horrela, 2013ko urtarrilaren 1ean Kioto Protokoloaren bigarren konpromiso - periodoa hasi zen, 2020. urtean amaitzen dena, eta bertan Doha zuzenketa aplikatzen da, zeinak emisioak gutxienez %18ra murriztea behartzen duen (1990eko emisioekin alderatuz).

Protokolo honen gabetasun nagusia garatutako herrialdeei soilik zuzenduta dagoela da; kontuan hartuz Estatu Batuek ez zutela Kioto protokoloa sinatu, Kanada lehenengo konpromiso-periodoa amaitu baino lehen baztertu zela eta Errusia, Japon eta Nueva Zelandak ere ez zutela bigarren konpromiso-periodoan parte hartu, egun bakarrik aplikagarria da munduko emisioen %14ari, gutxi gorabehera [4].

Kontuan hartuz Kioto Protokoloaren helburuak 2020. urtera arte soilik aplikagarriak direla, eta herrialde gehiagoren konpromisoaren bila, aldaketa klimatikoaren arloan beste akordio internazional bat proposatzen da, data honetatik aurrera indarrean sartzeko: 2015eko abenduaren 12an sinatutako Pariseko akordioa. 2016ko azaroaren 4ean indarrean sartu zen, herrialde sinatzaileek gutxienez berotegi efektuko gasen emisio mundialen %55a suposatzeke baldintza betetzea lortu zenean, alegia [4].

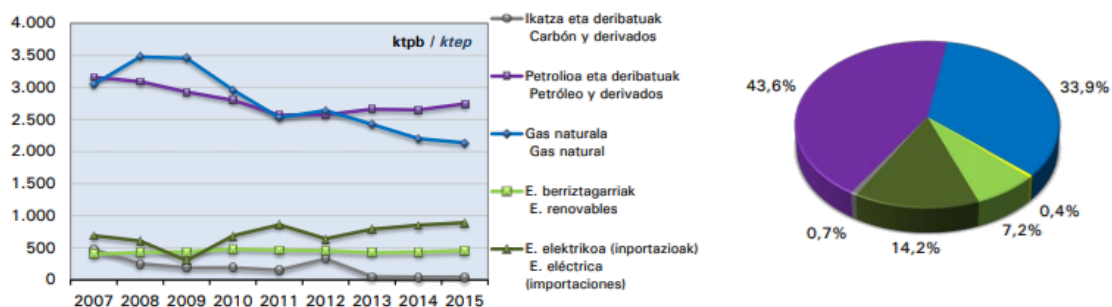
Akordio honen helburu nagusiak ondorengo puntuetan laburbiltzen dira:

- Planetaren berotzea mugatzea, temperatura-igoera 2°C azpitik mantenduz.
- Aldaketa klimatikoak eragingo dituen aldakuntzetara moldatzeko gaitasunak garatzea.
- Berotegi efektuko gasen emisioak murriztea; hau lortzeko, estatu bakoitzak estatu barneko neurriak adostuko ditu, eta ondoren emisioak modu globalean hartuko dira aintzakotzat.

Helburuak betetzen direla ziurtatzeko, estatu sinatzaileek ekarpenak burutuko dituzte bost urtero, haien planak eta ezarritako baldintzak betetzen diren adieraziz; gainera, herrialde bakoitzak aurkeztutako dokumentuetan goranahia ikusi beharra dago, hau da, urtero aurreko urtearekin alderatuz asmo handiagoak aditzera eman behar dituzte. Azken akordio honek herrialde gehiagoren konpromisoa sustatu nahi zuenez, herrialdeei baimentzen die haien helburuak finkatzea eta planak antolatzea, Kiotok ezartzen zituen derrigorrezko helburuak baztertuz [5].

Espainiako estatua Pariseko akordioa sinatu duen herrialdeetako bat da; bere aldetik, berotegi efektuko gasen isurpenak murrizteko energia berriztagarrien aldetik egin du apustu, Energia Berriztagarrien Plana (PER) sinatuz. Plan honen helburua 2020. urterako amaierako energia-kontsumo gordinaren %20a gutxienez energia berriztagarrietatik lortzea da. Plan hau 2011ko azaroaren 11n onartua izan zen, Europar Parlamentuko 2009/28/CE zuzentarauan ezarritako helburuekin bat etorritik (iturri berriztagarrietatik lortutako energiaren erabilpenaren sustapenari buruzkoa) eta 661/2007 errege dekretuak ezarritako aginduak onartuz, zeinaren bidez energia elektrikoaren ekoizpena erregulatzen den, baita ekonomia jasangarriari buruzko 2/2011 Legearekin bat etorritik [6].

Energia berriztagarriek aurkezten duten desabantaila nabarmenatarikoa da ezin dela produkzioa uneoro kontrolatu, produkzioa giza – irismenetik at geratzen delarik (hau da, baldintza meteorologikoen eta kanpo eragileen menpekota izan ohi da). Horregatik, lehenik eta behin energia berriztagarrien fidagarritasuna handitu beharra dago. Horrez gain, garraio bideen sektoreak izugarriko eskaria suposatzen du gaur egun (ia ia industrietan bezain beste) eta haren kontsumoa petrolioaren deribatuetan oinarritzen da gehienbat (%95,6, 2015ean Euskadin bildutako azkeneko datuen arabera) [7].



Irudia 1: Barne kontsumo gordinaren energia, Euskadin [7]

Hau guztia kontuan hartuz, geroz eta garrantzitsuagoa da erregai fosilei ordezkari garbiagoak bilatzea, modu berriztagarrian sor daitezkeenak. Izan ere, garraio – arloa da irtenbide berriztagarrien bilaketan atzeratuen dabilena, erregai fosilekiko duen menpekotasun handiagatik, beste arloetan (industrian eta energia elektrikoaren ekoizpenean, nagusiki) energia eolikoa edo eguzki energia bezalako aukera berriztagarriek indarra hartu baitute azken urteotan.

Erregai fosilen ordezkarien bila hainbat ikerkuntza egin dira, ezagutuenetarikoa biomasa izanik. Baina biomasaren produkzioak ez du beti onarpen ona izan, azalera oso handiak behar baitira prozesuaren etapa ezberdinetan eta baita biltegitratzerako ere, eta batzuetan balio ekologiko altuko baso eta mendiak biomasaren ekoizpenera zuzentzen dira, ekosistema asko suntsituz; gainera, elikagai gisa erabili daitezkeen hainbat landare ere biomasaren produkzioarako erabili dira [8].

Baina bioerregaiez gain, azkenaldian hidrogenoaren gaitasun energetikoaren aprobetxamenduaren inguruan ere ikerketak egin dira, batik bat honek ibilgailuen erregai moduan izan dezakeen erabilpenaren inguruan, baita Power to Gas teknologia berriztailean. Garraio sektorean erakargarriak suertatu diren erregai pilak hidrogeno eta oxigenoaren arteko erreakzio elektrokimikoan oinarritzen dira, ura sortzarekin batera erreakzioak ibilgailua hornitzeko adina elektrizitatea sor baitezake. Bestalde, aipatu berri den Power to Gas sistema Sabatierren erreakzioan oinarritzen da, hau da, metanizazio erreakzio batean H_2 eta CO_2 erabiliz abiapuntu gisa. Lehenago azaldu den bezala, errektibo bakoitzaren lorpena era desberdinetan burutu daiteke [9]:

- CO_2 -a iturri industrialetik lor daiteke, batik bat errektuntza erreakzioak baliatzen dituzten industriak edota biogasaren produktioetik. Horrez gain, posiblea izan daiteke ere hau prozesu berriztagarrietatik lortzea, adibidez, digestio anaerobio bidezko biogasaren produktioetik. Izan ere, biogasaren konposizioaren %20-40a CO_2 -ak betetzen du, gainerakoa (%60-80) metanoa izanik (ezpurutasun gutxi batzuk ere ager daitezke baina beti proportzio askoz txikiagoan). Horrela, biogaseko CO_2 eta CH_4 -a banatzea lortuz gero, alde batetik metano purua lortuko genuke, eta bestetik, Sabatierren erreakzioan erabili daitezkeen CO_2 -a .
- H_2 -a uraren elektrolisi bidez lor daiteke, elektrolisi erreakzioa gerta dadin energia berriztagarrietatik lortutako energia soberakinez baliatuz.

Guzti hau kontuan hartuz, hidrogenoaren erabilera industrialak betidanik hainbat aplikazioetan garrantzitsuak izan bada ere (hala nola, ongarrietan, propulsiio sistemetan, metalen ekoizpenean edota amoniakoaren sintesian, besteak beste), beste erabilera bat eskaini nahi zaio gradu amaierako lan honetan: metanizazio erreakzioan erabiltzea. Horrela, gaur egungo gas naturalaren sarean garraiatu eta erabili daitezkeen metano berdea sortzea izango da helburua, egun erabiltzen diren erregai fosilak (gas naturala, batik bat) ordezkatu ahal izateko. Izan ere, gaur egungo gas naturalaren sarean erabiltzen gas naturalaren konposizioaren portzentaje

gehiena metanoa da (ikus. Taula 1), eta beraz, errektorean ekoiztako metanoak ez luke arazorik aurkeztu behar sarearen honen bidez banatua izateko.

Taula 1: Gas-sisteman sartzen den gasaren kalitatearen espezifikazioak, ondorengo erreferentzia-baldintzetan: [0 °C, V (0°C, 1,01325 bar)] [16]

Propietatea (*)	Unitatea	Mínimoa	Máximoa
Metanoa (CH4)	mol %	95	
CO	mol %	-	2
H2	mol %	-	5
Konposatu halogenatuak (Fluorra, kloroa)	mg/m ³	-	10,1
Amoniakoa	mg/m ³	-	3
Merkurioa	µg/m ³	-	1
Siloxanoak	mg/m ³	-	10
BTX gasak	mg/m ³	-	500
Partikulak			Purua
Mikroorgansmoak			Purua

Lehenago azaldu den moduan, energia berriztagarriek (eolikoak, hidraulikoak eta eguzki energiak, besteak beste) bultzada bat jasan dute azkenaldian, iturri agorrezinetatik sortzen baitira eta horrek jasangarriagoak bilakatzen ditu; baina aldi berean, fenomeno meteorologikoen menpekotasuna aurkezten dute hauek, haien kontrola giza – irismenetik at geratzen delarik, eta horrek asko zaildu edo eragozten du sistema energetikoa mota hauetako energietan oinarritu ahal izana. Horrela, energia-eskaintza eta eskariaren arteko desorekak agertzen dira, izan ere, energia berriztagarriak erabiltzerako orduan batez ere, ekoizpena ez da eteten nahiz eta eskaria murriztu (adibidez, gauean energia – kontsumoa nabarmenki txikitzen da baina bestalde, baldintza onak izaten dira energia eolikoa produzitzeko). Beraz, erabili ezin den energia hori biltegitartzeko hainbat saiakuntza egin diren arren, badirudi eskala handian erabilgarria suertatu den bakarra (etekin nahiko baxuak aurkezten dituen biltegitratze termikoaz gain) ur ponpaketan oinarritzen dena dela: kontsumitu gabeko energia ura altuera jakin batera ponpatzeko erabiltzen da, energia potentziala igotzen delarik, geroago, komeni zaigunean ur jauzi baten bitartez ura turbinatuz. Hala ere, sistema honek etekin arazoak aurkezten ditu eta leku askoren beharra du, paisaia-inpaktu altuak sortuz; gainera askotan ez da nahikoa energia-produkzio altuak dituzten instalazioen energia galerak asetzeko [10-11]. Eskala txikiagoan, hala nola, sareen biltegitratzean, pilak, bateriak edota kondentsagailuak eta supereroaleak erabili daitezke, baita inertzia-bolanteak ere [12]. Hala eta guztiz ere, biltegitratze sistema hauek hainbat arazo erakusten dituzte praktikan, produzitzen den gehiegizko energia hori xahutzen delarik. Arazo horri irtenbidea bilatu nahian, Power to Gas metodoak biltegitratze kimikoa proposatzen du, hau da, energia hori metano gisa biltegitratzea mundu guztian zehar hedatua dagoen gas naturalaren sarea erabiliz biltegi moduan.

Teknologia honen aplikaziorako diseinatua izan zen lehenengo planta pilotua 2009an eraiki zen Stuttgart-en, Baden-Württemberg-eko Eguzki Energiaren eta Hidrogenoaren Ikerketarako Zentruan (ZSW), eta CO₂ atmosferikoarekin egiten zuen lan. Inguruko airearen CO₂-az baliatuz, plantaren efikazia %40koa izan zen.

2011ko martxoan Juwi eta SolarFUEl konpainiek Rheinland-Pfalzen (Alemania) froga batzuk egin zituzten P2G instalazioarekin batera parke eoliko bat eta biogas planta bat konbinatuz. Bertan biltegitratutako CO₂-a eta parke eolikitik lortutako energia erabiltzen zuten metano sintetikoa ekoizteko, prozesuan &60-ko etekina lortu zelarik (planta honen potentzia 25 kW-ekoa zen).

Bi urte beranduago, 2013ko ekainean, lehenengo aldiz lortu zen Alemanian Power to Gas planta batek (E.On planta, hain zuzen ere) sortutako hidrogenoa gas naturalaren sarera injektatzea, ordu bateko froga pilotu batean; horretan, energia parke eoliko batetik lortu zen eta 160 m³ hidrogeno sortu ziren elektrolisi-erreakzioaren bidez. Bi hilabeteren buruan, abuztuan, planta hau operagarri bilakatu zen, 360 m³/h hidrogeno produzitzeko gaitasuna izanik [14].

Horren geroztik hainbat ikerketa egin dira hidrogenoaren ekoizpenaren eta uztiapeneren arloan, hala nola, UPV-EHUko SUPREN Ikerkuntza Taldeak 2016an argitaratutakoa, energia elektrikoaren soberekina biltegitratzeko aukerak aztertzen dituen Power to Gas teknologiaren erabileraz [15].

Hala ere, teknologia hau maila industrialean garatu ahal izateko eta ekonomikoki bideragarria izateko prozesuaren etekina hobetzea beharrezkoa da.

3. IRISPENA ETA HELBURUAK

Aldez aurretik azaldu den moduan, metano berdearen ekoizpenak muga ugari azaltzen ditu hau industrialki produzitzerako orduan; izan ere, metanizazio erreakzioan ura ere sortzen da azpiproduktu moduan. Bestalde, sarrerako H₂-ak CO₂-arekin erreakzio sekundario batean ere erreakziona dezake karbono monoxidoa sortuz; aldi berean, CO honek erreakzio sekundario gehigarriak eragin ditzake. Erreakzio sekundario horiek ekiditeko metanoarekin batera produzitzen den ur hori ezabatu nahi da, errektoretik irteten den emaria puruagoa izan dadin eta bide batez metanoaren errendimendua igotzeko; hori da, hain zuzen ere, proiektu honen helburua: erreakzioa gertatu ahala produzitzen den ura kentzea, adsortzio prozesu baten bitartez, horrela, prozesuaren konbertsioa hobetuko baita. Horrela, errektorean gertatzen den erreakzio nagusia, Sabatier erreakzioa, alegia, hurrengo moduan definitzen da:



Bestalde, azaldu bezala, sarrerako errektiboek batik bat honako erreakzio sekundarioa bultzatzen dute:



Proiektu honetan (2) erreakzioa ahalik eta gehien galarazi nahi da, (1) ekuazioa gailendu dadin; kontuan hartuz Sabatierren erreakzioa exotermikoa dela eta erreakzio sekundarioa endotermikoa, tenperatura ahalik eta gehien jaitsi beharko da, Le Chatelierren printzipioaren arabera, tenperatura txikiagoak erreakzio exotermikoa laguntzen baitu, (1) erreakzioa eskumarantz bultzatuz, metano gehiago produzitzeko. Horrez gain, azpiproduktua den urak eragin ditzakeen erreakzio sekundarioak minimizatzeko adsorbatzailea erabiliko da, errektorean sortzen den ura aldiberean xurga dezan [2]. Horrela, irteerako erreakzioaren konbertsioa handitzea espero da, CO desagertzearekin batera.

Helburu hauek lortzeko, lehenik eta behin adsorbatzaile ezberdinen propietateak aztertu dira, ezaugarri egokienak aurkeztu dituztenekin saiakuntzak egin daitezten. Ikerkuntza horrek adsorbatzaileak berak ezartzen dituen muga-baldintzak ezagutzea baimendu du, eta horiek kontuan izanik, erreakzio baldintza optimoak bilatzea izan da hurrengo erronka. Behin hauek definituta daudela, adsorbatzaile desberdinek erreakzioaren konbertsioan duen eragina aztertu beharra dago.

Hortaz, hurrengo lanaren helburu nagusia (hots, adsortzioa integratzen duen errektore katalitikoaren funtzionamendu egokia) lortzeko, honako helburu sekundarioak garatuko dira:

- Bilaketa bibliografikoa egitea (artearen egoera)
- Operazio-baldintza optimoen bilaketa, planta pilotuan entseguak burutuz: tenperatura, presioa, katalizatzaile kantitatea eta adsorbatzaile/katalizatzaile erlazioa eta elikadura

fluxuak optimizatzea, erreakzioan (katalizatzailearekin) eta adsortzioan (adsorbatzailearekin) kontaktu denbora egokiak bermatzeko.

- Erreakzioaren konbertsioaren azterketa adsorbatzaile ezberdinekin; horretarako, tenperatura altuetan (275 °C – 300 °C) adsorbatzaile desberdinen adsortzio gaitasuna aztertu da eta emaitza onenak aurkeztu dituztenak (lantana eta zeolita, batik bat) planta pilotuan frogatuko dira.
 - Adsortzioaren eraginak aztertuko dira, bai erreaktiboaren konbertsioan bai metanoaren etekinean, haien aldakuntzek adieraziko baitute hoberen lan egiten duen adsorbatzailea.
 - Adsorbatzailearen erregenerazioa desortzio bidez lortuko da, erreaktorean bertan.

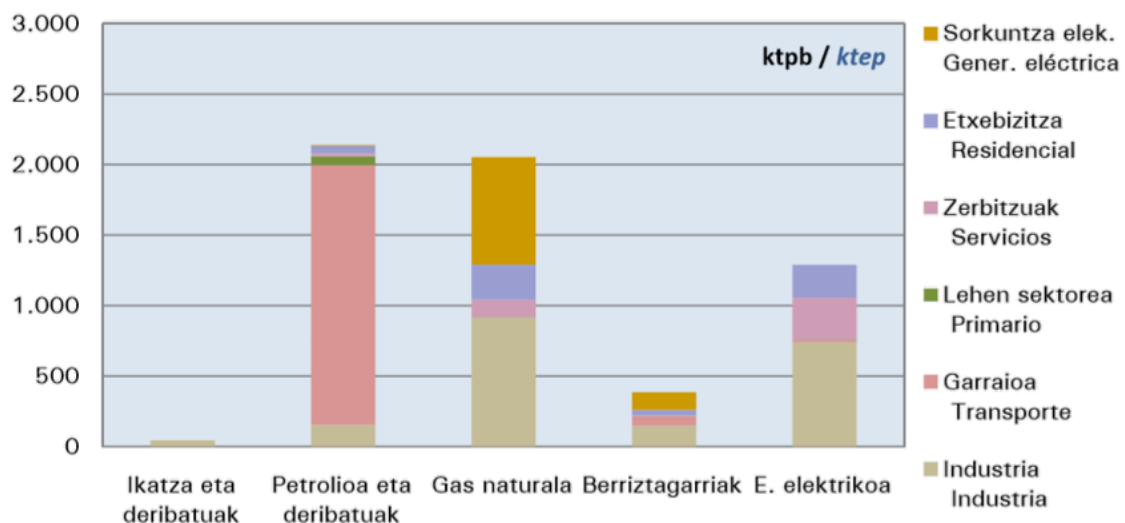
Adsorbatzaile desberdinen propietateen azterketa 2015. urtean hasi zen, adsorbatzaileek jasan zitzaketen tratamendu ezberdinak frogatu zirelarik, adsortzioa hobe ditzaketen parametroak zehazteko. Aurreko urteko gradu amaierako lanean, operazio-tenperaturan emaitza egokienak lortzen zituzten adsorbatzaileak zehaztu ziren, eta aurtengo erronka, beraz, 2017/2018 ikasturtean burututako proiektu honetan adsorbatzaile horiek planta pilotuan frogatzea izango da, behin erreakzio-baldintza optimoak aurkitu ondoren.

4. PROIEKTUAREN ONURAK

Lehenago aipatu den moduan, proiektu honetan aztertzen den teknologiak abantaila handiak ekar ditzake. Alde batetik, energia berriztagarrien aplikazioetan sortzen den energia soberakina aprobetxatzea ahalbidetzen du, energiaren biltegitratze arazoari irtenbide bat bilatzen baitio. Honek energia berriztagarriak are gehiago indartzea eragin dezake, hauek gaur egungo ohiko energiekiko dituzten abantailak kontuan hartuz: iturri agorrezinetatik lortzen direnez, ez dago iturriak xahutzeko arazorik, eta gainera askoz garbiagoak dira, hauen indartzeak kutsadura eta emisio-arazoak txikiagotu ahalko dituelarik. Horrez gain, energia biltegitratzeko gaitasuna garatzea lortuko balitz, beste energia-produkzio motak ere optimizatuko lirateke, errentagarriagoak bilakatuz.

Bestalde, izaki bizidunok eta industriek ekoiztutako CO₂-a ere erabilgarria bilakatzen du, hau metanizazio erreazioaren errektiboetako bat baita; CO₂ honi erabilera hori emanez, haren atmosferako kontzentrazioak behera egingo luke, horrela berotegi efektua ere txikiagotuko litzatekela. Hala ere, geroagoko metanoaren konbustioan berotegi efektuko gas hau ere emitituko da, baina CO₂-ren emisioen balio netoa murriztuko litzateke.

Bi arazo horiei irtenbide bat proposatzeaz gain, proiektu honek metano berdea ekoizten du; konposatu hau da, hain zuzen ere, gaur egun hain erabilia den gas naturalean portzentaje altuenean ageri den gasa, eta horregatik egun erabiltzen den gas sarean biltegitratzen den gas naturala metano puruz ordezkara liteke (legeriaren arabera, bertan injektatzen den gas naturalaren konposizio molarraren %95a gutxienez metanoa izan behar baita (ikus. 1. Taula [16]). Zehazki, petrolioaren ostean, gas naturaletik dator (2015ean Euskadin bildutako datuen arabera) kontsumitutako energiaren parterik handiena, hurrengo irudian ikus daitezenez [1]:



Irudia 2: Eskaria energiaka eta sektoreka [1]

Arazoa da gas naturalaren menpekotasun hori ez dela jasangarria epe luzerako, beren erreserbak ez baitira agortezinak eta horrek teknologia berriak garatzeko premia areagotzen du, gaur egun gizarteak daukan bizimoduarekin jarraitzea posible izateko. Are gehiago, gaur egun eskuragarri dauden datuekin burutu diren azken estimazioek diotenez, kontsumo energetiko hau mantenduko balitz, gehienez 65 urtez iraungo lukete mundu mailan ezagutzen diren erreserba guztiek eta egoera txarrera doa kontuan hartzen bada datorren urteetan kontsumoaren gorakada bat aurreikusten dela [17].

Hiru puntu nagusi hauek ingurumenarentzat onuragarriak izateaz gain, eragina izan ditzakete ere alderdi ekonomikoan eta sozialean; izan ere, metanizazio erreakzioaren konbertsioa hobetzea lortuko balitz, eta metanoa ekoiztea bideragarria izanik, gas naturala ekoizten duten herrialdeekiko menpekotasuna murriztu edo ezabatuko litzateke, eta horrek abantaila soziala zein ekonomikoa suposatzen du gas hau kontsumitu eta ustiatu ezin dezaketen herrialde guztientzat.

Hala ere, azken onura hauek etorkizunera begira ailegatuko lirateke, lan honetan ikerkuntza-atala besterik ez baita garatzen, eta beraz, onura horiek lortzetik urrun jarraituko dugu (ez dira proiektu honen buruan islatuko). Hala ere, nahiz eta aipaturiko onura hauek epe luzerakoak diren, kontuan hartzekoak dira sistema energetiko jasangarri bat diseinatzeko orduan, proiektu hau maila industrialeko aplikazioetarako zuzendua baitago.

Teknika hau industrialki garatu ahal izateko ezinbestekoak dira ikerketa eta laborategiko lanak, eta azken hauek dira, hain zuzen ere, GrAL honetan garatzen direnak. Alde batetik, bilaketa bibliografiko sakonen ostean, prozesu hau burutzeko adsorbatzaile eta katalizatzaile egokienak aukeratu dira, ondoren hauek laborategian prestatu eta frogatu ahal izateko. Horrez gain, Sabatierren erreakzioari buruzko ezagutzak barneratzea ahalbidetu du lan honek, bertan etekin ahalik eta altuenak lortzeko erreakzio baldintzak aztertu direlarik. Izan ere, konbertsio altuak lortuz gero, hidrogeno eta karbono dioxidoaren kantitate berarekin metano gehiago produzituko litzateke, produktu nagusiaren produkzioa merkeagotuz; hidrogenoa uraren elektrolisitik lortuko denez, hidrogenoaren beharra murriztuz, ura elektrolizatze beharrezkoa den energiak ere behera egingo luke, ur gutxiago elektrolizatu beharko baita. Karbono dioxidoaren aldetik, hau eskuratzeko eta garraiatzeko kostuak ere txikituko lirateke kantitate txikiagoa beharrez gero.

Aipatutakoa kontuan hartuz, ingurumen onurak eta onura sozialak hurrengo puntuetan laburbildu daitezke (betiere kontuan hartuz erreakzioan konbertsio altua lortzen dela):

- Berotegi efektuko gasen kontzentrazioak murriztu; honek aldi berean klima aldaketaren eragozpena mesedetzen du, honek planetan eragiten dituen kalteak ahulduko direlarik.
- Energia biltegitratzeko sistema errentagarria lortu; horrela, produzitzen den energiaren galerak murriztuko dira, energiaren produkzioa optimizatuz eta energia berriztagarrien ezarpena indartuz (haien desabantaila nagusienetakoa ekoizpena baldintza

meteorologikoen menpekora dela baita, eta ezin daiteke eskaeraren arabera moldatu). Gas Naturalarekiko menpekotasuna galdu; gizartearen ikuspuntutik, hau izango litzateke punturik esanguratsuena, erregai honekiko dependentzia galtzeak gaurko kontsumo energetikoarekin (hots, egungo bizimoduarekin) jarraitzea ahalbidetuko duelako. Gainera, herrialde bakoitzak bere kontsumorako metano berdea ekoiztea lortuko balu, beste herrialdeekiko independenteak bilakatuko lirateke, zeinak abantaila ekonomiko eta sozialak ekar ditzakeen

Beraz, proiektu honetan emaitza esperantzagarriak lortzeak hainbat onura ekar ditzake gizarte mailan etorkizunari begira.

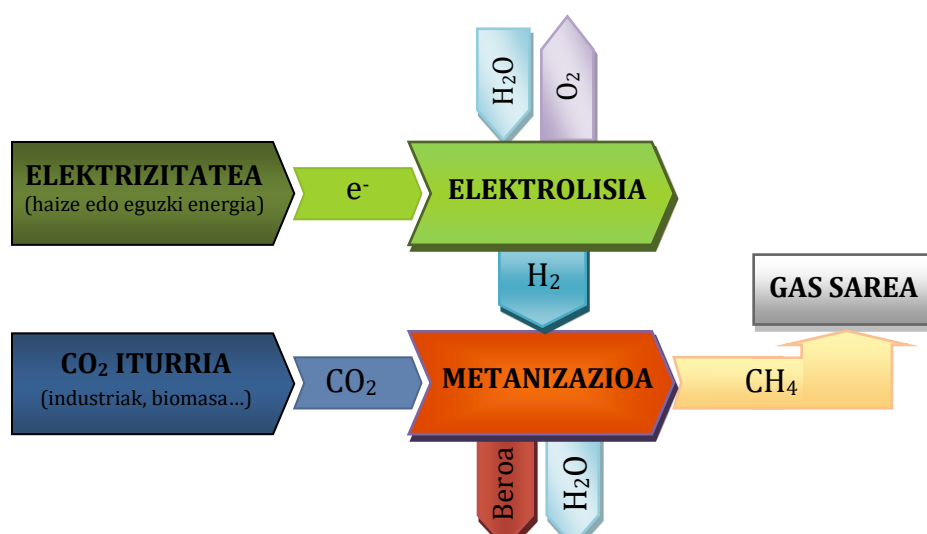
Hala ere, aipatu den moduan maila pertsonalean ere onurak ekarriko ditu ezagutzaren aldetik, baita laborategiko lanak burutzen trebetasuna hartzean eta laborategian suertatzen diren arazoei aurre egiteko gaitasunak garatzean. Oro har, laborategian lan egiteko modua eta bertan erabili daitezkeen metodo eta ekipo desberdinak ezagutu eta erabiltzen ikasi da.

