

GRADUA: INGURUMEN INGENIARITZA

# GRADU AMAIERAKO LANA

## UR ADSORBATZAILEEN EGONKORTASUNA

**Ikaslea:** Garrido Martinez, Itziar

**Zuzendaria:** Acha Peña, Esther

**Ikasturtea:** 2018-2019

**Data:** Bilbo, 2019ko otsailak 5

## LABURPENA

Gaur egun dagoen erregai fosilekiko menpekotasuna eta hauek duten ingurumenarekiko inpaktuaren ondorioz, energia berriztagarrien erabilera asko handitu da azken urteotan. Erabilera hau eraginkorragoa izateko asmoz Power to Gas teknologia garatu zen. Eguzki energia eta energia eolikotik lortutako elektrizitatea erabiliz, hidrogenoa lortzen da elektrolisi baten ondorioz. Ondoren, hidrogeno hori karbono dioxidoarekin batera erreazionatuz metanoa eta ura ematen ditu Sabatier deritzon erreazioan. Honen helburua elektrizitatea gorde daitekeen energia batean transformatzea eta atmosferako karbono dioxido maila murriztea da. Sabatier erreazioa itzulgarria da baina, lan honen interesa erreazioa metanoaren sorrerarako norabidean desplazatzea da. Hori lortzeko modu bat uraren adsortzioa da eta proiektu honetan ura adsorbatzeko hainbat solido aztertuko dira.

## RESUMEN

A causa de la actual dependencia con los combustibles fósiles y el impacto ambiental que causan, el uso de las energías renovables ha aumentado en los últimos años. La tecnología Power to Gas se creó con el propósito de que ese uso sea más eficiente. Esta energía utiliza la electricidad generada en la energía solar y eólica en una hidrólisis para conseguir hidrógeno. Ese hidrógeno reacciona con el carbono dióxido en una reacción llamada reacción de Sabatier, en la cual se consiguen metano y agua. El objetivo de esto es transformar la electricidad en una energía almacenable y reducir el carbono dióxido que hay en la atmósfera. La reacción de Sabatier es reversible, y el objetivo de este trabajo es que la reacción se desplace hacia la producción de metano. La adsorción del agua es uno de los métodos para conseguirlo y en este proyecto se analizará el comportamiento de diferentes sólidos en la adsorción del agua.

## ABSTRACT

Nowadays the use of renewable energies has increased due to the dependency of the fossil fuel and the environmental impact they create. The Power to Gas technology was created with the aim of making the use of the renewable energies more efficient. This technology uses the electricity that is generated with solar and wind energy to make water hydrolysis and get hydrogen. This hydrogen reacts with carbon dioxide in a reaction called Sabatier's reaction, where the products are methane and water. The goal is to transform electricity in an energy that is possible to store and also to reduce the carbon dioxide that it is in the atmosphere. Sabatier's reaction is reversible; and the purpose of this work is to displace the reaction for methane production. Water adsorption is one of the methods to achieve this, and in the current project there will be analysed some solids and see how they behave when they adsorb water.

## Aurkibidea

LABURPENA .....	1
RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	1
1. MEMORIA .....	5
1.1. Sarrera .....	5
1.2. Testuingurua .....	5
1.3. Lanaren helburuak eta irismena .....	6
1.4. Lanak dakartzan onurak .....	7
1.5. Gaiaren egoeraren azterketa .....	8
1.5.1. Karbono dioxidoaren emisioak gaur egun .....	8
1.5.2. Negutegi efektua .....	10
1.5.3. Beroketa globala .....	11
1.5.4. Euri azidoa .....	11
1.5.5. Power to gas teknologia .....	12
1.5.6. Gaur egungo Power to Gas teknologiaren adibideak .....	17
1.6. Aukeren analisia .....	18
1.7. Arriskuen analisia .....	19
1.8. Proposatutako irtenbidearen aukera .....	20
2. LANERAKO ERABILITAKO METODOLOGIA .....	21
2.1. Eginbeharrekoen deskribapena, faseak, ekipoak edo prozedura .....	21
2.1.1. Metodoa .....	21
2.1.2. Krisola pisatu .....	23
2.1.3. Laginen prestakuntza .....	23
2.1.4. Lagina TGA-ra sartu .....	23
2.1.5. Lagina TGA-tik atera eta datuen bilketa .....	23
2.1.6. Solidoak .....	24
2.1.7. Ekipoak .....	24
2.2. Gantt-en diagrama/ kronograma .....	27
2.3. Eraitzen deskribapena .....	29
2.3.1. Lantana .....	30
2.3.2. Kaltzio oxidoa .....	31
2.3.3. Zeolita .....	32
2.3.4. Norit ikatza .....	33

2.3.5.	%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
2.3.6.	Garbiketa.....	36
2.3.7.	%5Ca NO <sub>3</sub> /CaO.....	37
2.3.8.	Bigarren garbiketa.....	38
2.3.9.	%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
2.3.10.	Emaitzen laburpen taula.....	40
3.	Gastuak.....	40
4.	Ondorioak.....	42
Bibliografia.....		44
I.	ERANSKINA: Arautegi aplikagarria.....	47
II.	ERANSKINA. Analisi termogravimetricoa erabiltzeko manuala....	47
III.	ERANSKINA. Solidoen fitxa teknikoak.....	51
IV.	ERANSKINA: Solidoen esperimentuen datuetatik lortutako beste grafiko batzuk. ....	52

## Grafiko, irudi eta taulen aurkibidea

### GRAFIKOAK:

Grafiko 1.	Azken urteetako karbono dioxidoaren emisioak.....	9
Grafiko 2.	Lantana.....	30
Grafiko 3.	Kaltzio oxidoa.....	31
Grafiko 4.	Zeolita lehenengo zikloa.....	32
Grafiko 5.	Zeolita bigarren zikloa.....	33
Grafiko 6.	Zeolita hirugarren zikloa.....	33
Grafiko 7.	Norit ikatza.....	33
Grafiko 8.	Ur lurrunaren isoterma BPL ikatz aktibatuan.....	34
Grafiko 9.	%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Grafiko 10.	Garbiketa.....	36
Grafiko 11.	%5Ca NO <sub>3</sub> /CaO.....	37
Grafiko 12.	TGA-ren bigarren garbiketa.....	38
Grafiko 13.	%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39

### IRUDIAK:

Irudia 1.	Karbono, olio eta gasaren errekuntzen karbono dioxidoaren emisioen bilakaera urteetan zehar.....	9
Irudia 2.	Lurreko atmosferaren konposizioa oinarri lehorrean.....	10

Irudia 3. Negutegi efektuaren eskema orokorra.....	11
Irudia 4. Power to Gas teknologiaren eskema.....	12
Irudia 5. Elektrolisiaren eskema.....	13
Irudia 6. Hidrogeno zubia.....	16
Irudia 7. Adsorzio sistema baten eskema, molekulak Van der Waals indarraren eraginez adsorbatzen direnean.....	17
Irudia 8. Gas Natural fenosak, Galiziako Xuntarekin batera 2007an martxan jarritako Power to Gas proiektua.....	18
Irudia 9. TGA barrutik.....	25
Irudia 10. TGA. Ezkerretik eskumara: Krisolak jartzeko atala, TGA osorik, gas emariak erregulatzeko gurpila.....	25
Irudia 11. Urez betetako botilak, TGA-ra nitrogeno hezea sartzeko.....	26
Irudia 12. Hozte bainua.....	27
Irudia 13. Krisola.....	27
Irudia 14. Gantt-en diagrama.....	29

#### TAULAK:

Taula 1. Metodoaren segmentuak.....	22
Taula 2. Emaitzen laburpen taula.....	40
Taula 3. Giza baliabideen kostu taula .....	41
Taula 4. Amortizazioen taula.....	41
Taula 5. Gastuen taula.....	41
Taula 6. Proiektuaren gastu totala.....	42

## 1. MEMORIA

### 1.1. Sarrera

Azken hamarkadetan erregai fosilen erabilera esponentzialki handitu da eta gaur egun haiekiko dagoen menpekotasun ekonomiko eta soziala izugarria da. Erregai fosil hauek amaigabeak balira bezala erabiltzen dira eta haien erabilera masibo horrek, kutsadura arazo larriak sortzen ditu. Hala ere, geroz eta herrialde gehiago ari dira energia berriztagarrietan inbertitzen eta ingurumenarekiko kontzientzia hartzen. Energia berriztagarriak, erregai fosilen ordeztu ezin hobeak dira; ez dira amaitzen, ez dute gas kutsagarriak isurtzen, ez dute hondakin askorik sortzen, lan postu ugari sortzen dituzte, herrialdeen autonomia dakarte ...

Ugariak dira energia berriztagarrien abantailak eta ondorioz, herrialde askoren helburua da etorkizunean, erregai fosilekiko daukaten menpekotasunik ez edukitzea edo gutxitzea behintzat.

Baina, energia berriztagarriak etengabe erabili nahi izateak, arazo bat dakar. Izan ere, elektrizitatea biltegitatu ezin daitekeen energia da. Batzuetan, eskaintza eskaria baino handiagoa da eta ondorioz, energia berriztagarriak erabilia lortu daitekeen elektrizitate guztia ez da erabiltzen eta zentralak gelditu egiten dira. Arazo horri aurre egiteko Power to Gas teknologia erabil daiteke.

Teknologia honi esker eguzki energia eta energia eolikotik lortzen den elektrizitatea metano bilakatu daiteke elektrolisi eta Sabatier erreakzioaren bitartez. Modu honetan biltegitatu ezin daitekeen energia bat biltegitatu daitekeen beste batean transformatzen da eta arazo energetikoa konpontzen da.

Proiektu honetan lehenik eta behin Power to gas teknologia aztertuko da, metanoa lortzeko pausu guztiak aztertuz. Ondoren, Sabatier erreakzioan metanoa sortu ahal izateko metodo batean sakonduko da; adsorbatzaileen erabileran hain zuzen. Ondoren ikusiko denez, Sabatier erreakzioa itzulgarria da eta erreakzioa gertatzen den heinean ura adsorbatzen bada, erreakzioa metanoaren sorreraren aldera desplazatu daiteke.

Azalpen teorikoen ondoren, esperimenduaren garapena azalduko da. Bertan, laborategian jarraitutako pausu guztiak zehaztuko dira, eta baita haien zergatia ere. Jarraian, lortutako emaitza esperimentalak aurkeztuko dira. Emaitza horiek aztertuko dira eta azterketa horren arabera ondorioak garatuko dira.

### 1.2. Testuingurua

Erregai fosilen erabilera eta ondorioz haiekiko menpekotasuna esponentzialki hazi da azkenengo urteetan. Erabilera masiboaren ondorioz atmosferan dagoen karbono dioxidoaren kantitatea asko handitu da, erregai hauek gas hori isurtzen dutelako beste batzuen artean. Menpekotasunari dagokionez argi dago ezin izango duela betirako iraun. Beharrezkoa da beste baliabide batzuen erabileraren sustapena, erregai fosilak ez baitira amaigabeak.

Erregai fosilek iraungipen-data bat dute, haien erabilera masiboa baldin bada etorkizunean amaitu egingo dira. Horren ondorioz, energia berriztagarrien erabilera nabarmen handitu da azken urteotan. Energia iturri amaigabeak dira eta sortzen duten ingurumenarekiko inpaktua erregai fosilena baino txikiagoa da.

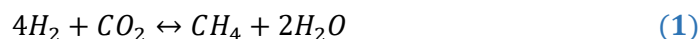
Hala ere, desabantaila bat ere badago. Energia berriztagarriekin elektrizitatea lortzen da eta sarera sartzen da zuzenean eta beraz, energia hori ezin daiteke biltegitatu beste momentu batean erabili ahal izateko. Arazo honi aurre egiteko teknologia desberdinak ari dira diseinatzen eta ikertzen. Ikerketa hauetako bat Power to Gas deritzon teknologian du oinarria, bere helburua aipatutako arazo energetikoa konpontzea da.

Bilboko Ingeniaritza Eskolan (UPV/EHU) teknologia honi buruzko ikerketak ari dira egiten, kimika eta ingurumen ingeniariak sailean hain zuzen ere. Ikerkuntzak garatzen dituen taldea Supren da. 1998. urtean kontsolidatua izan zen, UPV/EHU-k eta Eusko Jaurlaritzako Hezkuntza, Unibertsitate eta Ikerkuntza Sailak onetsia (UPV/EHU, 1998).

### 1.3. Lanaren helburuak eta irismena

Gaur egungo gizartearen energia beharrezkoak asetzeko eta ingurumenarekiko inpaktua txikia izan dadin, ezinbestekoak dira energia berriztagarriak. Izan ere, energia ez berriztagarrien erabilerak negutegi efektua handitzen duten gasak sortzen ditu, CO<sub>2</sub> adibidez. Egoera tamalgarri honen ondorioz legeria geroz eta zorrotzagoa ari da izaten eta emiti daitekeen karbono dioxido kantitate onargarria murrizten ari da. Oso zaila da industrietzat emisio horien murrizketa betetzea eta soluzioa beraz, energia berriztagarriak erabiltzea edo isurtzen den karbono dioxidoa harrapatzea da. Harrapatutako karbono dioxido horri erabilera bat eman dakioke beste prozesu baten, Power to Gas prozesuan adibidez.

Power to Gas prozesua Sabatier erreakzioan oinarritzen da, metanoa da erreakzioaren produktuetako bat eta karbono dioxidoa errektiboetako bat. Eguzki energia eta energia eolikoa erabilia lortu daitekeen elektrizitate guztia ez da aprobetxatzen. Izan ere, eskaera eskaintza baino handiagoa da. Elektrizitatea biltegitatu ezin daitekeen energia da, baina Power to Gas teknologiari esker elektrizitate hori erabilia metanoa lortu eta biltegitatu daiteke. Horrez gain, industrietan isurtzen duten karbono dioxidoa ere erabili daiteke, kutsadura murriztuz.



Sabatier erreakzioa itzulgarria da, metanoa produktu edo errektibo izan daiteke. Proiektu honen helburu nagusia metanoa produktu izatea da, erreakzioa eskumara desplazatzea hain zuzen. Modu desberdinak daude erreakzioa eskumara desplazatzeko. Erreakzioa gertatzen den heinean produktuak kentzen baldin badira erreakzioa eskumara desplazatu egingo da produktu gehiago sortzeko asmoz. Beraz, erreakzioa ematen den bitartean ura kentzen baldin bada, erreakzioa eskumara desplazatuko da ura sortzeko eta oreka mantendu ahal izateko.

Ura kentzeko adsorbatzaileak erabili daitezke. Erreaktorera behar diren erreaktiboez gain adsorbatzaileak sartuko dira, erreakzioa gertatuko da eta sortzen den ura adsorbatu egingo da. Modu honetan, erreakzioa eskumara desplazatuko da eta metanoa sortuko da.

Sabatier erreakzioa 300-400 °C-tan ematen da beraz, temperatura horretan ondo lan egiten duten adsorbatzaileak behar dira. Lan honetan solido desberdinen adsortzio ahalmena aztertu da, Sabatier erreakzioan parte hartu dezakeen solidorik egokiena aurkitzeko.

Adsorbatzaileei esker erreakzioaren konbertsioa handituko litzateke eta ondorioz posiblea izango zen erreakzioa tenperatura baxuagoan ematea.

Aipatutakoa laburbilduz, lanaren helburu guztiak zerrenda batean adieraziko dira:

- Energia berriztagarrietatik lortzen den elektrizitatea metano bezala gordetzeko prozesua erraztea.
- Isurtzen den eta negutegi efektuan parte hartzen duen karbono dioxidoa erabiltzea metanoa sortzeko.
- Ura adsorbatuz, Sabatier erreakzioa eskumara desplazatzea metanoa sortzeko.
- Solido desberdinen ura adsorbatzeko ahalmena aztertu.
- Sabatier erreakzioaren konbertsioa handitu eta tenperatura txikitu.

#### 1.4. Lanak dakartzan onurak

Lan honen bitartez Power to Gas teknologiaren onurak eta erabilgarritasunak baieztatu nahi dira. Prozesu honekin lortzen den metanoaren produkzioa ahal den handiena izatea, prozesua ahalik eta etekin handiena izan dezan. Ondoren metano hori aprobetxatzea eta erregai moduan erabiltzea. Eguzki energia eta energia eolikoa bezalako energia berriztagarrien biltegitratzea du onura gisa. Horrez gain, solidoen adsortzioari esker Sabatier erreakzioaren konbertsioa igo daiteke eta ondorioz, erreakzioa gertatzeko tenperatura.

Power to Gas teknologian karbono dioxido iturri bat behar da eta industriak isuritakoa erabili daiteke. Modu horretan atmosferara isurtzen diren karbono emisioak murriztuko dira eta negutegi gasa denez, negutegi efektua ere murrizten lagunduko du.

Erregai fosilekiko dagoen menpekotasuna gutxika desager daiteke Power to Gas teknologiari esker. Energia berriztagarrien arazoa konpondu egiten du eta ondorioz hauetarako trantsizioa bideratzen du, Power to Gas teknologia ere energia berriztagarri bezala kontsideratuz.

Power to Gas teknologiari esker gas natural sintetikoa lortzen da. Erregai hau erabiltzean isurtzen den karbono dioxido kantitatea ikatza bezalako erregai fosila erretzean isurtzen dena baino askoz txikiagoa da. Karbono dioxidoa negutegi gas bat da eta negutegi efektuaren ondorioz, gaur egun, beroketa globala ari da gertatzen. Beraz, gas naturala erabilia negutegi efektua murrizten laguntzen da.



Aurrekoa laburbilduz, ingurumenaren arloan onura garrantzitsuak ekar ditzake. Karbono dioxidoaren emisioak murrizten badira, negutegi efektua gutxitzen bada eta erregai fosilekiko menpekotasuna amaitzen baldin bada, gaur egungo ingurumen arazo larrienetakoa konpontzen laguntzen da; aldaketa klimatikoa hain zuzen.

Teknologia honi esker metanoa lortzen da, gas naturala. Gaur egungo gizarteak onartutako erregai da, jendeak ondo ezagutzen du eta bere erabilerara ohituta dago. Ondorioz, gas natural sintetikoa komertzializatzea ez luke arazo bat suposatuko. Onura soziala ere badakar beraz.

Energia biltegitzeko teknologia hau, bateriak erabiltzea baino merkeagoa izango dela berrikusten da (Univ. Huelva). Gaur egun eraikita dauden gas natural sareek, sare elektrikoek baino energia gehiago garraia dezakete eta kantitate berdina garraiatzea merkeagoa da gas naturalaren sarean. Gainera, gas naturalaren biltegitze ahalmena elektrizitatearena baino handiagoa da.