5. ARTEAREN EGOERA

5.1. POWER TO GAS TEKNOLOGIA METANO BERDEAREN EKOIZPENEAN

Iturri berriztagarrietatik sortutako energia geroz eta garrantzitsuagoa eta esanguratsuagoa bilakatzen ari da Europan; are gehiago, honek 2020 urterako dituen helburuen artean Europan ekoititzeko energien %20 energia berriztagarrietatik lortzea dago [18]. Baina eguzki energia eta energia eolikoaren (batik bat, energia berriztagarriak) ekoizpenak fluktuazio asko jasaten dituzenez, eskaintza eta eskaeraren arteko oreka lortzea zailtzen du; aldi berean, erronka zaila izaten da orduan eta gehiago ekoizten diren energia berriztagarrien bolumen guztia amaierako erabiltzaileei banatzea. Bestalde, abantaila garrantzitsua da egun dagoen gas naturalaren azpiegiturak gas bilakatutako elektrizitate bolumen handiak har ditzakeela, potentzia berriztagarria elektrizitatearen eskaria edo energia-sarearen kapazitatea baino handiagoa den kasuetan erabili ahal izateko erreserba gisa) [19].

Beraz, Power to Gas teknologiak potentzia-sarea eta gas-sarea bateratu nahi ditu, potentzia soberakina sarearekiko bateragarria den gasa bi pausutan produzitzeko erabiltzen delarik: lehenik, H₂-aren produkzioa uraren elektrolisi bidez, eta bigarrenik, metanizazio bidezko H₂-aren konbertsioa kanpo iturri batetik datorren CO₂ erabiliz (CO ere erabili daiteke karbono iturri gisa, baina lan honetan CO₂-arekin egin dugu lan, horrela bide batez garraio eta industrietan produzitutako CO₂-ari irtenbidea eskaintzen baitzaio), CH₄ produzitzeko. Produzitutako CH₄ –ari gas natural sintetikoa deritzo eta garraioen motorren erregai gisa erabiltzeaz gain, gaur egun daukagun gas-sarean biltegitatu eta banatu daiteke, gas natural konbentzionala ordezkatuz. Hala ere, posiblea liteke produzitutako H₂-a zuzenean gas-sarera injektatzea, baina bertan egon daitekeen hidrogeno kopurua herrialde bakoitzaren estandarrak eta erregulazioek mugatzen dute (%0-12tartea onartzen da, herrialdearen arabera) [18].

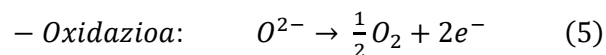
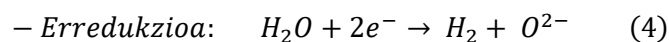
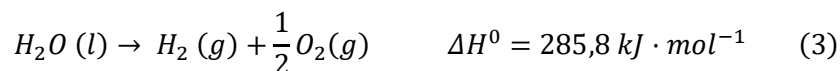


Irudia 3: Power to Gas prozesu baten adibidea

Iturri berriztagarrien energia soberakinetatik produzitutako hidrogenoa metanizazio-sekzioan modu seguruan erabili daiteke, gasaren kalitatea arriskuan jarri gabe (metanizazio katalitikoan Nikelezko oinarria duten katalizatzaileak dira erabilienak, baina hauek purutasun altuko erreaktiboak behar dituzte sarreran, konposatu halogenatuekin alderatuz, aktibitate altuak eta hautakortasun onak aurkezteko [18]). Hala ere, aukera hau etorkizunari begira diseinatu da, non espero den energia sistemak iturri berriztagarriak izango dituen oinarri, eta hauek periodo jakin batzuetan (hala nola, energia eolikoak gauean produzitutako energia, haizearen abiadura altuagoak denean, alegia) produzitzen duten gehiegizko energiari irtenbide bat eman nahi dio [19].

Horrela, iturri berriztagarrietatik lortutako energia soberakina uraren elektrolisi bidez H₂ ekoizteko erabiliz eta gero erreaktore batean hidrogeno hau karbono dioxidoarekin erreakzionaraziz, hasieran erabilitako energia soberakina gas natural garbiaren (edo metano berdearen) ekoizpenerako aprobetxatu dela onartzen da. Beraz, prozesu honen etapak hurrengo eran laburbildu daitezke:

1. **Uraren elektrolisia**, H₂ lortzeko. Erreakzio elektrolitiko hau bi urratsetan burutu daiteke: erredukzioa (katodoan) eta oxidazioa (anodoan):



Uraren elektrolisia burutzeko eta hidrogenoa lortzeko energia elektrikoaren soberakina erabiliko da, beranduago gas- azpiegiturara zuzenean sartu edo karbono iturri baten bidez metanoa sortzeko erabili daitekeena. Beraz, Power to Gas prozesuaren interesa ere diren hiru teknologia erabili daitezke etapa hau burutzeko: elektrolisi alkalinoa, polimerozko elektrolito-mintzak (PEM elektrolisia) eta solido oxidoen elektrolisia.

2. **Hidrogenoa biltegitratzea** da PtG sistemen hurrengo erronka, energia-soberakinaren fluktuazioen araberakoa eta elektrolisiaren funtzionamendu intermitentearen araberakoa izango baita beharrezkoa den biltegitratze-ahalmena. Horregatik, biltegitratze sistema ezberdinak daude eskuragarri: konprimatutako hidrogeno likido kriogenikoarentzako tankeak, metal hidruoen bidezko biltegitratzea, biltegitratze fisikoa eta lurpeko biltegitratzea [16]. Hauen guztien artean, hidrogenoaren biltegitratze tenporalerako hoberen funtzionatzen dutenak presio altuko gas tankeak (350-700 bar) eta hidruo metalikoen tanteak dira. Hala ere, ikerkuntzek PtG sistementzako hidrogeno biltegitratzea presio altuko gas tankeetan burutzea gomendatzen dute, besteak beste, teknologia merkeagoa baita hidruo metalikoen tankeekin konparatuz.

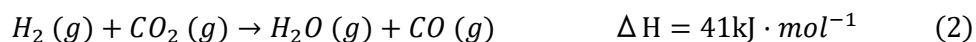
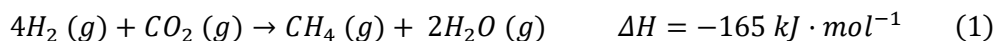
3. **Metanizazioa** Power to Gas aplikazioetarako erreaktore biologiko zein katalitikoetan burutu daiteke. Hala ere, frogatu izan da erreaktore biologikoetan prozesua bideragarria izateko etekin onak lortzea oso zaila dela; gainera, simulazio eta emaitza esperimentaletatik ondorioztatu da adsortzioz hobetutako metanizazioak emaitza itxarongarriagoak ematen dituela. (horregatik erreaktore katalitikoak aukeratu izan da gure entseguak burutzeko) [19].
4. Erreaktore katalitikoetan nikel konposatudun katalizatzaileak erabili ohi dira, honek CO₂-arekin burututako metanizazioan ia %100eko hautakortasuna aurkezten baitu [16-17].

Kontuan hartu beharra dago PtG prozesutik lortutako metano berderen propietateak gas-azpiegituran banatzen den gas naturalaren antzeko propietateak izan behar dituela. Normalean, gas naturalaren konposizioaren %80 baino gehiago CH₄ izaten da, beste hidrokarburo batzuekin eta konposatu inerteekin (CO₂, N₂...) nahastuta agertzen delarik. Metanizaziotik lortutako metanoa printzipioz purua denez, hidrokarburo handiagoen presentzia ezak haren bero ahalmena gas naturalarena baino txikiagoa izatea eragin dezake. Hortaz, ezinbestekoa izango da erreakzio burutzean metanoaren edukia %95 ingurukoa izatea (hots, konbertsio oso altuak edukitzea), behar den beroa lortu ahal izateko, eta horretarako erreaktorearen baldintzak oso zehatzak izan beharko direlarik.

Gainera, ezpurutasunek bero ahalmena murrizten dute. Metano berde horren purutasuna ziurtatu ahal izateko, erreakzio sekundarioak saihestu behar dira, eta erreaktorearen sarreran erreaktiboan erlazio estekiometrikoa mantendu. Erreakzio sekundarioen eragozpena uraren aldebereko adsortzioan datza, honek eragin ditzakeen erreakzio sekundarioak minimizatzeke.

5.1.1. METANIZAZIO PROZESUAREN TERMODINAMIKA [18]:

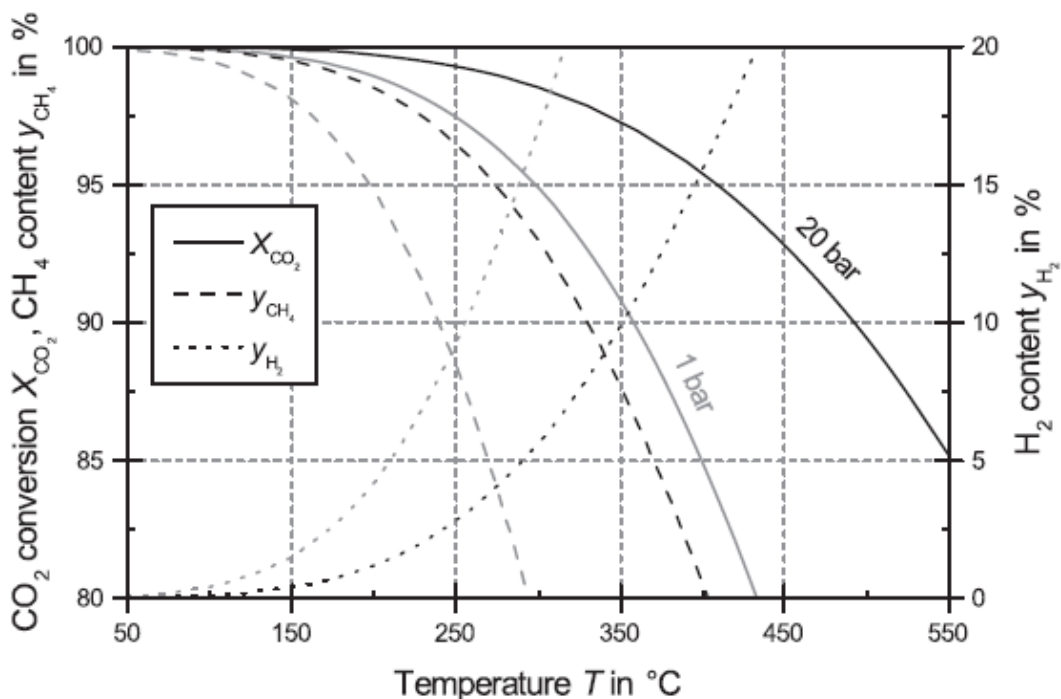
Aurrerago aipatu den moduan, metanizazio prozesuan hainbat erreakzio har dezakete parte, haien artean esanguratsuenak erreakzio nagusia (1) eta erreakzio sekundarioa (2) direlarik:



Metanizazio erreakzio katalitikoak 1902 ezaguna bada ere, 1970. hamarkadako olio krisiaren ondorioz gas sintetikoaren produkzioarako metanizazioa geroz eta azertuagoa izan da. Normalean metanizazio erreaktore katalitikoek 200 -550 °C tartean egiten dute lan, 1 baretik 100 baretarainoko presioetan [18]. CO₂ -aren hidrogenazioa oso exotermikoa denez, erreaktoreko tenperaturaren kontrola oso garrantzitsua izango da termodinamikak hau mugatzen ez duela ziurtatzeko eta katalizatzailearen sinterizazioa saihesteko.

Bestalde, adsortzioz lagundutako errektore katalitikoan konbertsio altuak lortu ahal izateko (%95 ingurukoak) tenperatura maximoa murriztuko da, adsortzioa tenperatura baxuetan ematen baita egokien; horrela, 300 °C-tan finkatuko da, presioa 10-15 bar inguruan mantenduz, tenperatura altuek konbertsioa mugatzen baitute, tenperatura altuagoetan adsortzioa mespretxagarria bilakatzen delarik. Horregatik kasu honetan are garrantzitsuagoa da tenperaturaren kontrola, errektore exotermikoetan askatutako beroak adsorbatazaileak egokiro lan egitea ez ekiditeko.

Horrez gain, presio altuak mesedegarriak dira metanizazio prozesuan, nahiz eta presio altuegiek karga galerak handiagotu ditzaketen errektorean; horrela, presio-galera arbuigarriak aurkezten dituen presiorik altuena bilatu beharko da. Hurrengo diagraman tenperatura eta presioak konbertsioan duten eragina erakusten da:



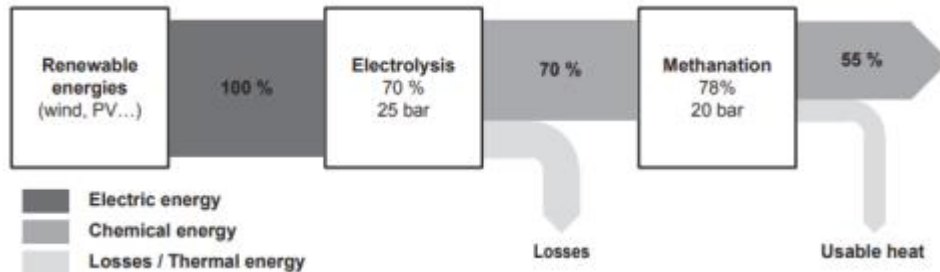
Irudia 4: CO₂-ren oreka konbertsioa eta H₂ eta CH₄ portzentaia CO₂-aren metanizazio prozesu estekiometrikoan, gas inerteirik gabe [18]

5.1.2. PtG PROZESUAREN ETEKINA

PtG prozesuaren etekina kalkulatzeko, hurrengo sistema hartuko da kontuan:

- Gaur egun eskuragarri dauden **elektrolisirako teknologiak** (elektrolisi alkalinoa edota PEM elektrolisia) H₂-a 25 bar inguruan eman dezake, %70-eko efizientziarekin.
- Adsortzio gabeko **metanizazio** errektorean egin diren aurreko saiakuntzetan elektrolisirako %70eko konbertsioa lortu da, eta metanizazioa 20 bar-etan emanda %78ko konbertsio maximoa lor daiteke. Kontuan hartu da hemen errektore

elikatutako CO₂-a aldez aurretik konprimatu dela 20 baretara (bestela, %2ko efizientzia jaitsiera suposatuko luke) [18].



Irudia 5: PtG prozesuaren faseen etekina [18]

5.2. KATALIZATZAILEAREN HAUTAKETA

Metano molekula oso molekula egonkorra denez, haren disoziazio termikoak tenperatura oso altuak behar ditu (1000 °C-tik gorakoak); kontuan hartuz metanizazioa adsortzioarekin batera burutu nahi dela eta tenperatura altuek adsortzioa asko zailtzen dutela, katalizatzailearen presentzia ezinbestekoa da erreakzioa tenperatura baxuago batean burutzea baimenduko baitu. Erreakzio mota hauetan katalizatzaile metalikoak erabili ohi dira, nabarmenenak haien fase aktiboa metal nobleetan eta nikeletan dutenak direlarik.

Horrela, rodioa eta rutenioa dira metanoaren erreformatuan egonkortasun handiena aurkeztzen dutenak, haien jarraitzailea Nikela izanik (ez baitituzte karbonilo-espezieak eratzen lurrun-presio altuetan lan egiten denean). Baina, nahiz eta metal nobleek haien desaktibazioan nikelak baino erresistentzia altuagoa aurkeztu, bere kostu altuengatik eta eskuragarritasun baxuagatik bideraezina da eskala industrialean erabiltzea, eta power to gas teknologiaren helburua metano berdearen produkzioa eskala industrialean burutzea denez, metal horietan oinarritutako katalizatzaileak baztertuta geratzen dira.

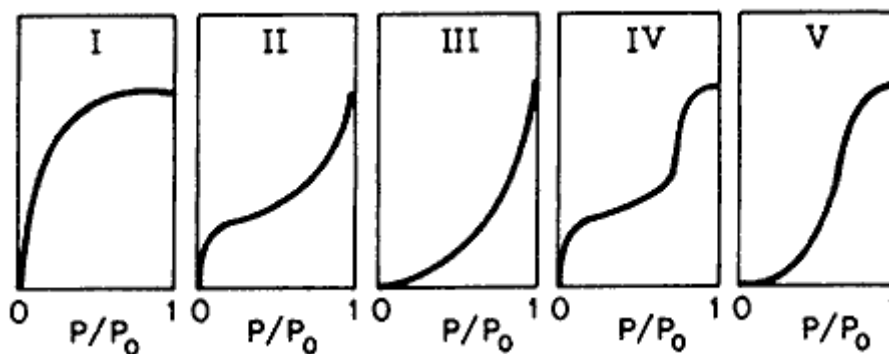
Horrela, nikel-aluminan oinarritutako katalizatzaileak aztertzean NiAl₂O₃ -en formazioa katalizatzailearen funtzioan oso garrantzitsua dela ikusi da, honek katalizatzailearen gainazalean nikel gune aktiboen sakabanaketa mesedetzen baitu. Beraz, hauek dira emaitza onenak aurkeztu dituzten katalizatzaileak, nikel aluminatoak gainazal espezifiko oso altua baitu, erresistentzia mekaniko altua, eta termikoki oso egonkorra da, fusio puntu altuak aurkeztuz [20]. Gainera, frogatu izan da hauek erabiltzean konbertsio altuak lortu direla CO-ren agerpena eragotziz, zeinak katalizatzaile selektiboa dela esan nahi duen, CO-ren sorrera erreakzio sekundario ez desiragarrietan produzitzen baita.

Arrazoi guzti hauengatik, erreaktore industriala modelatzeko erabiliko den katalizatzaileak aluminan eutsitako nikelzko fase aktiboa izango du.

Aurreko urteetan Ni/ Al₂O₃ katalizataile ezberdinak aztertu izan dira, komertziala zein moldatuak testatu direlarik, eta komertzialak emaitza hobek aurkeztu dituzenez, hauxe izan da lan honetarako burututako entseguetan erabili dena. Zehazki KATALCO ICI 57-4Q katalizataile komertziala erabili da, zeina oso erabilia izaten den lurrun erreformatuko katalisi prozesuetan.

5.3. ADSORBATZAILEAREN HAUTAKETA

Ikerketa anitzak daude uraren adsortzioa burutzeko erabili daitezkeen adsorbatzaile moten inguruan; ezaugarri bereizgarri gisa presio partzialaren arabeko adsortzio ahalmena grafikazten dituzten isoterma erabili ohi dira [21]:



Irudia 6: Adsortzio isoterma motak [21]

Uraren adsortzioaren kasuan I. motako isoterma (Langmuir isoterma deritzo) aurkezten duten adsorbatzaileak dira emaitza onenak aurkezten dituztenak, zeinetan adsortzioa presio partzial baxuetan hobere burutzen den (ikus 5. Irudia). Isoterma mota honetan, adsorbatzailearen eta adsorbatoaren arteko kontaktua ona da, azken hau uniformeki banatzen baita solidoaren baitan, adsortzio geruza bakarra sortuz; horregatik, normalean material mikroporotsuak eta mesoporotsuak izaten dira I. motako isoterma dutenak (azken hauek ez dira lan honetan kontuan hartuko, uraren kasu konkreturako adsorbatzaile mesoporotsuek sarritan V. Motako isoterma aurkezten baitute).

Material mikroporotsuen artean zeolitak eta aluminofostatoa (AIPO) bezalako egitura kristalinodun konposatuak nabarmentzen dira. Hala ere, azken hauek zeolitekin alderatuz ura adsorbatzeko gaitasun txikiagoa aurkezten dute, haien egituren dituzten katioiek elektrikoki neutroagoak izatea eragiten baitu, eta ondorioz ioiak trukatzeko gaitasun txikiagoa dute [22-23].

Zeolitak aluminosilikatoz eta katioi alkalino eta lurralkalinoz osatutako egitura tridimentsional irekia dute, zeinari esker ioiak truka ditzaketzen haien egitura kristalinoa apurtu gabe. Gainera, egitura irekia izanik hutsuneetan ura edota bestelako katioiak sar daitezke bere egitura aldatu gabe. Konposatu mikroporotsua izanik, barne gainazal handia aurkezten du, ioi trukea mesedetzen duena. Hala ere, zeoliten adsortzio eta ioi-trukaketa gaitasuna hurrengo faktoreen menpekoa da:

- **Presio partziala:** zeolitek uraren adsortzioan Langmuir isoterma jarraitu ohi dute, eta ondorioz, presio partzial baxuetan adsortzio onak aurkez ditzakete (ikus 6. Irudia).
- **Temperatura:** tenperatura altuetan adsortzio gaitasuna murrizten da. Hala ere, zeolitak emaitza onak aurkeztu ditu tenperatura altuetan, aurreko urteetako GrAL-etan lortutako emaitzetan zehazten denez; lan honetan adsortzioa errektore barnean burutu nahi denez, puntu hau garrantzi handikoa izango da.
- **Poroen tamaina:** poro handiek erraztasuna bermatzen dute adsortzioa bideratzen duten katioien trukean, baina zenbat eta handiagoak izan, barne gainazala txikitzen da, eta hortaz, poro handiegiek adsortzio ahalmena txikitzea eragin dezakete [24-25].
- **Al/Si erlazioa:** zeolita oxigenoa partekatzen duten Si atomoz osatzen da, SiO_4 tetraedro tridimentsionalak osatuz; tetraedro horietako batzuk Al_2O_3 egiturarekin ordezkatzean oxigeno-karga desorekatzen da, zeolita negatiboki kargatzen delarik, eta honi esker zeolitaren protoi-adsortzio gaitasuna handiagotzen da [26]. Uraren adsortzioan trukatzeko diren ioiak alkalinoak edo lurralkalinoak izaten direnez, orokorrean Al aberatseko zeolitek adsortzio gaitasun hobeak erakusten dituzte.

Ezaugarri hauek kontuan hartuz, eta Aurreko urteetan Bilboko Ingenieritza Eskolan TGA-n egin diren entseguei esker zeolita 4A-k tenperatura altuetan adsortzio ahalmen onak aurkezten dituela ondorioztatu da.

6. METODOLOGIA

Proiektu honen lehenengo atalak erreakzioa konbertsio onarekin gerta dadin baldintza optimoak bilatzea izan du helburu. Horretarako, plantan hainbat saiakera burutu dira, operazio baldintza desberdinak frogatuz; batik bat, gasen sarrera-fluxuak, katalizatzaile kantitatea, eta errektore barruko tenperatura eta presioa izan dira aldagaiak, horien aldaketak konbertsioan zuten eragina aztertu delarik.

Behin erreakzio baldintza optimoak definituta egon, errektorean katalizatzailearekin batera adsorbatzaile ezberdinak frogatu dira, hautatutako erreakzio baldintzetan hauek aurkezten zuten adsorbatze-ahalmena ikertzeko eta haien presentziak erreakzioaren konbertsioan duen eragina aztertzeko.

6.1. PLANTA:

6.1.1. SOLIDOEN PRESTAKETA

Plantan saiakerak burutu ahal izateko lehenengo urratsa errektorea muntatzea da, eta horretarako lehenengo pausua bertan sartuko diren solidoak prestatzea da, hots, katalizatzailea eta adsorbatzaileak prestatzea.

Katalizatzaileari dagokionez, katalco 57-4Q katalizatzaile komertziala erabili da, ICI etxeak banatua, lurrun erreformatu bidezko metanizazio prozesuetan oso erabilia izaten dena.

Katalizatzaile komertziala pellet moduan datorrenez, lehenengo urratsa honen birrinketa izango da (morteroaren bidez egiten dena), ondoren baheketa prozesu baten bidez gure intereseko partikula-tamainak (0,42-0,5 μm , alegia) lortu ahal izateko.

Bestalde, zeolita 4A eta lantanan oinarritutako adsorbatzaileak frogatuko dira, komertzialak zein moldatuak izan daitezkeenak beste gradu amaierako lan batean egindako frogen emaitzen arabera.

Erabilitako adsorbatzaileak hauts moduan lortu dira, eta beraz, partikula tamaina egokia lortzeko (katalizatzailearen partikula tamaina bera, 0,42-0,5 μm , alegia), kaltzinatu ostean (adsorbatzailearen kaltzinazioa labean burutu da, lau orduz 700 °C-tan utziz) prentsarekin pastillak egin beharko dira aldeztu aurretik, ondoren morteroaren bidez birrindu eta baheketa burutu ahal izateko.

Baheketa:

Garrantzi handiko pausua da hau, izan ere, partikula-tamainaren kontrola ezinbestekoa da hauek errektore barruan pilatzea ekiditeko eta karga galerak minimizatu ahal izateko. Horrez gain, aipatu denez, bai adsorbatzaileak bai katalizatzaileak partikula diametro berdina izatea garrantzitsua da oso, honi esker lortuko baita oharra homoginoa, nahitaezkoa izango dena

bere aprobetxamendua maximizatu ahal izateko. Horrela, prozesu hau hurrengo pausuetan laburbildu daiteke:

1. Prentsaren bidez pastilla egin (adsorbatzaileen kasuan)
2. Morteroa erabiliz adsorbatzaile-pastilla edo katalizatzaile-pelleta birrindu
3. Bahetu eta 0,42-05 mm tarteko partikulak banatu
4. Hauts soberakina gorde (horrekin beranduago pastillak egin eta berriro bahetu ahal izateko)

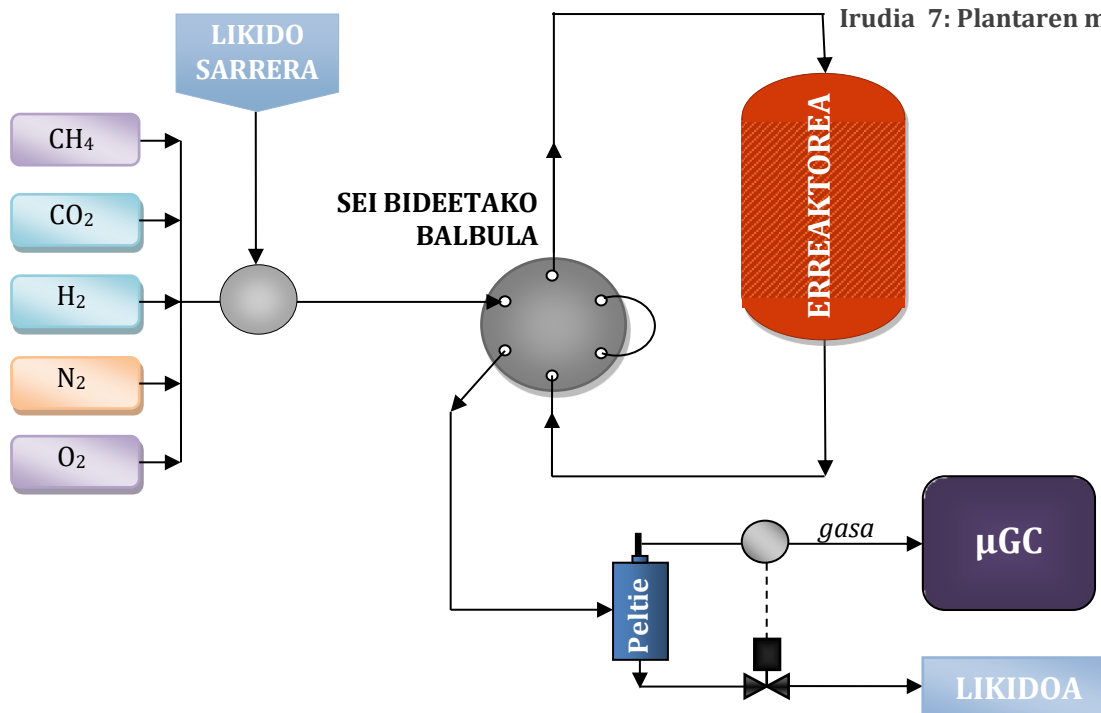
6.1.2. PLANTAREN EGITURA

Katalisi laborategian aurki daitekeen "Planta 3" planta pilotua erabiliko da lan honen entseguak burutzeko, PID Eng&Tech S.L. enpresak diseinatua (serie zenbakia: MA10149CAMBRA *Microactivity Reference*).

Jarraian plantaren funtzionamendua ulertzen lagunduko duen plantaren diagrama irudikatu da, entseguetan erabiliko diren fluxuak adierazita (likidoaren sarrera ez da zehaztu eta gure erreakzioan erreaktibo guztiak gas egoeran daudelako). (Plantaren funtzionamendua II. eranskinean deskribatu da):



Irudia 7: Plantaren muntaia



Irudia 8: Plantaren eskema orokorra

Jarraian, planta honetako atal nagusiak (eta berau erabili ahal izateko osagaiak) aztertuko dira:

ORDENAGAILUA ETA SOFTWAREA

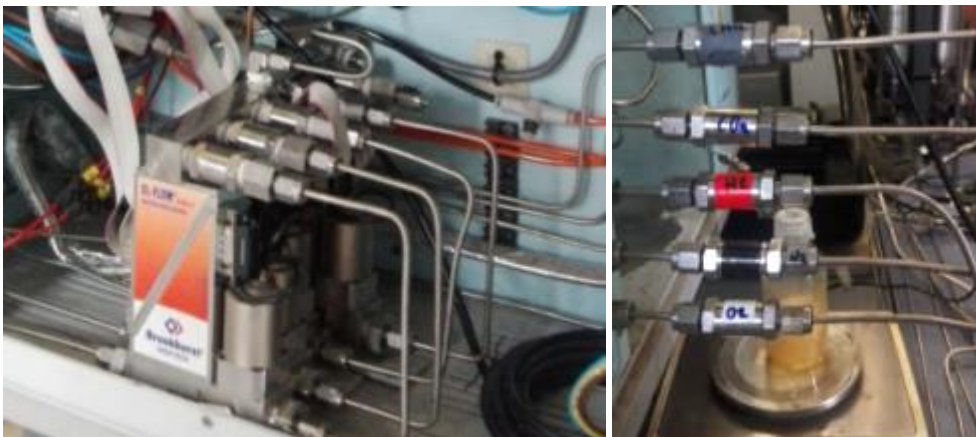
Planta hau ordenagailura konektatuta dago, eta bertatik konfiguratu eta kontrolatu daiteke Process@ izeneko programaren bidez; horrela, erreazio-parametroak kontrolatzeaz gain (hala nola sarrera desberdinen masa-fluxua, presioa eta tenperatura), sesioak programa daitezke erreazioa has dadin erreaktoreak jasan behar dituen baldintza-aldaketak denboran zehar automatikoki gertatzeko.

MASA-FLUXU KONTROLAGAILUAK

Plantak bost masa-fluxu kontrolagailu ditu (Bronkhorst High-Tech konpainiak ekoitziak, gure kasuan) emaria baldintza normaletan neurtzeko. Haien zehaztapenetan adierazten denez, kontrolagailu hauek jasan ditzaketen emari maximoak hurrengoak dira (kontuan hartuz MFC-en %5-%95 tartean lan egitean direla fidagarriak):

- O₂: 250 mL/min
- N₂: 400 mL/min
- H₂: 1000 mL/min
- CH₄: 250 mL/min
- CO₂: 250 mL/min

Haien funtzionamendu egokia eta fidagarritasuna ziurtatzeko, entseguak hasi aurretik masa-fluxu hauen kalibrazioa burutu behar da. Horretarako, plantan dagoen emari erreala (burbuila neurgailuarekin neurtua, hau da, probeta graduatu batean xaboi ponpa lau batek bolumen jakin bat igotzeko behar duen denbora neurtuz) eta plantako neurgailuek adierazten dituzten fluxuak konparatuko dira.



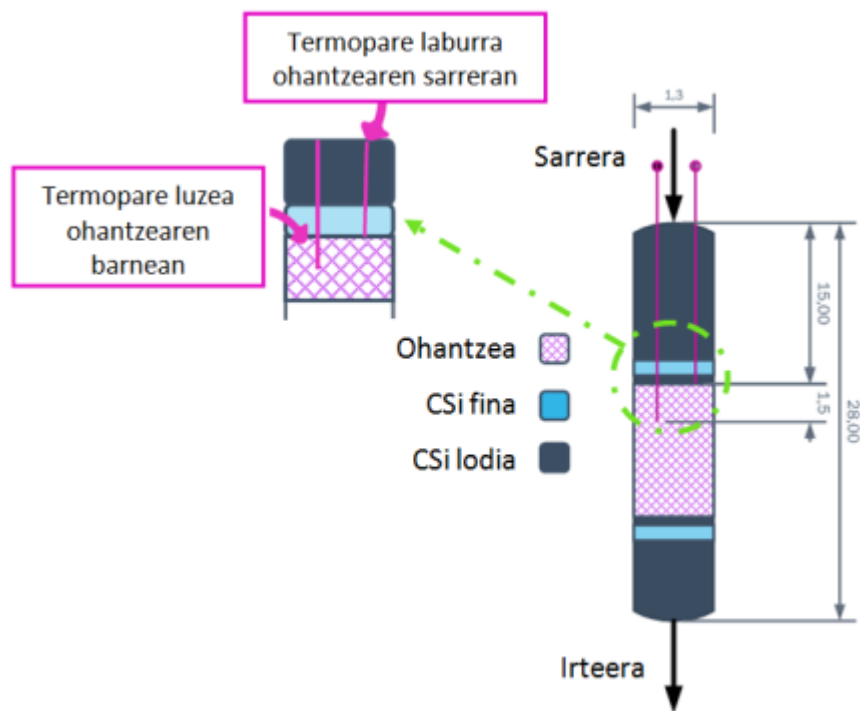
Irudia 9: masa fluxuen kontrolagailuak

Kontrolagailu hauek unibertsitatearen gas deposituetara zein armairuetan dauden botiletara konekta daitezke erreakzioa gertatzeko beharrezkoak diren gasak lortzeko; gure kasuan, H_2 , N_2 eta CO_2 erabiltzen dira, gas deposituetatik harrera zuzena daukatena.

Plantatik bertatik ere erreakzio-parametroak kontrolatu eta irakurri ahal izateko, TOHO enpresaren TTM-005 kontrolagailuak ditu. Masa-fluxu kontrolagailu (MFC) bakoitzak pasatzen uzten duen emariaren arabera seinale bat bidaliko du PID kontrolagailura; hauek erabiltzaileak zehaztutako balioarekin konparatzean, balbulen zabalkuntza edo ixtea bultzatuko da, horrela emariak erregulatuz.

ERREAKTOREA

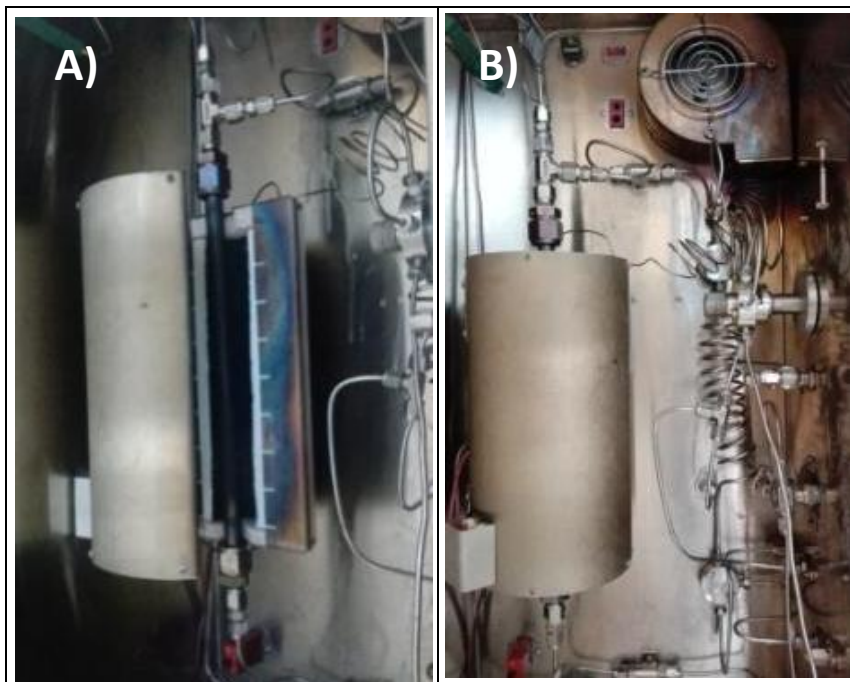
Jarraian, erabiliko den erreaktorearen geruzen antolaketa irudikatu da:



Irudia 10: erreaktorearen barnealdearen eskema

Erreaktorearen goiko muturrean bi termopare konektatuta daude erreaktoreko temperatura kontrolatzeko. Beheko muturrean kuartzozko artilea eta sare metalikoa kokatzen dira, erreaktorearen barruko solidoek ihes egin ez dezaten eta hodian oztopatze arazoak ekiditeko. Tartean ohantze katalitikoa kokatuko da, non erreakzioa eta adsortzioa gertatuko diren aldi berean.

Erreaktoreko temperatura kontrolatu ahal izateko, hau altzairuzko labe zilindriko baten barruan kokatzen da, zeinak erreaktorearen temperatura konstante mantentzeko (gure saiakuntzetan $275-300^{\circ}C$ inguruan lan egingo da, zeolitaren adsortzio gaitasuna mespretxagarria baita temperatura horretatik gora).



Irudia 11: A) errektore katalitikoa eta labea ; B) Planta 3 barnealdea: labea eta errektorearen eta sarrera eta irteera konexioak

Operazio baldintzak

Entsegu bakoitzerako, hurrengo erreakzio baldintzak zehaztu beharko dira:

- **Temperatura:** aipatu den bezala, temperatura errektorearen goiko muturretik konektatzen diren bi termopareen bidez neurtuko da: termopare laburrak errektorearen barneko temperatura neurtuko du, eta luzeak, ohantzearen barneko temperatura (azken hau zertxobait altuagoa izatea espero daiteke, bertan gertatzen den erreakzio exotermikoan askatutako beroaren ondorioz). Lehenago azaldu den moduan, 275-300°C tartean lan egingo da.
- **Presioa:** errektore barneko presioa zehaztu eta kontrolatzeko kontrolagailu bat dago (entseguetan 10-15 bar inguruan mantenduko da); gainera, irteeran beste presio neurgailu bat dago, zeinaren bidez errektorean dagoen presio-galera konproba daitekeen.
- **Katalizatzailearen masa:** erreakzio-baldintza optimoak bilatzeko, 3 katalizatzaile-masa desberdinekin burutu dira saiakuntzak:
 1. Katalizatzaile masa: 0,35g
 2. Katalizatzaile masa: 0,7g
 3. Katalizatzaile masa: 1,4 g

- **Emariak:** entsegu bakoitzerako 3 emari konbinazio frogatu dira, emariak konbertsioan duen eragina aztertu ahal izateko:

1. Froga-fluxua:

- 45,3 ml CO₂/min
- 147,7 ml H₂/min
- 75 ml N₂/min

2. Fluxu bikoitza:

- 90,6 ml CO₂/min
- 295,4 ml H₂/min
- 150 ml N₂/min

3. Fluxu laukoitza:

- 181,2 ml CO₂/min
- 590,8 ml H₂/min
- 300 ml N₂/min

Ikusten denez, saiakuntzak emarien erlazio estekiometrikoan (4:1) arabera definitu dira; emari txikietan emaitzen fidagarritasuna murriz daiteke, MFC-en %5 etik behera lan egingo baita, eta nahiz eta kalibrazioan emaitza onak aurkeztu dituen, esperientzian arazoak sor litezke; bestalde, fluxu baxuak mesedegarriak dira adsortzioa gertatzeko orduan; horregatik izan da garrantzitsua lehenengo fluxuaren frogapena.

- **Abiadura espaziala:** erreaktorearen bolumena eta sarrerako emariak erlazioztatzen dituen parametroa da, eta honek zehaztuko du kanpo garraioen agerpena. Gure kasuan ohandze finkoa erabiltzen denez, erlazio hau bolumen (mol) zein masa unitateetan aurkeztu daiteke, eta bere kalkulua hurrengo ekuazioaren bidez burutzen da:

$$WHSV = \frac{Q_{CO_2} + Q_{H_2} \left(\frac{g}{h}\right)}{m_{katalizatzaile} (g)}$$

Ekuaioa 1: abiadura espaziala, soilik erreaktiboak kontuan hartuz

$$WHSV' = \frac{Q_{CO_2} + Q_{H_2} + Q_{N_2} \left(\frac{g}{h}\right)}{m_{katalizatzaile} (g)}$$

Ekuaioa 2: abiadura espaziala, konposatu guztiak kontuan hartuz

Non:

- Q_{CO_2} , Q_{H_2} eta Q_{N_2} CO_2 , H_2 eta N_2 -en sarrera fluxuak diren, hurrenez hurren, $g \cdot h^{-1}$ -tan (aurreko puntuan definituak),
- $m_{katalizatzaile}$ erabilitako katalizatzailearen masa den.

TENPERATURA NEURGAILUAK:

Termopareak:

Aurreko puntuan adierazi den bezala, errektoreira K motako bi termopare sartzen dira; termopare laburrak neurtzen duen tenperatura da kontrola daitekeena, errektorearen tenperatura (justu ohantzea hasi aurretik), hain zuzen ere; besteak, 2 cm inguru barnerago kokatzen denak, ohantze barruko tenperatura adieraziko du, datu hau orientagarria izanik erreakzioa ematen den gunean (ohantze barnean, alegia) askatzen den beroa estimatzeko.

Errektorearen tenperatura kontrolatzeko, termopare laburrak ohantzearen hasiera baino apur bat aurrerago dagoen tenperatura neurtu eta PID kontrolagailu baten bidez seinale bat sortuko du; irakurgailu batek seinale hau jasoko du, eta horren intentsitatearen arabera, behar izatekotan potentzia kontsumitzen hasiko da labearen tenperatura igo dadin. Hoztea potentzia erabili gabe gertatzen da (ez dago hozte-sistematik – horregatik motelagoa da).

Termometro digitala:

Giro-tenperatura neurtzeko erabiliko da.

BURBUILA NEURGAILUA

Entsegu bakoitzaren hasieran nitrogeno emaria neurtu beharra dago, horretarako burbuila-neurgailu deritzon gailua erabiltzen delarik. Horrez gain, entseguen amaieran ere konposatu guztien emari totala neurtu behar da, eta horren ostean sarrera bakoitza banaka kenduko da, azkena nitrogenoa izango delarik (hasierako balioarekin konparatzeko): horrela gas bakoitzaren emari erreala ezagutu ahalko da.

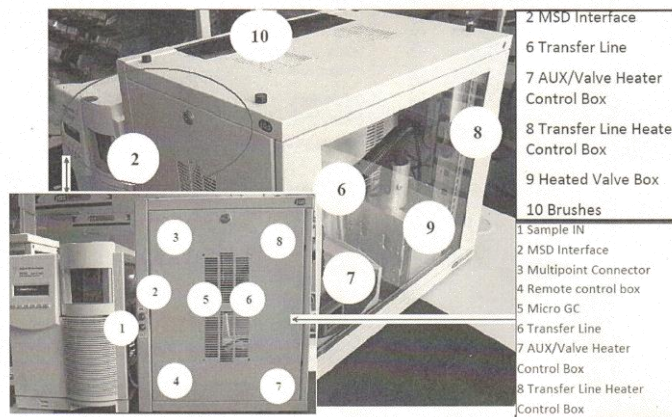
Horrela, xaboi-burbuila batek bolumen zehatz bat igotzeko behar den denbora kronometraturaz kalkulatu da emaria (eta giro tenperaturaren bidez emaitza hori baldintza normaletan ezarriko da).

Burbujimetroa errektorearen irteerako emarian konektatzen da, T itxurako balbula baten bidez (balbula horren beste konexioa ondoren azalduko den Micro GC-ari konektatzen zaio).

6.2. GAS KROMATOGRAFOA (MICRO GC)

6.2.1. EKIPOAREN DESKRIBAPENA ETA FUNTZIONAMENDUA /27/:

“Agilent Technologies” enpresak hornitzen duen Micro GC/MS ekipoa bi osagai garrantzitsu ditu: SM detektagailua (MSD 5975 *Series Mass Selective*) eta Micro GC 3000 gas kromatografo bat, 4 kanal eta 4 TCD detektagailu dituena. Bi parteak ordenagailuarekin komunikatzen dira konexio elektronikoa (Swish) baten bidez, non MSD ChymStation (masa detektagailurako) eta EZ Chrom Elite (Micro GC-rako) programak instalatuak dauden. Hauei esker, ekipoa kontrola daiteke eta beharrezko operazioak burutu. Gure entseguan gasen konposizioa soilik da garrantzitsua, eta beraz ez da masa detektagailua (ezta, hortaz, MSD ChymStation programa) erabiliko.



Irudia 12: Micro GC/MS ekipoen osagaiak

Kromatografoak gas bakoitzaren propietate jakin batzuen arabera konposatu ezberdinak lau zutabe desberdinetan bereizteko gaitasuna du. Zutabe bakoitzean eroankortasun-termikoa neurtzeko detektore bat (TDC) kokatzen da, zeinak seinalea ordenagailura bidaltzen duen; bertan, softwareak (Agilent Technologiesek garatutako EZChrom Elite programa) seinalea interpretatu eta horren arabera konposatuaren propietatea den erretentzio denbora bakoitzeko azalera bat adieraziko du, konposatu bakoitzaren kantitatea kuantifikatuko duena.

6.2.2. OSAGIAK:

Kutxa barruan Micro GC-a aurkitzen da, zeinak bere mini-ordenagailu propioa, tenperaturaren bi kontrolagailu eta moduluak aldatzeko eskuzko balbula bat duen (moduluak 1etik 6ra banatzen dira).

ZUTABEAK:

Micro GC-ak osadera desberdinak dituzten 4 zutabe ditu, eta horien arabera banatzen dira, hain zuzen ere, konposatuak, bakoitzak erretentzio denbora desberdinak aurkezten dituela.

Gure entseguetan, kontuan hartuz irteeran espero daitezkeen gasak (N₂, H₂, CH₄, CO eta CO₂) zutabe hauetako bi besterik ez dira erabiliko (A eta B zutabeak, alegia); gas guzti horietatik CO₂ soilik banatzen da bigarren zutabearen:

Taula 2: Micro GC-aren zutabeak

Zutabea	Mota	Bantatzen dituen gasak
A	Molsieve	N ₂ , H ₂ , CO, O ₂ , CH ₄ ...
B	PLOTQ	CO ₂ eta C ₁ -C ₄ bitarteko hidrokarburoak
C	Alumina	Oxigenatuak, nitrogenatuak, alkinoak eta alkilikoak
D	Stabilwax	C zutabearen ikusten ez diren konposatuak

TENPERATURA KONTROLAGAILUAK:

- Urdina: zutabearen tenperaturak doitzea baimentzen du ($T_{max} = 160\text{ °C}$)
- Beltza: hodi beltzaren tenperatura kontrolatzen du ($T_{max} = 156\text{ °C}$)

Micro GC honek gehienez 180 °C-ko tenperaturan egin dezake lan baina konexio elektronikoen lan baldintzak hain muturrekoak ez izateko, 160 °C-tik behera lan egitea komeni da.

GC-AK ERABILITAKO GAS ERAMAILEAK:

- **He:** B, C rys D zutabeetan
- **Ar:** A zutabearen

Gas eramaileek 1 ml/min-eko fluxua erabiltzen dute, 5,5 bar-eko presioan. Gas eramaileei esker ekipoa honda dezaketen ihes-gasak hodietan metatzea galarazten da.

Osagai horiez gain, planta eta ekipa hau konektatzen duen hodian presio balbula bat ezarri da, 2 bar-eko presioa gainditzea eragozteko. Gainera, ekiporearen sarreran likidoak kentzeko filtro bat jarri da. Horrez gain, plantaren irteerako konexio-hodian fluxua kontrolatzeko balbula bat jarri da, micro GC-ra iritsiko den emaria entseguetan lortuko dugunaren antzekoa izan dadin.

6.2.3. DATUEN ANALISIA

Lehenago aipatu den bezala, gure entseguetarako gasaren konposizioa soilik hartzen da kontuan, eta beraz, micro GC-a soilik erabiliko da.

Horrez gain, plantako irteera-emarian espero diren konposatuak aintzakotzat hartuz, A eta B kanalak soilik erabiliko dira; zehazki, N₂, H₂, CH₄ eta CO konposatuak A kanalean irakurriko dira, eta CO₂-aren seinalea B kanalean (B kanalean, CO₂-aren seinaleaz gain A kanalean irtendako konposatu guztien batura ere adierazten da).

Konposatu bakoitzaren kontzentrazioa kalkulatu ahal izateko EZ Chrom Elite programak grafiko bat adierazten du kanal bakoitzerako, zeinak konposatu bakoitzaren erretentzio-denboran piko bat adierazten duen, TDC detektagailuak jasotako seinalearen arabera (mV-tan). Horrela, seinale bakoitza integratuko da azalera kalkulatzeko, eta azalera konparatuz lortuko da gasaren konposizioa.

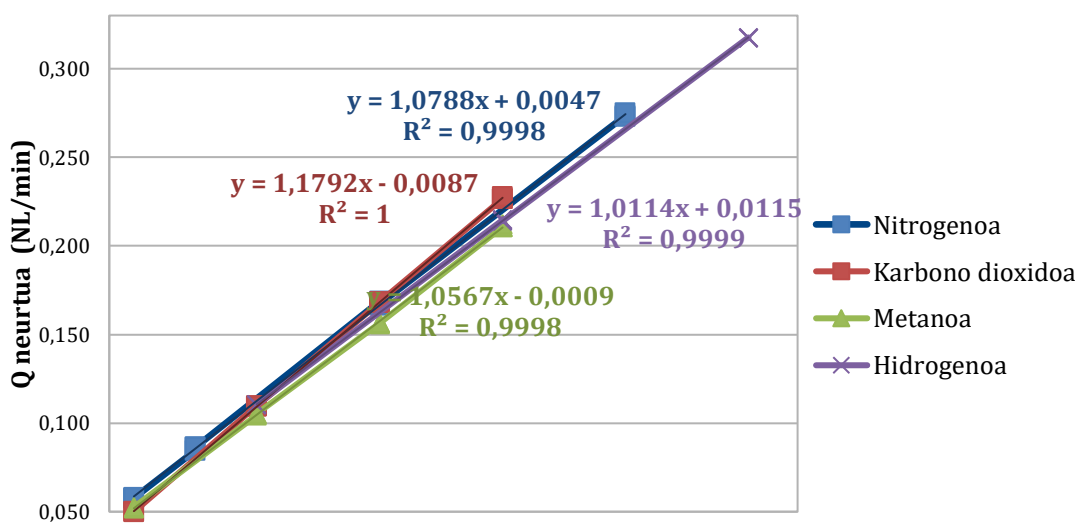
Taula 3: konposatuen erretentzio denborak

Konposatua	Batazbesteko erretentzio denbora (tR)
H ₂	1.597
CH ₄	2.556
N ₂	2.065
CO ₂	0.343
O ₂	1.837
CO	2.913

6.3. KALIBRAZIOA

6.3.1. MASA-FLUXU KONTROLAGAILUAK

Entseguak burutu aurretik, plantaren masa-fluxu kontrolagailuak kalibratu behar dira. Horretarako, konposatu bakoitzarentzat set point ezberdinak zehaztu dira plantan bertan, eta burbuila neurgailuaren bidez emari erreala neurtu da, biak alderatu ahal izateko azken datuak kondizio normaletara pasa ondoren. Honen bidez, set point-ak zehazten duen emaria eta emari erreala erlaziona daitezke. Kalibrazio prozesuak ondorengo emaitzak eman ditu:



Grafikoa 2: Masa-fluxu kontrolagailuen kalibrazio kurbak

6.3.2. KROMATOGRAFOA

Aipatu den moduan, kromatografoak nitrogenoarekiko adierazten ditu emaitzak, eta hortaz, bere kalibraziorako nahaste bitarrak erabiliko dira (hots, CO_2+N_2 , CH_4+N_2 eta H_2+N_2). CO_2 eta H_2 -k elikadura zuzena daukate, baina CO -aren kalibrazioa burutu ahal izateko botila erabili behar izan da. GC-aren kalibrazioa alde aurretik burutua zegoenez, aurten erantzun faktore erlatiboen konparaketa egin da soilik; horrela, aurten lortutako erantzun faktoreak pasaden urtean lortutakoekin alderatzean emaitza antzekoak lortu direnez, kalibrazioa egokia zela ondorioztatu da.

Erantzun faktore absolutuek konposatu baten seinalearen azalera eta haren kontzentrazioa erlazionatzen dute, eta hurrengo moduan kalkula daiteke:

$$Q = F \cdot A \rightarrow F = \frac{Q}{A}$$

Ekuaizioa 3: Erantzun faktore absolutua

Hala ere, proiektu honetarako erantzun faktore erlatiboak erabili dira, nitrogenoarekiko adieraziak, alegia. Izan ere, nitrogenoa erreazioan inerteza denez, barne-patroi moduan erabili daiteke, bere sarrera eta irteera berdinak izan beharko baitira. Modu honetan, A konposatuaren erantzun faktore erlatiboa bere faktore absolutuaren eta nitrogenoaren faktore absolutuaren erlazioak emango du:

$$F_{r_A} = \frac{R_A}{R_{N_2}} = \frac{Q}{Q_A} \cdot \frac{A_A}{A_{N_2}}$$

Ekuaizioa 4: Erantzun faktore erlatiboa

- Non:
 - F_{r_A} edo $\frac{R_A}{R_{N_2}}$: A konposatuaren erantzun faktore erlatiboa den, nitrogenoarekiko
 - Q_{N_2} : Nitrogenoaren batz besteko fluxua $\left(\frac{NL}{\text{min}}\right)$
 - Q_A : A konposatuaren batz besteko fluxua $\left(\frac{NL}{\text{min}}\right)$
 - A_{N_2} : A konposatuaren pikoaren azpiko azalera, μGC – an neurtua
 - A_A : A konposatuaren pikoaren azpiko azalera, μGC – an neurtua

Kalkuluak burutu ostean (III. Eranskinean azalduak), ondorengo taulan laburbiltzen diren erantzun faktoreak lortu dira, aurreko urteko erantzun faktoreekin alderatu ostean erabiliko dena zehazten delarik:

Taula 4: Erantzun faktoreen alderaketa

Konposatua	F_R (2016)	F_R (2018)	F_R erabilia
CO2	7.428	7.445	7.76
CH4	2.397	2.362	2.40
H2	11.811	11.738	11.74
CO	0.955	0.960	0.96
N2	1.00	1.00	1.00

6.4. ERREAKTOREAREN MUNTAIA

6.4.1. ERREAKTOREAREN PRESTAKETA

Erreaktorea prestatzeko ezinbestekoa da segurtasunezko ekipo indibidualaren erabilera, hots, segurtasun-betaurrekoak, eskularruak eta maskara.

1. Lehenik eta behin, aldez aurretik erabilitako erreaktorea hustu eta bere edukia banatu beharra dago.
 - 1.1. Erreaktorea irekitzeko, hurrengo irudian (13) adierazitako azkoina lasaitu.



Irudia 13: Lasaitu beharreko erreaktoreko azkoina

- 1.2. Paper baten lehenengo isuri eta “CSi usado” jartzen duen botean gorde. gainean, edukiaren partea (CSi lodia)
- 1.3. Erreaktorea husten jarraituz, ohantzea agertzen da (katalizatzailea + CSi fina/adsorbatzailea), zeina “catalizador usado” izeneko botean gordetzen den.
- 1.4. Amaitzeko, CSi lodia ageri da berriro, “CSi usado” izeneko botean gordetzen dena. Atal honetan eta 1.2. atalean ateratako edukian katalizatzailearen presentzia balego (edota zalantzan egonda) hobe da “catalizador usado” izeneko botean sartzea.
2. Erreaktorea betetzeko hurrengo osagaiak prestatu behar dira:
- Oheak prestatzeko: 2 gramo CSi mehe + 2 gramo CSi mehe
 - Erabili beharreko katalizatzaile kantitatea
 - X mL CSi mehe edo adsorbatzaile (normalean 8 mL inguru)
- 2.1. Katalizatzailea eta adsorbatzailea/CSi mehea kontuz nahasten dira, katalizatzailearen apurketa ekiditeko (CSi fina erabiltzean batez ere, hau katalizatzailea baino askoz gogorragoa baita). Nahasketa honi *ohantze katalitiko* deritzo.
3. Erreaktorearen prestatzen hasteko, lehenik eta behin, hodia barailaren bidez eutsi behar da, parte zilindrikotik eta ez azkoin mugikorretik (honen gainean paper zati bat jarriko da bere barnean CSi erortzea ekiditeko, geroagoko hariztatze-arazoak saihesteko).
4. Erreaktorearen barnera CSi lodia isuri erabilitako hagatxoaren lehenengo markara arte (termopare laburraren marka, alegia) eta erreaktorea hagatxoarekin kolpekatzen da ondo banatu dadin.
5. CSi mehearen oheetako bat isuri eta berriz ere hagatxoarekin kolpatu.
6. Honen ostean, hagatxoa erreaktorean sartzen da eta kanpoan geratzen den zatia neurtzen da: “Y”
7. Orain ohantze katalitiko sar daiteke (katalizatzailea + CSi mehea edo adsorbatzailea, alegia) eta berriz ere hagatxoarekin leunki kolpekatzen da erreaktorea.
8. Berriz ere hagatxoa sartzen da eta kanpoan geratzen den zatia neurtzen da : “Z”. Bi neurrien arteko diferentziak ohantzearen luzera izango da:

$$L_{ohantze} = Z - Y$$

Ekuaioa 2: Ohantzearen luzera

9. Geratzen den CSi finaren ohea sartzten da eta berriz ere kolpatzen da erreaktorea.
10. Azkenik, CSi lodia sartzten da erreaktorea guztiz bete arte (amaieran geratzen diren hutsuneak eskuz bete).
11. Azkoina jarri eta estutu, azkoinaren barruan sare metalikoa eta bidrio-artilea daudela ziurtatu ostean.

6.4.2. ERREAKTOREA PLANTAN MUNTATZEA

1. Erreaktorearen eta kutxa beroaren tenperatura 20 °C inguruan daudela ziurtatu, eta presio eta fluxuak nuluak direla.
2. Termopareak deskonektatu; Termopare laburra (hormakoa) deskonektatzean alarma bat hasiko da, termopare gehigarri bat konektatzean geldituko dena.