Sektore industrialarekin burutuko den karbono dioxidoaren salerosketa prezio baxuetan egingo dela iragartzen da. Industriei ondo etorriko zaie karbono dioxidoaz libratzea ingurumen legeak bete ahal izateko. Ekonomikoki eta energetikoki beraz, Power to Gas teknologiak abantaila asko dituela esan daiteke.

Sabatier erreakzioa exotermikoa da, hau da; beroa askatzen du. Askatzen den bero horri erabilera bat eman ahal zaio aprobetxamendu energetikoa handituz. Beste fluxu bat berotzeko, erreakzioaren tenperatura lortu ahal izateko eta abarretarako erabili daiteke.

Power to Gas teknologia berria den teknologia bat da. Herrialde batzuetan martxan jarri duten arren, ikerkuntza fasean dago oraindik eta solidoen azterketa Sabatier erreakzioa metanoaren sorrerara desplazatzeko nahiko eskasa da oraindik. Ondorioz, teknologia honi buruzko edozein ikerketa baliagarria izango da modu egokian martxan jarri ahal izateko.

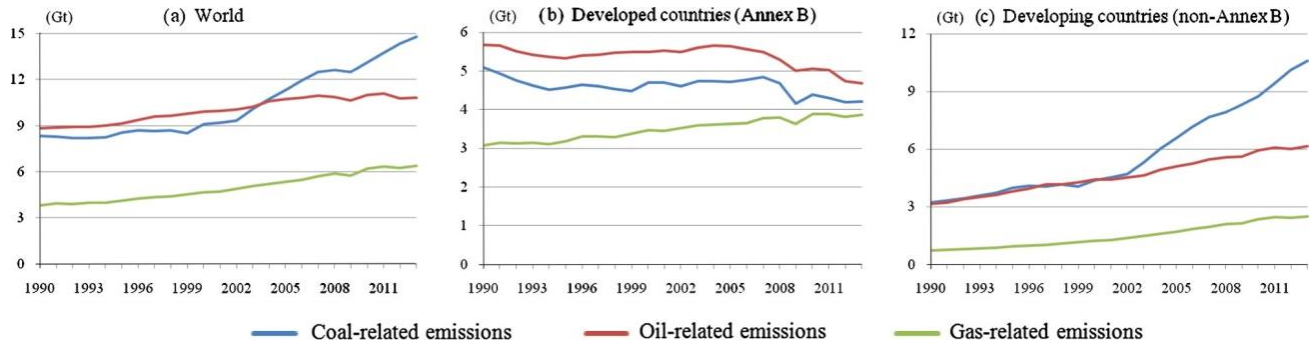
Azkenik, abantaila pertsonalei dagokienez, akademikoki informazio erabilgarri handia eta interesgarria lortu da. Graduan zehar irakasgai desberdinetan ikasitakoa praktikan jarri da, laborategi batean erabili behar den metodologia ikasi da, artikuluko zientifikoetan beharrezkoa den informazioa bilatu da eta lortutako datuen analisi eta interpretazioa landu da.

## 1.5. Gaiaren egoeraren azterketa

### 1.5.1. Karbono dioxidoaren emisioak gaur egun

Gaur egungo gizarte gehienetan dagoen erregai fosilekiko menpekotasunaren ondorioz, azken 40 urteetan karbono dioxidoaren isurketa bikoiztu egin da. Azkenengo urtean CO<sub>2</sub> emisio ratioa 1990-1999 urteak bitartean %1 izatetik %2,4 izatera igaro da 2000-2014 urteen bitartean (Xuemei Jiang, 2016).

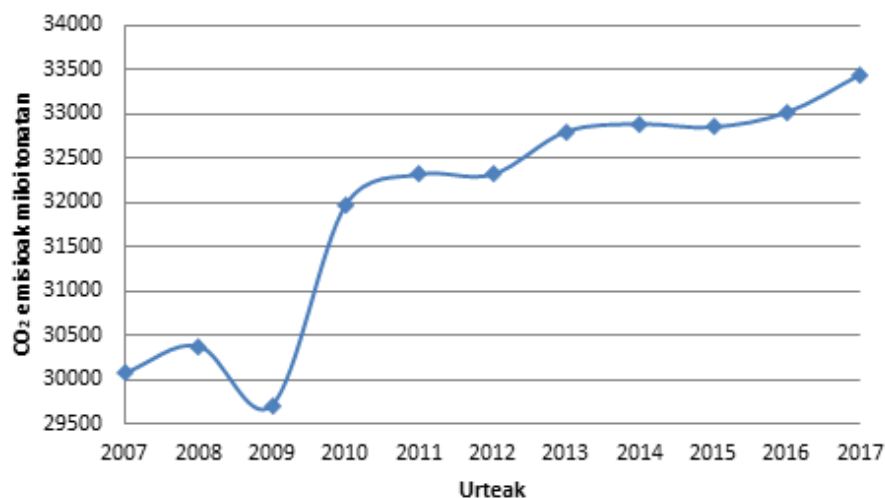
Karbono dioxidoaren emisioen igoera ez da bakarrik erregai fosilengatik izan. Beste eragile batzuk ere badaude: populazioa adibidez. Azken urteotan populazioaren igoera oso handia izan da, eta handitzen jarraituko du. 2000. urtean 6,1 biloi pertsona zeuden munduan eta 2100. urtean 9-13,2 biloi pertsona izatea espero da (P. Gerland, 2014).



Irudia 1. Karbono, olio eta gasaren errektuzen karbono dioxidoaren emisioen bilakaera urteetan zehar. (a) munduan, (b) garatutako herrialdeetan eta (c) garatzen ari diren herrialdeetan. (Xuemei Jiang, 2016)

Aurreko irudiko lehenengo grafikoan karbono dioxidoaren emisioen bilakaera ikus daiteke urteetan zehar. Emisio horiek hiru iturri dituzte, ikatza, olio eta gas naturala. Orokorrean, ikatzak eta olioak karbono gehiago askatzen dute bero kantitate berdina sortzean. Ikatza da gehien daukana (BP P. p., 2015). (a) grafikoan ikus daiteke hiru erregaien erabilera handituz joan dela 20 urte horietan zehar. Azkeneko urteetan ikatzaren erabilera asko handitu da eta horrek karbono dioxidoaren emisioak handitzea suposatzen zuen.

Azken urteetan herrialde batzuk garapen prozesu bat hasi dute. (c) grafikoan ikus daitekeen bezala herrialde horietan gehien erabiltzen den erregai ikatza izan da, eta batez ere azkeneko urteetan. Metano eta olioaren igoera ere ikus daiteke grafikoan, baina ez da ikatzarena bezain nabaria. Azkenik, herrialde garatuetan ikus daiteke energia berriztagarrien erabilaren efektua. Olio eta ikatzaren kasuan beherakada txiki bat egon da eta gas naturalaren kasuan igoera bat. Nahiko parekatuta daude hiru erregaiak.

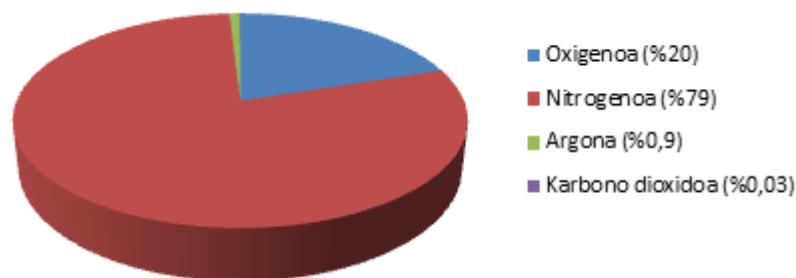


Grafiko 1. Azken urteetako karbono dioxidoaren emisioak. BP Statistical Review of world energy-tik (BP, 2018) ateratako datuak.

Aurreko irudian azken 10 urteetako karbono dioxidoaren emisioak daude adierazita miloi tonatan. 2009. urtean gorakada handia egon arren, egoera nahiko egonkorra da orain. Karbonoaren emisioak energiaren kontsumoagatik %1,6 igo ziren 2014-2016 urtera bitartean (BP, 2018). Baina hala ere, ehuneko txikia izan arren, populazioaren igoeragatik eta garapen prozesuan dauden herrialdeen ondorioz, emisioak igotzen jarraitzen dute.

### 1.5.2. Negutegi efektua

Atmosfera lurra inguratzen duen gas geruza fina da. Bertan fenomeno klimatiko eta meteorologiko guztiak gertatzen dira eta lurrera sartu eta irteten den energia erregulatzen du. Atmosferaren konposizioa %79 nitrogeno eta %20 oxigeno da eta gainerakoa argona, eta karbono dioxidoa batez ere. Aipatutako ehunekoak oinarri lehorrean dira, hurrengo irudian ikus daiteke ehuneko horien grafiko bat.

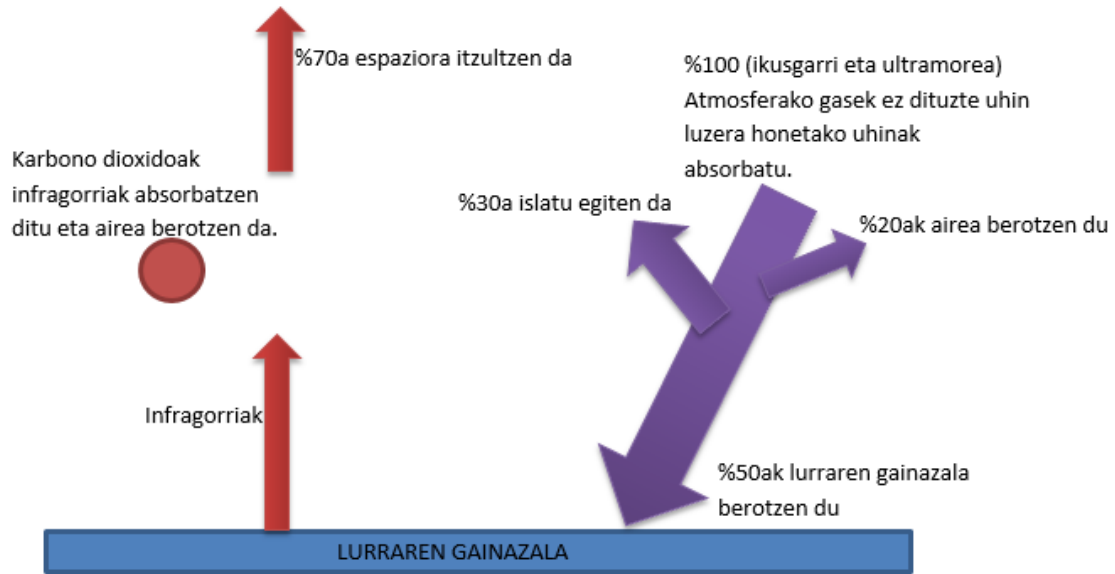


Irudia 2. Lurreko atmosferaren konposizioa oinarri lehorrean.

Gas gehienak atmosferako beheko atalean kontzentratzen dira lurraren grabitatearen ondorioz. Negutegi efektua atmosferak beroa gordetzeko duen kapazitatea da. Atmosferan dauden gasek ezin dute energia altuko eguzki argia absorbatu, eta pasatzen uzten dute. Izpi horiek lurraren gainazala berotzen dute. Gainazala berotzen denean izpi infragorriak emititzen ditu atmosferara. Atmosferan dauden gasak (karbono dioxidoa bereziki eta horrez gain ur lurruna, metanoa eta beste batzuk) opakuak dira lurrak emititzen duen erradiazio infragorriarentzat eta ondorioz, beroa gordetzen dute lurraren gainazala eta atmosferaren erdira arte dagoen tartean.

Fenomeno hau beharrezkoa da lur planetan bizia egon ahal izateko, bestela tenperatura  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -koa izango litzateke (Univ. Jaen, 1995).

Eguzkitik heltzen den argitik, %30a espaziora itzultzen da, %20a atmosferak absorbatzen du eta gainerako %50a Lurraren gainazalera heltzen da, azkenengo hau berotuz (Margarita Caballero, 2007). Hurrengo irudian ikus daiteke deskribatutakoaren eskema bat:



*Irudia 3. Negutegi efektuaren eskema orokorra. (Margarita Caballero, 2007)*

Beraz, karbono dioxidoa bezalako negutegi gasak beharrezkoak dira. Baina, hauen kantitatea gehiegi handitzen baldin bada, Lurraren batz besteko tenperatura ere handituko litzateke eta arazo larriak ekar ditzake.

### 1.5.3. Beroketa globala

Atmosferako tenperatura periodikoki neurtzen da eta horri esker, ikusi da tenperatura globala 0,5 °C igo dela 1961. urtetik. Estazio meteorologikoetan lortutako datuetan oinarrituta, azken urteak izan dira beroenak. Beroketa globala atmosferara isurtzen den karbono dioxidoarekin zuzenki erlazionatuta dago, ondorioz, beroketa globalaren arrazoia negutegi efektua dela esan daiteke.

Karbono dioxidoaren isurketa prozesu naturalekin erlaziona daiteke baina azkenaldian, gizakiaren eragina oso nabarmena izan da. Basoen deforestazioak eta petrolio eta ikatza bezalako erregai fosilen errekuntzak atmosferako CO<sub>2</sub>-aren igoera bat eragin du eta horrela negutegi efektua handituz eta beroketa globala sustatuz.

### 1.5.4. Euri azidoa

Erregai fosilen errekuntzaren ondorioz ez da bakarrik CO<sub>2</sub> isurtzen. Sufre dioxidoa (SO<sub>2</sub>) eta nitrogeno oxidoak (NOx) ere isurtzen dira. Gas hauek atmosferan dagoen ur, oxigeno eta beste substantzia batzuekin erreakzionatzen dute eta azido nitriko eta sulfurikoa sortzen dute forma diluituan. Ondorioz, euria egiten duenean euri azidoa sortzen da eta azido hauek lurra eta akuiferoetara heltzen dira.

Euskal Autonomia erkidegoko zonalde batzuetan nabaria izan da euri azidoaren eragina. Zona industrialetatik gertu dauden hainbat zuhaitzetan ikus daiteke euri azidoaren ondorioz eragindako kalteak (Eusko jaurlaritza).

### 1.5.5. Power to gas teknologia

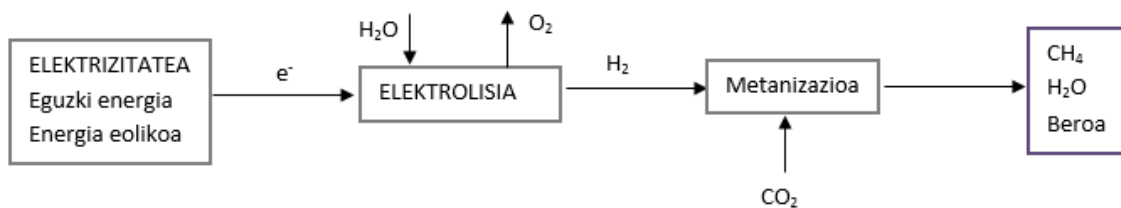
#### 1.5.5.1. Arazo energetikoa

Gaur egun energia desberdin asko erabilia lor dezakegu elektrizitatea, energia berriztagarriak edota energia berriztaezinak. Energia berriztagarrien artean energia eolikoa, eguzki energia, energia geotermikoa, mareen energia eta abar aurki ditzakegu. Energia berriztaezinen artean berriz ikatza, petrolio, gas naturala eta abar. Elektrizitatearen eskaintza beraz, handia eta zabala da gaur egun.

Elektrizitatea sortzeko hainbat iturri egon arren, aldaketa klimatikoa dela eta helburua geroz eta energia berriztagarri gehiago erabiltzea da. Izan ere, Europako komisioak 2020. urterako Europar Batasunean erabiltzen den energia guztiaren %20a energia berriztagarria izatea ezarri du helburu bezala. (Manuel Götz, 2015)

Elektrizitatea energia berriztagarriak erabilia lortzeko helburu honekin, hainbat herrialde hasi dira energia berriztagarri desberdinak erabiltzen eta teknologiari esker, hau lortzeko baliabide eta teknologiak ugariak dira. Baina arazo energetiko bat dago; elektrizitatea biltegitatu ezin daitekeen energia da eta ondorioz elektrizitatea sortzeko zentral berriztagarriak askotan gelditu behar izaten dira eta elektrizitatea sortzeari utzi. Eskaera eskaintza baino txikiagoa da, energia berriztagarriak erabilia sor daitekeen elektrizitatea baino gutxiago kontsumitzen da eta elektrizitatea ezin daiteke sarera sartu horren beharrezan ez badago.

Arazo energetiko horri aurre egiteko Power to Gas teknologia erabil daiteke. Teknologia horren bidez elektrizitatea erabiliz metanoa sor daiteke. Lortzen den metano horri gas naturalaren ordezkaria deitzen zaio (synthetic natural gas, SNG). Horrela, elektrizitate gehiago behar ez denean, metanoa sortzeko erabil daiteke, energia biltegitatuz. Hurrengo irudian Power to Gas teknologiaren eskema bat ikus daiteke. Prozesu bakoitza, prozesu bakoitzetik lortzen dena eta kanpotik sartu behar dena agertzen da modu eskematikoan.

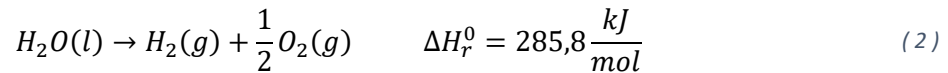


*Irudia*

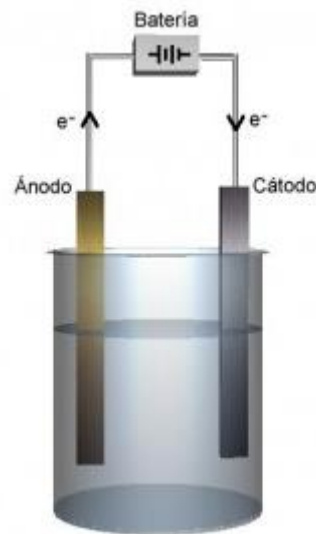
4. Power to Gas teknologiaren eskema.

#### 1.5.5.2. Elektrolisia

Soberan dagoen elektrizitate hori aprobetxatu ahal izateko eta energia hori biltegitatu ahal izateko, uraren hidrolisia egingo da lehenengo hidrogenoa lortu ahal izateko. Ura oxigeno (O<sub>2</sub>) eta hidrogeno gasean (H<sub>2</sub>) deskonposatuko da bere barnetik korrante elektriko bat pasazten denean.