2.1. Hormako termoparea aldatzean soinutxo bat hasten bada, potentzia ez dela maximoan ezarri ziurtatu beharra dago. Hala izatekotan, "manual" modua ezarri beharko da, potentzia zeron finkatuz.

3. A eta B azkoinak lasaitu (ikusi 14. irudia). Behin biak lasaituta egon, guztiz askatu.



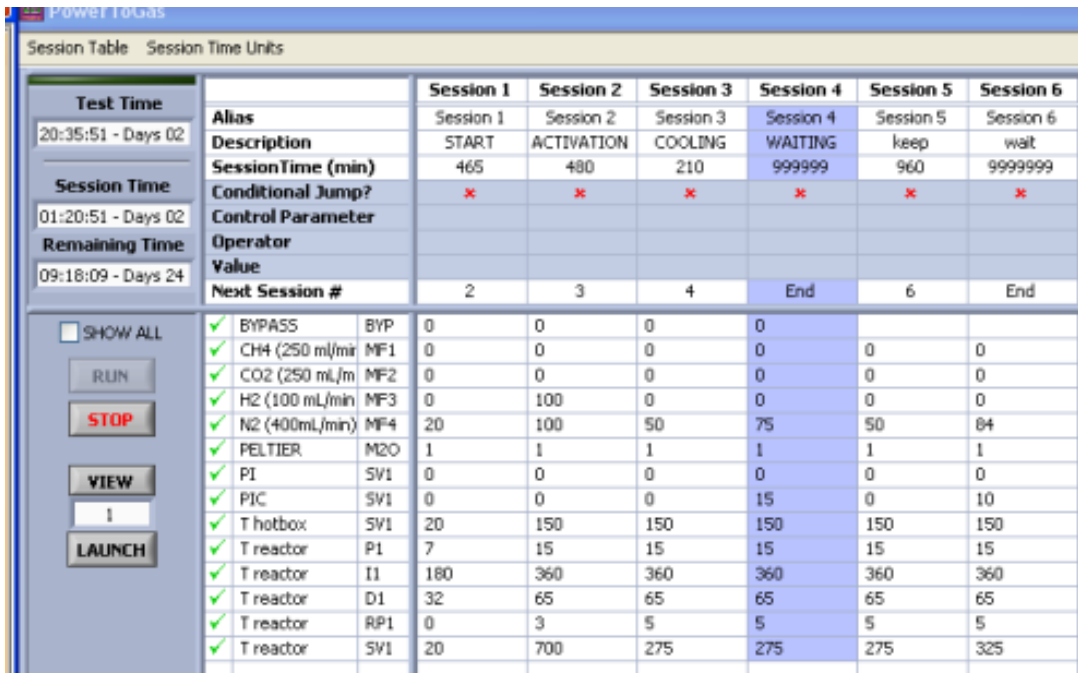
Irudia 14: Erreaktorearen muntaiian askatu beharreko azkoinak

4. Labea ireki.
5. Erreaktorea atera eta berria kokatu.
6. Eskuz estutu A eta B azkoinak.
7. Labea itxi.
8. A eta B azkoinak estutu.
9. Fugak konprobatu:
 - 9.1. Nitrogeno fluxua sartu (250 mL/min inguru).
 - 9.2. Sistemako presioak gora egiten duela behatzen da. Gasaren irteera itxi, P_{in} presio-kontrolagailuan manual zero ezarriz.
 - 9.3. Presioa operazio-presioa baino 1-2 bar altuagoa izatera heltzean, nitrogeno fluxua kendu (fugarik ez badago, presioa mantendu beharko da).
 - 9.4. Ura eta xaboi nahastearen bidez fugarik ez dagoela (hots, burbuilarik eratzten ez direla) konprobatu, nahastea sistemako azkoin eta loturetan igurtziz.
10. Erreaktorearen atea itxi.
11. Termopareak konektatu: laburra hormako ezkerreko konektorera eta luzea kanpoko temperatura neurgailura.
12. Kontrolagailu guztiak modu automatikoan daudela frogatu (“run”).
13. Sesioa diseinatu eta bidali.

6.4.3. SOFTWAREAREN PROGRAMAZIOA

Process@ programaren bidez bidaltzen dira entseguak, zehazki bertan definituta dagoen Power to Gas izeneko metodoa erabiliz; metodo hau seriean ematen diren hainbat etapetan banatuta dago. Sesioak bidaltzeko jarraitu behar diren pausuak hurrengoak dira:

1. Process@ programa zabaldu eta proiektu berria ireki
 - 1.1. Taula bat agertuko da, non metodoaren etapa bakoitza eta bere baldintzak agertzen diren; bertan ere etapa bakoitzak behar duen denbora adierazten da.
2. Metodoak zehaztutako baldintzak erabili nahi direnak direla egiaztatu
3. Hurrengo entsegua noiz hasiko den zehaztu
 - 3.1. Puntu horretan hasi ahal izateko behar den denbora kalkulatu eta hasiera-ordua finkatu
4. Sesioa bidali



Session Table		Session Time Units					
Test Time		Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6
20:35:51 - Days 02	Alias	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6
	Description	START	ACTIVATION	COOLING	WAITING	keep	wait
	SessionTime (min)	465	480	210	999999	960	999999
	Conditional Jump?	*	*	*	*	*	*
	Control Parameter						
	Operator						
	Value						
	Next Session #	2	3	4	End	6	End
<input type="checkbox"/> SHOW ALL	<input checked="" type="checkbox"/> BYPASS	BYP	0	0	0	0	
<input type="button" value="RUN"/>	<input checked="" type="checkbox"/> CH4 (250 ml/min)	MF1	0	0	0	0	0
<input type="button" value="STOP"/>	<input checked="" type="checkbox"/> CO2 (250 ml/min)	MF2	0	0	0	0	0
<input type="button" value="VIEW"/>	<input checked="" type="checkbox"/> H2 (100 mL/min)	MF3	0	100	0	0	0
<input type="button" value="1"/>	<input checked="" type="checkbox"/> N2 (400 mL/min)	MF4	20	100	50	75	84
<input type="button" value="LAUNCH"/>	<input checked="" type="checkbox"/> PELTIER	M2O	1	1	1	1	1
	<input checked="" type="checkbox"/> P1	SV1	0	0	0	0	0
	<input checked="" type="checkbox"/> PIC	SV1	0	0	0	15	0
	<input checked="" type="checkbox"/> T hotbox	SV1	20	150	150	150	150
	<input checked="" type="checkbox"/> T reactor	P1	7	15	15	15	15
	<input checked="" type="checkbox"/> T reactor	I1	180	360	360	360	360
	<input checked="" type="checkbox"/> T reactor	D1	32	65	65	65	65
	<input checked="" type="checkbox"/> T reactor	RP1	0	3	5	5	5
	<input checked="" type="checkbox"/> T reactor	SV1	20	700	275	275	325

Irudia 15: Sesio baten adibide taula eta metodoaren etapak

7. EMAITZAK

Erreakzioaren operazio baldintzak erabilitako adsorbatzailearen adsortzio gaitasunak mugatuko ditu, kontuan izanda proiektu honen helburua erreakzioa gertatu ahala ura adsorbatzea dela, horrela erreakzio sekundarioak ekiditen baitira, hautakortasuna areagotuz.

Erreaktorean sar daitekeen adsorbatzaile kantitatea mugatua dagoenez, ziurtatu beharra dago ez dela adsorbatu daitekeena baino ur gehiago produzitzen denbora konkretu batean, adsorbatzailearen saturazioa ez dadin azkarregi gertatu; izan ere, saturaziora heltzean erreakzioa eten beharko da, adsorbatzailearen erregenerazioa burutu ahal izateko desortzio prozesu baten bitartez.

Beraz, erreakzio denbora egokiak lortu ahal izateko H_2 eta CO_2 -ren sarrera fluxuak ahalik eta gehien murriztu beharko dira, horrela ur gutxiago lortuko baita, baina betiere erreakzioan konbertsio altuak lortzea ziurtatuz. Baina fluxuen gehiegizko murrizpenak fluxu laminarra eragin dezake erreaktorearen barnean, eta honek, kanpo garraio arazoan agerpena; izan ere, gasen abiadura baxuegia denean (hots, fluxu laminarra dagoenean) katalizatzaile-partikulen inguruan gasek zeharkatu ezin duten muga geruza bat agertzen da, eta ondorioz, ez da kontaktu egokia lortzen gasen eta katalizatzailearen artean. Horregatik, kanpo garraio arazorik ez dagoela eta erreakzioaren etapa mugatzailea bere zinetika dela ziurtatzea ezinbestekoa da, horrela, presioak eta tenperaturak soilik mugatuko baitu erreakzioaren konbertsioa.

Etapamugatzailea ezagutu ahal izateko, tenperatura eta presioa konstante mantenduz sarrera fluxu ezberdinak (3 fluxu-aldaketa saiakuntza bakoitzeko, metodologia atalean zehaztu direnak) frogatu dira, eta bakoitzarekin lortzen diren konbertsioak aztertu dira. Horrela, fluxuak igotzean konbertsioak gutxi gorabehera konstante jarraitzeak esan nahi du ez dela kanpo garraio arazorik egon fluxu baxuenean. Horrez gain, tenperatura eta presioak aldatuz ere konbertsio altuena lortzen zituen baldintzak zehaztea lortu da.

Beraz, ezarri beharreko baldintza nagusiak hurrengoak dira:

- Tenperatura: kontuan hartuz adsortzio gaitasuna tenperaturarekiko alderantziz proportzionala dela, gehienez $300^\circ C$ –tan lan egin ahalko da.
- Presioa: 10-15 bar inguruan burutu dira saiakuntzak
- Sarrera fluxuak: erreaktibo gisa CO_2 eta H_2 elikatzen dira erreaktorera, eta inerte moduan N_2 elikatzen da (hau beharrezkoa da kromatografoak N_2 -arekiko emaitzak aurkezten baititu eta bide batez erreaktiboak diluitu egiten ditu produzituriko ur kantitatea kontrolatuz eta sistemaren fluidodinamikan laguntzen du fluxu turbulentuagoak izanez). Erabili diren fluxu teorikoak metodologia atalean zehaztuta daude.

- Katalizatzailearen masa: erreakzio-abiadura handitzea du helburu katalizatzaileak, eta esperimentalki aurkitu da emaitza onenak eman dituen katalizatzaile-masa, horretarako kantitate ezberdinak frogatu direlarik (metodologia atalean zehaztuak).

7.1. BALDINTZA OPTIMOEN IKERKETA

Erreakzio baldintza hoberenak aurkitzeko saiakuntza desberdinak burutu dira, presioa, temperatura, katalizatzailearen masa eta erreaktiboaren (eta hortaz, baita inertearen) sarrera fluxuak aldatu direlarik. Metanoaren produkzioa egokia dela konprobatzeko, emaitzak grafikoki alderatuko dira: grafiko hauetan prozesuaren etekinak eta erreaktiboaren konbertsioak denborarekin duten aldakuntza adieraziko da.

Gure entseguetan erreakzioaren errendimendua CO₂-aren konbertsioarekiko kalkulatzen da, eta beraz, konbertsio honek adieraziko du lor daitekeen errendimendu maximoa. Horrela, grafikoetan CO₂-aren konbertsioa eta metanoaren etekina berdintsuak izan beharko lirateke (eta hortaz, H₂-ren konbertsioa ere, hau CO₂-arekin erlazio estekiometrikoan sartzen baita).

Hurrengo atalean lortutako emaitza esperimentalak aurkezten dira:

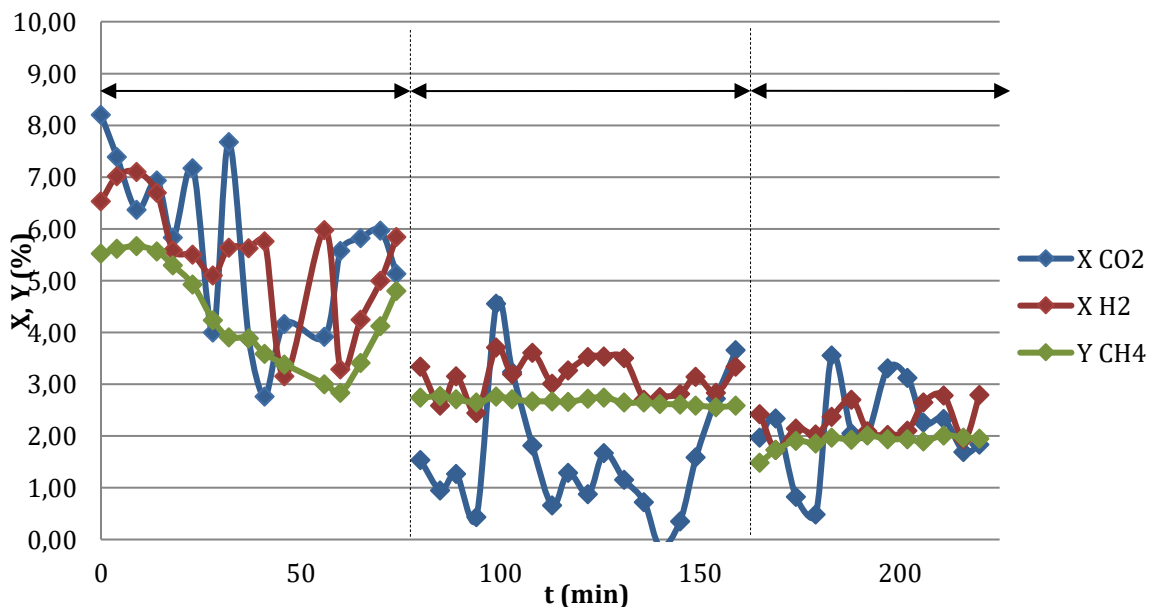
1. ENTSEGUA:

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 0,35 \text{ g}$
Katalco
- $P = 10 \text{ bar}$
- $T = 300 \text{ °C}$

Taula 5: Aztertutako fluxuak

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO ₂	45.3	90.6	181.2
H ₂	147.7	295.4	590.8
N ₂	75	150	300

0,35 g Katalco; 300 °C; 10 bar



Grafikoa 13: 1. entseguko emaitzak

Aurreko grafikoan ikus daitekeenez, konbertsio oso baxuak lortzen dira 3 fluxuekin, eta horrek esan nahi du ez dela ia erreakziorik gertatzen; hau eta grafikoaren ezegonkortasuna kontuan hartuz, lortutako emaitzak ez dira nahikoa esanguratsuak haietatik ondorioak atera ahal izateko, baina erreakzioaren faltak katalizatzaile kantitate txikiagiaren erabilera adieraz dezakeenez, hurrengo saiakuntzarako katalizatzaile masa bikoiztu da, horrek erreakzio abiadura handiagotzea espero delako.

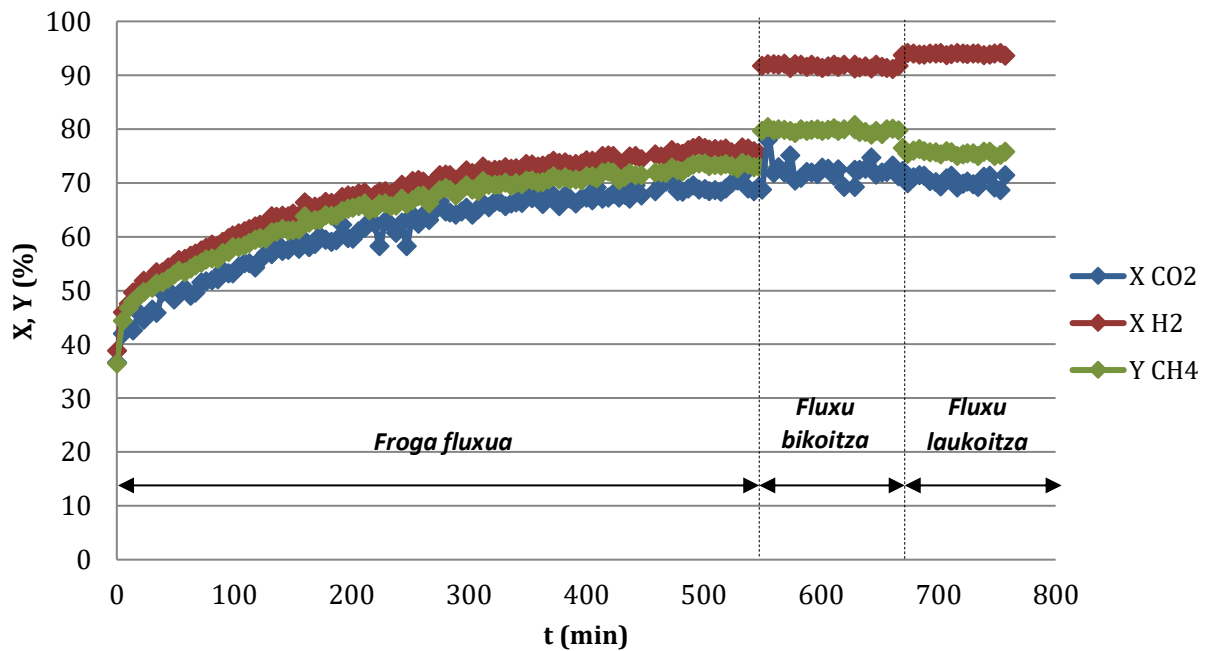
2. ENTSEGUA:

Taula 5: Aztertutako fluxuak

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 0,7 \text{ g}$
Katalco
- $P = 10 \text{ bar}$
- $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO2	45.3	90.6	181.2
H2	147.7	295.4	590.8
N2	75	150	300

0,7 g Katalco; 300 °C; 10 bar



Grafikoa 14: 2. entseguko emaitzak

Kasu honetan, espero daitezkeen emaitzetara gehiago hurbiltzen gara. 3. grafikoan ikus daiteke zelan konbertsioa handituz doan denbora pasatu heinean, metanoaren %75eko etekinera hurbiltzen garelarik froga fluxuak erabiltzean (hala ere, egonkortasuna lortzea kostatzen zaio, hasieran konbertsioak %40 inguruan hasten direnez). Fluxuak bikoiztean etekina apur bat igotzen da, %80era iritsiz; honen arrazoia fluxu baxuenetan kanpo garraio arazoak egotea izan daiteke, nahiz eta txikiak izan eta ez duten erreakzio abiadura mugatzen; bestalde, fluxuak

laukoiztean metanoaren etekina apur bat murrizten dela ikus daiteke, %75era hurbilduz (baina oraingoan, gaineratik); honek adierazten du fluxu laukoitzekin errektiboaren eta katalizatzailearen arteko kontaktu denbora murrizten dela, beharrezkoaren azpitik geratzen delarik.

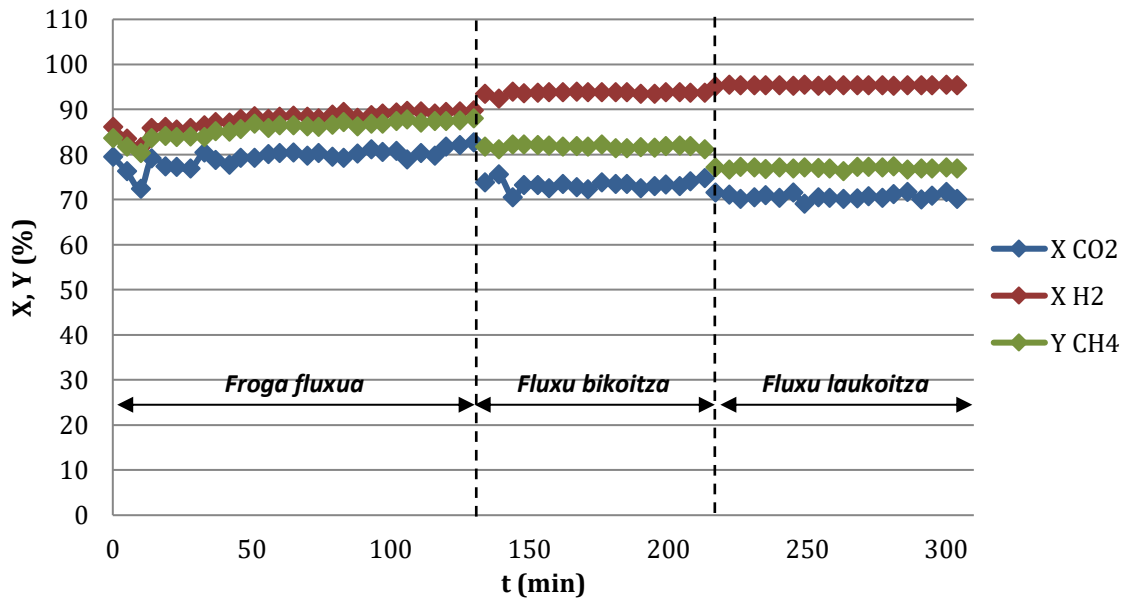
3. ENTSEGUA:

Taula 5: Aztertutako fluxuak

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 1,4 \text{ g}$
Katalco
- $P = 10 \text{ bar}$
- $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO2	45.3	90.6	181.2
H2	147.7	295.4	590.8
N2	75	150	300

1,4 g Katalco; 300 °C; 10 bar



Grafikoa 4: 3. entseguko emaitzak

Entsegu honetan hasieratik konbertsio onak eta egonkorak lortzea bilatzen zen, eta horregatik berriz ere bikoiztu da katalizatzailearen masa. Aurreko grafikoan ikus daiteke katalizatzaile masa honekin konbertsio (eta hortaz, errendimendu) altuak lortzen direla hasieratik, %84 inguruko errendimenduarekin hasiz. Fluxu baxuan errendimendu hau pixkanaka hasten da, %88an egonkortzen den arte (egonkortasun hau ere nahiko azkar lortzen da, aurreko entseguarekin alderatuz). Fluxuak bikoiztean errendimendu hau apur bat murrizten da, eta laukoiztean, are gehiago. Honek esan nahi du fluxu bikoitza handiegia dela eta katalizatzaile gune aktiboak sartutako errektibo-mol guztiak errektzionatu aurretik asetzen direla. Fluxu baxuetan konbertsio oso egokiak lortzeaz gain, fluxu guztientzako konbertsioa ia egonkor mantentzen da

(nahiz eta fluxuak handitzean pixka bat murrizten den), eta horri esker kanpo garraio arazoaren existentzia bazter daiteke.

Bestalde, gure entsegetan ahalik eta fluxu baxuenak aplikatu beharko ditugu, fluxu baxuetan denbora unitateko sortzen den ur kopurua ere txikiagoa izango delako eta horrek adsorbatzailearen asetze-denbora luzatuko duelako. Honen ondorioz, baldintza hauek izango lirateke entsegu honetara arte aztertutakoen artean optimoenak.

Behin baldintza horietan katalizatzaile komertziala erabilia konbertsio altuak lortzen direla ikusita, tenperaturaren murrizpenaren eragina aztertu da; izan ere, aipatu den moduan, konbertsio ona ematen duten tenperatura ahalik eta baxuenak aurkitzea komeni da, tenperaturaren murrizpenak adsortzioa laguntzen baitu.

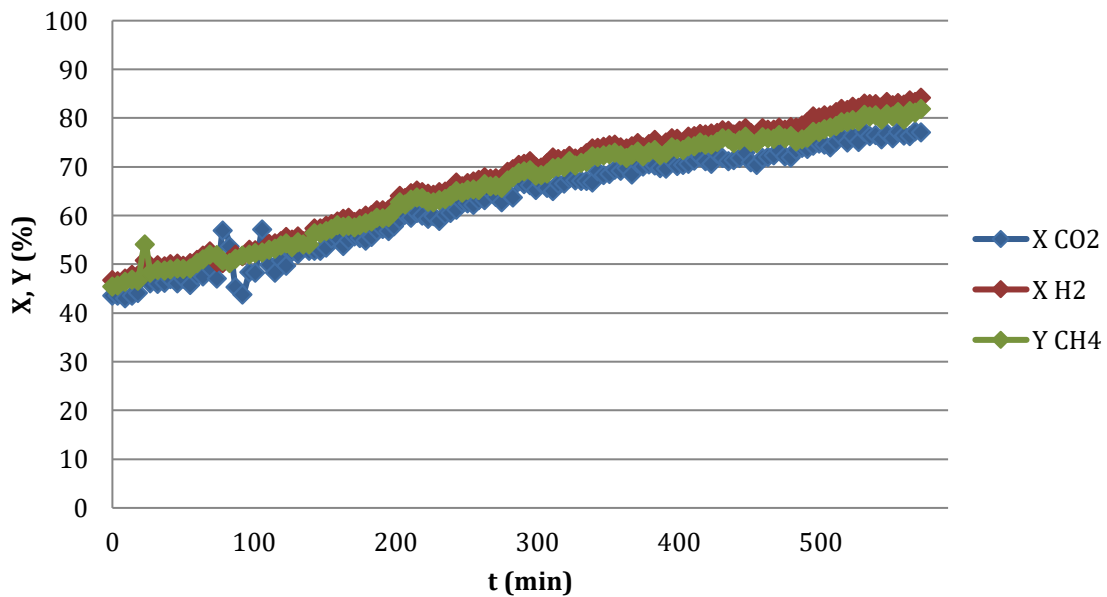
4. ENTSEGUA:

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 1,4 \text{ g}$
Katalco
- $P = 10 \text{ bar}$
- $T = 275 \text{ °C}$

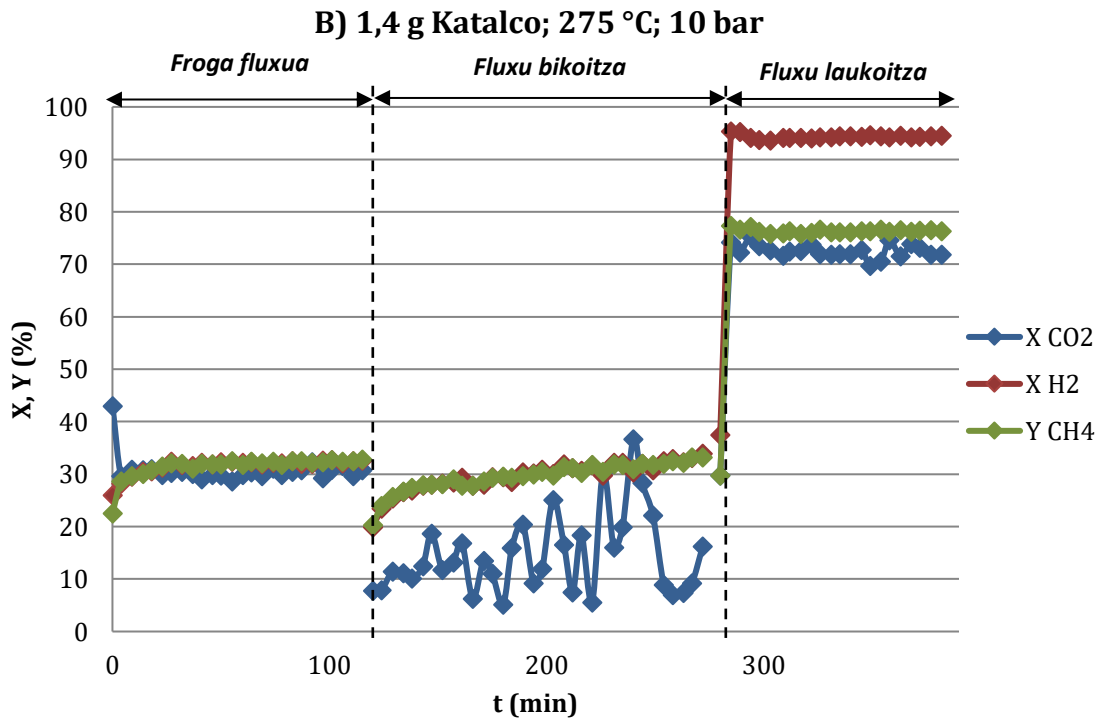
Taula 5: Aztertutako fluxuak

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO2	45.3	90.6	181.2
H2	147.7	295.4	590.8
N2	75	150	300

A) 1,4 g Katalco; 275 °C; 10 bar



Grafikoa 15: 4A) entseguko emaitzak



Grafikoa 16: 4B) entseguko emaitzak

Baldintza hauetan bi saiakuntza burutu dira; lehenengoan (A) ikusten denez, temperatura jaistean hasierako erreazioaren konbertsioa nabarmenki murrizten da %45eko errendimenduak erakutsiz. Hala ere, errendimendu hau handituz doa denbora pasatzen den heinean, 10 orduren buruan ia ia egonkortasuna lortuz, %82ko konbertsioan. Puntu honetan fluxuak bikoitzu dira, eta orduan erreaktoreko presio jaitsiera handiegia izan da, hartutako balioak baliogabetuz; horregatik, entsegua eten da eta berriz ere hasi da (froga fluxua berriz ere neurtuz), emaitza nahiko ezberdinak lortu direlarik bigarren (B) saiakuntzan. 6. grafikoa ikus daitezkeenez, etekina nabarmenki murrizten da, %33 inguruan egonkortzen delarik froga fluxuetan eta baita fluxu bikoitzean ere.