Uraren barruan bi elektrodo sartzen dira, eta korrante elektrikoaren iturria elektrodo haietara dago konektatuta. Hidrogenoa katodoan agertuko da, negatiboki kargatutako elektrodoan. Oxigenoa berriz, anodoan agertuko da, positiboki kargatutako elektrodoan. 5. irudian ikus daitekeenez, elektrodiak anodotik katodora igaroko dira.



Irudia 5. Elektrolisiaren eskema.

Erreakzioaren estekiometrian ikusten denez, moletan sortutako hidrogeno kantitatea sortutako oxigeno kantitatearen erdia izango da. Bi kantitate hauek aplikatutako karga elektrikoaren proportzionalak izango dira.

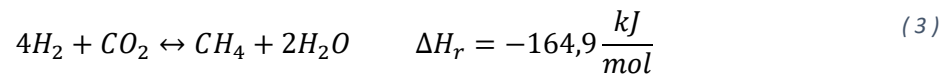
#### 1.5.5.3. CO<sub>2</sub> produkzioa

Metanoa sortzeko prozesu oso honen abantailerik bat, CO<sub>2</sub> erabiltzeko aukera da. Modu honetan ez baita atmosferara isurtzen. Hala ere, karbono dioxidoaren purutasunak eragina dauka sortuko den metanoaren kalitatean. (Andrea Mazza, 2018) Hauek dira karbono dioxido iturri nagusiak:

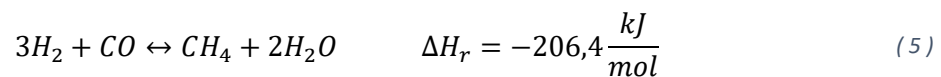
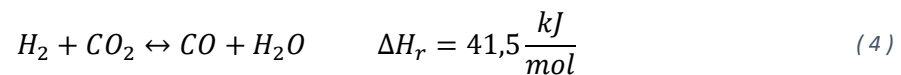
- Karbono harrapaketa (Carbon Capture (CC)).
- Biomasa. Fermentazio, gasifikazio eta konbustiotik lortua.
- Prozesu industrialak.
- Aire.

#### 1.5.5.4. Sabatier erreakzioa

Sabatier erreakzioaren bitartez metanoa lortzen da hidrogeno eta karbono dioxidotik abiatuta. Erreakzio honen mekanismoa ondorengo hau da:



Aipatutako mekanismo hau zuzenean ematen da baina hala ere, gehien onartutako mekanismoan metanoa ez da zuzenean sortzen, honako hau da (Claudia Toro, 2018):



Lehenengo karbono monoxidoa sortzen da, bitarteko erreakzio batetan, eta ondoren metanoa. Ikusten denez, Sabatier erreakzioa itzulgarria den erreakzioa da. Alderantzizko SMR erreakzioa da (steam reforming reaction). Helburua erreakzioa eskumara desplazatzea da metanoa sortzeko. Le Chatelier printzipioaren arabera, erreakzioaren itzulgarritasuna nahi den eran aldatu egin daiteke operazio baldintzak aldatzen badira: presioa, tenperatura, produktuak edo erreaktiboak kentzea edo gehitzea etab. Proiektu honetan helburua erreakzioa eskumara desplazatzea da eta hori lortzeko erabiliko den mekanismoa produktuak kentzea da, kasu honetan, ura.

Metanizazioa tenperatura baxuetan eta presio altuetan ematen den erreakzioa da. Entalpia aldakuntza negatiboa da eta ondorioz, produktuek erreaktiboek baino energia gutxiago daukate, energia askatu egiten da ingurunera. Beraz, metanizazioa erreakzio exotermikoa da. Exotermikoa izateaz aparte, espontaneo ere bada. Erreakzio honen operazio baldintzak honako hauek dira: 300-550 °C bitarteko tenperatura eta 1-100 bar bitarteko presioa (Claudia Toro, 2018).

#### 1.5.5.5. Adsortzioa

Adsortzioa likido edo gas eta solido baten artean ematen den prozesua da. Alde batetik adsorbatzaile bat egongo da eta hau, fase solidoan egongo da. Beste alde batetik adsorbatoa dago eta fase likidoan edo gas fasean egongo da. Adsorbatoa adsorbatzailearen gainazalera "itsatsita" geldituko da. Kontaktu azalera geroz eta handiagoa bada beraz, adsortzioa hobea izango da. Garrantzitsua da partikulak barne azalera handia edukitzea. Adsortzian beroa ingurunera askatzen da, prozesu exotermikoa da.

Adsortzioa fisikoa edo kimikoa izan daiteke. Ondoren bien arteko ezberdintasun nagusiak aipatzen dira.

- Adsortzio fisikoa: adsortzio mota honetan adsorbatoa eta adsorbatzailearen gainazalaren arteko lotura Van der Waals indarren bitartez ematen da. Molekulak

lotura ahulen bitartez daude adsorbatuta. Tenperaturak negatiboki eragiten dio adsortzio mota honi: tenperatura igotzen bada adsortzioa txikitu egiten da.

- Adsortzio kimikoa: adsorbatutako molekulen eta adsorbatzailearen gainazalaren artean erreakzio kimiko bat ematen da. Erreakzioak endotermikoak edo exotermikoak izan daitezke eta horren arabera tenperaturaren eragina positiboa edo negatiboa izango da.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

6. ekuazioan Van't Hoff- en erlazioa ikus daiteke eta horren arabera, itzulgarria den erreakzio batean tenperatura eta entalpiaren arteko erlazioa definitzen da.

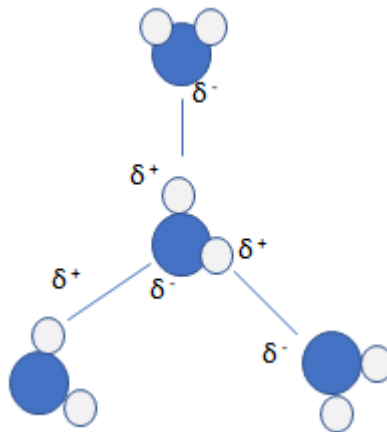
- Erreakzioa endotermikoa bada,  $\Delta H > 0$ , tenperatura handitzean oreka konstantea handitzen da eta erreakzioa eskumara desplazatuko da.
- Erreakzioa exotermikoa bada,  $\Delta H < 0$ , tenperatura handitzean oreka konstantea txikitu egiten da eta erreakzioa ezkerrera desplazatuko da.

#### 1.5.5.6. Uraren adsortzioa

Proiektu honetan solido desberdinek ura adsorbatzeko daukaten gaitasuna aztertuko da beraz, burutuko den adsortzioa uraren adsortzioa izango da eta faseari dagokionez, fase gaseosoan emango da. Ikerkuntza hau egiteko erabili den makina TGA da, analisi termograbitmetrikoa hain zuzen. Teknika honen bitartez laginaren pisua neurtzen da denboran zehar eta atmosfera konkretu batean, tenperatura aldatuz doan heinean. TGA-ra sartzen den ura hiru botiletan banatzen da eta nitrogenoa hortik pasarazten da. Ura lurrundu, eta nitrogenoarekin batera TGA-ra sartuko da solido desberdinetatik pasaraziz.

Adsortzioa fisikoa denean, adsorbatzen diren ur molekulak hidrogeno zubiaren bitartez adsorbatzen dira solidora, hemen beraz, lehenengo mailako adsortzio gune bat egongo da (Nan Qi, 2004). Jadanik adsorbatuta dauden ur molekulak bigarren mailako adsortzio guneak izango dira eta hidrogeno zubiaren bitartez lotzen dira ere geroago adsorbatzen direnekin. Hurrengo irudian lau molekulen arteko hidrogeno zubiaren eskema bat ikusi daiteke. Molekula bakoitzean hiru atomo ikusten dira: urdina oxigenoa da eta txikiak eta zuriak direnak hidrogenoak dira. Oxigenoa hidrogenoa baino elektronegatiboagoa da, elektroiak hartzeko joera handiagoa dauka.



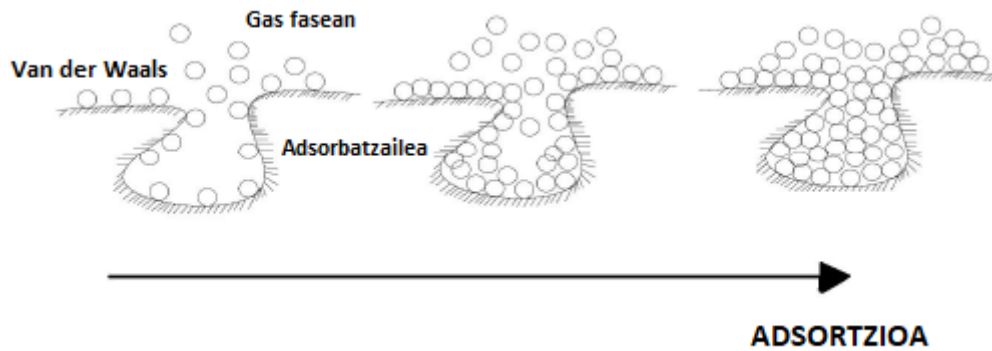


*Irudia 6. Hidrogeno zubia ur molekulen artean.*

Uraren adsortzioa Dubinin-ren (Dubinin, 1980) mekanismoa jarraitzen duten erreakzio multzoen bitartez ematen da:



S libre dagoen adsortzio gune bat da, lehenengo mailako adsortzio gunea, R ur-lurrin molekula bat eta A adsorbatutako ur molekula bat eta bigarren mailako adsortzio gunea da. Mekanismo honen arabera, ur molekula bat adsorbatzen denean gunea ez da okupatuta gelditzen, baizik eta bigarren mailako gune bat sortzen da. Hurrengo irudian adsortzioa denboran zehar ikusi daiteke. Ezkerreko irudian dauden adsortzio guneak lehenengo mailakoak izango dira, adsorbatoa adsorbatailearen gainazalarekin egiten duelako lotura. Erdiko irudian bigarren mailako adsortzio guneak daude eta eskumakoan aldiz, hirugarrenak, laugarrenak etab.



Irudia 7. Adsortzio sistema baten eskema, molekulak Van der Waals indarraren eraginez adsorbatzen direnean. (Correa, 2009)

#### 1.5.6. Gaur egungo Power to Gas teknologiaren adibideak

Alemania da Power to Gas teknologian garatuen dagoen herrialdea. Herrialde honen helburu energetikoa 2020. urtean sortzen den elektrizitatearen %35a energia berriztagarriak erabilia sortzea da eta 2050. urtean %80a (Diaz, 2016). Alemaniaz aparte badaude beste herrialde batzuk teknologia hau erabiltzen ari direnak, Herbehereak adibidez.

2013. urtean lehenengo Power to Gas zentrala martxan jarri zen Alemanian (>5 MW). Proiektu honek WOMBAT du izena eta bere helburua energia berriztagarrietatik lortzen den elektrizitatearekin hidrogenoa lortzea da. Ondoren, biogas zentral batean, hidrogeno hori karbono dioxidoarekin sintetizatzea metanoa lortzeko. Power to Gas ekologikoki optimoa eta ekonomikoki bideragarria den teknologia bat dela demostratu nahi dute (Speicher, 2016).

España mailan ere Power to Gas teknologian oinarritutako proiektua jarri zen martxan 2007. urtean. Proiektu honen helburua energia eolikoaren bitartez hidrogenoaren produkzioa, biltegiatzea eta bere transformazioa elektrizitatean ikastea da. Planta honen potentzia 280 MW-koa da. Hidrogenoaren produkzioarako %75eko errendimendua lortu da 60 Nm<sup>3</sup>/h emariekin (Diaz, 2016).



Irudia 8. Gas Natural fenosak, Galiziako Xuntarekin batera 2007an martxan jarritako Power to Gas proiektua (Diaz, 2016).

### 1.6. Aukeren analisisa

Ura adsorbatzeko solido desberdinak erabili daitezke. Adsorbatzaileak aukeratzeko orduan parametro batzuk hartu behar dira kontuan. Orokorrean, adsorbatzaileak onak izateko azalera espezifiko altua eduki behar dute. Azalera espezifikoa solido baten ezaugarria da, eta solidoak daukan azalera da bolumen unitateko. Adsorbatzailearen barne azalera eragin handia dauka azalera espezifikoan. Adsorbatzaileek poroak dituzte eta bertan aurkitzen da adsortzio azalera gehiena.

Adsorbatzaileak naturalak edo sintetikoak izan daitezke. Adsorbatzaile naturalen artean gehien erabiltzen direnak zeolitak dira eta adsorbatzaile industrialen artean berriz, ikatz aktibatua erabiltzen dira.

Ikatzen poroak, sakonerarekin txikituz doaz. Hau da, ikatzak poro batzuk ditu, poro horiek poro txikiago batzuk dituzte, azken horiek beste poro txikiago batzuk eta horrela jarraituz. Zeoliten kasuan, poroak oso uniformeak dira eta estruktura kristalino bat eratzen dute. Polimeroek orokorrean ez daukate mikropororik. Ikusten denez poro mota desberdinak daude, eta poro mota bakoitza, egokia izango da adsorbato desberdin batentzat (CATC, 1999).

Adsorbatu behar den konposatuaren tamaina molekularra, adsorbatzailearen poroarena baino txikiagoa izan behar da porotik sartzeko. Zeoliten kasuan poroen tamaina 3 eta 30 Å bitartekoa da, zeolita motaren arabera. Beraz, tamaina ondo aukeratu beharra dago adsorbatoa kontuan hartuz. Zeolitek ez dituzte bere poroen tamaina baino handiagoak diren edo haiekin afinitaterik ez duten molekulak adsorbatuko. Berdina gertatzen da ikatza eta polimeroekin, poro tamaina adsorbatoaren molekula tamaina baino handiagoa izan behar da. Baina hauen kasuan poroak ez dira zeoliten poroak bezain uniformeak.

Adsorbatzaileen kostua kontuan hartu beharreko beste parametro bat da. Normalean, ikatzak dira adsorbatzailearik merkeenak. Horrez gain, adsorbatzailearen lan kapazitatea ere garrantzitsua da. Hau da, adsorbatzaileak zenbat ziklo egin ditzakeen errendimendua asko txikitu gabe.

Proiektu honetan adsorbatoa ura izango da eta ondorioz, uraren molekula tamaina baino poro handiagoak dituzten solidoak aukeratu beharko dira. Eta baita ere, urarekin afinitatea daukaten konposatuak. Ur molekula batek 3 Å-eko tamaina dauka (Villatoro, 2016), beraz solidoen poroen tamaina hori baino handiagoa izan beharko da.

Kontuan hartu beharra dago Sabatier erreakzioa 300-400 °C bitarteko tenperaturan ematen dela, beraz aukeratutako solidoa adsortzioa burutzeko gai izan behar da tenperatura horietan. Erreakzioaren tenperatura tarte hori nahiko altua da adsortzio fisiko bat burutzeko. Beraz, proiektu honetan urarekin adsortzio kimikoa burutzen duten solidoak ere aukeratu dira.

Aurretik egindako beste esperimentu batzuetan ikusi zen erabilitako adsorbataileak kaltzioa baldin bazeukan, urarekin adsortzio kimikoa ematen zela, tenperatura handitu arren ez baitzen desortzioa ematen. Ondorioz, proiektu honetan kaltzioa daukaten solido batzuk aukeratu dira. Hala nola, CaO, %15Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eta %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO.

%15Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konposatuak lantano oxidoa, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dauka. Lantano oxidoa oso aproposa da tenperatura altuetarako (V.L.Stolyarova, 2017), beraz egokia da Sabatier erreakzioan erabiltzeko.

Zeolita gehien erabiltzen den adsorbataileetako bat da. Afinitate handia dauka urarekin baina, adsortzio gaitasun txikia. Zeolita naturalek poro tamaina uniformea daukate eta H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> eta CH<sub>3</sub>OH adsorba ditzakete (Correa, 2009). Zeolita sintetikoak aldiz, modu artifizialean fabrikatzen dira. 500 °C-ra hel daitezke haien propietateak aldatu gabe.

Proiektu honetan erabilitako zeolitak, zeolita 4Å izan dira. Ura gai da diametro horretako poroetan sartzeko (Markus Kraus, 2018).

Ikatz aktibatua gehien erabiltzen den adsorbataileetako bat da, zeolita eta silika gelarekin batera. Ikatz aktibatuetan ematen den adsortzio fisikoa hidrogeno zubi loturaren bitartez ematen da (Nan Qi, 2004).

### 1.7. Arriskuaren analisia

Esperimentu batzuetan arriskuak daude erabiltzen diren konposatuengatik edo esperimentua burutzeko jarraitu behar diren prozesuengatik. Ondorioz, garrantzitsua da arriskuak ezagutzera eta segurtasun neurriak hartzea ezer larririk gerta ez dadin. II. Eranskinean erabili diren solidoen fitxa teknikoa dago, non solido bakoitzaren arriskuak eta hauek erabiltzeko hartu beharreko segurtasun neurriak agertzen diren.

#### ARAU OROKORRAK:

- Laborategia erabiltzen duen edonork (ikasleak, irakasleak, laborategiko arduradunak, laguntzaileak etab.) mahuka luzeko amantala eraman behar du, itxita. Laborategirako arropa eta zapata egokiak eraman behar ditu. Segurtasun arrazoiengatik, ezin dezake larruzala tapatu gabe eduki. Beraz, sandaliak, gona edo praka laburrak ez dira onartuak izango.

- Ile luzea batuta eraman beharko da. Bufanda, gorbata, zapi, lazo edo zintzilika gelditzen den edozein osagarri ezin izango da eraman.
- Laborategia erabiltzen duen pertsonak laborategitik kanpo edo armairuaren barruan utzi beharko ditu bere motxila, poltsa eta abarrekoak.
- Debekatuta dago laborategiaren barruan jatea, edatea edo erretzea.
- Laborategiaren barruko jarrera egokia izango da inolako istripurik gerta ez dadin. Ezin izango da korrikarik egin.
- Debekatuta dago laborategiko edozein konposatu probatzea edo usaintzea eta azalarekiko kontaktua saihestu beharra dago.
- Debekatuta dago konposatuak, instrumentuak edo ekipoak baimenik gabe manipulatzeko.
- Eskularruak erabiltzea derrigorrezkoa da eta behar denean, babesteko betaurrekoak erabili beharko dira.
- Edozein arazo egotekotan edo zerbait apurtzen baldin bada, laborategiko arduradunari abisatu beharko zaio.
- Laborategiko lana amaitu ondoren materiala ondo garbitu eta sikatu beharko da. Erabilitako ekipoak amatatu beharko dira eta eskuak ondo garbitu beharko dira xaboia erabilia.
- Proiektu honen kasuan, hartu behar diren segurtasun neurriak orokorrak besterik ez dira izan behar. Solidoen kasuan ez dago segurtasun berezirik behar duen solidorik.
- TGA ekipoan erabiltzen den gasa nitrogenoa da eta ondorioz, fugak kontrolatu beharko dira. Nitrogeno fuga bat baldin badago beharrezkoa da aireztapen naturala egotea, laborategiko atmosferan %19,5 gutxienez oxigenoa izan behar baitu.