Aipatu beharra dago 5. Grafikoa froga fluxuaren balioak soilik adierazten dituela; izan ere, A) saiakuntza bukatu baino lehen eten behar izan genuen, fluxu bikoitzak ezartzean erreaktoreko presio-jaitsiera handiaren ondorioz.

Baldintza hauetan lortutako bi emaitzak hain dira ezberdinak ezen datuak esanguratsuak izateko hirugarren entsegu bat burutu beharko litzatekeela, emaitzen fidagarritasuna konprobatzeko eta egokiena edo errealena zein den jakiteko; hala ere, denbora dela eta, ez da hirugarren entsegurik burutu, eta presioaren igoerak duen eragina aztertzea erabaki da.

5. ENTSEGUA:

Gehiegizko errektiboen eragina aztertzeko eta kontuan hartuz errektzioaren etekina CO₂-ren konbertsioarekiko definitu dela, entsegu hau gehiegizko hidrogenoarekin burutu da (ez da erlazio estekiometrikoan (1:4) elikatu, baizik eta ≈ 1:5 erlazioan).

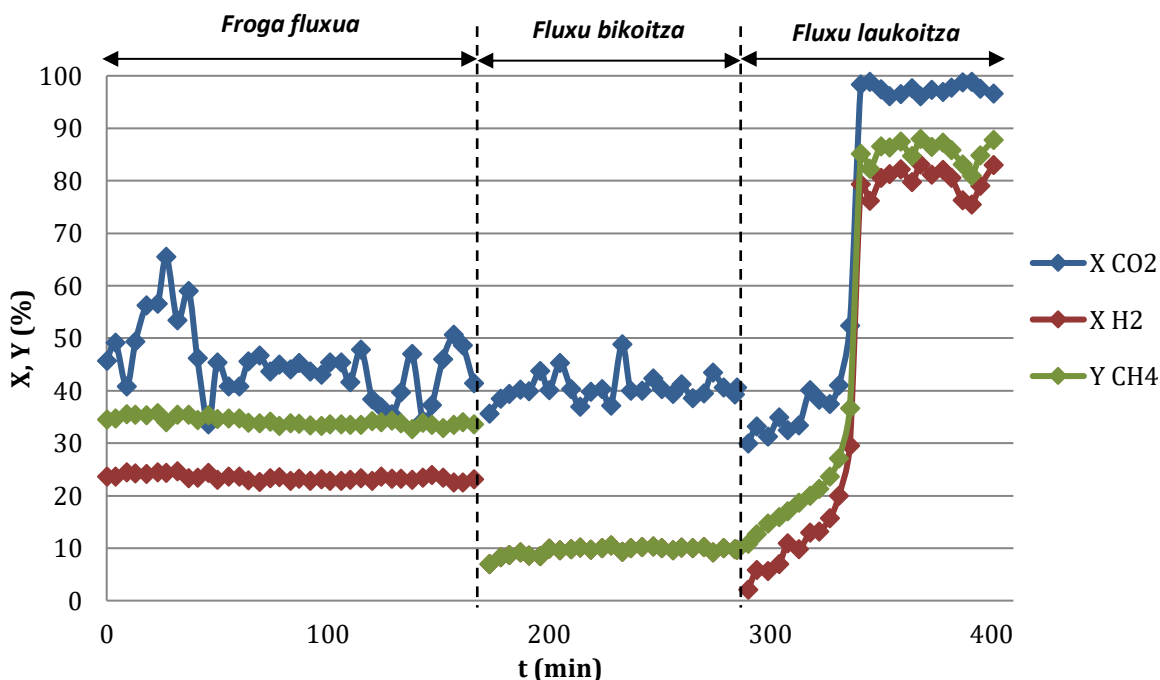
Entsegu hau burutzeko arrazoa Le Chatelierren printzipioan oinarritzen da, zeinaren arabera, errektiboen fluxua handitzean errektzioa eskuinera desplazatzen den. Horrela, temperatura jaitsiera gehiegizko hidrogenoa sartuz konbertsitatea da asmoa, 275 °C-tan burutu den aurreko entseguan egon den errendimendu jaitsiera ekidin daitekeen ikusteko.

Taula 6: Aztertutako fluxuak gehiegizko H₂ -rekin

- m_{katalizatzaile} = 1,4 g Katalco
- P = 10 bar
- T = 275 °C

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO ₂	31,7	63,4	126,8
H ₂	159	318	636
N ₂	75	150	300

1,4 g Katalco; 275 °C ; 10 bar; gehiegizko H₂



Grafikoa 17: 5. entseguko emaitzak

Grafiko honetan argi ikus daiteke hidrogenoaren gehikuntzak ez duela errendimenduan eraginik, izan ere, bere fluxua igota (erlazio estekiometrikoarekin alderatuz), haren konbertsioa baxuagoa da, eta honek esan nahi du gehiegi elikatzen ari dela eta ezin duela guztiak

erreakzionatu. Horrela, erreakzioaren errendimendua ere murrizten da, maximotik (CO₂-ren konbertsioetik) gehiago aldentuz. Orokorrean konbertsioak behera egin du, azkeneko etapa salbuespena izanik, baina kasu horretan, fluxuak laukoiztean erreaktoreko tenperaturak ere nabarmenki egin du gora (ia 437 °C-tara ailegatuz) eta horrek emaitza hauen fidagarritasuna zalantzan jartzen du, tenperaturaren igoeraren eraginez igo baitaiteke konbertsioa, nahiz eta errealtatean ez duen erreaktibo kantitate handiagoak erreakzionatzen.

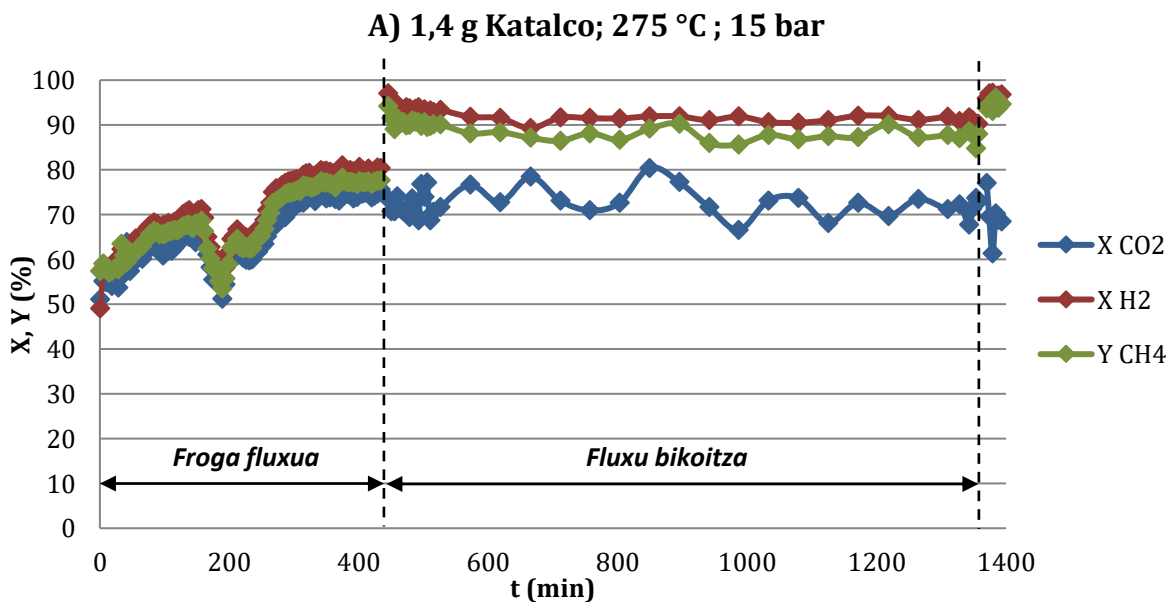
Beraz, guzti honekin ondoriozta daiteke ez dela posiblea tenperatura baxuagoetan konbertsio altuagoak lortzea gehiegizko hidrogenoa sartuz, eta horregatik hurrengo entseguan erreaktibo-emariaren erlazio estekiometrikoa mantentzea erabaki da, baina presio altuagoak erabiliz, presio altuagoek ere erreakzioa eskuinerantz bultzatzea espero baita, hots, mol kantitate txikiagoa dagoen aldera (Le Chatelierren printzipioan oinarrituz).

6. ENTSEGUA:

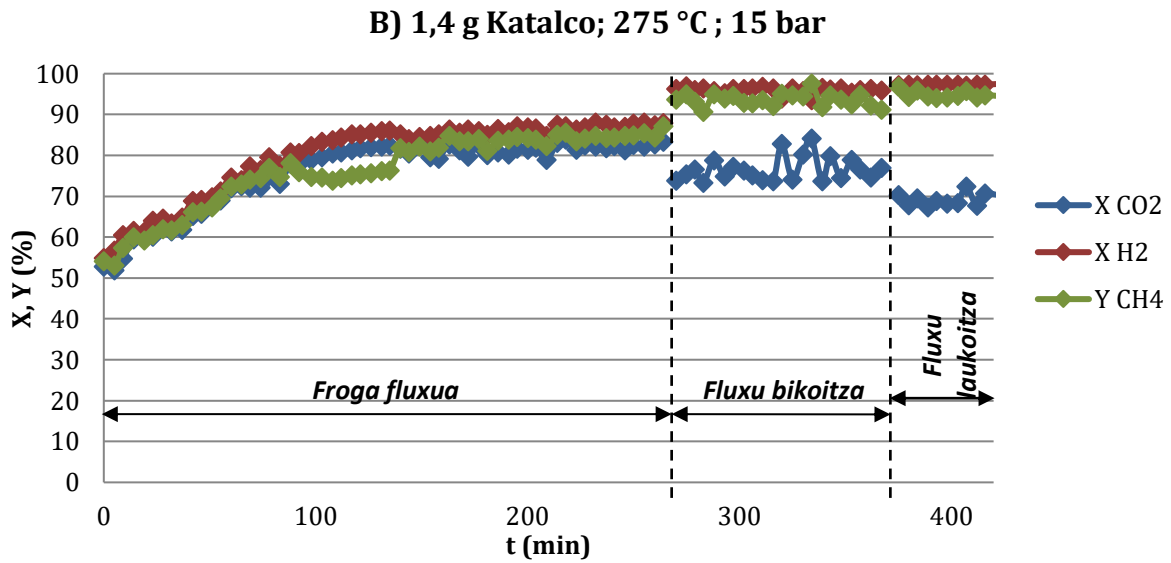
- $m_{\text{katalizatzaile}} = 1,4 \text{ g}$
Katalco
- $P = 15 \text{ bar}$
- $T = 275 \text{ °C}$

Taula 5: Aztertutako fluxuak

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO ₂	45.3	90.6	181.2
H ₂	147.7	295.4	590.8
N ₂	75	150	300



Grafikoa 18: 6A) entseguko emaitzak



Grafikoa 19: 6B) entseguko emaitzak

Kasu honetan ere bi entsegu burutu behar izan dira, lehenengo saiakuntzako emaitzetan detektatutako arazoengatik. Izan ere, A) kasuan ikusten denez, konbertsioak eta etekina jaisten hasten dira 150 minutuaren inguruan, arrazoi ezezagun batengatik; hala ere, jaitsiera hori berreskuratu egiten da eta 500. minutuaren inguruan egonkortasuna lortzen da, %77ko etekinean. Behin egonkortuta, fluxuak bikoizten dira, etekina hamar puntu inguruan handitzea lortuz; aipagarria da ohantzearen temperatura ere nahiko igo dela fluxuak bikoiztean, 350 °C -tararte, eta horrek neurketen erroreak ekar ditzake, emaitzen fidagarritasuna arriskuan jarriz. Hala ere, temperaturaren igoera hori errektore barnean ematen den erreazio exotermikoan askaturiko beroak justifika dezake, eta horregatik, egonkortzean entseguarekin jarraitu da, fluxuak laukoiztuz.

Baina fluxu laukoitzak ezartzean, temperaturak nabarmenki egin du gora, ia 420 °C -taraino iritsiz, eta horrekin batera errektorean izugarriko karga galerak egon dira (20 minututan 1,7 baretako presioa markatzen zuen presio neurgailuak); ondorioz, entsegua eten behar izan da eta baldintza berdinetan beste saiakuntza bat burutu da, emaitzak alderatu ahal izateko.

Horrela, B) saiakuntzan emaitza zentzudunagoak lortu dira, esperotakoari gehiago hurbilduz; horrela, etekina %54 inguruan dago erreazioa hastean, baina jaitsiera nabarmenik gabe igoz doa %87an egonkortzen den arte. Berriz ere egonkortasuna lortzean fluxu bikoitzak ezarri dira, eta bertan etekinaren salto gorakorra igarri daiteke 6-7 puntu ingurukoa. Egoera honetan erreazioaren konbertsioa azkar egonkortzen da eta fluxuak laukoizten dira; hau egitean, metanoaren etekina ia-ia konstante mantentzen dela ikus daiteke, %94 inguruan mantenduz.

Hortaz, baldintza hauetan erreazioaren etekin maximoak erregistratu dira, eta nahiz eta fluxu baxuetan konbertsio altuak lortzeko bi ordu inguru beharrezkoak diren, gainerako saiakuntzekin alderatuta ere konbertsio altuak kontsidera daitezke. Horregatik, adsorbatzailearekin entseguak

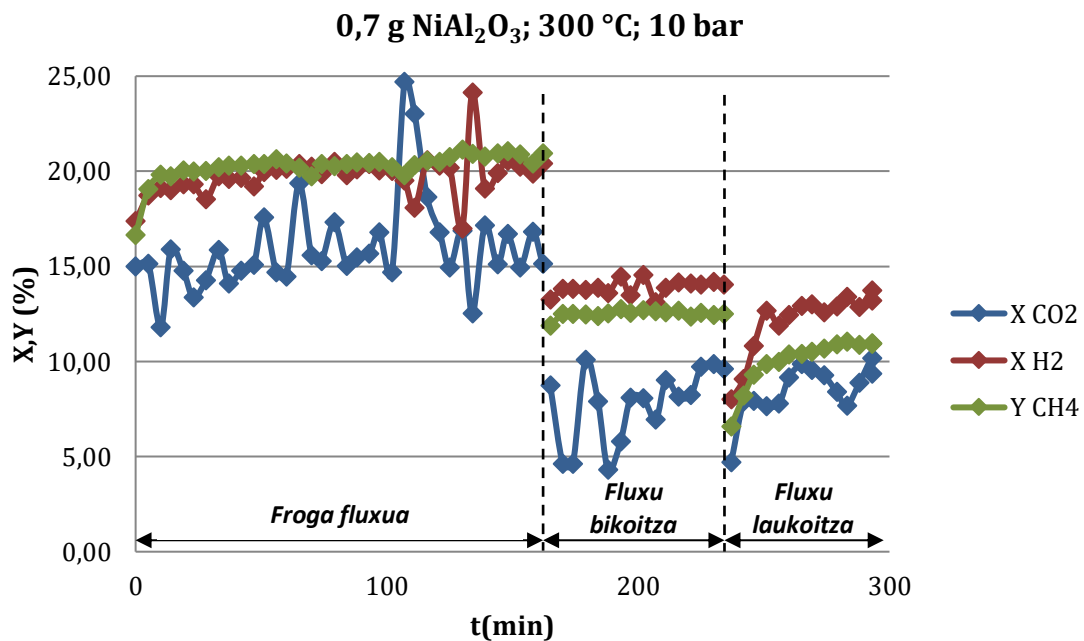
burutzerako orduan baldintza hauek ezarriko dira, eta hauek konstante mantenduta fluxuak eta adsorbatzaile desberdinak frogatuko dira, haien eragina eta erabilera zehazteko.

7. ENTSEGUA:

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 0,7 \text{ g NiAl}_2\text{O}_3$
- $P = 10 \text{ bar}$
- $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Taula 5: Aztertutako fluxuak

	Froga-fluxuak (Nml/min)	Fluxu bikoitza (Nml/min)	Fluxu laukoitza (Nml/min)
CO2	45.3	90.6	181.2
H2	147.7	295.4	590.8
N2	75	150	300



Grafikoa 20: 7. entseguko emaitzak

Amaitzeko, beste katalizatzaile baten erabilera frogatu da hasierako baldintzetan (300 °C, 10 bar), nikel alumina (NiAl₂O₃) katalizatzailea, hain zuzen ere. Horrela, katalizatzaile ezberdina erabiltzeak konbertsioan duen eragina azter daiteke, metanizazio erreakzioarako egokiena aukeratu ahal izateko.

Emaitza hau baldintza berean Katalco katalizatzailea erabilitako entseguarekin alderatuko da, 2. Entseguarekin (3. Grafikoa), alegia. 10. Grafikoa ikus daitekenez, katalizatzaile honek komertzialak baino errendimendu askoz baxuagoak aurkezten ditu 2. entseguko errendimenduekin konparatuz, hau da, katalizatzaile komertzialak askoz hobeto funtzionatzen du, eta horregatik hau erabiliko da amaierako entseguetan, adsorbatzailearekin batera.

7.2. ENTSEGUAK ADSORBATZAILEA ERABILITA

Erreakzio baldintza optimoen bilaketan lortutako emaitzen analitik ondorioztatu dira adsorbatzailearekin entseguak egiteko erabiliko diren baldintzak, honako hauek izan direlarik:

- $m_{\text{katalizatzaile}} = 1,4 \text{ g Katalco}$
- Presioa: 15 bar
- Temperatura: 275 °C
- Sarrera fluxuak: proiektu honetan adsorbatzailearekin erreakzioan froga fluxuak soilik erabili dira (etorkizunean metodologia atalean zehaztutako 3 fluxuekin entseguak burutzea espero den arren):
 - 45,3 ml CO₂/min
 - 147,7 ml H₂/min
 - 75 ml N₂/min

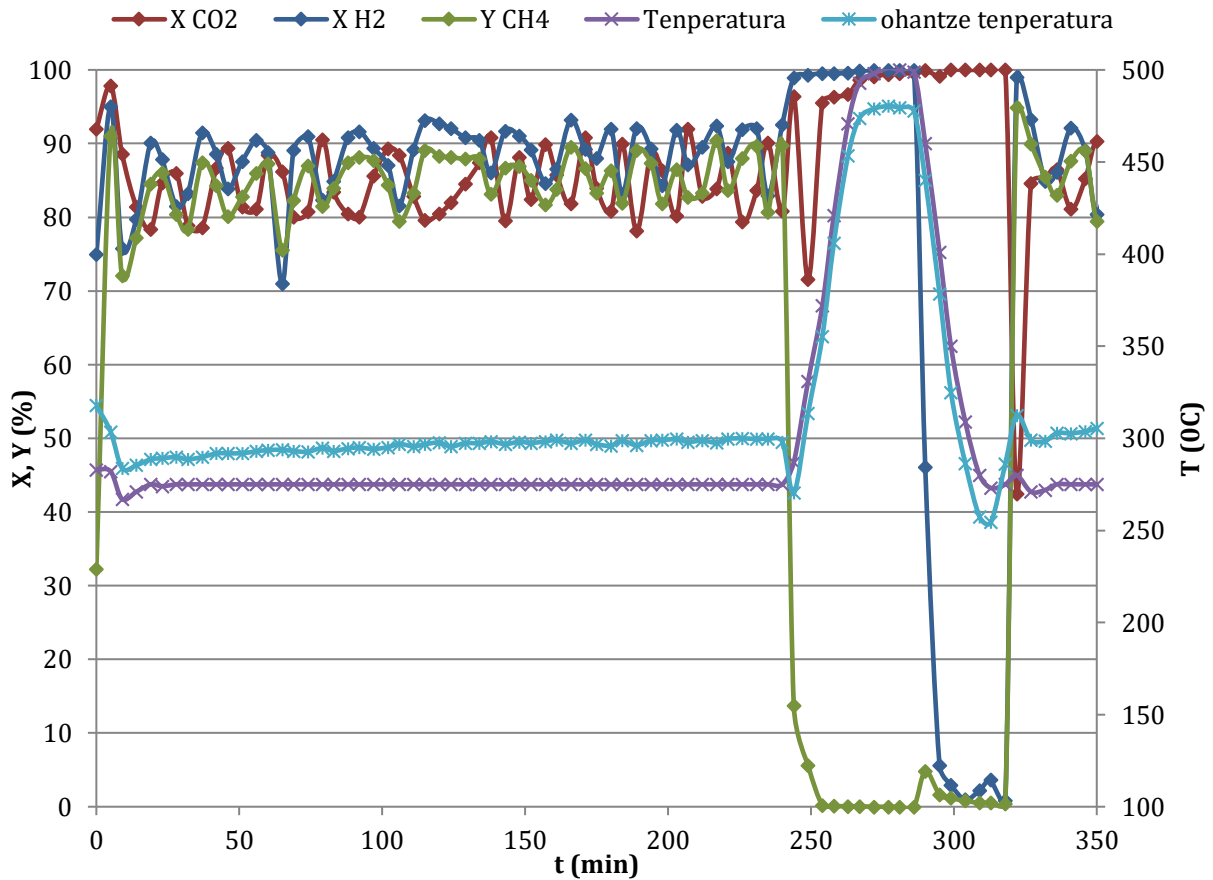
Atala honetan, errektore katalitikoan adsorbatzailea ere sartuko da katalizatzailearekin nahastuta, eta erreakzioa burutzen den heinean erreakzioaren errendimendua ikuskatuko da, adsorbatzailearen presentziak errendimendu horretan duen eragina alderatzeko.

Adsorbatzailea asetze puntura iristen denean, erreakzioa eten egingo da, errektiboaren fluxuak kenduz, eta errektorearen temperatura igoaraziko da (500 °C ingurura): desortzio prozesua hasiko da.

Desortzioan biltzen den ura eta adsortzio denbora kontuan hartuz masa balantzetik kalkulatzen den ura ere konparatuko dira, desortzioaren bidez lortzen den adsorbatzailearen erregenerazioa zehaztu ahal izateko.

Horrela, adsortzio/desortzio denbora erlazioak kalkulatu ahal izatea espero da, maila industrialeko prozesuetan burutzea posiblea litekeen ezagutzeko.

Hurrengo grafikoak entsegu honetan lortutako emaitzak erakusten ditu:

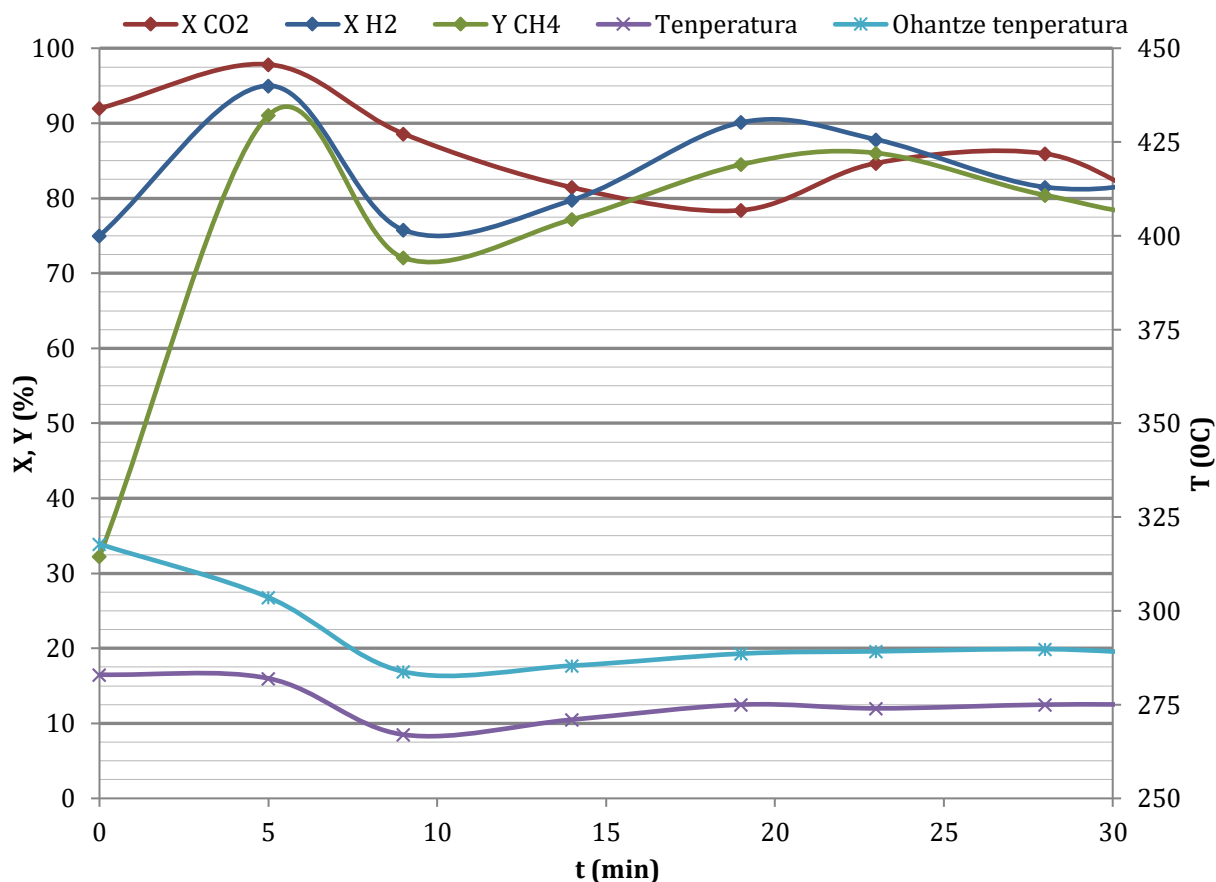


Grafikoa 21: Adsorbatailearekin burututako entseguko emaitzak

Ikusten denez, ez da etekina egonkortzea lortu, gorabehera nabarmenak aurkezten dituelarik; horregatik, batz besteko etekin bat kontsideratuko da, %85ekoa prozesu osoan eta %90ekoa adsortzio tartean (hots, lehenengo 10-15 minututan, aurrerago azalduko denez).

Bestalde, grafikoan temperatura aldakuntzari erreparatuz, desortzioa 250 minutuan hasten dela ikus daiteke; desortzioa burutu ostean konbertsioaren igoera nabarmena ikusi beharko litzateke, baina temperatura ez denez guztiz egonkor, emaitza hauek ez dira oso fidagarriak izango;

Bestalde, Peltierraren mailari erreparatuz (eta baita 11. Grafikoaren hasiera-hasieran dagoen CO₂-aren konbertsioaren gorakada begiratzuz, ondoren murriztu eta egonkortzen dena), desortzio prozesua askoz arinago eman beharko litzatekeela ondorioztatu da, izan ere, honen arabera adsortzioa soilik lehenengo 10-15 minututan ematen da. Emaitzetan ageri denez, tarte horretan Peltierraren maila egonkor mantentzen da, baina une horretatik aurrera mailak gora egiten du, eta horrek adierazten du ura bertatik ateratzen ari dela, eta hortaz, ez dela adsortziorik gertatzen erreaktorean. Beraz, hasierako tartean zoom eginez:



Grafikoa 22: Adsorbatzailearekin burututako entseguko emaitzak, 0-30 min

12. grafikoan ikus daitekeenez, metanoaren errendimenduak nabarmenki egiten du gora lehenengo bost minututan, eta gero egonkortuz doa 10-15 minutu igarotzean. Temperaturaren kurbari erreparatuaz etekinaren igoera hori temperaturaren murrizpenarekin dator bat, eta honek adierazten du entsegua hastean bat-batean temperatura igo denez (ezarritakoa baino altuagoa baita), etekina ere igotzen hasi dela, temperatura altuaren eraginez, baina temperatura guk ezarritakoa egonkortu ahala (275 °C-tan, alegia), etekinak ere behera egin du, eta une horretatik aurrera (10-15 minututik aurrera) bai errendimenduak bai temperaturak egonkortzeko joera hartu dute.

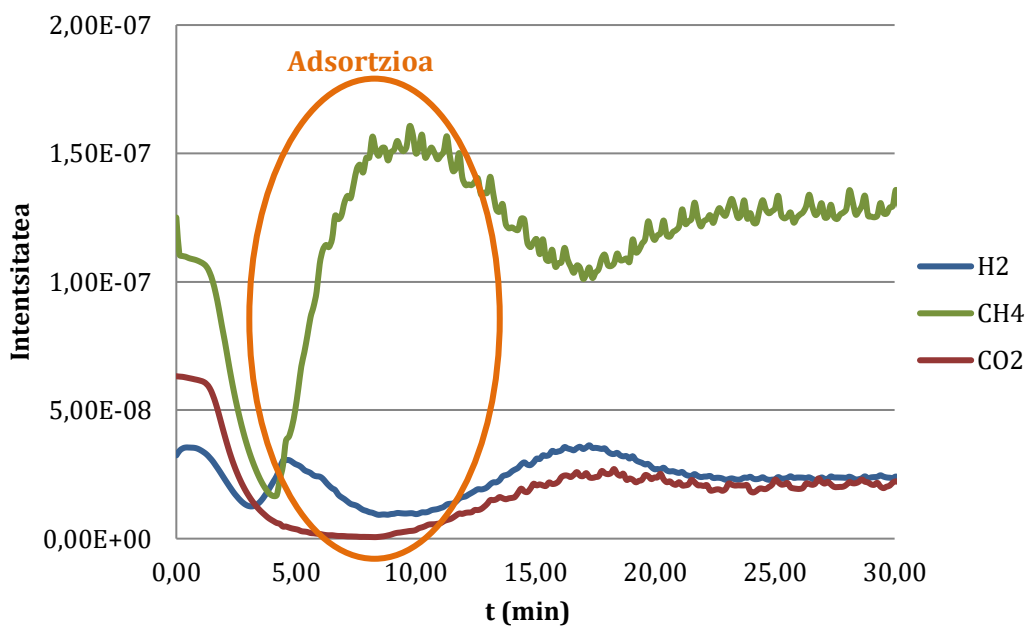
Tendentzia bera erakusten dute CO₂ eta H₂ konbertsioen kurbek, baina hasierako gorakortasuna askoz ere leunagoa izanda, eta hori adsortzioa egotearen seinalea izan daiteke.

Horrez gain, grafiko honetan ere argi ikusten da lehenengo 10 minututan temperaturak behera egiten duela, 15-20 minuturen buruan egonkortasuna lortzen duelarik.

Hala ere, μ -GC kromatografoarekin tarte horretan lortutako datuak eskasak dira ondorio fidagarriak atera ahal izateko, eta horregatik masa-espektrometro bat erabiliko da, honek emaitzak segunduro aurkezten baititu (ez ditu kontzentrazioak emango ez baita bere kalibrazioa

burutu, baina jakinik berak emandako intentsitateak kontzentrazioarekiko proportzionalak direla, hauen aldakuntza azter daiteke).

Masa-espektrometroan plantaren irteerako emariak eremu magnetiko edo elektrostatiko baten eragina jasaten du, zeinak konposatuaren kargaren eta bere masa molarraren arabera hauek desbideratzea eragiten duen (kasu batzuetan ere molekula apurtzea (ionizatzea) eragin dezake eremu honek); horrela, ioiak (edo molekula kargatuak) masa-karga erlazioaren arabera sailkatzen ditu. Gure kasuan, 44 g/mol (CO_2) 2 g/mol (H_2) eta 16 g/mol (CH_4) masadun konposatuaren datuak interesatzen zaizkigu. Horien datuekin, hurrengo grafikoa irudikatu da:



Grafikoa 23: Masa-espektrometroan lortutako emaitzak

Grafiko honetan era argiagoan ikusten da gas bakoitzaren aldakuntza: lehenengo bost minutuak sarrerako kontzentrazioen egonkortzean igarotzen dira, baina bosgarren minutuan metanoaren produkzioa nabarmenki hasten dela ikus daiteke, eta aldi berean, H_2 eta CO_2 -aren kontzentrazioak behera egiten dute (zeinak zentzua duen, momentu horretan metano gehiago produzitzen ari baita eta horretarako, hidrogeno eta karbono dioxido gehiago kontsumitu beharko da).

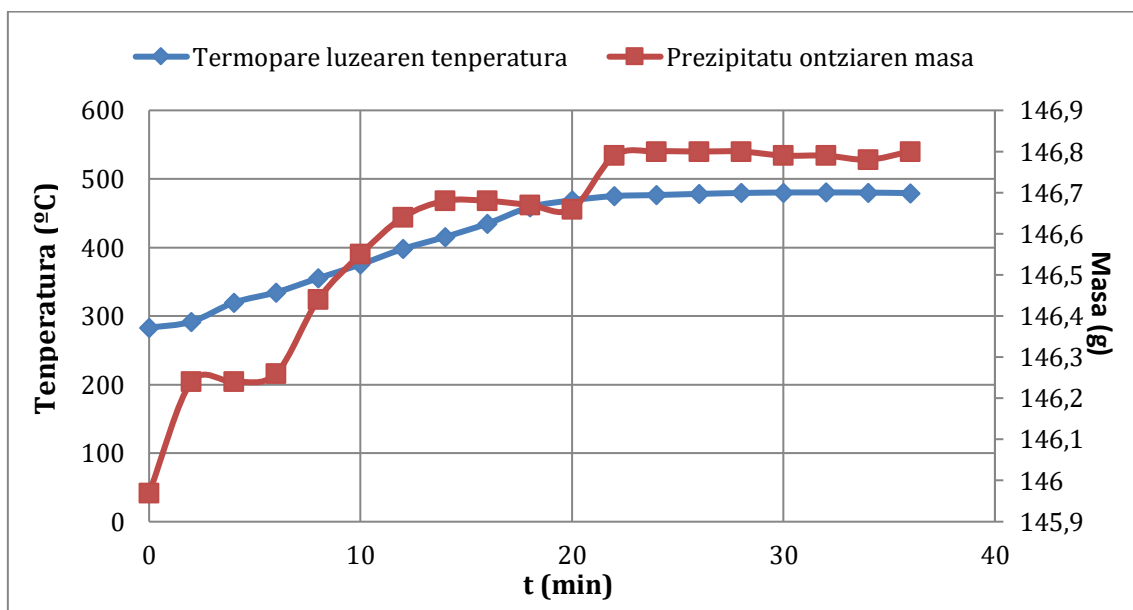
Hala ere, hamargarren minutura arte soilik ematen da igoera hau, une horretatik aurrera metano-kantitatea murrizten hasten delarik (eta H_2 eta CO_2 -arena igotzen), eta 10-15 minutuko tartean egonkortasuna errekuaratzen da, baina hamargarren minutuan baino kontzentrazio baxuagoan.

Honek adierazten du 5-10 minutu tartean adsortzioa gertatzen dela, eta horren ondorioz metanoaren produkzioa maximoa dela, kontzentrazio maximoa erregistratzen delarik

10. minutuan. Hala ere, hortik aurrera ura sortzen denez konbertsioa apur bat murriztuko da, eta horregatik ez da kontzentrazio hain alturik lortzen une horretatik aurrera.

Guzti honekin ondoriozta daiteke adsorbatzailearen desortzioa 10 minuturen buruan burutu beharko litzatekeela adsortzio gabeko erreakzioa ekidin nahi bada (horrela, teorikoki konbertsio maximoa ziurtatuko litzateke uneoro).

Esan bezala, desortzio prozesua tenperaturaren igoeraren bidez burutu da, eta bertatik lortutako datuetatik adsorbatzaileak xurgatu duen ura kalkula daiteke. Horretarako, tenperatura igotzen den ahala desorbatzen den ur masa neurtuko da, balantzaren gainean dagoen prezipitatu ontzian bilduko baita ur hori:



Grafikoa 24: Masa eta tenperaturaren aldakuntza desortzio prozesuan

Adsorbatzaileak xurgatutako ur guztia desorbatu dela suposatuz:

$$m_{adsorbatua} = m_{desorbatua} = m - m_0 = 146,8 - 145,97 = 0,830 \text{ g H}_2\text{O}$$

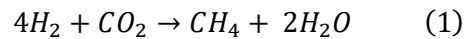
Suposizio hori onargarria dela konprobatzeko, uraren masa balantzea burutuko da lehenengo 14 minutuetan, izan ere une horretatik aurrera, gutxi gorabehera, hasi da ura agertzen Peltierrean, eta beraz, hori kontsideratuko da adsortzio denbora ($t = 14 \text{ min}$). Lehenago aipatu den moduan, kontuan hartuko da ere denbora tarte honetan konbertsioa %90ekoa dela (bataz bestez). Materia balantzea egiteko CO₂-ren datuak hartuko dira kontuan, esan bezala, honen konbertsioak adierazten duelako errendimendu maximoa.

Horretarako, GC-aren datuekin kalkulaturako fluxua onartuko da, zeinaren arabera, masa-fluxu kontrolagailuen "set point"-ean 45,3 NmL·min⁻¹ ezartzean (hau entseguan erabili den CO₂ fluxua

izanik), errealitatean $40,9 \text{ NmL CO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ sartzen diren. Beraz, gas idealen legea kontuan hartuz ($PV = nRT$):

$$40,9 \frac{\text{NmL CO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{L}}{10^3 \text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = 1,827 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}}$$

Horrela, metanizazio erreakziotik:



$$1,827 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CO}_2} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot 14 \text{ min} \cdot 0,9 = 0,829 \text{ g H}_2\text{O}$$

Beraz, datu hauek kontuan hartuz suposizioa egokia da, estekiometrikoki kalkulaturako uraren sorrera desortzioan pisaturakoaren berdina baita, eta horrek esan nahi du tarte horretan sortzen den ur guztia adsorbatzen dela.

8. EGITEKOEN AZALPENA ETA GANTT DIAGRAMA

8.1. PLANIFIKAZIOA

Atal honetan proiektua hau aurrera eramateko kontuan izan den planifikazioa deskribatuko da, berau etapa desberdinetan banatuz; horrez gain, etapa bakoitza deskribatuko da, hau burutzeko behar den epea eta baliabideak adieraziz. Behin etapak definituta, Gantt diagrama aurkeztuko da, non proiektu osoaren antolamendua modu bisualean adieraziko den.

1. ETAPA: AZTERKETA BIBLIOGRAFIKOA

- **Deskribapena:** etapa honetan PtG teknologiaren buruzko informazioa bilatuko da, zertan datzan jakin eta gaur egungo egoera ezagutzeko, baita entseguak burutzeko baldintzak mugatzeko eta egokiro lan egin dezaketen adsorbatzaileak ezagutzeko.
- **Baliabide teknikoak:** erreferentzia bibliografikoak
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 50 h
 - **Zuzendaria:** 15 h
- **Epeak:** 12 aste (2018/01/29 – 2018/04/15)

2. ETAPA: BALDINTZA OPTIMOEN ZEHAZTAPENA

2.1. MASA FLUXU KONTROLAGAILUEN KALIBRAZIOA

- **Deskribapena:** entseguak hasi aurretik ekipoak kalibratu behar dira, haietatik lortutako emaitzen fidagarritasuna bermatu ahal izateko. Etapa honetan plantaren masa-fluxu kontrolagailuak karibratuko dira, haietan ezarritako balioa eta burbujimetroarekin neurtutako emaria konparatuko direlarik.
- **Baliabide teknikoak:** μ -GC eta Ez Chrom programa, planta, gas emariak, hodiak, balbulak, burbujimetroa, kronometroa, termometroa eta ordenagailua (Excela).
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 5 h
 - **Zuzendaria:** 2 h
- **Epeak:** 1 aste (2018/02/05 - 2018/02/09)

2.2. KROMATOGRAFOAREN KALIBRAZIOA

- **Deskribapena:** kromatografoak emandako azalera fidagarriak izateko eta konposatu bakoitzaren erantzun faktoreak ziurtatzeko ekipo hau kalibratu behar da.
- **Baliabide teknikoak:** μ -GC eta Ez Chrom programa, planta, gas emariak eta kalibrazio botilak, hodiak, balbulak, ordenagailua (Excela) eta aurreko urteetako datuak.
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 10 h
 - **Zuzendaria:** 3 h
- **Epeak:** 1 aste (2018/02/12 - 2018/02/16)

2.3. KATALIZATZAILEAREN PRESTAKETA

- **Deskribapena:** baldintza optimoen zehaztapenean erabiliko den katalizatzailea pelletetan dator eta errektorean sartzeko tamaina zehatz bat izan behar duenez, katalizatzailea baheketa prozesu baten bidez prestatu beharra dago.
- **Baliabide teknikoak:** katalizatzailea, morteroa, baheak eta izendatutako boteak.
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 25 h
 - **Zuzendaria:** 1 h
- **Epeak:** 2 aste (2018/02/19 - 2018/03/02)

2.4. ERREAKTOREAREN PRESTAKETA

- **Deskribapena:** entsegu bakoitza burutzeko errektore bat prestatu behar da, hau da, errektorea bete eta plantan muntatu behar da.
- **Baliabide teknikoak:** giltza ingelesa eta giltza lauak, katalizatzailea, CSi lodia eta fina, balantza, kriseiluak, probeta, hodiak eta azkoinak, termopare gehigarria...

- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 10 h
 - **Zuzendaria:** 1 h
- **Epeak:** 6 aste (2018/03/05 - 2018/04/19)
- **Aurrekariak:** katalizatzailearen prestaketa

2.5. ESPERIMENTAZIOA

- **Deskribapena:** plantan esperimentuak burutuko dira adsorbatzailerik gabe.
- **Baliabide teknikoak:** μ -GC eta Ez Chrom programa, planta eta Process@ programa, gas emariak, errektorea, termometroa, hodiak, balbulak, burbujimetroa, ordenagailua (Excela)...
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 80 h
 - **Zuzendaria:** 10 h
- **Epeak:** 6 aste (2018/03/06 - 2018/04/20)
- **Aurrekariak:** kalibrazioa eta errektorearen prestaketa

2.6. EMAITZEN ANALISIA

- **Deskribapena:** entseguetatik lortutako emaitzak aztertuko dira erreakzio-baldintza optimoak zehaztu ahal izateko, ondoren adsortzioa integratzen duen metanizazio prozesuan erabiliko direnak.
- **Baliabide teknikoak:** ordenagailua (Excela) eta 1. Eapan lortutako ezagutza
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 15 h
 - **Zuzendaria:** 5 h
- **Epeak:** 1 aste (2018/04/23 - 2018/04/25)
- **Aurrekariak:** esperimentazioa

3. ETAPA: ADSORBATZAILEEN FROGAPENA ERREAKTOREAN

3.1. ADSORBATZAILEEN PRESTAKETA

- **Deskribapena:** adsorbatzailea kaltzinatu beharra dago bahetu aurretik; gainera, hauts moduan datorrenez eta erreaktorean sartzeko katalizatzailearen partikula tamaina bera izan behar duenez, prentsatu eta bahetu beharko da.
- **Baliabide teknikoak:** adsorbatzailea (zeolita eta lantana), labea, prentsa, morteroa, baheak eta izendatutako boteak.
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 20 h
 - **Zuzendaria:** 2 h
- **Epeak:** 2 aste (2018/04/26 - 2018/05/10)

3.2. ERREAKTOREAREN PRESTAKETA ADSORBATZAILEAREKIN:

- **Deskribapena:** entsegu bakoitza burutzeko erreaktore bat prestatu behar da, hau da, erreaktorea bete eta plantan muntatu behar da.
- **Baliabide teknikoak:** giltza ingelesa eta giltza lauak, katalizatzailea, adsorbatzailea, CSI lodia eta fina, balantza, kriseiluak, probeta, hodiak eta azkoinak, termopare gehigarria...
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 10 h
 - **Zuzendaria:** 1 h
- **Epeak:** 4 aste (2018/05/11 - 2018/06/06)
- **Aurrekariak:** 2. Etapa eta adsorbatzailearen prestaketa

3.3. ESPERIMENTAZIOA ADSORBATZAILEAREKIN:

- **Deskribapena:** plantan esperimentuak burutuko dira adsorbatzailea frogatzeko.
- **Baliabide teknikoak:** μ -GC eta Ez Chrom programa, planta eta Process@ programa, gas emariak, erreaktorea, termometroa, hodiak, balbulak, burbujimetroa, ordenagailua (Excela)...

- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 65 h
 - **Zuzendaria:** 5 h
- **Epeak:** 4 aste (2018/05/14 - 2018/06/08)
- **Aurrekariak:** erreaktorearen prestaketa adsorbatzailearekin

3.4. EMAITZEN ANALISIA

- **Deskribapena:** entseguetatik lortutako emaitzak aztertuko dira adsorbatzailearen eragina zehaztu ahal izateko.
- **Baliabide teknikoak:** ordenagailua (Excela) , 2. Etapako emaitzak eta 1. Eapan lortutako ezagutza
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 10 h
 - **Zuzendaria:** 5 h
- **Epeak:** 1 aste (2018/06/08- 2018/06/12)
- **Aurrekariak:** esperimentazioa adsorbatzailearekin

4. ETAPA: PROIEKTUAREN TXOSTENA IDAZTEA

- **Deskribapena:** aurreko etapetatik lortutako informazioa bildu eta egituratuko da, haietatik atera daitezkeen ondorioak adieraziz. Horrez gain, proiektua aurrera eramateko erabilitako plangintza eta aurrekontua deskribatuko dira.
- **Baliabide teknikoak:** ordenagailua
- **Giza baliabideak:**
 - **Ikaslea:** 100 h
 - **Zuzendaria:** 10 h
- **Epeak:** 20 aste (2018/02/01- 2018/06/25)

8.2. MUGARRIAK

Taula 7: Proiektuaren mugarriak

ZENBAKIA	MUGARRIA	DATA
1	Baldintza optimoen esperimentazioa hasi	2018/03/06
2	Baldintza optimoen esperimentazioa amaitu	2018/04/23
3	Adsorbatzailedun esperimentazioa hasi	2018/05/14
4	Adsorbatzailedun esperimentazioa amaitu	2018/06/15
5	Proiektua onartu	2018/06/27

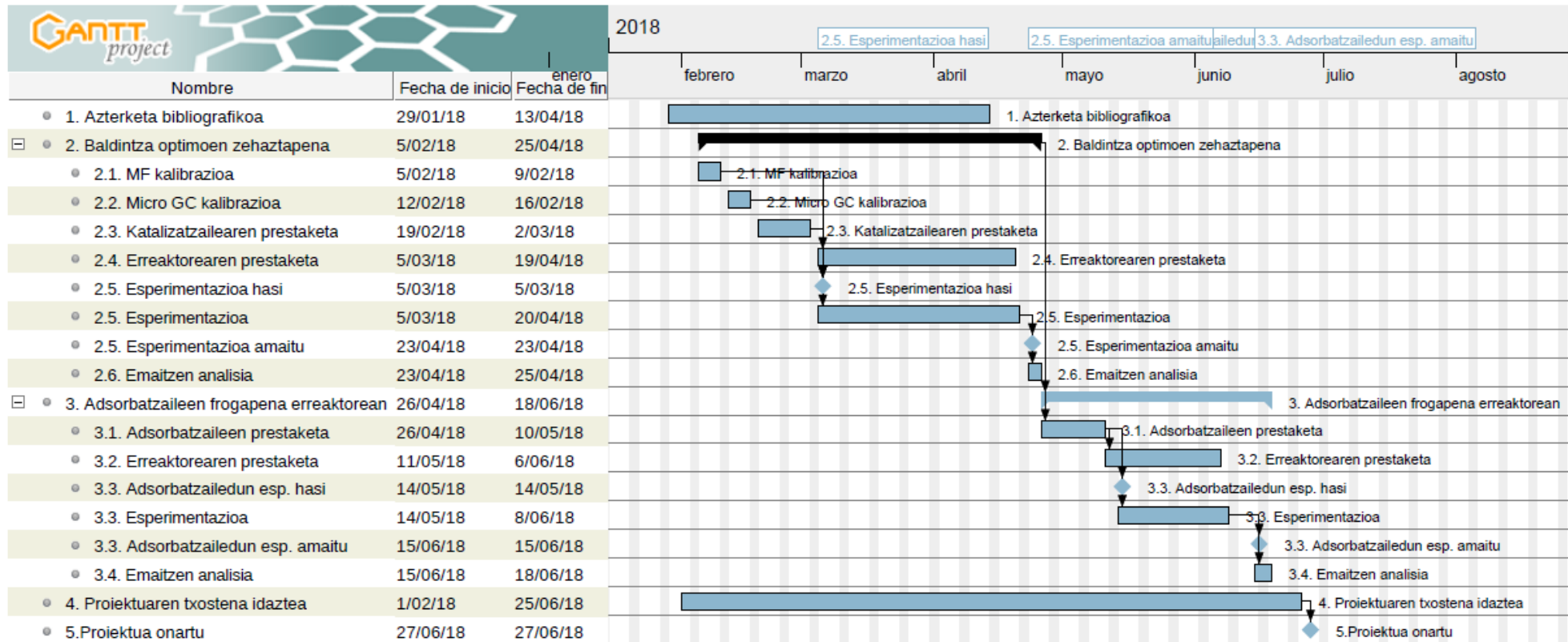
Lehen mugarriak baldintza optimoen zehaztapenari egiten dio erreferentzia, zehazki esperimentazioaren hasierari; esperimentuak hasi aurretik ekipo guztiak kalibratuta egongo dira (aurrekaria da baina ez kritikoa, esperimentazioa hasi aurretik prest egotearekin nahikoa baita) eta erreaktorea ere prestatuta egon beharko da (aurrekarietan zehaztu den moduan); Hala ere, erreaktorearen muntaia eta esperimentazioa aldi berean burutuko dira, hau da, lehenik eta behin erreaktore bat prestatuko da eta gero horrekin entseguak egingo dira, eta entsegu hori bukatzean erreaktore bera hustu eta berriz ere prestatuko da hurrengo entsegua burutzeko; horregatik ez da kritikotzat jotzen, eta kontuan hartuz erreaktorearen prestaketa esperimentazioaren aurrekaria dela, mugarría esperimentazioaren hasieran ezartzen da. Honen aurretik ere bilaketa bibliografikoaren parte bat eginda egon beharko da, baina honek ez du esperimentazioaren hasiera mugatuko, ez baita kritikoa ez aurrekaria.

Saiakuntza ezberdinak burutuko dira erreaktoreko baldintzak aldatuz, baina hauek ere data-muga bat dute zehaztuta, adsorbatzailearekin esperimentuak burutzeko denbora egotea ziurtatu behar baita, eta azken hauek burutu ahal izateko baldintza optimoak finkatuta egon behar baitira (hots, baldintza optimoen zehaztapena adsorbatzailedun esperimentazioaren aurrekaria eta mugarría izango da).

Horrez gain, adsorbatzailearekin entseguak hasi aurretik, adsorbatzailea prest egon beharko da, baina hau aurrekaria izan arren ez dago bide kritikoa, bere prestaketa ez baitago beste etapan menpe (denbora librea izatean egin daiteke nahiz eta baldintza optimoen emaitzarik ez izan); gainera, erreaktorearen prestaketa eta entseguarekin batera ere burutu daiteke, betiere kontuan hartuz bien aurrekaria dela, baina adsorbatzaile gehiago behar izatekotan hurrengo entseguetan, beranduago ere prestatu daitekeela.

Adsorbatzaileekin entseguak burutzeko denbora egon dadin zehazten da hirugarren mugarría. Bestalde, laugarrenak esperimentu hauek amaitzeko data-muga adierazten du, datu guztiak bildu eta aztertzeko denbora nahikoa dagoela bermatzeko. Behin datu guztiak izanda, txostena idazten amaitu daiteke, horrela bostgarren eta azken mugarrira helduz.

8.3. GANTT DIAGRAMA



Irudia 16: Gantt diagrama

9. AURREKONTUA

Atal honetan proiektuaren aurrekontua aurrkeztuko da, lan egindako orduak, makineria eta ekipoen amortizazioak eta proiektua burutzeko beharrezkoak diren gastuak kontuan hartuta.

9.1. BARNE-ORDUAK

Barne-orduek giza baliabideei egiten diete erreferentzia, hots, etapa bakoitza burutzeko langileek egin behar dituzten ordu kopuruari, plangintzaren atalean zehaztuta daudenak.

Giza baliabideak bi motatan sailka daitezke proiektu honetan: alde batetik, proiektuaren zuzendaria edo tutorea den ingeniari seniorra, eta bestetik, ikaslea edo praktiketako ingeniaria. Hauetako bakoitzak burututako orduak hurrengo taulan laburbiltzen dira:

Taula 8: Barne-orduek

	Praktiketako ingeniarien orduak	Proiektu zuzendariaren orduak
Azterketa bibliografikoa	50	15
Baldintza optimoen zehaztapena		
Fluxu kontrolagailuen kalibrazioa	5	2
Kromatografoaren kalibrazioa	10	3
Katalizatzailearen prestaketa	25	1
Erreaktorearen prestaketa	10	1
Esperimentazioa	80	10
Emaitzen analisia	15	5
Adsorbatzaileen frogapena erreaktorean		
Adsorbatzaileen prestaketa	20	2
Erreaktorearen prestaketa adsorbatzailearekin	10	1
Esperimentazioa adsorbatzailea erabiliz	65	5
Emaitzen analisia	10	5
Proiektuaren txostena idaztea	100	10
TOTALA	400	60

Langileetako bakoitzaren titulazioaren arabera haien soldata kontuan hartuz, barne-orduen kostu totala kalkula daiteke:

Taula 9: Barne-orduek dakarten kostua

	Kostua orduko (€/h)	Ordu kopurua (h)	Kostua (€)
Praktiketako ingeniaria	20	400	8000
Zuzendaria	60	60	3600
TOTALA			11.600 €

9.2. AMORTIZAZIOAK

Ondorengo taulan proiektuan erabilitako ekipoen amortizazioak ageri dira; haiek kalkulatzeko, aktibo finko bakoitzaren bizitza erabilgarria eta proiektuan bertan erabilitako denbora hartu dira kontuan:

Taula 30: Aktibo finkoen amortizazioak

Ekipoa	Kopurua	Kostua unitateko (€)	Kostu totala (€)	Bizitza erabilgarria [35] (urte)	Erabilitako denbora (urte)	Amortizazioa (€)
Kromatografoa	1	30000	30000	20	0.37	553.28
Planta	1	60000	60000	20	0.37	1106.56
Ordenagailuak	4	600	2400	6	0.68	270.49
Process@ softwarea	1	2000	2000	5	0.37	147.54
EZ Chrom softwarea	1	2000	2600	5	0.37	191.80
Microsoft lizentzia	2	78	156	4	0.68	26.37
k motako termoparea	2	175.8	351.6	5	0.37	25.94
Temperatura neurgailua	1	22	22	4	0.37	2.03
Burbujimetroa	1	80	80	5	0.37	5.90
Labea	1	1120	1120	8	0.05	6.89
Balantza	2	600	1200	5	0.24	56.56
425µ-ko bahea	1	97.3	97.3	15	0.16	1.06
500µ-ko bahea	1	123.4	123.4	15	0.16	1.35
Morteroa	1	2.6	2.6	3	0.16	0.14
Prentsa	1	750	750	15	0.08	4.10
TOTALA						2400,01 €

9.3. GASTUAK

Atal honetan behin erabilia berriz ere erabili ezin diren materialak hartzen dira kontuan, hala nola, segurtasun materialak (eskularruak, maskarak...) entseguetan elikatutako gas emariak, katalizatzailea eta adsorbatzailea.

Horiez gain, taula honetan biltzen dira gainerako gastuak: muntaia aldatzeko erabili diren hodi, azkoin eta juntura gehigarriak, laborategiko tresnak garbitzeko erabilitako materiala, segurtasun materialak, etab.

Taula 11: Proiektuaren gastuak

	Kantitatea	Unitateko kostua	Totala
Erreaktorea prestatzeko materiala			
ICI 57-4Q katalizatzailea	0.5	125	62.5
Zeolita 4A	1	38.3	38.3
CSi mehea	100	0.01	1
CSi lodia	80	0.01	0.8
Ni/Al2O3	1	20	20
Elikadura gasak			
N2	1	500	500
H2	1	500	500
CH4	1	500	500
CO2	1	500	500
CO botila	1	500	500
Muntaiaren osagaiak			
Tefloia	1	2.8	2.8
Balbulak	1	3.4	3.4
Kuartzoko artilea	1	170.6	170.6
Bestelako materiala			
Kriseiluak	4	2	8
Prezipitatu ontziak	4	0.5	2
Segurtasun materiala (eskularruak, maskarak...)		70	70
Bulegoko materiala		20	20
Laborategiko materiala (papera, garbiketa disoluzioak...)		40	40
TOTALA			2939.40 €

9.4. GASTU TOTALA

Proiektuaren gastu totala kalkulatzeko lehenik eta behin gastu zuzenak kalkulatu beharko dira, zeinak barne-orduen, amortizazioen eta gastuen batura adierazten duen. Behin hauek kalkulatuta, gastu ez-zuzenak kalkulatu dira, bien arteko baturak gastu totala adieraziko duelarik.

Gastu ez zuzenek proiektutik at dauden faktoreak hartzen dituzte kontuan, proiektura esleitu ezin direnak ez baitute bertan parte hartzen; normalean gastu zuzenen portzentai baten moduan kalkulatu dira, kasu honetan, %7koa.

Taula 12: Gastu totalak

BARNE ORDUAK	11600
AMORTIZAZIOAK	2400,01
GASTUAK	2939,4
GASTU ZUZENAK	16939,41
GASTU EZ ZUZENAK (%7)	1185,76
TOTALA	18125,17 €

10. ARRISKUEN ANALISIA

Entseuetan sor daitezkeen arazoak eta haien eragin ditzaketen arriskuak identifikatzea da atal honen helburua; hauek identifikatu ondoren, saihesteko neurriak finkatuko dira, eta gertatzekotan hartu beharko liratekeen neurriak definituko dira.

Proiektu hau Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko laborategietan burutu da, zehazki Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumen Ingeniaritzako sailtako P1B8 (katalisi laborategia), P1B5 (labeen laborategia) eta P1B10/P1B13 (laborategi generala/balantzen laborategia) laborategietan.