### 1.8. Proposatutako irtenbidearen aukera

Lan honetan planteatzen den arazoa Sabatier erreakzioa optimizatzea da. Power to gas teknologia metanoa lortzeko eta ondorioz energia biltegitatu ahal izateko erabiltzen da. Sabatier erreakzioa metanoaren sorrerara desplazatzen bada, helburu hori lor daiteke temperatura baxuagoetan eta etekin handiagoarekin. Hori horrela izateko aukera bat adsorbatzaileak erabiltzea da.

Lan honetan ura adsorbatzeko aproposak diren adsorbatzaileak erabiltzea proposatzen da, ura Sabatier erreakzioaren produktu bat da eta. Sabatier erreakzioa ematen den tenperatura

kontuan hartuta, nahiago da ematen den adsortzioa kimikoa izatea. Beraz, ura adsorbatzean adsortzio kimiko bat lortzen duen solido bat bilatzen da.

Proiektu honetan aukeratutako adsorbatzailea, urarekin adsortzio kimikoa burutzeaz gain, adsortzio ziklo bat baino gehiago burutu ahal izango duen solido bat izango da; berrerabili ahal izateko. Horretarako, ziklo batetik bestera solidoaren efizientzia asko ez jaiste bilatzen da.

Emaitza batzuetan oinarrituta adsorbatzaile bat proposatuko da Power to Gas teknologian metanizazio fasean lan egingo duena. Metanizazio fasea errektore batetan gertatzen da. Errektore horretara aukeratutako solidoa sartzen da lehenik. Ondoren, karbono dioxido eta hidrolisi fasean lortutako hidrogenoa elikatzen dira. Errektorean Sabatier erreakzioa ematen da eta adsorbatzaileak ura adsorbatuko duenez, erreakzioa metanoaren sorrerara desplazatuko da. Errektoretik, metanoa eta erreakzionatu ez duten hidrogeno eta karbono dioxidoa aterako dira.

Metanizazio erreakzioa emateko, 300-400 °C bitarteko tenperaturak jasaten dituen errektore bat erabiliko da.

## 2. LANERAKO ERABILITAKO METODOLOGIA

### 2.1. Eginbeharrekoen deskribapena, faseak, ekipiak edo prozedura

Ikerkuntza hau egiteko erabili den makina TGA da, analisi termogravimetricoa hain zuzen. Teknika honen bitartez laginaren pisua neurtzen da denboran zehar eta atmosfera konkretu batean, tenperatura aldatuz doan heinean. Laginak jasango duen tenperatura aldaketa hori metodo baten bitartez egiten da. Metodoa TGA-ri konektatuta dagoen ordenagailu batean egiten da. Ordenagailuak daukan programan diseinatzen da eta bertan lagina zein tenperaturatan eta zenbat denboran egongo den zehazten da. Ondoren azaldu egingo da proiektu honetan erabilitako metodoa, hori diseinatu ondoren egin beharreko pausuak eta erabili diren ekipiak. II. Eranskinean aurki daiteke deskribapen zehatzagoa.

#### 2.1.1. Metodoa

Hasiera batean lagina giro tenperaturan dago eta tenperatura igotzen hasten zaio 400 °C-ra heldu arte. Tenperatura honetan mantentzen da 30 minutuz. Metodoaren lehenengo atal honen helburua laginak eduki dezakeen ura lurruntzea da eta gainazala garbitzea.

Lehenengo fase honen ondoren lagina 25 °C-tan jartzen da. TGA-k gas sarrera bi dauzka. Sarrera batek nitrogenoa darama eta besteak oxigenoa (gas erreaktiboa). Proiektu honetan nitrogenoa besterik ez da erabiliko. Lagina 25 °C-ko fase honetara heltzen denean balbulak zabaltzen dira eta nitrogenoa seriean dauden eta ura daukaten hiru botiletatik pasarazten da. Ekipora sartzen den nitrogenoa guztiz lehorra da eta ondorioz, botiletan dagoen ura zeharkatuz, ura lurrundu eta nitrogenoarekin batera sartu egingo da, solidoak ur hori adsorbatu dezan.

Ondoren, laginari tenperatura igotzen zaio ordu erdiro (100 °C, 200 °C, 275 °C, 300 °C, 325 °C, 350 °C eta 400 °C-ra jartzen da). Fase hau luzeena da, izan ere 40 ordu irauten ditu, solidoaren

masa egonkortu dadin temperatura guztietan. Helburua, temperatura altu hauetan irabazi duen pisuaren bilakaera ikustea da. Interesgarriena 300-400 °C-ko tartean gertatzen dena ikustea da. Izan ere, Sabatier erreakzioa temperatura horietan burutzen da eta, beraz, adsortzioa eraginkorra izan behar da temperatura horietan.

Azkenik temperatura jaitsi egiten da giro temperatura heldu arte. Metodo osoak 63,62 ordu irauten ditu.

Metodoa sortu ahal izateko segmentu desberdinak definitzen dira. Segmentu batzuk temperatura batetik bestera joateko balio dute eta beste batzuk aldiz, temperatura balio konstante batean mantentzeko. Hurrengo taulan segmentu bakoitzaren ezaugarriak adieraziko dira. Temperatura konstante mantentzen den segmentuetan, segmentuaren iraupena adieraziko da eta temperatura batetik beste batera igarotzeko erabiltzen diren segmentuetan, ez da ezer jarriko. Segmentu horretan beroketa ratioa deritzon aldagaia dago eta guztietan balio berdina izango du: 40 °C/min. Balio hau positiboa izango da temperatura igotzean eta negatiboa temperatura jaistean.

*Taula 1. Metodoaren segmentuak.*

SEGMENTUA	HASIERAKO TEMPERATURA (°C)	AMAIERAKO TEMPERATURA(°C)	IRAUPENA (min)
1	25	400	
2	400	400	30
3	400	25	
4	25	25	2400
5	25	100	
6	100	100	180
7	100	200	
8	200	200	180
9	200	275	
10	275	275	180
11	275	300	
12	300	300	200
13	300	325	
14	325	325	200
15	325	350	
16	350	350	200
17	350	400	
18	400	400	200
19	400	25	
20	25	25	10

Lagin bakoitzarekin hiru ziklo egingo dira, hiru alditan aplikatuko zaio metodoa lagin bakoitzari. Horren helburua, solidoak berrerabili daitezkeen edo ez aztertzea da. Baldin eta zikloen zehar ere adsortzio ahalmena aldatzen den aztertzeke

#### 2.1.2. Krisola pisatu

Lehenik eta behin krisola TGA-ra sartu behar da makinak taratu dezan. Beraz krisol hutsa sartzen da makinara lehenengo eta minutu gutxitan pisatu egingo du. Geroago, TGA-ra solidoa krisolaren barruan sartzen denean, balantzak krisola gehi solidoaren pisua neurtuko du. Lortutako azken pisu horri krisolaren pisua kenduta makinak laginaren pisuaren hasierako balioa lortuko du. Balio hori 100 mg ingurukoa izango da solido guztietan. Hori lortzeko balantza bat erabiliko da. Lehenengo krisola bakarrik jarriko da balantzan eta taratu egingo da. Ondoren solidoa krisolean sartuko da eta dena elkarrekin balantzarekin pisatu 100 mg inguru lortu arte. Prozesu hau amaitzen denean krisola pintzekin hartu, eskularruek eduki dezakeen zikinkeriarekin ez kutsatzeko, eta laginaren prestakuntza hasten da.

#### 2.1.3. Laginen prestakuntza

Esperimentua burutzeko erabiliko solido guztiak tamizatuak izan dira, hautsa delako (0,42-0,50 mm partikula tamainan). Erreaktoean sartzean ere horrela erabiliko dira.

Lagina krisolera sartzen da balantza batekin bere pisua neurtzen da. Lagin guztien pisua 100 mg-takoa izan behar da gutxi gorabehera.

#### 2.1.4. Lagina TGA-ra sartu

Pintza batzuk erabilia krisola TGA-n sartu egiten da. Nitrogenoaren presioa 0,8-1 bar-ekoa dela eta nitrogenoaren emaria 75 mL/min dela baieztatu eta esperimentua martxan jartzen da.

#### 2.1.5. Lagina TGA-tik atera eta datuen bilketa

Esperimentua amaitzen denean lagina TGA-tik aterako da. Proiektu honen kasuan ia solido guztiek hiru ziklo egingo dituzte. Hau da, metodo osoa hiru alditan burutuko dute eta emaitzak konparatuko dira. Solidoaren berrerabilera konprobatzeko egiten dira hiru zikloak. Hiru zikloak eginda emaitzak ez badira asko aldatzen, baten baino gehiagotan erabili ahal izango da solido hori. Hirugarren zikloan emaitzak oso baxuak badira eta solidoak ez baldin badu ia urik adsorbatu, solido hori ezin izango da baten baino gehiagotan erabili. Kontuan eduki behar da ziklo bakoitzaren hasieran solidoari burutzen zaion "garbiketa" hori. Solidoa berriz ere ura adsorbatzen hasten denean lehortuta dago 400 °C-ra jarri delako 30 minutuz.

Solidoaren azkenengo zikloa ez bada, prozesu guztia aplikatzen zaio berriro ere. Aldiz, solidoaren azken zikloa baldin bada, tutu txiki batean sartzen da karakterizazioa egin ahal izateko.

Ziklo bakoitza amaitzen denean datuen bilketa burutzen da. Hori TGA-ri konektatuta dagoen ordenagailuan egiten da, metodoaren diseinua bezala. Datu guztiak hartu eta kalkulu orri bat egiten da emaitzak ikusteko.

Kalkulu orrian esperimentuaren 2500 puntu hartu dira eta ondorengo zutabeak egongo dira:



- 1. zutabea: denbora segundotan.
- 2. zutabea: tenperatura denboran zehar gradu zentigradutan.
- 3. zutabea: laginaren pisua denboran zehar miligramotan.
- 4. zutabea: denbora orduekin adierazita.
- 5. zutabea: Adsorbatutako uraren ehunekoa. Hau egiteko pisu minimo bat edo hasierako pisu bat ezarri behar izan da. Hasierako pisu hori solidoaren pisua izango da "garbiketa" jasan ondoren. Hau da, 400 °C-an egon ondoren 25 °C-ra heldu eta balbulak ireki direnean (nitrogenoa ur botiletatik pasarazteko) edukiko duen pisua. Horretarako kalkulu orriaren 2. zutabeen begiratu beharko da momentu horretan zein izan den laginaren pisua jakiteko. Pisu minimoa ezarrita hurrengo puntu guztietan adsorbatutako uraren ehunekoa kalkulatu da formula hau erabiliz:

$$\text{Adsorbatutako ura (\%)} = \frac{\text{Laginaren pisua} - \text{Laginaren hasierako pisua}}{\text{Laginaren hasierako pisua}} \cdot 100 \quad (10)$$

- 6. zutabea: Adsorbatutako uraren ehunekoa zuzenduta. Geroago emaitzetan ikusiko denez hartutako hainbat datuk ez zeukaten zentzurik. TGA-k oso sentikorra den balantza bat dauka eta edozein kolpe edo alterazio jasaten baditu, laginaren pisu oso altuak edo oso bajuak ematen ditu momentu puntual horretan. Hori gertatu den bakoitzean datu horiek ez dira kontuan hartu eta zutabe berri bat egin da zentzua daukaten datuekin.

GRAFIKOA: Datu guztiak zutabeetan kokatuta edukita, grafiko bat egin da eta beharrezkoa izatekotan, bi. Abzisa ardatzean 4. zutabeko datuak sartu dira, hau da denbora baina orduekin. Ordenatu ardatzean adsorbatutako uraren ehunekoa jarri da (5. zutabea). Akatsak egon diren kasuetan bigarren grafiko bat egin da 6. zutabeko datuak hartuta.

Solido bakoitzarekin eta ziklo bakoitzarekin grafiko bat egin da eta ondoren, solido bakoitzaren ziklo guztiekin grafiko bakar bat egin da zikloetan zehar aldaketak ikusi ahal izateko.

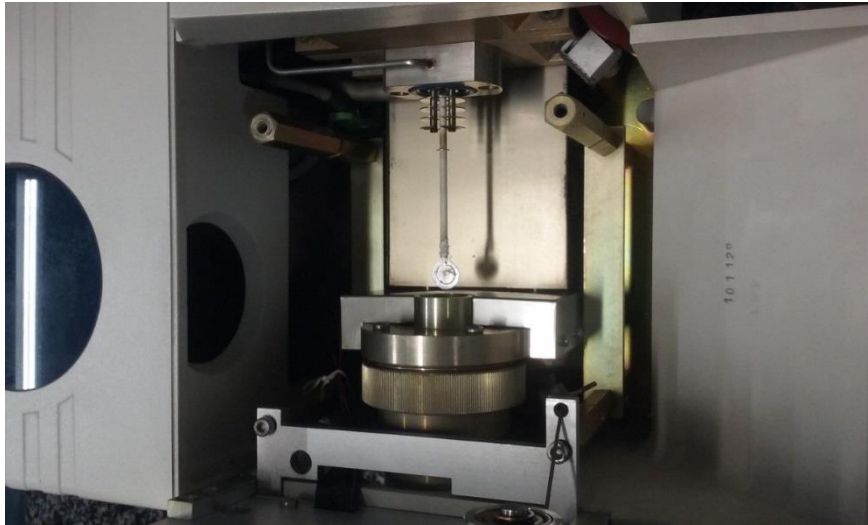
#### 2.1.6. Solidoak

Ikerketa hau egiteko solido desberdinak erabili dira eta bakoitzaren ur lurrina adsorbatzeko ahalmena aztertu da. Proiektu hau burutzeko erabili diren solidoak honako hauek dira: lantana, CaO, zeolita, norit ikatz aktibatua, %15Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eta %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO. II. Eranskinean erabilitako solidoen fitxa teknikoa dago eskuragai.

#### 2.1.7. Ekipoak

Atal honetan proiektuan zehar erabili diren ekipoak eta tresnak deskribatuko dira.

- TGA: Analisi termogravimetricoa egiteko ekipoa da. Hau da proiektuaren ekiporik garrantzitsuen bertatik ateratzen baitira esperimenteren datuak. TGA ordenagailu batera dago konektatuta eta horren bidez lortzen dira datu guztiak.



*Irudia 9. TGA barrutik*

9. irudian TGA-ren barruko atal bat ikusten da. Bertan ikusten dena balantza da. Balantza oso txikia eta sentsibilitate handikoa da eta makinak bertan jartzen du krisola automatikoki. TGA-k labe txiki bat dauka barruan (furnace). Labe hori mugitu egin daiteke (irudian kanpoan dago) eta barruan dagoenean balantza eta ondorioz lagina, bere barruan gelditzen dira.



*Irudia 10. TGA. Ezkerretik eskumara: Krisolak jartzeko atala, TGA osorik, gas emariak erregulatzeko gurpilak.*

Aurreko irudian TGA-ren argazki osoa ikus daiteke. Ezkerreko atalean dagoen kristalezko karratu horren azpian laginak sartzeko atala dago. Bertan krisolak sartu ahal izateko hutsuneak daude eta hutsune bakoitzak bere zenbakia dauka. Ekipoaren gainean dagoen kutxan emariak erregulatzeko gurpilak daude. Ezkerrekoa lehenengo emaria erregulatzeko erabiltzen da eta eskumakoa bigarrena edo errektiboa. Ikusten

den atal berdean botoiak eta pantaila daude. Botoiak labearen posizioa aldatzeko, emariak erregulatzeko eta ekipoa erreseteatzeko erabili dira. Pantailan esperimentuari geratzen zaion denbora, labearen temperatura eta laginaren egoera (barruan dagoen etab. ) ikus daitezke. Ekipoan akatsen bat gertatzen baldin bada pantailan agertuko da.

- Ura daukaten botilak: esperimentua oreka fasera heltzen denean ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nitrogenoa heze sartu egiten da solidoak ura adsorbatu dezan. Horretarako urez betetako hiru botila, hodi batzuk eta bi balbula erabiltzen dira. Balbula horiek eskuz zabaltu behar dira oreka temperaturara heltzean. Hurrengo irudian ikus daiteke botilen mekanismoa.
- Hozte bainua: TGA temperatura altuetara heltzen da proiektu honetan ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  da



*Irudia 11. Urez betetako botilak, TGA-ra nitrogeno hezea sartzeko.*

maximoa). Ondorioz, TGA-ren atalak kaltetu ez daitezen eta ekipoen temperatura kontrolatu ahal izateko, hozte bainua erabiltzen da. Hozte bainua  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra egon behar da eta komenigarria da hozte bainua esperimentua hasi baino ordu erdi lehenago piztea, gutxienez, dena orekatu dadin eta nahi den temperatura hori mantendu ahal izateko.



*Irudia 12. Hozte bainua.*

- Krisola: Solidoak TGA-n sartzeko, krisola izeneko ontzia erabiltzen da. Krisola, temperatura altuetan erabiltzeko egokia den materialez dago eginda.



*Irudia 13. Krisola.*

## 2.2. Gantt-en diagrama/ kronograma

Atal honetan proiektuaren faseak daude adierazita modu eskematikoan. Fase bakoitzean zer egin den eta hasiera eta amaiera data azaltzen dira.

### 1. Informazioa bilatzea

Deskribapena: Gaiaren nondik norakoak ulertu ahal izateko gradu amaierako lanaren tutoreak bidalitako artikulu batzuk irakurri ziren. Artikulu horiez gain, bilaketa bibliografiko bat egin zen gaiari buruz informazio gehiago eskuratzeko. Azken hau hasieran eta proiektua idatzi bitartean ere egin zen. Informazioa bilatzeko Science Direct eta Google Scholar bezalako plataformak erabili ziren.

Iraupena: 06/07/2018-26/07/2018: 46 egun.