Laborategian **hainbat konposaturekin** lan egiten da, haietako asko toxikoak izan daitezkeenak (hala nola, Katalco katalizatzailea bahetzean arnasketa bidez erraz barnera daiteke gure organismora, osasunari kalte eraginez); beraz, hauekin **kontaktua ekidin** beharko da. Horretarako, beharrezkoa izango da:

- Laborategian arropa egokiarekin joatea (ahalik eta azal gutxien agerian egotea)
- Laborategiko amantala eta segurtasun betaurrekoak erabiltzea
- Arnasketa bidez barnera daitezkeen partikulak manipulatzeko (hala nola, adsorbatzailearen edota katalizatzailearen prestaketan) maskara erabiltzea.

Langilearen segurtasunaz gain, **ekipoen segurtasuna** ere **bermatu** beharra dago, horietarako ezarriko diren parametroak kontrolatu behar direlarik.

- Planta pilotuarekin eta μ -GC-arekin lan egitean ezinbestekoa da irteerako gasean (μ -GC-an analizatzen dena) urik irteten ez dela ziurtatzea, ur likidoak kromatografoa kaltetzen baitu; hori ekiditeko, erreakzioan sortutako ur likidoari beste irteera bat ematen zaio, Peltierra, hain zuzen ere (honek tenperatura altuan sortu den ura kondentsatzen du eta bote batera isurtzen du, zeina pisatu daitekeen sortutako ur kantitatea ezagutzeko).
- Planta pilotuan presioa ere kontrolatu beharra dago, izan ere, presio altuegiek karga galerak sor ditzakete, eta horiek ekiditeko balbula denak ondo daudela konprobatu beharko da entsegu bakoitza hasi baino lehen.
- μ -GC-ak tratatu dezakeen gas fluxua mugatuta dago, eta beraz, bere sarrera blokeatzea ekiditeko, gasari beste irteera bat eskaintzen zaio, burbujimetroari konektatuta dagoen sarrera apur bat irekita utziz (ez gehiegi, gasa kromatografoa heltzen dela ziurtatzeko, baina nahikoa gas-irteera μ -GC-ak har dezakeena baino handiagoa baldin bada, gehiegizkoa bertatik kanporatu ahal izateko). Gas hau kanporatu ezin izango balitz, presio igoera bat gerta liteke erreaktorean, eta honek kalteak eragingo lituzke bertan.

Esan bezala, balbulak ondo itxita ez daudenean eta presio altuak aplikatzean, gas-ihesak agertu daitezke. Erreaktorean toxikoak izan daitezkeen gasak sartzen eta sortzen direnez, **fuguen kontrola** oso garrantzitsua izango da; horretarako, arriskutsuak izan daitezkeen gas hauek aldeztu aurretik ezagutu behar dira:

- CO: kontzentrazio altuetan dagoenean bere inhalazioak buruko mina sortzen du eta konortea galtzea ere eragin dezake. Gainera, konposatu sukoia da [29].
- CO₂: printzipioz gure aplikazioetan sortutako CO₂-a gas egoeran dagoenez, ez du zertan arriskutsua izan behar, baina likido egoeran agertuko balitz kontaktua ekidin beharko litzateke, oso arriskutsua izan baitaiteke [30].
- CH₄: gas oso sukoia eta lehegarria da; osasunaren aldetik, harekin kontaktuak izozketa eragin dezake, eta arnastuz gero asfixia ere eragin dezake [31].
- H₂: metanoa bezala, konposatu sukoia eta lehegarria da, kontaktu bidezko izozketa eta arnasketa bidezko asfixia eragin dezakeena [32].

Azaldutako gasen kontzentrazioa igotzen ez dela ziurtatzeko hainbat metodo erabili daitezke:

- Erreaktorea muntatzen den bakoitzean (aurreko entseguan erabilitakoa kendu, hustu eta prestatu ostean) lotura pare bat askatu behar dira (ikus 12. Irudia), manipulazio horretan lotura horietara konektatuta dauden beste azkoin batzuk lasaitu daitezkeelarik; horregatik erreaktorea muntatu ostean lotura guztiak ondo itxita daudela konprobatu beharra dago, eta hau xaboa (ur eta xaboi nahastea, zehazki) erabiliz ikuskatuko da (burbuilen agerpenak gas irteera bat suposatzen duenez).
- Behin lotura guztiak eta torlojuen hariak konprobatuta gas ihesa egoten jarraituko balu Peltierraren irteera aztertu beharko litzateke, uraren irteerarekin batera gas apur bat ere atera baitaiteke. Konprobaketa hori irteera hau likido batera (ura) hurbiltzean gas burbuilen agerpena ikuskatzen burutuko da.

Konprobaketa horiek burutu ostean presioak jaisten jarraituko balu, Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoko laborategietan gasen detekzioarako TQ8000 sistema ezarrita dago, zeinak hamahiru sentsore dituen Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumen Ingeniaritzako sailletako bost laborategietan banatuta:

- P1B5: hidrogeno sentsore bat.
- P1B8: Hidrogeno detektore bat, bi metano sentsore eta H₂S sentsore bat.
- P1B13: ez dago sentsorerik

Sentsore bakoitza pantaila batera konektatuta dago, zeinak kontzentrazioa (sukoitasun edo lehegarritasunaren behe-muga portzentajeari egiten dio erreferentzia) arrisku-kontzentrazioaren %20tik behera mantentzen denean OK egoera adierazten duen; kontzentrazioa handitzean alarma bat aktibatzen da, honen arabera, eta pantailan adierazpen ezberdinak agertuko dira: AL1 (%20-40), AL2 (>%40), edo OVR (tartetik kanpo). Alarmen kontrolaren armairua hau P1B15 (instrumental laborategia) gelaren ondoan kokatuta dago eta alarma aktibatzean bertara jo beharko da arazoa detektatu eta konpondu ahal izateko [33].

Gasen ihesen kontrola oso garrantzitsua izango da, langileen osasunean eragiteaz gain entseguetan lortutako emaitza okerrak aurkeztuko baitituzte.

Bestalde, plantan tenperatura altuekin lan egiten da (entseguetan 275-480°C-ko tenperatura tartekak erregistratu dira); horrez gain, adsorbatzailearen prestaketak ere kaltzinate-prozesu bat eskatzen du, zeinean 300-700 °C-tan jartzen den. Tenperatura hain altuek beti sor dezakete **errekuntza arriskua**.

Kaltzinazioa burutzeko eta adsorbatzailea labean sartzeko ezinbestekoa izango da eskularru egokien erabilera eta bertatik ateratzeko pintza metalikoak erabili beharko dira. Beste alde batetik, plantan entseguak egitean (eta baita prestaketa eta hozketa prozesuan) errektorea bero dagoen bitartean ezin izango da ukitu, errektorearen labea itxita mantenduko delarik errektorea guztiz hozten den arte. Segurtasun neurri hauek jarraituz ere langilea erretzen baldin bada, lehenengo pausua segituan zauria ur hotzarekin garbitzea da, 10 minutuz bustiz, eta jarraian botikinean dagoen errekuntzetarako crema berezia aplikatu beharra dago. Azaleko errekuntzez gain, plantan materialak ere erre litezke termopareen funtzionamendua egokia ez bada, eta horregatik entseguen aurretik hauen ondo daudela konprobatu beharko da.

Metodologia atalean adierazi denez, **neurketetan emaitza okerrak saihesteko** alde aurretik ekipoen kalibrazioa ongi burutu beharra dago. Horrela, entseguak burutu ahal izateko plantaren masa fluxuak eta kromatografoa ondo kalibratuta daudela ziurtatu beharra dago; hala ere, masa fluxuen kalibrazioa ez da oso fidagarria, emaitzetan zehaztasuna galtzen delarik, eta horregatik entsegu bakoitza burutzean emarien konprobaketa egingo da, burbujimetroaren bidez emari erreala neurtuz:

- Entseguen aurretik nitrogenoaren emaria soilik neurtuko da, hau bakarrik alderatuko delarik.
- Entseguen amaieran lehenik eta behin irteera totalaren ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$) emaria neurtuko da, ondoren H_2 kenduko da eta gainerakoa ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) neurtu eta azkenik Nitrogenoa soilik utziko da, amaierako nitrogeno emaria neurtuz.

Honi esker, hasierako eta amaierako nitrogeno emariak alderatu ahal izango dira (konstante mantendu beharko litzateke, nitrogenoa inerteza baita).

Bestalde, μ -GC-aren kalibrazioa haien erabileraren eta bizitza denboraren araberakoa da, eta fidagarritzat jo daiteke entsegu guztiak burutzeko.

Kontuan hartu behar da ere **elektrizitate mozketak** bat egongo balitz, μ -GC-ak ez lukeela funtzionatuko eta hortaz entsegu horietako balioak galduko lirateke.

Aipagarria da ere segurtasun arloan, proiektu hau garatzeko laborategietan **segurtasunerako 5S metodologia** ezarrita dagoela, zeina ondorengo 5 etapetan sailkatzen den:

1. Aukeraketa: lan gunean momentu zehatz horretan burutzen ari den lanarentzat beharrezkoa den materiala soilik edukiko da.
2. Txukuntasuna: laborategiko tresna bakoitza etiketatuta dago eta bere tokia dauka.

3. Garbiketa: ezinbestekoa da lan gunea garbi egotea.
4. Estandarizazioa: laborategi bakoitzak esleituta ditu bertako tresna eta materialak, laborategiaren koloredun etiketa batez identifika daitezkeenak, eta aldi berean, tresna bakoitzak bere tokia dauka laborategian.
5. Hobekuntzak: oraindik ere segurtasuna etengabe hobetzeko ikasketak eta planak burutzen dira.

Bost urrats hauei jarraituz laborategiko tresnak eta materiala modu ordenatu batean gordetzea lortzen da, eta horrek arrisku egoeren aurrean beharrezkoa den guztia bilatzeko lana errazten eta azkartzen du. Horrez gain, metodologia honek egon daitezkeen oztopoen agerpena saihestu nahi du, adibidez, larrialdi egoeretan laborategitik irten beharko balitz, edo sendaketa bat egiteko osagairen bat lortzea ezinbestekoa balitz. Gainera, laborategiko materialen erregistro bat eramaten da, laborategiko materialen kontrola zehatzagoa izateko:

- Material edo tresnaren bat laborategi batetik atera nahi bada, erregistroan apuntatu beharko da, bai tresnaren izena bai langilearen izena, eta maileguaren data; horrela, edonork jakin dezake uneoro tresnaren bat okupatuta dagoen edo nork erabili izan duen azken aldiz, bere bilaketa erraztuz.
- Osagai edo material bakoitzaren stock minimoa marka batez zehaztuta dagoenez, minimo horretara ailegatzean eskaera orrietan apuntatzen da, edozeren eskuragarritasuna uneoro ziurtatu ahal izateko.

Horrela material arazoak ekiditea errazagoa da, eta agertzekotan, arazoaren iturria detektatzea ere errazten da; izan ere, laborategiko materiala erabiltzeko moduan egotea (hau da, prest, egoera onean eta garbi) ezinbestekoa da, horrela lanean gerta daitezkeen akatsak saihestu baitaitezke [34].

11. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNEN PROPOSAMENAK

GrAL honetan burututako entseguetatik zenbait ondorio atera daitezke, entseguetan agertu diren arazoetan oinarrituta; horrez gain, atal honetan etorkizunerako zenbait proposamen egingo dira.

11.1. ONDORIOAK

Baldintza optimoen ikerketan saiakuntza desberdinak burutu dira kondizio desberdinetan. Erreaktoreko presio eta temperatura aldatzeaz gain, gehiegizko hidrogenoarekin ere entseguak burutu dira, honek tenperatura baxuagoetan konbertsio altuagoak lortzea baimentzen zuen aztertzeke, baina entsegu honetako emaitzetatik ondorioztatu da erreakzioak elikadura estekiometrikoarekin hobeto egiten duela lan.

Horrez gain, katalizatzailearen eragina ere aztertzeke, katalizatzaile bi mota ikertu dira: katalizatzaile komertziala (Katalco) eta nikel alumina katalizatzailea. Azken honek etekin askoz baxuagoak aurkeztu ditu baldintza berdinetan, metanizazio erreaktziorako hautakortasun txikiagoa duela ondorioztatu daitekeelarik. Horregatik, erreaktoreko kondizioak zehazteke eta adsortzioa aztertzeke Katalco katalizatzaile komertziala erabiltzea erabaki da. Gainera, azken honen kantitateak erreakzioa muga ez dezan entseguak katalizatzaile kantitate desberdinekin burutu dira (0,35 g, 0,7 g eta 1,4 g-rekin, hain zuzen ere); Kantitate handienak etekin handiagoak aurkeztu ditu, eta honek aditzera eman du aurreko entseguetan (0,35 eta 0,7 g-rekin burututakoak) ez zegoela katalizatzaile nahikorik erreakzioa emateke.

Erreaktoreko kondizioen optimizazioari dagokionez, hainbat saiakuntza burutu ostean metanizazio erreakzioarentzako baldintza onenak 275°C-eko tenperatura eta 15 bar-eko presioa direla ondorioztatu da, erreaktorean 1,4 g Katalco sartuta. Baldintza horietan fluxu baxuak zein altuak erabilia %90 inguruko konbertsioa lortu da, (%94ekoak, fluxu bikoitza eta laukoitzaren kasuan); aipagarria da emari baxuak erabiltzean konbertsio maximoan egonkortzeke sistemak bi ordu inguru behar izan dituela, baina hortik aurrera %87 inguruko konbertsio konstantea lortu dela.

Adsortziodun erreakzioaren ikerketari dagokionez, aurreko ataletik ondorioztatutako baldintzetan burutu dira. Erreaktorearen tamainak adsorbatzaile kantitatea mugatzen duela kontuan hartuz, sar daitekeen maximoa erabiliko da entsegu hauetan: ohandze katalitikoan 1,4 g katalizatzaile sartuko dira, eta gainerakoa (10 cm inguruko luzera maximoa izan dezake ohandzeak gure erreaktorean) adsorbatzailez beteko da.

Horrez gain, fluxu minimoak erabiliko dira, ur sorrera ahalik eta txikiena izateke, aurreko ataletik erabakitako baldintzetan fluxu txikietan ere etekin onak lortzen direla ziurtatu baita (horrela metanoaren etekin ona lortzen da uraren agerpena minimizatuz).

Adsorbatzailedun entsegu bakar bat burutu da, eta bertatik ondoriozta daiteke lehenengo 10 - 15 minututan soilik adsorbatzen dela ura. Kontuan izanda entsegu honetan adsorbatzaile kantitate maximoa eta errektiboen emari minimoak ezarri direla, adsortzio denbora luzatu ahal izateko errektoreko baldintzak aldatu beharko lirarteke; adibidez, presioa igoz konbertsio altuagoak lortzen diren ikertzea interesgarria izan daiteke.

10-15 minutuko adsortzio-denborak ere adierazten du desortzioa askoz arinago hasi beharko litzatekeela (guk 500. minutuan burutu baitugu, baina 10-15 minututik aurrera adsorbatzaileak ez duela lan egiten ondorioztatu da entseguen emaitzetatik) konbertsio maximoa uneoro ziurtatu ahal izateko.

Bestalde, desortzioan errendimendu oso altuak erakutsi ditu prozesuak: materia balantzetik adsorbatu den uraren kalkuluak eta desorbitu den ur masak bat datoz; honek esan nahi du 15 minutuko denbora tartean sortutako ur guztia adsorbatu dela, eta ondoren, tenperatura igotzean adsorbatutako ur guztia desorbitzen dela.

Hala ere, emaitza hauek errepikakorrak diren ziurtatzeko eta emaitza baliogarriagoak lortzeko entseguen jarraitzea komeni da, ondorio esanguratsuagoak atera ahal izateko.

11.2. AGERTUTAKO ARAZOAK

Alde batetik, baldintza optimoen ikerketetan lortutako emaitzetan ikus daitekenez, azkeneko entseguetan CO₂-aren konbertsioan egonkortasuna lortzeko zailtasunak agertu dira, gorabehera nahiko aurkezten dituztelarik kurba hauek (ez, ordea hidrogenoaren ezta metanoaren kurbek); honen arrazoia kromatografoa beraren arazo bat izan daiteke. Horrez gain, aipagarria da ere entsegu hauetan konposatu ezezagun baten agerpena; masas detektore batekin analizatu ondoren ere ez da konposatu hau identifikatzea lortu.

Bere aldetik, kromatografoaren softwareak (EZ Chrom programak) ere zenbait arazo eman ditu, behin baino gehiagotan teknikoek haren funtzionamendua konprobatu behar izan dutelarik, eta horrek atzerapenak eragin ditu entseguak burutzerako orduan.

Horrez gain, plantak berak beste zenbait arazo ekarri ditu:

- Masa fluxuen kalibrazioa burutzean, bertako MFC-etan zehaztutako balioak, kromatografotik lortutakoak eta burbujimetroaren bidez kalkulaturakoak ez zetozen bat; azkenean, desbideratze txikiena aurkeztu zuena burbujimetroarekin neurtutakoa izanda, honen arabera egin dira entseguak, bakoitzaren hasieran burbujimetroaren bidez nitrogeno emaria neurtu direlarik; teorikoki entsegu bakoitzaren amaieran gas guztien emariak ere neurtu beharko lirarteke, eta gero H₂ eta CO₂-a kendu, hurrenez hurren, amaierako nitrogeno emaria berriz ere neurtu eta hasierakoarekin konparatzeko. Baina entseguak burutzean, froga fluxutik fluxu bikoitzetara eta ondoren laukoitzetara modu jarraituan pasatu da, entsegua gelditu gabe, eta horrek emarien

neurketa batzuk burutu ezin izana eragin du. Teorikoki ez luke arazorik egon behar, suposatzen baita sarrera emariek ez dutela desbiderapenik jasotzen denbora igaro ahala, baina entsegu askotan ezin izan da honen konprobaketa burutu.

- Softwarea instalatuta dagoen ordenagailua nahiko zaharra da, eta entseguak programatzean ordenagailua piztuta utzi behar denez (prestaketaren etapek egun bat baino gehiagoko luzapena baitute), batzuetan blokeatuta geratu da eta ondorioz entsegu batzuk burutzeko atzerapenak egon dira.
- Eraitzen atalean aipatu denez, baldintza egokienak aztertzean azkeneko entsegutan fluxuak laukoiztean gehiegizko presio jaitsierak egon dira, entsegu hauen errepikatu behar izan direlarik (A eta B irudiak dituzten entseguak); horrez gain, tenperaturak ere igoera nabarmenak izan ditu kasu batzuetan (jakina da erreakzio exotermikoa izanez tenperatura igoera egon behar dela, baina zenbaitetan igoera hori gehiegizkoa izan da) eta kasu horietan lortutako emaitzen fidagarritasuna murriztu egiten da, konbertsioaren aldaketak tenperatura horren eraginez izan daitezkeelako; horregatik, etorkizunera begira. Hala ere, adsorbatzailearen entseguetan fluxu ahalik eta baxuenak erabiliko direnez uraren sorrera kontrolatu ahal izateko, fluxu laukoitzetan agertutako arazoak ez dira oso kezagarriak izan (nahiz eta etorkizunera begira, eta prozesua eskala industrialean garatzeko helburua kontuan hartuz, faktore hauen zergatia ere aztertzea komeni den).

Atzerapen hauen ondorioz, adsorbatzaileen konparaketa burutzea ezinezkoa izan da, entseguak zeolita 4A-rekin soilik egin baitira (ezin izan da lantanaren adsortzio gaitasuna frogatu).

11.3. ETORKIZUNERAKO PROPOSAMENAK

Etorkizunean zeolita 4A-rekin saiakuntza gehiago egitea komeni da, nahiz eta burututakoan konbertsio altuak lortu diren; izan ere, ikerkuntza proiektuetan emaitzak alderatzea gomendagarria da, eta gainera, lehenago aipatu denez, entsegu honetan ez dira konbertsio ez etekin egonkorrik lortu, horrek emaitzen fidagarritasuna zalantzan jartzen duelarik; horren zergatia ezagutzeko kromatografo desberdin batekin froga gehigarriak egiteaz gain, entsegu gehiago burutu beharko lirатеke, burututako entsegua kasu isolatutzat jo daitekeen alderatzeko eta ezegonkortasun horri irtenbideren bat bilatu ahal zaion ikertzeko.

Bestalde, zeolita 4A-ren adsortzio gaitasuna zehaztea ere interesgarria izan daiteke; burutu den entseguarekin soilik ezin da jakin adsortzioa zeolitaren asetze punturaino burutu den edo ohandzearen luzerak mugatu duen. Hau da, erreaktiboak goitik elikatzen direnez, erreakzioa ere ohandze barnean goitik behera burutzen da; honen eraginez, irteeratik gertu gertatutako erreakzioen produktuak (urak) ez du denbora nahikorik izango adsorbitua izateko, sortu bezain laster irteten delako. Horregatik, adsortzio gaitasunetik aprobetxatzen dena ezagutzea interesgarria da, erreaktoarearen barnea berriz ere diseinatu beharbada arazo hori konpondu litekeelako.

Horrez gain, aipatu den bezala, beste adsorbatzaileekin ere saiakuntzak burutu daitezke, adsorbatzaile motak konbertsioa zenbateraino muga dezakeen aztertzeko.

Eskala handian pentsatuz, prozesu hau eskala industrialera eramateko aukera egongo balitz (behin arazo hauek gainditu eta bere errentagarritasuna ziurtatu), kontuan hartu beharko da erabilitako adsorbatzailearen asetze denbora (horretarako aurretik aipatutako ikerkuntzak ezinbestekoak izango dira); izan ere, horrek adsortzio/desortzio denboren erlazioa mugatuko du, eta horren arabera behar diren erreaktoreen kopurua handiagoa izango da. Eskala industrialean lan eginez, prozesu honek gutxienez bi erreaktore beharko lituzke paraleloan, bata asetzen denean bertako adsorbatzailearen erregenerazioa burutu ahal izateko besteak lan egiten duen bitartean, modu honetan era jarraituan lan egitea ahalbidetuz. Hala ere, lortzen den konbertsioaren arabera eta produzitu beharreko metano kantitatearen arabera ere, erreaktore gehiago konektatu daitezke paraleloan, horrela emari handiagoak erreakzionaratzea eraginez, eta prozesuaren errendimendua maximizatuz.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Euskadi energia 2015. Energia datuak:
<http://www.eve.eus/CMSPages/GetFile.aspx?guid=5dcc57b4-d07d-41cc-ba2c-ccaf02ba6d6e> –etik berreskuratuta
- [2] Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H. & Züttel, A. (2013). Sorption enhanced CO₂ methanation. *PCCP*, 15, 9620-9625
- [3] Energía y sociedad. Las claves del sector energético. *El cambio climático y los acuerdos internacionales*:
<http://www.energiaysociedad.es/manenergia/3-1-el-cambio-climatico-y-los-acuerdos-internacionales/> –etik berreskuratuta
- [4] Consejo de la Union Europea (2018). *Acuerdos internacionales sobre la acción por el clima*.
<http://www.consilium.europa.eu/es/policias/climate-change/international-agreements-climate-action/> –etik berreskuratuta
- [5] Naciones Unidas (2015). *Convención Marco sobre el Cambio Climático*.
<https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/l09s.pdf> –etik berreskuratuta
- [6] Gobierno de España. Ministerio para la Transición Ecológica (2011). *Plan de Energías Renovables 2011-2020*.
<http://www.minetad.gob.es/energia/es-ES/Novedades/Paginas/PER2011-2020Voll.aspx> –etik berreskuratuta
- [7] Comunidad Autónoma del País Vasco (2015). *Información de la evolución y últimos consumos de electricidad, gas natural y carburantes de la Coyuntura exterior*.
<http://www.eve.es/Planificacion-energetica-e-infraestructuras/Cifras,-balances-e-infraestructurasenergeticas.aspx> –etik berreskuratuta
- [8] Energías Renovables (2014). *Biomasa: ventajas y desventajas*
<http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/biomasa-ventajas-desventajas/> –etik berreskuratuta
- [9] Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva. *¿Qué es el Power to Gas?* <https://powertogasuhu.wordpress.com/que-es-el-power-to-gas/> –etik berreskuratuta
- [10] Energías renovables y limpias (2013). *Cómo bombear agua con energías renovables*.
<http://energias-renovables-y-limpias.blogspot.com.es/2013/09/como-bombear-agua-con-energias-renovables.html> –etik berreskuratuta
- [11] Renovables del Sur (2015). *El bombeo de agua solar, económico y ecológico*.
<http://www.renovablesdelsur.com/blog/index.php/2015/06/09/el-bombeo-de-agua-solar-economico-y-ecologico/> –etik berreskuratuta
- [12] Red Eléctrica de España (2018). *Almacenamiento energético*.
<http://www.ree.es/es/red21/almacenamiento-energetico> –etik berreskuratuta

- [13] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Kolb, T. (2015). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390
- [14] Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Huelva. *¿Qué es el Power to Gas? Proyectos y plantas existentes*. <https://powertogasuhu.wordpress.com/proyectos-y-plantas-existentes/> –etik berreskuratuta
- [15] García–García, I., Izquierdo, U., Barrio, V. L., Arias, P. L., & Cambra, J. F. (2016). Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [16] Gobierno de España. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. (2011). *BOE núm. 238 (103888 – 103913 orr.)* http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2011-15496 –etik berreskuratuta
- [17] Enagas. (2014). *Qué es el gas natural Yacimientos y reservas mundiales*. <http://www.enagas.es/enagas/es/QuienesSomos/QueEsElGasNatural/YacimientosReservasMundiales> –etik berreskuratuta
- [18] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Kolb, T. (2015). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390
- [19] M. Saric, J.W. Dijkstra, S.Walspurger, W.G. Haije, (2014). *The potential of “Power to Gas” technology integrated with biomethane production*. ECN-M--14-067
- [20] S.I. Romero. Universidad de Sevilla. (2016). *Estudio de un reactor catalítico para la obtención de gas de síntesis*. https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/49201/TFG_romero_2016_estudio.pdf?sequence=1 –etik berreskuratuta
- [21] J. Romero. (2015) *Introduccion al Equilibrio de adsorcion de Gases en Solidos*. <https://adsorciondegasesensolidos.wordpress.com/2015/07/27/1/> –etik berreskuratuta
- [22] E.C.Moloy,L.P.Davila,J.F.Shackelford,A.Navrotsky, High-silica zeolites: a relationship between energetics and internal surface areas, microporous and mesoporous materials, 2002,54,1-13
- [23] B.L. Newalkar, R.V. Jasra, V. Kamath, S.G.T, Sorption of C₆ Alkanes in Aluminophosphate Molecular Sieve, AIPO₄-5, Adsorption, (1999), 5, 345-357
- [24] Eng-Poth Ng. S. Mintova, nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, microporous and mesoporous materials, 2008, 114, 1-26
- [25] G.A.Armenta, S.T.Flores, Adsorcion de vapores de agua en zeolita natural mexicana, Superficies y Vacío, 1989, 1, 142-147

- [26] [Apunteak] Unidad 3. *Fenómenos de superficie. Adsorción.*
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf –etik berreskuratuta
- [27] ETSIB. *Resumen manual de usuario del MSD Chym./ EZ Chrom.*
- [28] K. Müller, M. Stadter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck, D. Schmeißer, Sabatier- € based CO₂-methanation by catalytic conversion, *Environ Earth Science*. (2013) 1e8,
<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2609-3>
- [29] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. (2007). *Monóxido de carbono.*
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0023.pdf> –etik berreskuratuta
- [30] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. (2006). *Dióxido de carbono.*
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0021.pdf> –etik berreskuratuta
- [31] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. (2000). *Metano.*
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0291.pdf> –etik berreskuratuta
- [32] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. (2002). *Hidrógeno.*
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0001.pdf> –etik berreskuratuta
- [33] grupo Supren. Protocolo de actuación en caso de alarma de gases. *Sistema TQ8000 de detección de gases.*
- [34] grupo Supren. Laboratorios de investigación del grupo supren. *Normas generales de seguridad.*
- [35] Gobierno de España. Agencia Tributaria. (2015). *Tabla de coeficientes de amortización lineal.*
https://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/_Segmentos_/Empresas_y_profesionales/Empresas/Impuesto_sobre_Sociedades/Periodos_impositivos_a_partir_de_1_1_2015/Base_imponible/Amortizacion/Tabla_de_coeficientes_de_amortizacion_lineal_.shtml –etik berreskuratuta

ERANSKINAK

I. ERANSKINA: Proiektuarekin erlazionatutako legeria

Proiektu hau Bilboko ingeniari-tza eskolan burutu da, eta hortaz, legedi internazionala eta Europarra betetzeaz gain legeria estatala ere bete beharko du, kontuan izanda legeria estatala aurrekoak baino zorrotzagoa dela beti.

I.1.LEGERIA INTERNAZIONALA

ISO erakundearen arauak dira legeria internazionalak jarraitzen dituenak. Erakunde honek, 1947an sortu zena, hainbat herrialde-tako normalizazio erakunde batzen ditu, gaur egun 140 kide baino gehiago hartzen dituelarik (Legeria Estatalean aipatuko den Espainiako AENOR erakundea barne).

ISO erakundearen helburu nagusia estatu desberdinetako arauak bateratzea da, horretarako herrialde interesatuen adostasuna bilatuz. Erakunde honek arauak ezartzen ditu, eta hortaz, haiek betetzeko erabakia herrialde bakoitzaren araberakoa da, haien aplikazioa borondatezkoa baita (ez direlako legeak, arauak baizik). Hortaz, normalizazioa interesdunen borondatezko aplikazioan oinarritzen dela esan daiteke.

Proiektu honetan ondorengo ISO arauak dira aplikagarriak:

- **ISO 9000:** Kalitatearen kudeaketari zuzendutako arauak dira, zeinak modelo estandarizatuak aurkezten dituzten kalitatea kudeatzeko. Helburutzat bezeroen nahia betetzen dela ziurtatzea dute.
- **ISO 14000:** Ingurumen kudeaketarekin erlazionatutako arauak dira, enpresei zuzenduak. Bere helburua ingurumena babesten duten produktu eta zerbitzuen fabrikazioa estandarizatzea da.
- **ISO 29001:** Petrolio, petrokimika eta gas naturalaren ekoizpenerako instalazioen eta zerbitzuen kalitatearen kudeaketaz arduratzen da.

Hidrogenoarekin lan egiten duten sistemen arauak finkatzeko, **ISO** erakundeak 1988. Urtean **TC 197** komisió teknikoa sortu zuen. Bertan, hidrogenoaren kontsumo/ekoizpena, garraioa eta biltegi-ratze-ari buruzko arauak ageri dira. Komisió honek lan honetan erreferentziatu beharreko hurrengo arauak finkatzen ditu:

- **ISO/CD 22734:** Uraren elektrolisia erabiltzen duten hidrogeno sorgailuak
- **ISO 14687/1999:** Hidrogeno erregaiaren espezifikazioak
- **ISO/TR 15916:2004:** Hidrogeno sistemen oinarritzko segurtasun arauak

Laborategi barneko baldintzak zehazteko **GLP (Principles of Good Laboratory Practice)** arautegia dago, zeinak planifikazioa, prozedurak, kontrola, etab. arautzen dituen. Honek lau printzipio jarraitzen ditu:

- Instalazio egokiak izatea
- Pertsonal kalifikatuarekin lan egitea
- Ekipo egokia eta kalibratua erabiltzen dela ziurtatzea
- Operazio metodologia estandarrak erabiltzea (SOPs)

I.2.LEGERIA EUROPARRA

Europako Normalizazio Komisioak (CEN) Europako estatu bakoitzean aplikatu beharreko legeak zehazten ditu. Gero, estatu bakoitzak legeria hori moldatu dezake, betiere irizpide zorrotzagoak ezarriz, Europakoa beti bete dadin. CEN-ek ezarritako legeen artean, aipagarriak:

- **2008/1/CE zuzentaraua:** Kutsadura integratuari buruzko legea (IPPC), Europako parlamentuak eta kontseiluak urtarrilaren 15ean onartua.
- **2008/50/CE:** Ingurugiroaren kalitatea bermatzeko arauak biltzen ditu, airearen kalitatearen helburuak finkatuz eta estatu partehartzaileen airearen kalitatea ebaluatzeko irizpideak zehazten ditu. Zenbait konposaturen isurpen-mugak ere ezartzen ditu. Europako parlamentu eta kontseiluak onartu zuten 2008ko maiatzaren 21ean.
- **2009/28/CE:** Energia berriztagarriak sustatzeko arauak zehazten dira. Europako parlamentuak eta kontseiluak onartu zuten 2009ko apirilaren 23an
- **2014/94/UE zuzentaraua:** Erregai alternatiboan azpiegituren ezarketa finkatzen du. Honen helburua erregai fosilen kontsumoa murriztea da, hori lortzeko beharrezkoa den azpiegitura garatu behar delarik. Lan honetan, erregai alternatiboa izan daitekeen hidrogenoa garraiatzeko, elikatze eta biltzeko arauak zehazten ditu.

*Lege hauei buruzko informazioa: <http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=es>

I.3.LEGERIA ESTATALA

Espainiako legeria, BOE-n aurki daitekeena, talde desberdinetan sailka daiteke:

- **ERREGAIEN INGURUKO LEGERIA:**
 - **34/1998 legea:** Hidrokarburoen sektorea erregulatzen du eta 1998ko urriaren 7an onartu zen.
 - **1434/2002 errege dekretua:** abenduaren 27an onartua. Gas naturalaren produkzio, garraio, sakabanaketa, merkaturatze eta elikatze prozesua finkatzen ditu.
 - 2005eko uztailaren 29an **942/2005 errege dekretuan** eraldatu zen.
 - **919/2006 errege dekretua:** Uztailaren 28an onartua, erregai gaseosoen sakabanaketarako, garraiorako eta erabilerarako argibideak eta teknikak ezartzen ditu.
 - **2/2011 legea:** Ekonomia sostengarria ezartzeko beharrezkoak diren erreforma estrukturalak finkatzen ditu eta 2011ko martxoaren 4ean onartu zen.

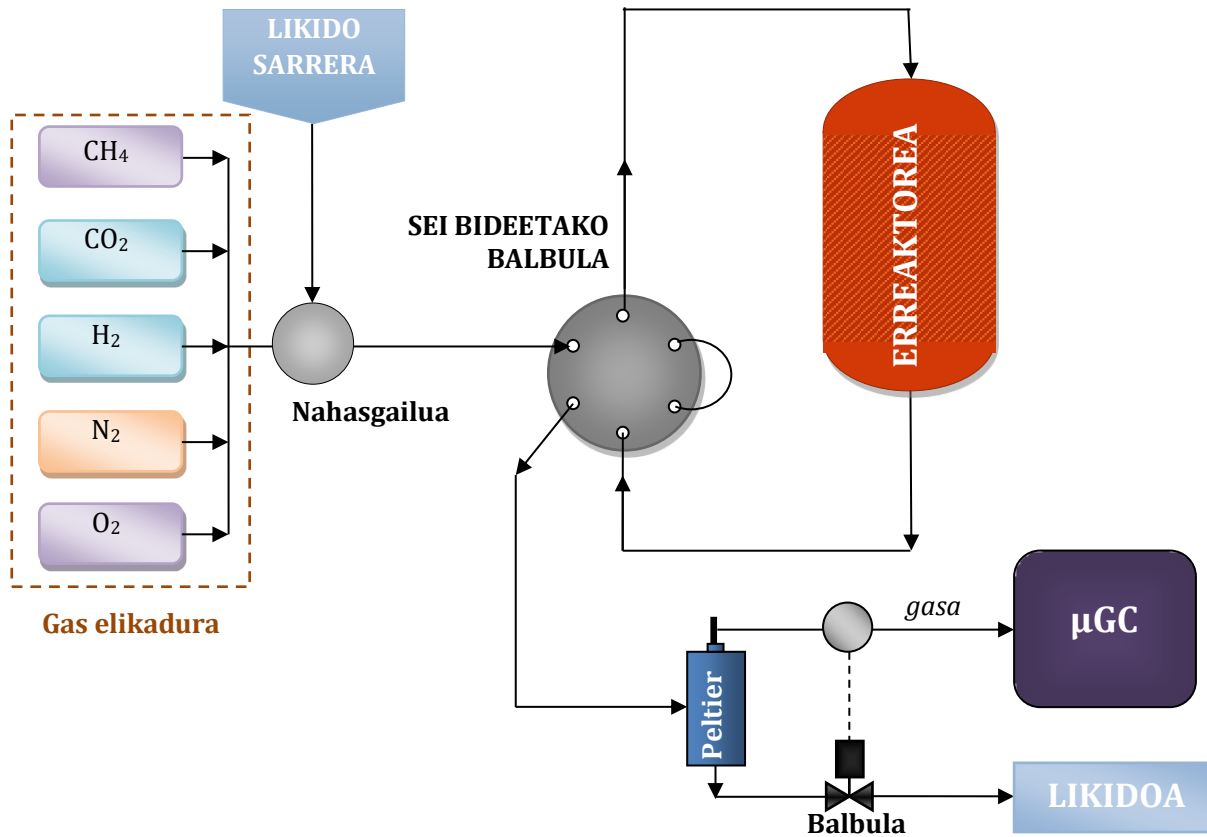
- **1597/2011 lege dekretua:** Biolikidoen eta bioerregaien iraunkortasun irizpideak erregulatzen ditu eta azaroaren 4ean onartu zen.
- **1085/2015 lege dekretua:** Bioerregaien sustapena definitzen du eta Abenduaren 4ean onartu zen.
- **AIREAREN KALITATEARI BURUZKO LEGERIA:**
 - **833/1975 dekretua:** Ingurumen atmosferikoaren babesa sustatzen du, industriek ezarri beharreko neurri zuzentzaileak ere finkatzen dituelarik.
 - **16/2002 legea:** uztailaren 1ean onartua, kutsaduraren prebentzio eta kontrol integratua definitzen ditu. Bere helburua ur, aire eta lur kutsadura ekiditea edo, posiblea ez denean, kontrolatzea da, sistema egokiak ezarriz.
 - **430/2004 lege dekretua:** Zenbait konposaturen emisioa zehazten eta mugatzen du konbustio instalazioetan eta petrolio-findegietan produzitutako atmosferako emisioak kontrolatzeko hainbat baldintza ezarriz. 2004eko martxoaren 12an onartu zen.
 - **34/2007 legea:** Azaroaren 15ean onartua, airearen kalitate eta atmosferaren babeserako arauak ezartzen ditu. Lege honek airearen kalitate minimo bat bermatzeko hartu beharreko neurriak ere finkatzen ditu.
 - **100/2011 lege dekretua:** Urtarrilaren 28an onartua. Atmosferarentzat kutsatzaileak diren jarduerak kontrolatzen ditu, batez ere, sufre oxido, nitrogeno oxido eta aerosolen emisioak eta petrolio-findegien emisioak erregulatuz.
 - **102/2011 errege dekretua:** Airearen kalitatea hobetzea du helburu eta urtarrilaren 28an onartu zen. Bere egiteko nagusia osasunarentzat kaltegarriak izan daitezkeen konposatuen kontzentrazioa atmosferan mugatzea da.

**Lege hauei buruzko informazioa: <https://www.boe.es/legislacion/legislacion.php>*

Bestalde, lehenago aipatutako AENOR enpresak **UNE arauak** sortzen ditu, gehienbat arategi internazionala (UNE-ISO) edo Europako araudia (UNE-EN) moldatuz:

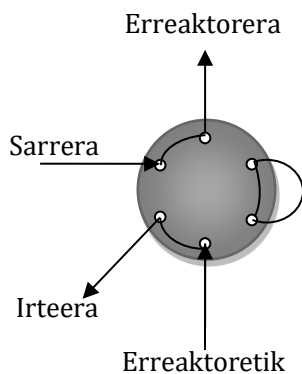
- **UNE-EN ISO 1114-4:2006:** Gasak garraiatzeko botilek izan beharreko baldintzak zehazten ditu, eta gasaren arabera botilaren materialak finkatzen ditu.
- **UNE-EN ISO 6974-3:2009:** Gas kromatografiaren bidez gas naturalaren konposizioa zehazten du.
- **UNE-ISO 14687:2006:** Hidrogenoa erregai bezala erabiltzeko baldintzak zehazten ditu.
- **UNE-ISO/TR 15916:2007 IN:** Hidrogeno sistemen segurtasun neurriak zehazten ditu.

II. ERANSKINA: Plantaren eskema eta funtzionamendua

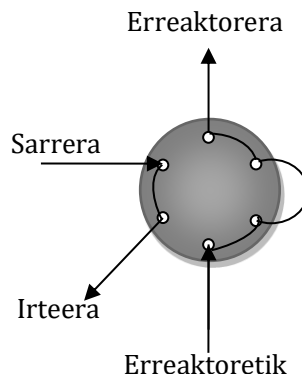


Irudia 17: Plantaren eskema eta osagaiak

Planta honek ETSIB eskolako gas deposituetara konektatzen den gas elikadura du, nahasgailu batean elikadura likidoarekin nahas daitezkeenak. Nahasgailuaren ostean 6 bideetako balbula bat kokatzen da, zeinak errektorea bypass-eatzea ahalbidetzen duen, erreakzioa ekidin nahi denean:



Irudia 18: 6 bideetako balbularen posizioa elikadura erreaktoretik pasatzean

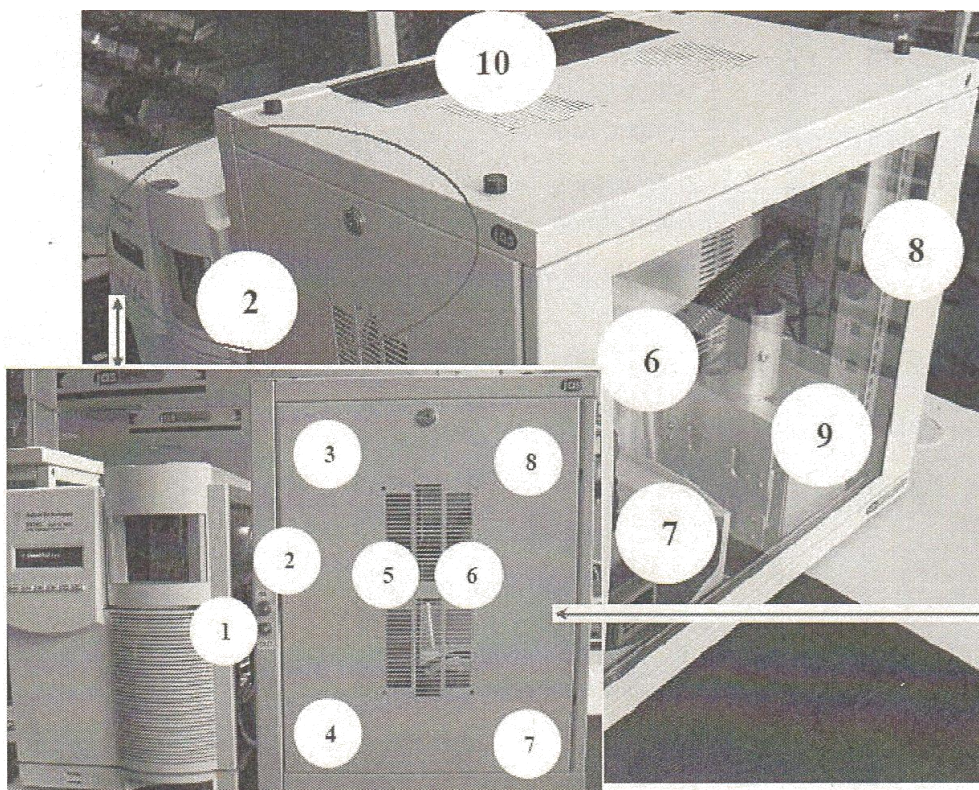


Irudia 19: 6 bideetako balbularen posizioa bypass ON izanda

Beraz, balbularen posizioaren arabera gasak bide ezberdinak jarrai ditzake, baina irteera beti Peltierrera zuzentzen da, non gasa eta likidoa banatzen diren.

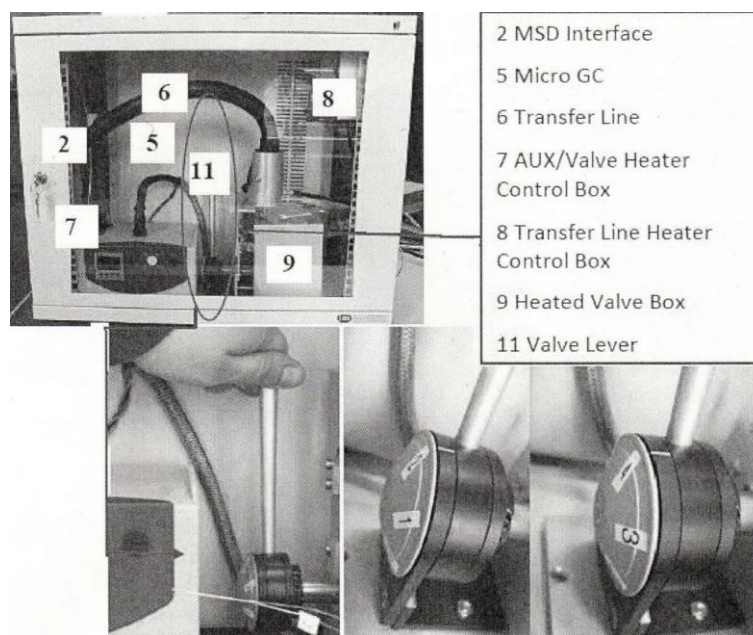
III. ERANSKINA: Kromatografoa

III.1. KROMATOGRIFOAREN ESKEMAK



Irudia 20: Micro GC/MS-aren osagaiak [27]

1. Elikadura
2. MSD interfasea
3. Multipuntu konektorea
4. Urrutiko kontrol kutxa
5. Micro GC
6. Transferentzia lerroa
7. AUX/balbula berogailuak
8. Transferentzia lerroaren berogailuaren kontrol kutxa
9. Balbula beroen kutxa
10. Eskuilak



Irudia 11: Micro GC/MS-aren kutxa eta moduluz aldatzeko balbulak [27]

2. MSD Interfasea
5. Micro GC
6. Transferentzia lerroa
7. AUX/balbula berogailuak
8. Transferentzia lerroaren berogailuaren kontrol kutxa
9. Balbula beroen kutxa
11. Balbularen palanca

III.2. KROMATOGRAFOAREN KALIBRAZIOA

Kromatografoaren kalibrazioa burutzeko konposizio ezaguneko nahaste bitarrak elikatu dira, erreaktorea bypass moduan izanda (hots, erreaktiboak zuzenean irteten dira erreaktoretik pasatu gabe eta kromatografora zuzentzen dira). Nahaste bitarrak N_2 -z eta kalibratu beharreko konposatuaz osatua egongo da; N_2 ezinbestekoa da, hau inerteza izanik, kalibrazioa honekiko burutzen baita.

Elikatutako emariak burbuila neurgailuaren bidez neurtu dira (denbora eta igotako bolumena eta temperatura neurtuz, azken hau baldintza normaletan emaria adierazi ahal izateko):

$$Q = \frac{V}{t} \quad (\text{emariaren kondizioetan})$$

Ekuaizioa 6: Emariaren kalkulua

$$Q_{b.n.} = Q \cdot \frac{273K}{T} \cdot \frac{P}{1 \text{ atm}}$$

Ekuaizioa 7: Emaria baldintza normaletan

- Non P eta T emariaren baldintzak diren ($P = 1 \text{ atm}$ suposatuko da).

Lehenik eta behin nitrogenoa soilik sartuko da, eta haren emaria burbuila neurgailuaren bidez neurtuko da. Aldi berean, kromatografoak hidrogenoaren erretentzio denboran adierazten dituen seinaleak neurtuko dira EZ Chrom programaren bitartez. 3 aldiz egingo da azaleren neurketa, ondoren batz bestekoa kalkulatzeko. Horrela, nitrogenoaren taulak betetzen dira (ikus. Taula 13-20).

Behin neurketa hauek burututa, kalibratu nahi den beste konposatua gehitzen da eta emari totala neurtzen da. Totalaren eta nitrogeno emariaren arteko kenketak kalibratu nahi den konposatua emango digu:

$$Q_{gas} = Q_{TOT} - Q_{N_2}$$

Ekuaizioa 8: Kalibratu beharreko konposatuaren emaria

- Non Q_{gas} kalibratutako gasaren emaria den eta Q_{TOT} , nahastearen emaria.

Nitrogenoarekin bezala, kalibratu nahi den gasaren seinaleen azalera neurtuko dira orain, batz bestekoa kalkulatzeko.

Bakoitzaren emariak eta azalera kalkulatu daudenean, 4. ekuaizioa erabiliz erantzun faktore erlatiboak kalkulatu dira, nahastearen konposizio bakoitzerako, eta horrekin batz besteko erantzun faktorea kalkulatu da.

Taula 13: CO₂ eta N₂ nahasteko N₂-ren datuak

N ₂							
	SP N ₂ (MF) (NL/min)	BB. Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.
1	0.35	391.31	69.5%	3892422	3891205	3888212	3890613
2	0.35	400.74	80.7%	4488809	4521990	4488458	4499752.33
3	0.35	410.70	92.6%	5089961	5147937	5081604	5106500.67
4	0.35	403.23	97.6%	5385282	5378234	5386246	5383254
5	0.175	200.60	70.7%	3947594	3939481	4018417	3968497.33
6	0.35	399.06	82.4%	4483226	4509032	4502195	4498151
7	0.35	399.06	91.8%	5094798	5065229	5151090	5103705.67
8	0.35	397.00	88.0%	4844407	4928326	4935393	4902708.67
9	0.35	391.89	94.7%	5332566	5346389	5301915	5326956.67
10	0.35	387.68	69.5%	3870260	3866545	3907229	3881344.67
11	0.35	395.99	82.0%	4501579	4500382	4510950	4504303.67
12	0.35	395.97	91.3%	5083645	5110798		5097221.5
2'	0.35	373.27	79.9%	4479562	4532131	4493002	4501565
9'	0.35	377.30	94.6%	5298956	5318478	5322478	5313304

- 1. zutabea: konbinazio zenbakia adierazten du (hurrengo taulan ere erreferentziatzen direnak)
- 2. Zutabea: masa fluxu kontrolagailuetan ezarritako emaria adierazten du (SP = Set Point)
- 3. Zutabea: burbuila neurgailuarekin neurtutako 3 emarien batzbestekoa da (emariak 6 eta 7. Ekuazioarekin kalkulatuak)
- 4. Zutabea: nahastean nitrogenoaren emariak hartzen duen portzentajea
- 5. , 6. Eta 7. Zutabeak: Kromatografoen datuetatik lortutako azalera
- 8. Zutabea: aurreko zutabeetatik kalkulatuak batzbestekoa

* Excel orrian hiru fluxuen erroreak batzbestekoarekiko kalkulatu dira, eta %3 baino handiagoko errorea aurkezten zuten datuak baztertu dira.

* `marka duten zenbakiek aurten kalkulatuak balioei egiten diete erreferentzia

Taula 14: CO₂ eta N₂ nahasteko CO₂-ren datuak

CO ₂											
	SP CO ₂ (MF) (NL/min)	Fluxu totala (NmL/min)	BB. CO ₂ Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.	F.R	F.R (errorea (%))	FR bb
1	0.15	563.26	171.95	30.5%	12033278	12072367	12051161	12052268.7	7.05	5.13	7.43
2	0.086	496.47	95.74	19.3%	7888930	7820767	7879793	7863163.33	7.31	1.57	
5	0.075	283.77	83.16	29.3%	11513735	11493562	11366432	11457909.7	6.96	6.28	
8	0.055	451.25	54.25	12.0%	5450279	5124859	5153722	5242953.33	7.83	5.32	
9	0.025	413.61	21.72	5.3%	2261585	2306189	2288428	2285400.67	7.74	4.16	
10	0.15	561.66	169.77	30.5%	12046877	12078674	11880656	12002069	7.06	4.98	
11	0.86	478.84	86.96	18.0%	7784380	7763210	7843763	7797117.67	7.88	6.08	
12	0.039	429.61	37.72	8.7%	3702550	3662609		3682579.5	7.58	2.05	
2'	0.086	467.20	93.94	20.1%	7909930	8125729	8247481	8094380	7.15	3.85	7.44
9'	0.025	398.79	21.49	5.4%	2347686	2318099	2365719	2343834.67	7.74	4.21	

- 1. zutabea: konbinazio zenbakia adierazten du
- 2. Zutabea: masa fluxu kontrolagailuetan ezarritako emaria adierazten du
- 3. Zutabea: burbuila neurgailuarekin neurtutako nahastearen (N₂ + CO₂) emarien batzbestekoa da, baldintza normaletan
- 4. Zutabea: Fluxu totalaren eta nitrogenoaren fluxuen arteko kenketatik lortutako CO₂-ren emaria
- 5. Zutabea: nahastean karbono dioxidoaren emariak hartzen duen portzentajea
- 6., 7. Eta 8. Zutabeak: Kromatografoen datuetatik lortutako azalera
- 9. Zutabea: aurreko zutabeetatik kalkulaturako batzbestekoa
- 10. Zutabea: erantzun faktorea, 4. Ekuazioarekin kalkulatu
- 11. Zutabea, erantzun faktorearen erroreak, batz bestekoarekiko
- 12. Zutabea: batz besteko erantzun faktoreak

* Erantzun faktoreen erroreak %5erarte onartu dira (%3 baino txikiagoak izaten saiatuz betiere)

Taula 15: CH₄ eta N₂ nahasteko N₂ -ren datuak

N ₂							
	SP N ₂ (MF) (NL/min)	BB. fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.
1	0.05	60.76	21.9%	1151961	1163081	1159874	1158305.33
2	0.134	153.97	41.7%	2222421	2207245	2230659	2220108.33
3	0.3	330.47	59.7%	3312104	3313468	3330938	3318836.67
4	0.36	399.01	78.5%	4328365	4363711	4348810	4346962
5	0.36	401.56	87.4%	4932956	4916479	4942134	4930523
2'	0.134	147.73	41.7%	2248578	2263778	2265598	2259318
3'	0.3	324.62	61.2%	3419338	3414237	3388540	3407371.67

Taula 16: CH₄ eta N₂ nahasteko CH₄ -ren datuak

CH ₄											
	SP CH ₄ (MF) (NL/min)	BB. Fluxu totala (NmL/min)	BB. CH ₄ Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.	F.R	F.R (errorea (%))	FR bb
1	0.2	276.80	216.05	78.1%	9992098	10063291	9941400	9998929.67	2.43	1.30	2.40
2	0.2	369.30	215.33	58.3%	7621609	7601702	7690301	7637870.67	2.46	2.64	
3	0.2	553.54	223.08	40.3%	5207049	5197698	5218859	5207868.67	2.32	3.00	
4	0.1	508.14	109.13	21.5%	2868415	2886411	2891516	2882114	2.42	1.15	
5	0.5	459.41	57.85	12.6%	1664231	1662185	1673536	1666650.67	2.35	2.09	
2'	0.2	354.68	206.95	58.3%	7468151	7512599	7527280	7502676.67	2.37	0.36	2.32
3'	0.2	530.44	205.81	38.8%	5004460	4954144	4997253	4985285.67	2.27	4.03	

Taula 17: H₂ eta N₂ nahasteko N₂ -ren datuak

N ₂							
	SP N ₂ (MF) (NL/min)	BB. Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.
1	200	220.58	21.3%	1148538	1183802	1163420	1165253.33
2	200	223.77	41.8%	2299417	2311655	2304872	2305314.67
3	200	223.80	61.2%	3400663	3400308	3399851	3400274
4	360	394.81	77.9%	4383927	4397982	4414449	4398786
5	360	392.68	86.7%	4909127	4895528	4917464	4907373
2'	200	218.10	41.0%	2267694	2284819	2271546	2274686.33
5'	360	387.06	86.4%	4868278	4881328	4857964	4869190

Taula 18: H₂ eta N₂ nahasteko H₂ -ren datuak

H ₂											
	SP H ₂ (MF) (NL/min)	BB. Fluxu totala (NmL/min)	BB. H ₂ Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.	F.R	F.R (errorea (%))	FR bb
1	800	1036.59	816.01	78.7%	50918314	51437402	50809085	51054933.7	11.84	0.27	11.81
2	300	535.64	311.86	58.2%	38240110	38518770	38179795	38312891.7	11.92	0.96	
3	134	365.45	141.65	38.8%	25926114	25901052	25922332	25916499.3	12.04	1.96	
4	100	506.71	111.90	22.1%	14498785	14535142	14592871	14542266	11.66	1.25	
5	50	452.86	60.18	13.3%	8728212	8690277	8711884	8710124.33	11.58	1.94	
2'	300	531.72	313.62	59.0%	38305046	38571048	38549355	38475149.7	11.76	0.21	11.74
5'	50	448.24	61.18	13.6%	9005499	9001524	9038668	9015230.33	11.71	0.21	

Taula 19: CO eta N₂ nahasteko H₂ -ren datuak

N ₂							
	SP N2 (MF) (NL/min)	BB. Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.
1	360	381.76	80.4%	4599921	4633142	4631393	4621485.33
2	360	386.56	84.0%	4802322	4758959	4755752	4772344.33
3	360	389.42	88.0%	4979024	4978520	4967562	4975035.33
4	360	388.11	91.3%	5167880	5187138	5159647	5171555
5	360	388.93	94.2%	5338919	5341109	5368169	5349399
2'	360	390.32	84.0%	4739452	4740585	4737284	4739107

Taula 20: CO eta N₂ nahasteko CO -ren datuak

CO											
	SP CO (MF) (NL/min)	BB. fluxu totala (NmL/min)	BB. CO Fluxua (NmL/min)	% mol	Azalera 1	Azalera 2	Azalera 3	Azalera bb.	F.R	F.R (errorea (%))	FR bb.
1	64	474.61	92.84	19.6%	1008718	1009649	1009087	1009151.33	0.90	5.97	0.95
2	50	460.39	73.84	16.0%	873321	867978	867324	869541	0.95	0.11	
3	37	441.22	53.20	12.0%	672682	677951	676156	675596.333	0.99	4.10	
4	25	425.26	37.15	8.7%	480265	485140	480794	482066.333	0.97	1.98	
5	15	413.01	24.08	5.8%	309872	313114	313653	312213	0.94	1.29	
2'	50 CO+360 N ₂	464.95	74.63	16.0%	869422	871014	869141	869859	0.96	0.53	0.96