## **2. Laborategiko segurtasuna**

Proiektuaren atal bat laborategian burutuko zenez, bertako segurtasun neurriak ikasi ziren. Erabili diren ekipoak eta konposatuak ez ziren arrisku handikoak izan, beraz, segurtasun neurriak nahiko sinpleak izan ziren eta oso azkar ikasi ziren. Horrez gain, erabilitako solidoen fitxa teknikoaren laburpena burutu zen, solido bakoitzaren arrisku eta erabili beharreko segurtasun neurriak adieraziz. Informazio horrekin taula bat egin zen eta III. Eranskinean sartu zen.

Iraupena: 02/07/2018-06/07/2018: 5 egun.

## **3. Ekipoen erabilera ikasi**

Proiektuan zehar erabili izan diren ekipoak zelan erabili ikasi behar izan zen. Proiektu honen kasuan TGA eta TGA-ri konektatutako ordenagailu eta gailuen (manometroak, hozte sistema ...) funtzionamendua zein zen ikasi behar izan zen.

Iraupena: 02/07/2018-02/07/2018: egun 1.

## **4. Esperimentuak burutu**

Atal honetan solidoen esperimentuak burutu ziren. Solido bakoitzarekin hiru ziklo burutu ziren eta ziklo bakoitzaren iraupena 63 ordukoa izan zen. Ziklo bakoitza amaitu ondoren, lortutako datuak Excel orri batean sartzen ziren eta solido bakoitzarekin bukatu ondoren, solido hori karakterizaziorako gordetzen zen. Tarteka, ekipoaren garbiketarako ere burutu dira atal honetan.

Iraupena: 02/07/2018-13/01/2019: 88 egun.

## **5. Analisi eta ondorioak**

Fase honetan hiru atal desberdin zeuden. Lehenik eta behin Excelean datuak ondo jarri behar ziren eta lortutako grafikoetatik grafiko egokiak egin behar ziren. Batzuetan, grafiko horiek zuzendu egin behar ziren piko asko zituztelako. Ondoren lortutako emaitzak aztertzen ziren eta temperatura bakoitzean lortutako adsortzioa zein zen ikusten zen. Azkenik, ondorioak ateratzen ziren.

Iraupena: 31/10/2018-07/11/2018: 7 egun.

## **6. Gradu amaierako lana idatzi**

Atal honetan amaierako txostena idatzi zen. Bilatutako bibliografia, lortutako emaitzak eta grafikoak, ateratako ondorioak eta abar erabili ziren hau egiteko. Tutorearekin kontaktuan egon behar izan zen beharrezko zuzenketak egin ahal izateko.

Iraupena: 08/11/2018-24/01/2019: 77 egun.

Azaldutako faseak Gantt-en diagrama baten sartu dira modu eskematikoan azaldu ahal izateko.

Proiektuaren etapak	Hasiera data	Amaiera data	Iraupena	UZTAILA	ABUZTUA	IRAILA	URRIA	AZAROA	ABENDUA	URTARRILA
Tutoreak bidalitako artikulua irakurri	06/07/2018	16/07/2018	10	■						
Bibliografia bilaketa	19/10/2018	24/11/2018	36				■	■		
Laborategiko segurtasuna	02/07/2018	06/07/2018	5	■						
Esduki beharreko segurtasun neurriak ikasi	02/07/2018	02/07/2018	1	■						
Erabiliko diren solidoen fitxa teknikoak bilatu	03/07/2018	06/07/2018	4	■						
Ekipoak	02/07/2018	02/07/2018	1	■						
Esperimentuak burutu	02/07/2018	13/01/2019	88	■	■	■	■	■	■	■
Analisi eta ondorioak	31/10/2018	07/11/2018	7					■		
Emaitzak excelera pasatu	31/10/2018	03/11/2018	4					■		
Analisien emaitzak	04/11/2018	06/11/2018	2					■		
Ondorioak	07/11/2018	07/11/2018	1					■		
GraLa idatzi	08/11/2018	24/01/2019	77					■	■	■

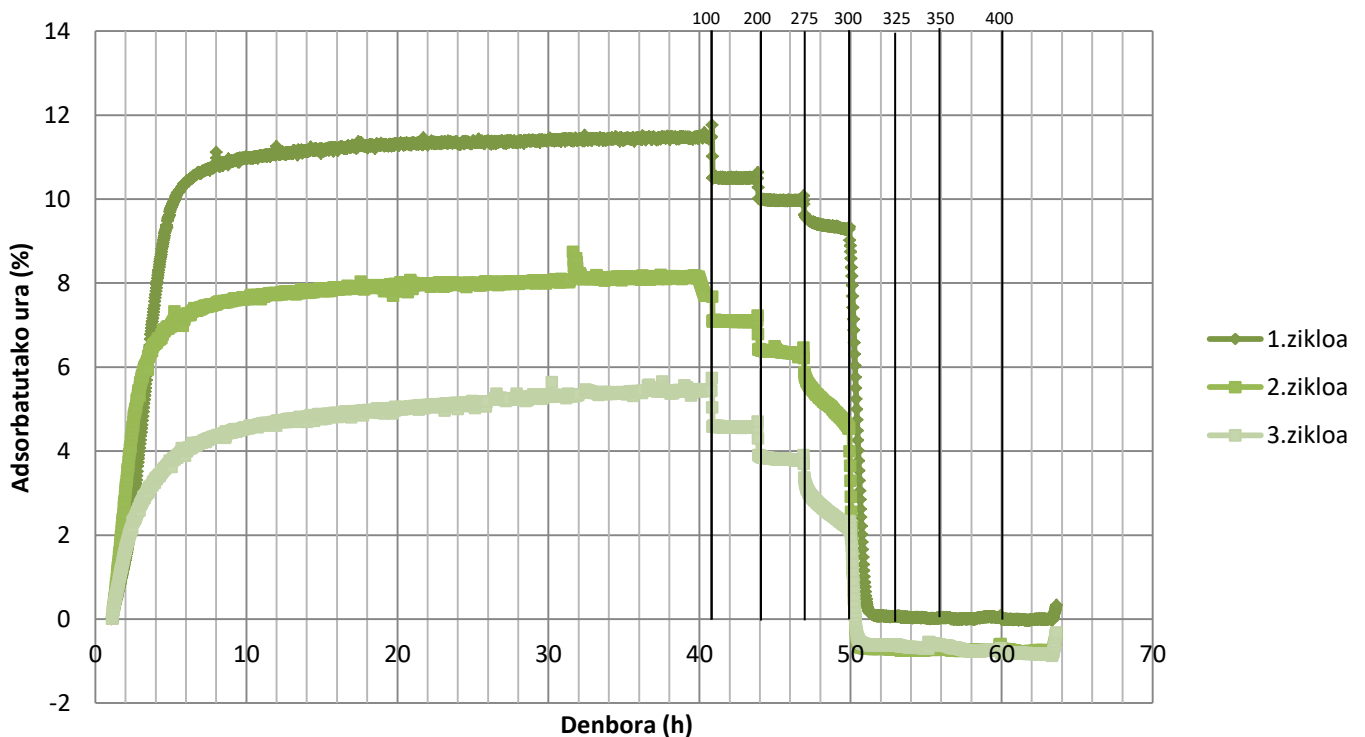
Irudia 14. Gantt-en diagrama.

### 2.3. Emaitzen deskribapena

Atal honetan laborategian lortutako emaitzak aurkeztuko dira. Solido bakoitzarekin egindako hiru zikloen grafikoak adieraziko dira. Grafikoen abzisa ardatzean denbora orduetan egongo da adierazita eta ordenatu ardatzean adsorbatutako uraren ehunekoak. Horrez gain, lerro horizontalak erabiliko dira momentu horretako tenperatura zein den adierazteko. Tenperaturak gradu zentigradutan daude adierazita.

Esan beharra dago proiektuan zehar arazo batzuk egon direla eta lortutako emaitzek ez zutela ondorio argirik ematen. Horren ondorioz dokumentu honetan, lortutako emaitza guztiak ez sartzea erabaki da. Emaitzetan ziklo bakarria agertzen bada horrek esan nahi du ziklo horretan bakarrik atera direla emaitza argiak. Horrez gain zeolitaren beste hiru ziklo egin ziren baina lortutako grafikoak oso ezegonkorrak izan ziren. IV. Eranskinean emaitzetan hemen erakusten ez diren grafikoak daude.

### 2.3.1. Lantana



Grafiko 2. Lantanaren ura adsorbatzeko ahalmena hiru zikloetan zehar. Adsorbatutako ura denborarekiko.

Lantanak lehenengo zikloan adsorbatzen du ur portzentairik handiena %11,48. Bigarren zikloan, %8,15 adsorbatzen du eta hirugarrenean %5,45. Lehenengo ziklotik hirugarren ziklora galdutako errendimendua ondorengoa da:

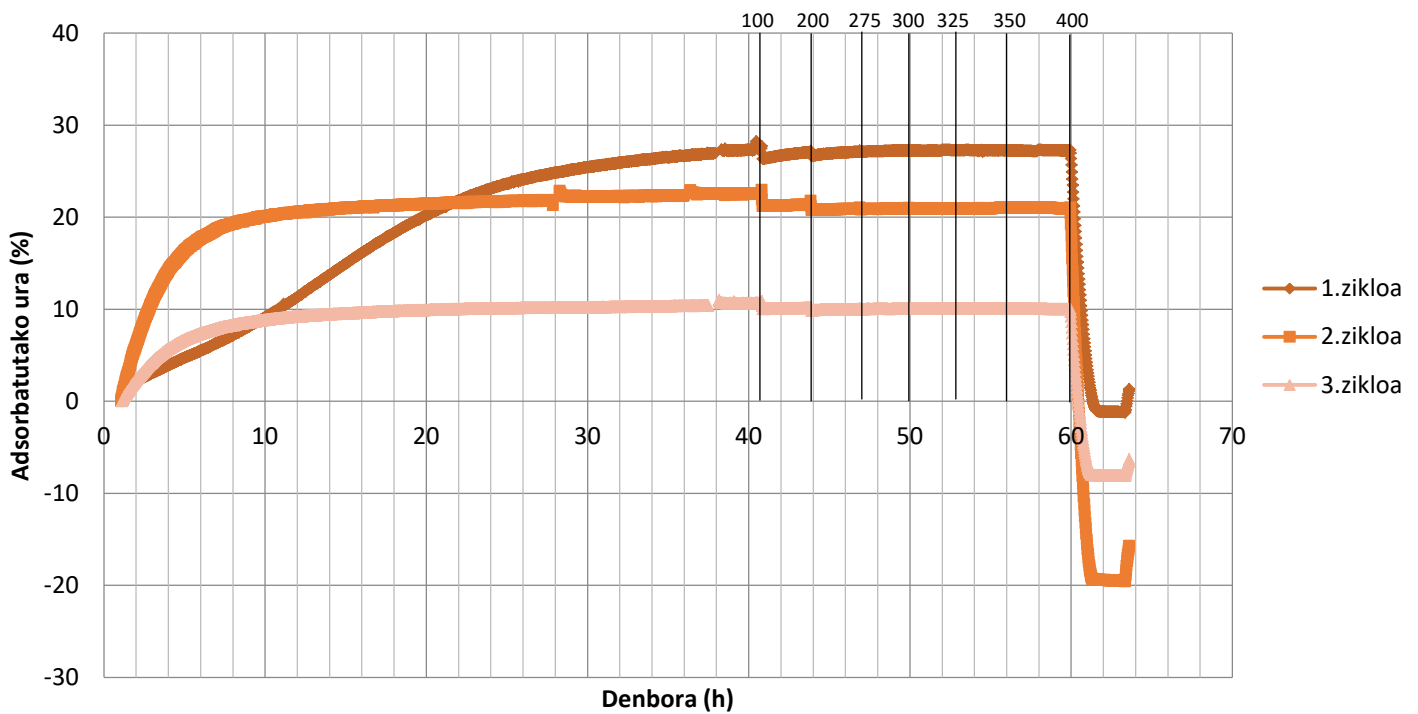
$$\% \eta \text{ galdutakoa} = \frac{11,48 - 5,45}{11,48} \cdot 100 = \%52,526 \quad (11)$$

Bere errendimenduaren jaitsiera nahiko handia da beraz, lantana prozesu honetan berrerabili ezin daitekeen solidoa da.

Lantanak 25 °C-an adsorbatzen du ur gehiena. Grafikoan ikusi daiteke prozesua 300 °C-ra heltzen denean desortzioa gertatzen dela. Adsortzio fisikoa temperatura horretan ematea zaila da, izan ere, loturak apurtu egiten dira.

Adsorbatzaileak erabiltzen baldin badira Sabatier erreakzioaren konbertsioa handituko litzateke. Ondorioz, erreakzioaren temperatura jaitsi daiteke. Suposatuz erreakzioaren temperatura 275°C-an eman daitekeela, lantanak %9,53 ur adsorbatuko luke bere lehenengo zikloan.

### 2.3.2. Kaltzio oxidoa



Grafiko 3. Kaltzio oxidoaren ura adsorbatzeko ahalmena hiru zikloetan zehar. Adsorbatutako ura denborarekiko.

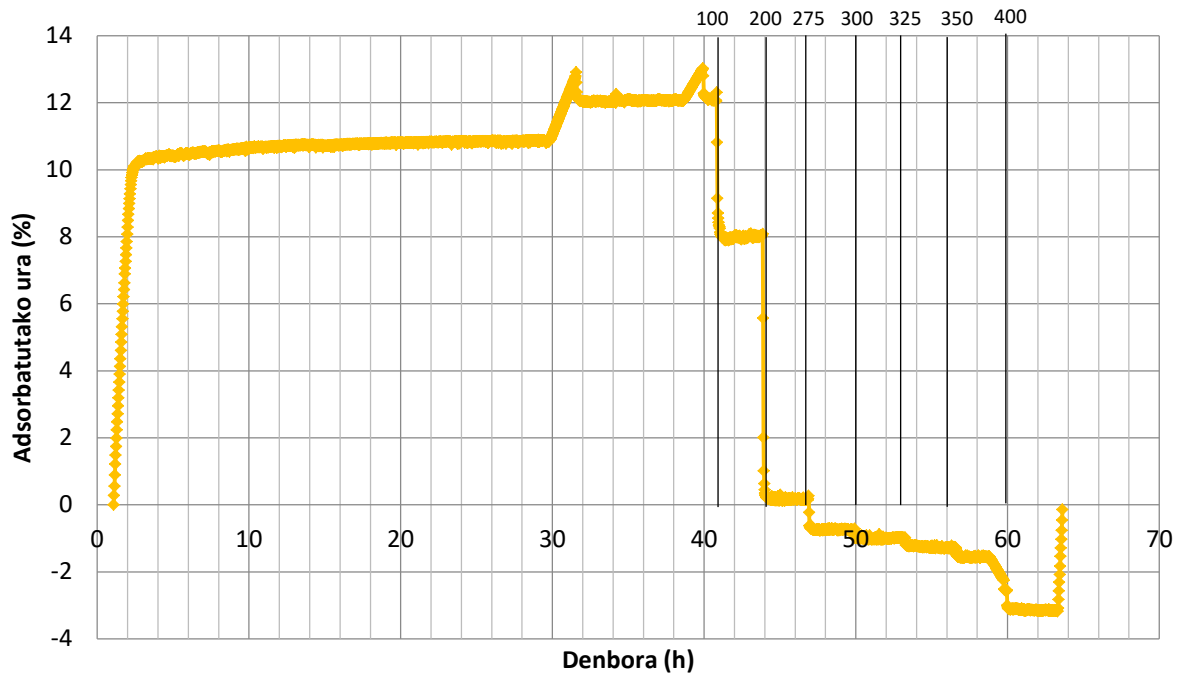
Kaltzio oxidoak lehenengo zikloan tenperatura handitu ahala ur gehiago adsorbatzen du. Adsorbatzen duen maximoa %27,28 da, lehenengo zikloan. Bigarren eta hirugarren zikloan aldiz, hasieran adsorbatzen du gehiena eta gero nahiko konstante mantentzen da. Bigarren zikloan adsorbatzen duen maximoa %22,5 da eta hirugarren zikloan %10,64. Maximo hauek 100 °C-an ematen dira. Tenperatura horretan, jaitiera txikia ematen da baina gero, grafikoan ikusten denez, malda txikiarekin handitzen doa. Amaieran, 400 °C-ra heltzen denean desortzioa gertatzen da.

Adsorbatutako urari dagokionez, lehenengo eta bigarren zikloak ez dira hain desberdinak, errendimendua ez da asko jaisten. Baina, lehenengo zikloa azkenekoarekin konparatzen badugu desberdintasuna nabaria da. Ondorioz, kaltzio oxidoa berrerabili daitekeen solido da, baina ezin izango da sarritan berrerabili.

Kaltzio oxidoak oso ondo betetzen ditu Sabatier erreakzioaren tenperatura baldintzak. 300 °C-an bere adsortzio ahalmena konstante dirau. Hau gertatzeko arrazoia adsortzio kimiko bat izatea da. Uraren eta kaltzio oxidoaren artean erreakzio kimiko endotermikoa ematen da eta horren ondorioz, tenperatura handitu arren ez da desortzioa gertatzen.



### 2.3.3. Zeolita



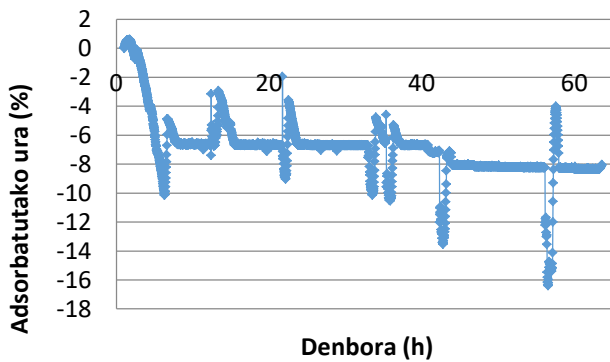
Grafiko 4. Zeolitaren ura adsorbatzeko ahalmena lehenengo zikloan. Adsorbatutako ura denborarekiko.

Zeolitak hasieran eta azkar adsorbatu zuen ur gehiena. Igoera bat izan zuen 30. orduan eta hor lortu zuen bere maximoa, %12,14. Temperatura 100 °C-ra heldu zenean jaitsiera bat eduki zuen, eta 200 °C-an desortzioa eman zen.

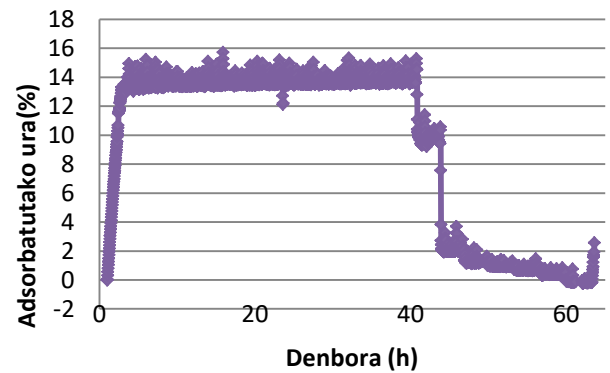
Zeolitaren kasuan grafikoak oso ezegonkorrak izan ziren, bigarren eta hirugarren zikloak batez ere (5 eta 6 grafikoak). Lehenengo zikloa egin ondoren zeolita ez zen guztiz egonkortu eta hori izan daiteke bigarren eta hirugarren zikloan lortutako emaitza ezegonkorren arrazoia.

Emaitzak ikusita, esan daiteke zeolita ez dela egokia ura adsorbatzeko Sabatier erreakzioan. 200 °C-an ez baitu ura adsorbatzen eta Sabatier erreakzioa 300-400 °C-an ematen da.

5. eta 6. grafikoetan zeolitaren bigarren eta hirugarren zikloak ikus daitezke irudikatuta. Bigarren zikloko grafikotik ezin daiteke daturik atera adsorbatutako ura negatibo bezala agertzen delako eta hainbat piko daudelako. Hirugarren zikloaren kasuan ere, emaitzak oso arraroak izan ziren. Hemen erakusten den grafikoa zuzendutako grafikoa da, dagoeneko. Hasiera bateko grafikoak hainbat piko eta zentzugabeko gauzak zituen eta. Hala ere, grafikoa ondo ez dagoela ikusten da, hainbat piko txiki bata bestearen ondoren egon zirelako. Horregatik ikusten dira lerro horizontalak hain potolo.



Grafiko 5. Zeolitaren ura adsorbatzeko ahalmena bigarren zikloan. Adsorbatutako ura denborarekiko.

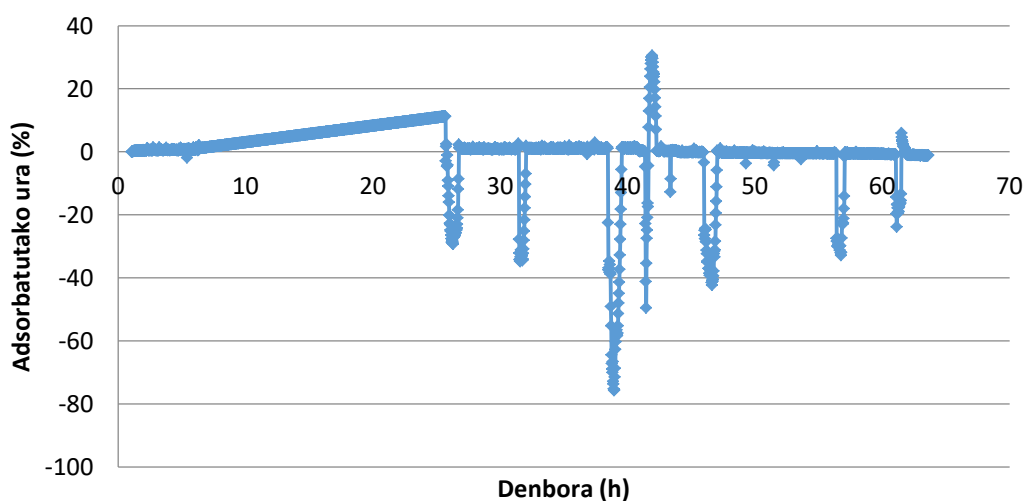


Grafiko 6. Zeolitaren ura adsorbatzeko ahalmena hirugarren zikloan. Adsorbatutako ura denborarekiko.

3. zikloan ikus daiteke oreka fasean dagoenean (25 °C) zeolitak batz bestea %13 ur adsorbatzen duela. Lehenengo zikloan gertatzen den moduan, 40. orduan (100 °C) desortzioa ematen da eta 200 °C-ra heltzen denean ia guztia desorbatzen da.

Esan beharra dago lehenengo eta bigarren zikloen artean zeolita erori egin zela balantzatik eta TGA-ren barrutik berreskuratu egin behar izan zen. Horrez gain, bigarren zikloan laginaren pisuan agertzen diren datuek ez daukate zentzu handirik. Lagin guztiek 100 mg inguruko pisua daukate eta bigarren ziklo honetan agertzen diren pisuaren balioak askoz handiagoak dira. TGA-tik lortutako datuetan laginaren hasierako pisua (balantzak erregistratzen duen lehenengo balioa) 798,184 mg-koa da. Argi dago beraz akats bat egon zela.

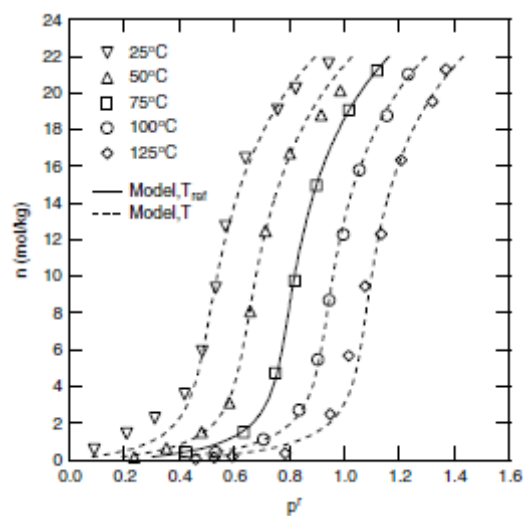
#### 2.3.4. Norit ikatza



Grafiko 7. Norit ikatzaren ura adsorbatzeko ahalmena. Adsorbatutako uraren portzentaia denborarekiko.

Norit ikatz aktibatuaren kasuan ziklo bakarra burutu zen. Ikusten den bezala emaitzak oso ezegonkorrak izan ziren, zeoliten bigarren eta hirugarren zikloan gertatu zen bezala. Emaitza kaskarrak ikusita, ziklo bakarra burutu zen.

Hasieran ikus daiteke nola ikatz aktibatuak ur lurruna adsorbatzen duen, beraz esan daiteke uraren adsorbatzaile ona dela 25 °C-an. Ikatx aktibatuaren adsortzio ahalmena temperatura altuagoetan ere aztertu izan da bibliografian eta ondorengo grafikoan ikus daiteke zeintzuk izan ziren ondorioak. Grafikoan isoterma desberdinak azaltzen dira. Ikus daitekeenez, temperatura handitu ahala presio erlatibo handiagoa behar da ikatz aktibatuak gainerako temperaturetan bezainbeste ur lurrin adsorba dezan.



Grafiko 8. Ur lurrunaren isoterma BPL ikatz aktibatuan.  
 Abzisa ardatzean presio erlatiboa dago,  $(p/p_{sat})$ .  
 Erreferentzia isoterma 75 °C-koa da. (Nan Qi, 2004)

Proiektu honen helbururako ikatz aktibatua ez da egokia, beraz. Temperatura altuetan ez baitu ura ondo adsorbatzen.

### 2.3.5. %<sup>15</sup>Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

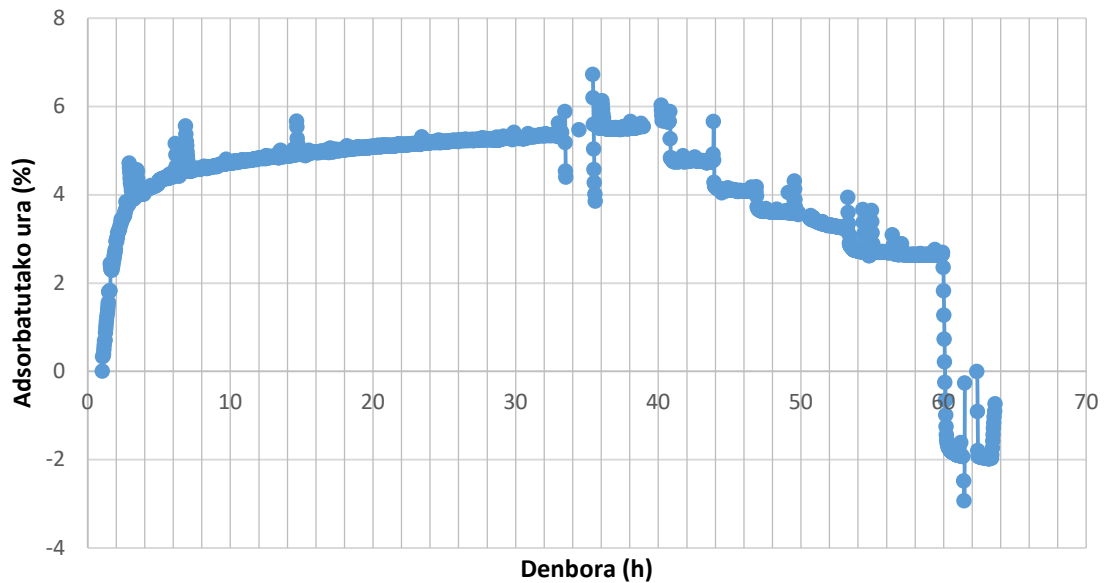


Gráfico 9. %<sup>15</sup>Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ren ura adsorbatzeko ahalmena. 2.zikloa. Denbora adsorbatutako ur portzentaiarekiko.

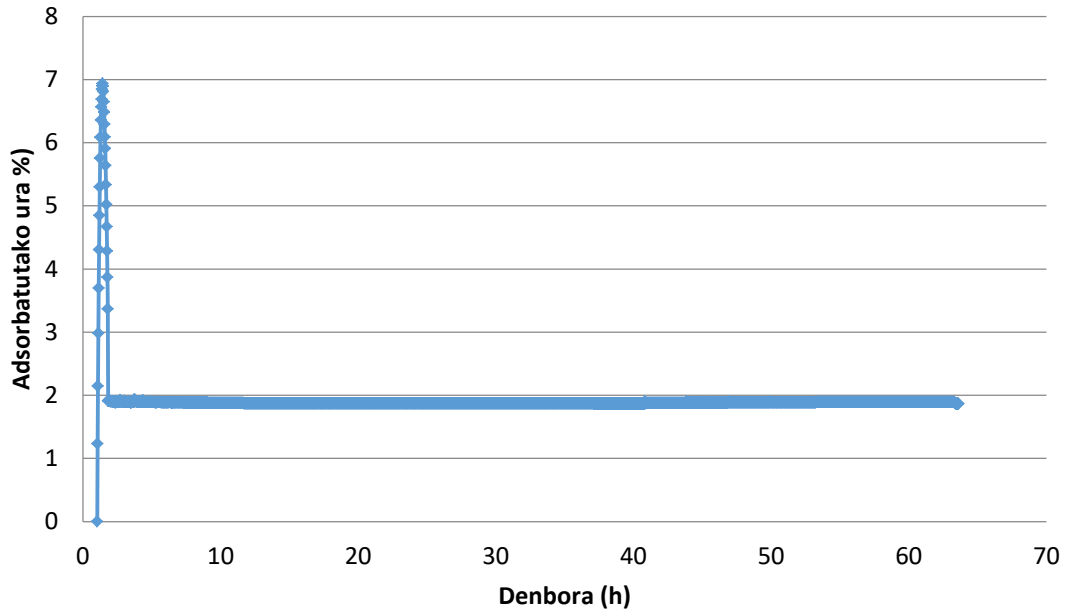
Kaltzio eta uraren artean gertatzen zen adsortzio kimikoa ikusita, %<sup>15</sup>Ca duen konposatuaren ura adsorbatzeko ahalmena aztertzea erabaki zen. Grafikoan ikusten denez, emaitzak nahiko ezegonkorrak izan ziren. 9. grafikoan dauden emaitzak zuzenduta daude, piko asko agertzen zirelako grafikoan. Konposatu honekin egindako gainerako zikloetan emaitzak askoz ezegonkorragoak izan ziren beraz, bigarren ziklotik lortutako datuak aztertzea erabaki da.

9. grafikoan ikusten denez, ur gehiena hasieran adsorbatzen da eta ondoren, temperatura igo ahala desortzioa gertatzen da, baina ez da ur guztia desorbatzen. Ondorioz, temperaturari dagokionez konposatu hau egokia izango litzateke Sabatier erreakzioan ura adsorbatu ahal izateko.

Adsortzio ahalmenari dagokionez, ez da oso handia. Bere maximoa 100 °C-ra heltzean lortzen du eta maximo hori %5,8-koa da, gutxi gora behera.

Hala ere, esan beharra dago konposatu honen emaitzak ez direla guztiz argiak TGA-k emandako emaitza arraroengatik. Beraz, material hau ez da guztiz baztertu behar eta interesgarria izango litzateke zentzuzko emaitza batzuk lortzea eta ondoren, konparatzea.

### 2.3.6. Garbiketa

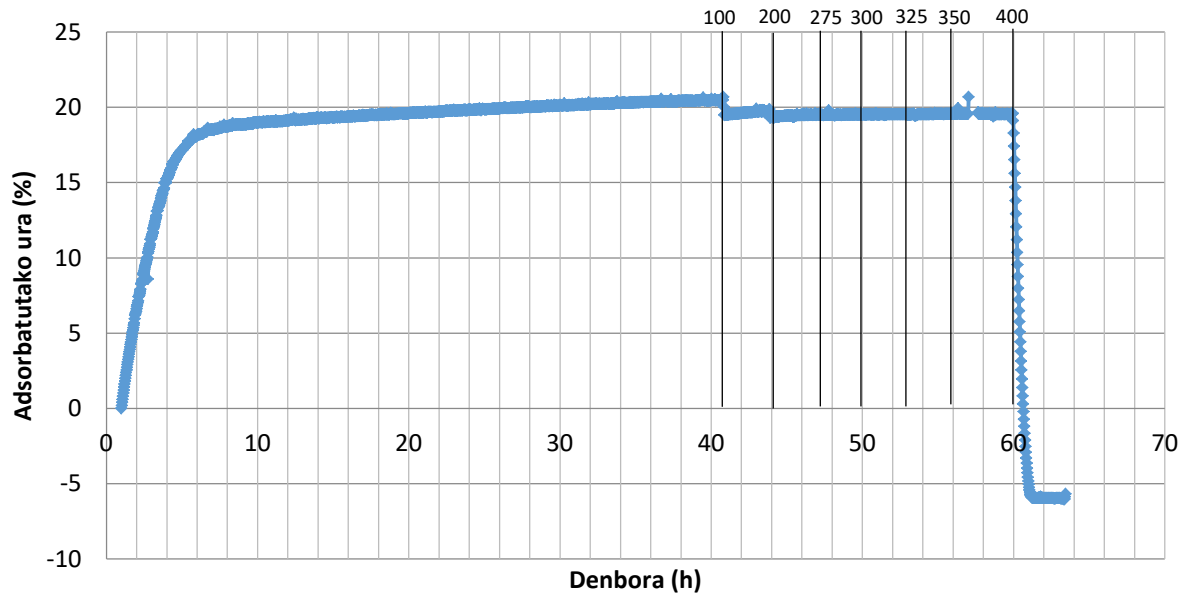


Grafiko 10. TGA-ren lehenengo garbiketa.

Emaitza ezegonkorrak ikusita garbiketa luze bat egitea erabaki zen. Barruan ezer ez zeukan krisol bat sartu zen TGA-ra eta laginei aplikatutako metodo berdina aplikatu zitzaion. Garbiketa honen helburua TGA-n dagoen balantzan arazoren bat zegoen edo ez konprobatzea eta TGA egonkortzea izan zen.

10. grafikoan ikusten denez, ez zegoen inongo arazorik balantzarekin. Hasieran piko bat dago baina gero, grafiko osoaren emaitzak oso egonkorrek dira. Garbiketa hau egin ondoren proiektuarekin jarraitu zen.

### 2.3.7. %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO



Grafiko 11. %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO -ren ura adsorbatzeko ahalmena. 1.zikloa. Denbora adsorbatutako ur portzentaiarekiko.

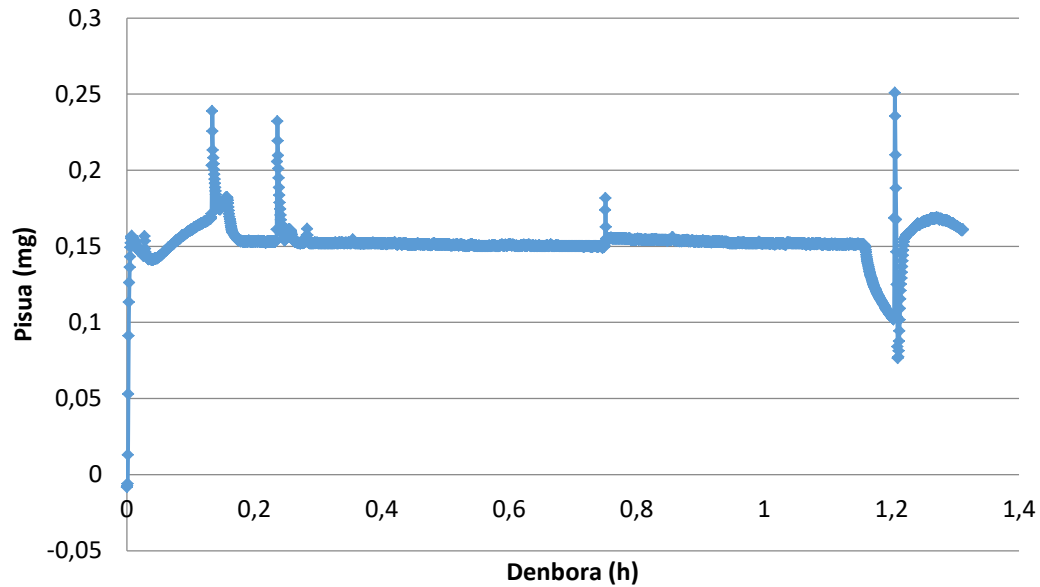
Garbiketa egin ondoren, kaltzio daukan beste konposatu baten ura adsorbatzeko ahalmena aztertzea erabaki zen. Emaitzak nahiko egonkorak izan ziren, garbiketa egin berri zelako. Baina, lehenengo zikloan bakarrik gertatu zen hori. Gainerako bi zikloetan emaitzak oso ezegonkorak izan ziren berriro ere, piko asko egon ziren.

11. grafiko honi dagokionez, ikus daiteke hasieran adsorbatzen duela ur gehiena eta gero oreka egoera osoan zehar ura desorbatzen doala gutxika. 100 °C-ra heltzen denean desortzio txiki bat gertatzen dela ikusten da. 200 °C-ra heltzean ere, desortzio txiki bat ematen da. Horren ondoren nahiko konstante mantentzen da. Beraz, tenperaturari dagokionez solido hau egokia da Sabatier erreakzioan ura adsorbatzeko erabili ahal izateko.

Konposatu honek adsorba dezakeen ur kantitate maximoa %20,55koa da. Lortutako emaitza altu hauen zergatia adsortzio kimikoa gertatzea da. Izan ere, adsortzio kimikoarekin tenperatura igo arren ez da desortzioa ematen.

### 2.3.8. Bigarren garbiketa

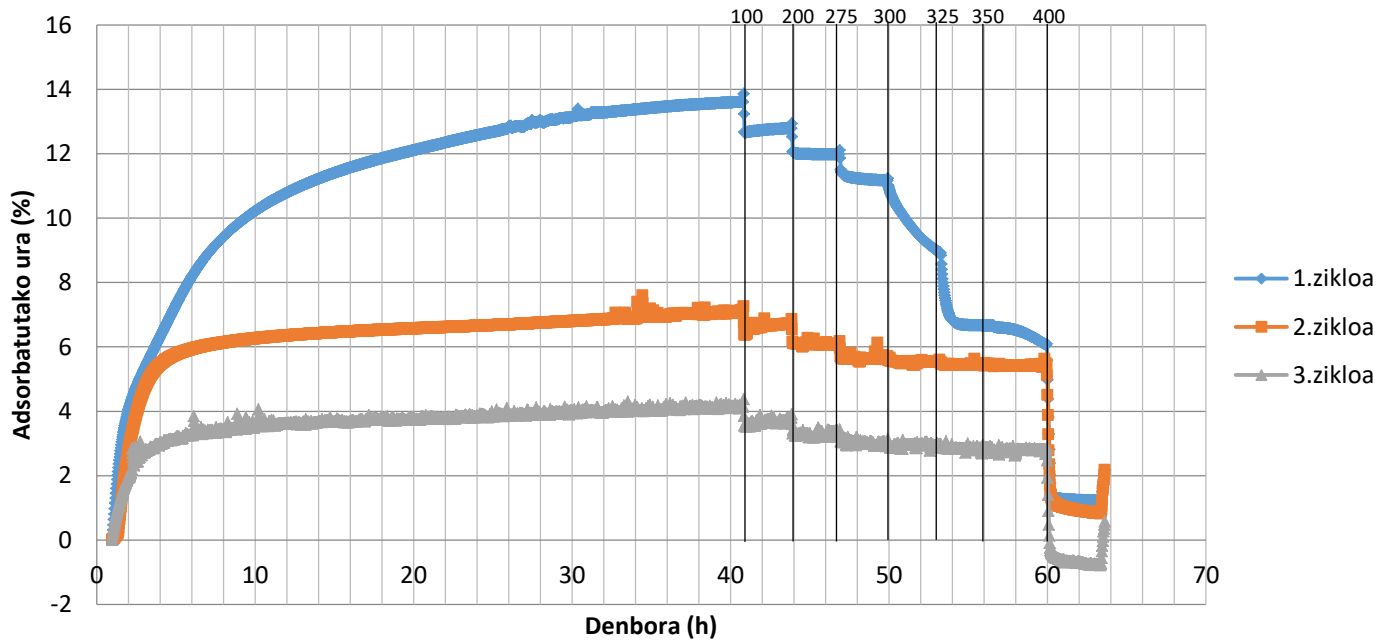
Bigarren garbiketa hau egin aurretik zeolitarekin beste saiakera bat egin zen, baina emaitzak oso ezegonkorrak izan ziren. Emaitza ezegonkorrak ikusita, beste froga bat egitea erabaki zen. Hala ere emaitzak oso kaxkarrak izan ziren eta ondorioz beste garbiketa bat egitea erabaki zen.



Grafiko 12. TGA-ren bigarren garbiketa.

Ikusten denez, bigarren garbiketa honetako emaitzak ez ziren oso egonkorrak izan.

### 2.3.9. %15Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Grafiko 13. %15Ca CaN<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ren ura adsorbatzeko ahalmena. Denbora adsorbatutako ur portzentaiarekiko.

Konposatu honekin bigarren saiakera bat egitea erabaki zen. Egindako lehenengo esperimentuan emaitzak oso ezegonkorrak izan baitziren. Konposatu honen % 15a kaltzioa da eta beste emaitzetatik egiaztatu denez ura eta kaltzioaren artean adsortzio kimikoa ematen dela, beste saiakera bat egitea pentsatu zen. 13. grafikoan ikus daitekeenez, emaitzak oso egonkorrak izan ziren.

Lehenengo zikloari dagokionez adsorbatutako uraren maximoa % 13,87 izan zen. Temperatura handitu zen bakoitzean desortzio txikia eman zen. Desortzio handiena 300-350 °C tartean eman zen.

Bigarren zikloan, konposatu honen adsortzio gaitasuna asko jaitsi zen. Bigarren zikloaren uraren adsortzio maximoa % 7,6-koa izan zen, aurrekoaren erdia ia. Kasu honetan, temperatura aldatuta desortzioa eman zen baina ez zen izan lehenengo zikloan bezain desortzio handia, adsorbatutako uraren ehunekoa nahiko konstante mantendu zen.

Hirugarren zikloan eman zen maximoa % 4,37-koa izan zen. Hemen ere, bigarren zikloan gertatu zen bezala ez zen desortzio nabaria eman, nahiko konstante mantendu zen.

Hiru zikloetan hasieran grafikoak daukan kurba nahiko antzekoa izan zen baina lehenengo grafikoan kurba hori denboran besteak baino luzeagoa izan zen. Lehenengo zikloan 100 °C-ra heldu arte adsorbitzen jarraitu zuen. Beste bietan ere adsorbitzen egon ze temperatura horretara arte baina lehenengo zikloarekin konparatuta askoz gutxiago. Bigarren eta hirugarren zikloan oreka fase horretan adsorbatutako uraren ehunekoa ia konstantea da.



Esan daiteke beraz, konposatu hau ez dela aproposa berrerabili ahal izateko. Horrez gain, Sabatier erreazioan behar den tenperatura kontuan hartuta (300-400 °C) eta ikusita tenperatura horretan konposatu honetan desortzioa ematen dela, ondoriozta daiteke konposatu hau ez dela proiektu honetarako egokiena.

### 2.3.10. Emaitzen laburpen taula

Hurrengo taulan lortutako emaitzak sartu dira hobeto konparatu ahal izateko. Tenperatura tarte desberdinetan adsortzio maximoa zein izan den eta bakoitzean konposatu bakoitzarekin lortutako uraren adsortzio maximoa jarri da. Beste alde batetik proiektu honetan adsortzioa ematea interesgarria den tenpera tartean adsortzioa eman den ala ez eta adsortzioa hori hitz gutxitan zelakoa izan zen jarri da. Tenperatura tarte hori 300-400 °C-koa da.

Taula 2. Emaitzen laburpen taula.

	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	Adsortzio maximoa	300-400 °C
<b>1. ZIKLOA</b>					
Lantana	11,02	10,08	0,09	11,77	-
CaO	27,19	27,28	27,29	27,29	Ona
Zeolita	10,81	0,27	0	12,14	-
%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,24	12,11	12,53	13,87	Asko txikitu
%5Ca NO <sub>3</sub> /CaO	20,03	19,81	20,69	20,71	Ona
<b>2. ZIKLOA</b>					
Lantana	7,67	6,46	0	8,15	-
CaO	21,89	21,02	21,06	22,5	Ona
%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,88	6,18	5,63	7,59	Txikitu
<b>3. ZIKLOA</b>					
Lantana	5,73	3,90	0	5,45	-
CaO	10,35	10,09	10,09	10,64	Ona
%15Ca CaN <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,91	3,43	3,06	4,37	Txikitu

## 3. Gastuak

Atal honetan proiektuaren kostua kalkulatu da erabilitako materialen eta bertan lan egin duten pertsonen soldataren kontuan hartuta. Atalez atal aztertuko da eta amaieran gradu amaierako lan honen kostu totala kalkulatu da.

### - Giza baliabideen kostua

Atal honetan proiektu hau egiteko behar izan diren giza baliabideak hartuko dira kontuan. Gradu amaierako lan hau gauzatzeko bi pertsonen lana behar izan da: alde batetik ikasleak lana burutu du eta beste alde batetik tutoreak zuzendu. Bakoitzak bere eginkizuna burutzeko erabilitako orduak eta ordu bakoitzeko soldata kontuan hartuta, ondorengo taula egin da:

Taula 3. Giza baliabideen kostu taula.

	Ordu kopurua	Kostua orduko (€/h)	Kostua (€)
<i>Ikaslea</i>	248	15	3720
<i>Tutorea</i>	38	40	1520
		<i>Totala</i>	5240

- **Amortizazioak**

Atal honetan proiektuan erabilitako aktibo finakoak daude eta baita haien bizitza erabilgarria ere.

Taula 4. Amortizazioen taula.

	Kantitatea (un)	Kostua unitateko (€/un)	Kostu totala (€)	Bizitza erabilgarria (urte)	Erabilera (urte)	Amortizazioa (€)
<i>TGA (Mettler Toledo)</i>	1	20000	20000	10	0,3	600
<i>Hozte bainua</i>	1	2953	2953	20	0,3	44,5
<i>Krisola</i>	4	1,5	6	2	0,3	0,9
<i>Microsoft Office</i>	1	100	100	1	0,5	50
<i>Balantza</i>	1	650	650	10	0,3	19,5
<i>Ordenagailua</i>	2	600	1200	8	0,5	75
					<i>Totala</i>	714,9

- **Gastuak**

Atal honen barnean berriro ere berrerabili ezin daitezkeen materialak daude sartuta. Horrez gain ere, garraio eta dieta kostuak atal honen barnean daude.

Taula 5. Gastuen taula.

	Kantitatea (un)	Kostua unitateko (€/un)	Kostua (€)
<i>N<sub>2</sub> gas bonbona</i>	0,5	118,4	59,2
<i>Laborategiko materiala</i>	-	40	40
<i>Garraioa + dietak</i>	-	100	100
		<i>Totala</i>	199,2

- **Kostu totala**

Aurreko ataletan deskribatutako kostuak kontuan hartuta, proiektuaren aurrekontua kalkulatu da ondorengo taulan:

Taula 6. Proiektuaren gastu totala

	Kostua (€)
Giza baliabideen kostua	5240
Amortizazioak	714,9
Gastuak	199,2
Gastu totala	6154,1

#### 4. Ondorioak

Ondorioak atera baino lehenago proiektu honen helburu nagusia gogoraraziko da. Helburua Sabatier erreakzioa ematen den tenperatura tartean ura adsorba dezakeen solido egoki bat aurkitzea da. Horrez gain eta posiblea bada, solido hori berrerabiltzeko aukera izatea. Hau da; ziklo bat baino gehiago egiteko aproposa izatea bilatzen da. Hori jakinda, eta 2. taulako emaitzak konparatuz, honako hauek dira ateratako ondorioak.

Proiektuan zehar erabilitako konposatuetatik argi dago kaltzio oxidoa (CaO) nabarmendu egin dela. Hiru zikloetan adsorbatutako ur kantitatea besteena baino askoz ere handiagoa izan da. 300-400 °C-ko tartean ere adsortzioa oso ona izan da. Lortutako maximotik ez da asko aldentzen eta nahiko konstante mantendu da denboran zehar, tenperaturak gora egin arren. Horrek esan nahi du konposatu honek ura adsorbatzen duenean ematen den adsortzioa, adsortzio kimikoa dela. Birziklapenari dagokionez, ondorioztatu da bigarren ziklo bat egiteko aproposa izan daitekeela baina hirugarren ziklo bat egiteko ez. Emaitzetan ikus daitekeenez hirugarren zikloan adsorbatutako ura lehenengo zikloan adsorbatutako uraren erdia da.

Esan beharra dago, %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO konposatuaren emaitzak ere nahiko onak izan direla, baina ez kaltzio oxidoarenak bezain onak. Tamalez, ezin izan da bigarren eta hirugarren zikloan egindako saiakeretatik emaitza argirik atera.

Kaltzioa daukaten konposatuen emaitza onak ikusita, ura eta kaltzioaren artean ematen den adsortzioa kimikoa dela ondorioztatzen da. Izan ere, %15Ca CaNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ren kasuan emaitzak nahiko onak izan dira baina lehenengo zikloan, desortzioa nahiko nabaria izan da. Ondorioztatzen da beraz, kaltzioa edukitzeaz gain, kaltzio oxidoa daukaten konposatuak direla aproposak urarekin adsortzioa burutzeko. Kaltzio eta uraren artean ematen den erreakzio kimikoa endotermikoa dela ondorioztatzen da, tenperaturaren igoeraren ondorioz ez baita desortzioa ematen.

Lantana eta zeolita proiektu honetarako baliagarriak ez direla ondorioztatu da. Temperatura baxuetan ura adsorbatzeko gai dira baina Sabatier erreakzioa ematen den temperatura tarte horretan desortzioa eman da bi konposatuen kasuan.

Power to Gas teknologiaren errendimendua hobetzeko, konparatu diren solido guztietatik proposena kaltzio oxidoa dela ondorioztatu da. Teknologia honen metanizazio fasea errektore batean ematen da. Errektore horretara kaltzio oxidoa sartuko litzateke adsorbatzaile bezala eta karbono dioxidoa eta hidrogenoa errektibo moduan. Kaltzio oxidoari esker uraren adsortzio kimikoa gertatuko litzateke eta erreakzioa metanoaren sorrerara desplazatuko litzateke konbertsioa handituz. Horrela, Power to Gas teknologiaren helburua beteko litzateke: energia berriztagarriak erabiliz lortzen den eta biltegitatu ezin den elektrizitatea erabiltzea metanoa lortzeko eta prozesuan zehar, atmosferan gehiegizko kantitatean dagoen karbono dioxidoa erabiltzea.

## Bibliografía

- Andrea Mazza, E. B. (2018). *Applications of power to gas technologies in emerging electrical systems*.
- BP. (2018). *Full report- BP Statistical review of World Energy 2018*.
- BP, P. p. (2015). *BP Statistical Review of World Energy 2015*.
- CATC, C. A.-1. (1999). *Seleccionando un sistema de adsorción para COV: ¿Carbón, zeolita, o polímeros?* United States: U.S. Environmental Protection Agency (EPA).
- Claudia Toro, E. S. (2018). *Sabatier based power-to-gas system: Heat exchange network design and thermoeconomic analysis*. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Roma "Sapienza", Italy.
- Correa, F. B. (2009). *Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita*. Medellin, Colombia.
- Diaz, M. C. (2016). *Almacenar electricidad produciendo gas natural: Power to Gas*. Sevilla: gasNatural Fenosa.
- Dubinín. (1980). *Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents*.
- Eusko jaurlaritz, G. V. (s.f.). *Análisis de los sistemas Forestales de la C.A.P.V. Iturria*: [http://www.euskadi.eus/contenidos/plan\\_gubernamental/plan\\_forestal/es\\_9394/adjuntos/Plan\\_forestal.pdf](http://www.euskadi.eus/contenidos/plan_gubernamental/plan_forestal/es_9394/adjuntos/Plan_forestal.pdf).
- Manuel Götz, J. L. (2015). *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. Karlsruhe, Germany.
- Margarita Caballero, S. L. (2007). *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra*. Mexico: Instituto de Geofísica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Revista digital universitaria.
- Markus Kraus, U. T.-D. (2018). *Competing adsorption of toluene and water on various zeolites*. Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany: Chemical Engineering Journal.
- Nan Qi, M. D. (2004). *Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons*.
- P. Gerland, A. R. (2014). *World population stabilization unlikely this century*. Science, Vol 346, Issue 6206.
- Speicher, E. (2016). *World's first industrial power-to-gas plant*. Alemnia: Iturria: [https://forschung-energiespeicher.info/en/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Weltweit\\_erste\\_industrielle\\_Power\\_to\\_Gas\\_Anlage/](https://forschung-energiespeicher.info/en/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Weltweit_erste_industrielle_Power_to_Gas_Anlage/).

Univ. Huelva, E. T. (s.f.). *Power to gas. ¿Qué es el Power to gas? Conoce el P2G.*

<https://powertogasuhu.wordpress.com/caracteristicas-y-ventajas/>.

Univ. Jaen, U. d. (1995). *Riesgos del sistema energético actual.*

[http://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home\\_main\\_frame/08\\_lecciones/01\\_leccion/www/riesgos\\_del\\_sistema\\_energetico\\_a.htm](http://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/08_lecciones/01_leccion/www/riesgos_del_sistema_energetico_a.htm).

UPV/EHU. (1998). *SUPREN ikerketa taldea.* Bilbo:

<https://www.ehu.eus/eu/web/supren/hasiera>.

V.L.Stolyarova, V. S. (2017). *Thermodynamic properties of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub> system at high temperatures.* Saint Petesburg, Rusia: Saint Petesburg State University.

Villatoro, F. R. (2016). *Nuevo estado cuántico de la molécula de agua en un nanocanal de berilo.* Iturria: <https://francis.naukas.com/2016/04/30/un-nuevo-estado-de-la-molecula-de-agua/>.

Xuemei Jiang, D. G. (2016). *Determinants of global CO<sub>2</sub> emissions growth.* School of Economics, Capital University of Economics and Business, Beijing, China: Tyndall Centre for Climate Change Research, School of International Development, University of East Anglia, East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK.

# ERANSKINAK

## I. ERANSKINA: Arautegi aplikagarria.

Lan honekin erlazionatutako legedia honako hau da:

- 3/1998 LEGEA, otsailaren 27koa, Euskal Herriko ingurugiroa babesteko lege orokorra. IV. Atalburuan airearen babesa, zaratak eta dardarak daude.
- 34/2007 legea, azaroaren 15-ekoa eta 100/2011 Errege Dekretua, urtarrilaren 28-koa: airearen kalitate eta atmosferaren babeserako.
- Europar parlamentuko eta kontseiluko 2008/50/CE direktiba, 2008ko maiatzaren 21ekoa, inguruko airearen kalitatea eta Europan atmosfera garbiagoarekin lotuta dagoena.
- Kontseiluaren 94/69/EB Erabakia, 1993ko abenduaren 15ekoa, klima aldaketari buruzko Nazio Batuen Esparru Konbentzioa egiteari buruzkoa.
- Martxoaren 14ko 64/2006 dekretua, non Euskal energia garbien listaren erregulazioa ezartzen den.

## II. ERANSKINA. Analisi termograbitmetrikoa erabiltzeko manuala.

### 1. Hozte bainua

- Analisia hasi baino lehenago, beharrezkoa da hozte ura set pointean (18 °C) egotea. Bainua analisia hasi baino ordu erdi lehenago piztea gomendatzen da. Ekipoa analizatzen dagoen bitartean bainua piztuta egon behar da.
- Bainuaren ur maila egokia izatea konprobatu. Maila egokia ez bada eta ur gehiago behar baldin bada, txorrotako urarekin bete (antikorrosio produktua erabili beharrezkoa denean).
- Bainua piztu ON/OFF botoiak sakatuz, bai bainuarena bai temperatura kontrolatzailearena ere. Momentu horretan piztu baldin bada, ura set pointera heldu arte itxaron (bainuaren pantailan ikusten da)

### 2. Ekipoaren pizketa

- Erabiliko den gasaren manoreduktorea zabaldu markatuta dagoen marrara arte (0,8 -1 bar). Kasu honetan nitrogenoaren manoreduktorea bakarrik ireki behar da, ez baita gas errektiborik sartuko.



- Ekipoaren atzeko aldean dagoen botoia sakatu eta balantzaren kalibrazioa egin arte itxaron. Kalibrazioa amaitzen denean pantailan giro tenperaturaren balioa eta hurrengo mezuak agertuko dira: ``FINAL USERS TEMPERATURE``. Akats bat agertzen baldin bada, ekipoa itzali eta piztu behar da berriro ere.
- Ordenagailua piztu eta ``STARe`` softwarea zabaldu. Bi leiho irekiko dira; estua dena zerbitzaria izango da (STARe leihoa) eta berdea dena eta TGA jartzen duen beste leihoa, analisiaren jarraipen online-a egingo duen leihoa izango da. Leiho hau minimizatua agertu ohi da ``inicio`` barran eta hemendik aurrera *online leihoa* deituko diogu.
- Ekipoaren softwarea automatikoki konektatzen ez bada, hemen klikatu behar da: ``*Session/install Windows/conections/TGA/Activate*``

### 3. Metodoak sortu

- STARe leihoan *Session/Method Window* klikatu. *Method Window* leihoa irekiko da.
- Beroketa aldapa sortzeko, *File/New segment/Dynamic* aukeratu eta zehaztasunak konfiguratu (hasierako eta amaierako tenperatura, beroketa abiadura). Aldapa sortu ondoren, erabiliko den gasa eta bere emaria zehaztu behar dira.
- Isoterma bat sortu ahal izateko, *File/New Segment/Isothermal* aukeratu beharra dago. Aurreko kasuaren pauso berdinak jarraitu behar dira baina hemen, isotermak zenbat iraungo duen eta bere tenperatura zehazten dira.
- Segidan konfiguratutako zuzenen bitartez zehazten da metodoa.
- Analisi termogravimetrikoa hautatzen da eta krisolaren bolumena aukeratzen da (70 edo 900  $\mu$ L, aluminazko krisola).
- Metodoa gordetzeko *File/Save as* klikatu.
- *Method Window* leihoa zarratu.

### 4. Lagin baten analisia

- Aurretiko pausuak:
  - *Autostart* desaktibatu softwarearen *online leihoan: Control/Configuration* → *autostart* desaktibatu. Honen helburua analisiak automatikoki ez hastea da. Modu honetan guk nahi dugunean hasiko dira.
  - Ezkerreko menuan hiru aukera ikusten dira: *Experiment-Performed* (egindako eta amaitutako analisiak), *Experiment-pending* (programatutako baina amaitu gabeko analisiak) eta *Experiment- on module* (momentu horretan burutzen ari diren analisiak). Inor ez baldin badago ekipoa erabiltzen, aurkitu dezakegun gauza bakarra azken erabiltzaileak

burututako esperimentuak izango dira *Experiment-performed* atalean. Informazio hori eliminatu ahal izateko *Experiment-performed* klikatzen dugu eta eskuma aldean agertuko dira. Eskumako botoiarekin klikatu eta *remove performed experiments* aukeratzen dugu.

- Esperimentuari buruzko informazioa sortu (analisi bakarra edo sekuentzia bat izan daiteke):
  - STARe leihoan *Session/Experiment Window* aukeratu.
  - Leiho berri bat irekiko da (*Experiment Window*, gorria).
  - *Select method*: Nahi den metodoa aukeratu. Honako atal hauek automatikoki beteko dira: *Start* (analisiaren hasierako tenperatura) eta *Sample Holder* (krisol mota eta tamaina). Parametro hauek aldatu nahi baldin badira, aldatu daitezke. Egindako aldaketa hori ez da metodoan geldituko, egingo den analisirako balioko dute soilik.
  - Bete beharreko datuak honako hauek dira:
    - ✓ *Sample name*: Laginaren izena.
    - ✓ *Position*: Krisolaren posizioa. Posizioa zehazteko kontuan izan behar da zero posizioa 100.a izango dela (1.posizioa: 101, 2.posizioa: 102...)
  - Lan modulua aukeratu (kasu honetan TGA bakarrik dago programatua). Hau egitean eskuman dagoen laukia aktibatuko da, *Send Experiment*.
  - *Send experiment* sakatu (online leihoan analisia agertu behar da *Experiment-pending* atalean).
  - Hauek dira analisi batentzako jarraitu behar diren pausuak. Sekuentzia bat konfiguratu nahi izanez gero, pausu hauek errepikatu.
  - *Experiment window* leihoa itxi.
- Krisol hustuak pisatu:
  - Krisol hustuak adierazitako posizioetan kokatu pintzak erabilia.
  - Esperimentuak aukeratu *online leihoaren* eskumako partean eta eskumako botoia sakatu (*Weight in auto* eta agertzen den leiho berrian Pan).
  - Itxaron pisatuak izan arte. Krisolak pisatzen direnean, pisuaren datuak *online leihoan* agertuko dira.
- Solidoa sartu krisolaren barruan (10 mg gutxi gorabehera). Prozesu hau TGA-tik kanpo egin ekipoa ez zikintzeko. Ondoren, krisola dagokion posizioan jarri berriro.
- Gas emariak doitu:
  - Ekipoan dauden botilen ikurak erabilia gasak nahi diren emarira doitu.
  - Gas 1 nitrogenoa da. Erruletarekin nahi den balioa eman emariari eta ondoren, botilen ikurra sakatu berriro ere.
  - Gas 2 errektiboa da. Modu berdinean doitu.
  - Botilen ikurra duen botoian sakatu. Kasu honetan emarien batura agertuko da (zuzena baldin ez bada, doitu berriro ere gas bakoitza).

Garrantzitsua: Gas errektiboa oxigenoa ez denean, burbujimetroa erabiliz gas errektiboa kalibratu egin behar da. Ekipoan dagoen gas 2 oxigenoa neurtzeko dago kalibratuta eta ondorioz ekipoaren pantailan agertzen dena ez du zertan emari erreala izan behar.

- Analisiak bidali:
  - Sekuentzia bat programatu baldin badugu eta analisiak bata bestearen atzean hasia nahi badugu *autostart* aukera berrezarri behar da: *Online leihoa* → *Control/Configuration* → *Autostart* aukera aktibatu.
  - Ur bainua 18 °C-an dagoela konprobatu eta horrela ez bada, itxaron.
  - Esperimentua hasi: *Online leihoa* → *Control/start experiment*. Lehenengo analisia *Experiment-on module* atalera pasatuko da.

## 5. Datuak atara:

- *Mettler STARe* atalean: *Session/Evaluation Window*.
- Leiho berria: *File/Open Curve* → Esperimentua aukeratu.
- Funtzioaren aurkezpenarako aukerak:
  - Laginaren tenperaturaren funtzioan lortzeko: *TA/Curve Vs Sample T*. Nahi ditugun tenperatura tartea eta abzisa ardatzean nahi ditugun puntual eskatuko dizkigu. Puntu kopuru maximoa 200ekoa da baina tenperatura tartea nahi dena aukera daiteke.
  - Kurba denboraren funtzioan lortu ahal izateko: *TA/Curve Vs time*. Aurreko kasuaren aukera berdinak agertuko dira baina oraingoan denbora agertuko da.
  - % pisu galeraren kurba lortzeko: *TA/Normalize to sample size*.
  - Analisisian galdu den masa totalaren balioa lortu ahal izateko: *TA/ Step horiz*.
  - Kurbaren lehenengo deribatua lortu ahal izateko: *Math/1st derivative*. Kasu honetan deribazio puntuak eskatuko ditu. Onena 50 eta 100 bitarteko kopuru bat sartzea da.
  - Kurbaren datuak taula formatuan lortu ahal izateko eta ondoren *Excellera* bidali ahal izateko: nahi den kurba aukeratu, *TA/Table eta Acceptar* klikatu agertzen den errore mezuan.
  - *File/Print*: max. *Number of values to print* → 2500 jarri.
  - *File/import-Export/Export Other Format* → .txt formatuan gorde.

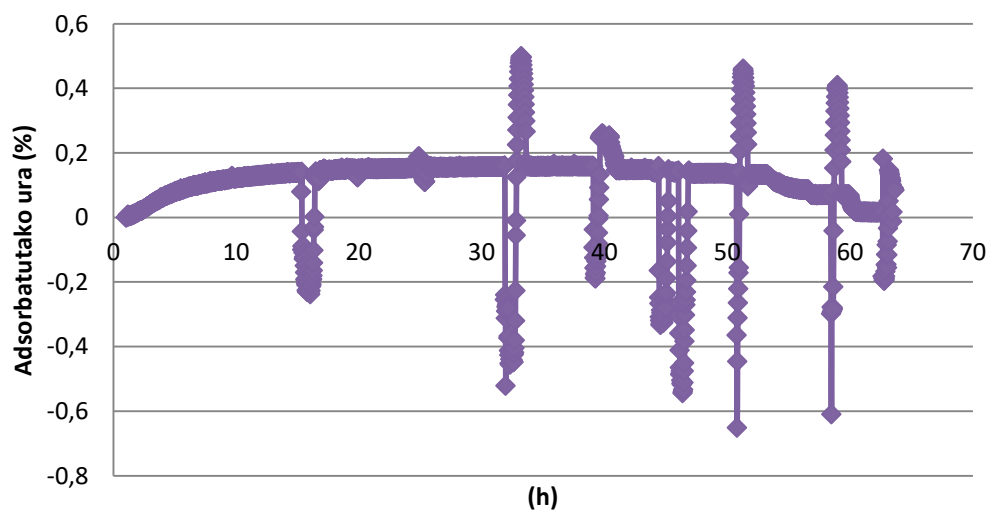
### III. ERANSKINA. Solidoen fitxa teknikoa.

Taula 7. Solidoen fitxa teknikoa.

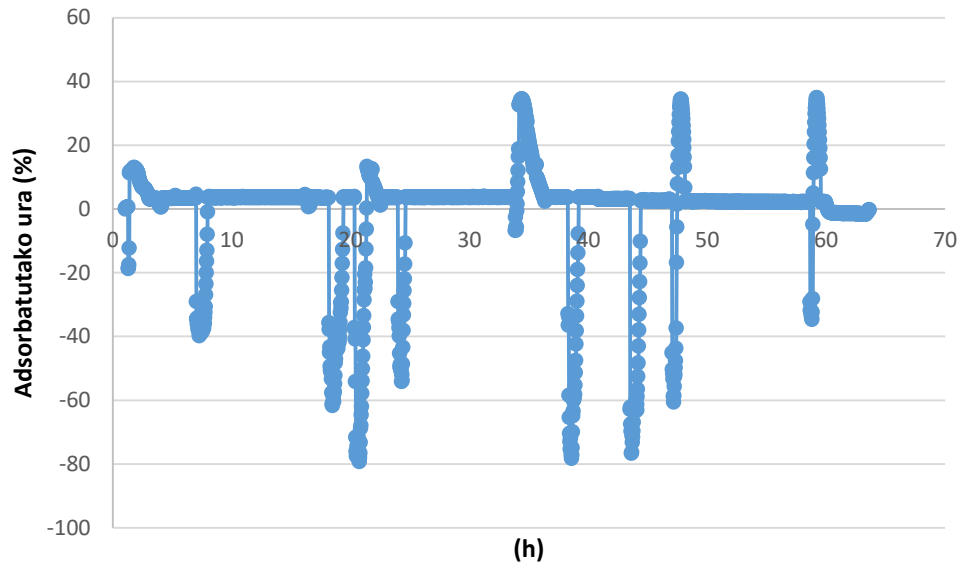
IZENA	FORMULAZIOA	ARRISKUAK	SEGURTASUN NEURRIAK
<b>Lantano oxidoa edo lantana</b>	$\text{La}_2\text{O}_3$	Azalaren narritadura. Begien narritadura larria. Arnasbideak narritatu ditzake.	Hautsa arnastea saihestu. Segurtasun betaurrekoak, eskularruak eta maskara erabili.
<b>Kaltzio oxidoa</b>	$\text{CaO}$	Arnasten denean eztula eta eztarrian azkura. Azala erre. Begiak gorritu, mina.	Segurtasun maskara, eskularruak, betaurrekoak.
<b>Dolomita edo Karbonatu Kaltziko-Magnesikoa</b>	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Ez da substantzia arriskutsua.	Begietara sartu edo azala ukitzen badu, ondo garbitu.
<b>Norit ikatz aktibatua</b>		Begien, arnasbideen eta azalaren narritadura. Berezko errekuntza.	Aireztapen ona dagoen tokian lan egin. Segurtasun eskularruak, betaurrekoak.
<b>Bario nitratoa</b>	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Erregarria. Toxikoa irensten bada. Begiko narritadura larria. Kaltegarria da arnastea.	Berotik urrun mantendu. Segurtasun eskularruak, betaurrekoak.
<b>Magnesio nitrato hexahidatua</b>	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Erregarria. Kaltegarria begiak eta azalenzat. Arriskutsua da arnastea.	Berotik urrun mantendu. Segurtasun eskularruak, betaurrekoak. Azala eta begiak urarekin garbitu.
<b>Kaltzio nitrato</b>	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Begietan lesio	Segurtasun

<b>tetrahidratatua</b>		kaltegarriak.	betaurrekoak. Begiak urarekin ondo garbitu.
<b>Kaltzio kloruroa</b>	CaCl <sub>2</sub>	Kaltegarria irensten bada. Begiko narritadura larria.	Ondo garbitu erabili ondoren. Segurtasun eskularruak, betaurrekoak.
<b>Sodio kloruroa</b>	NaCl	Ez da arriskutsua.	Begietara sartzen bada ondo garbitu urarekin.
<b>Magnesio kloruroa</b>	MgCl	Eztula. Begiko narritadura.	Segurtasun eskularruak, betaurrekoak.

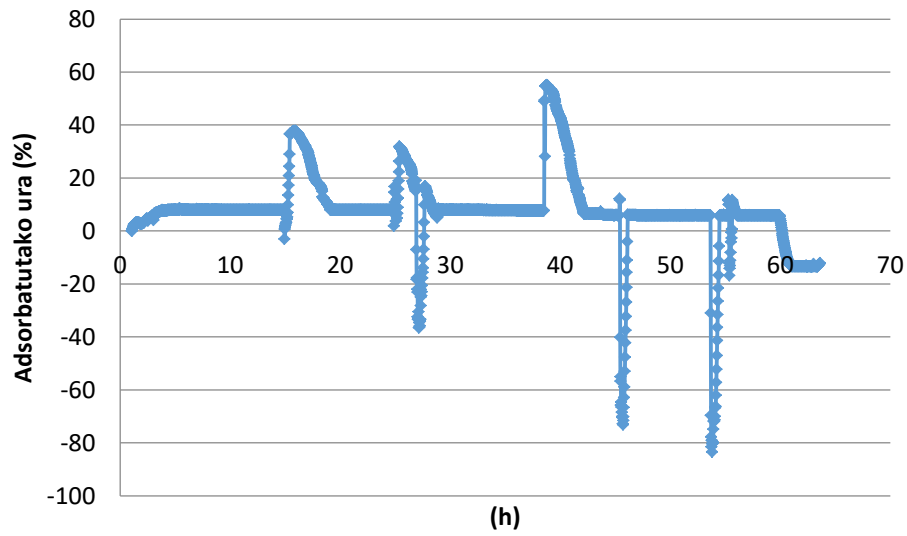
IV. ERANSKINA: Solidoen esperimntuen datuetatik lortutako beste grafiko batzuk.



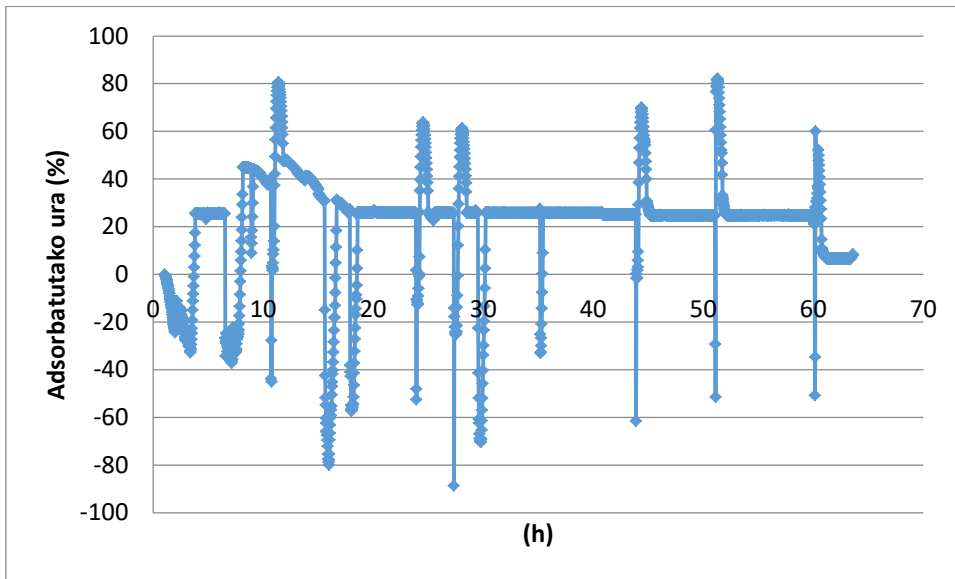
Grafiko 14. %15Ca CaNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rekin egindako lehenengo zikloa.



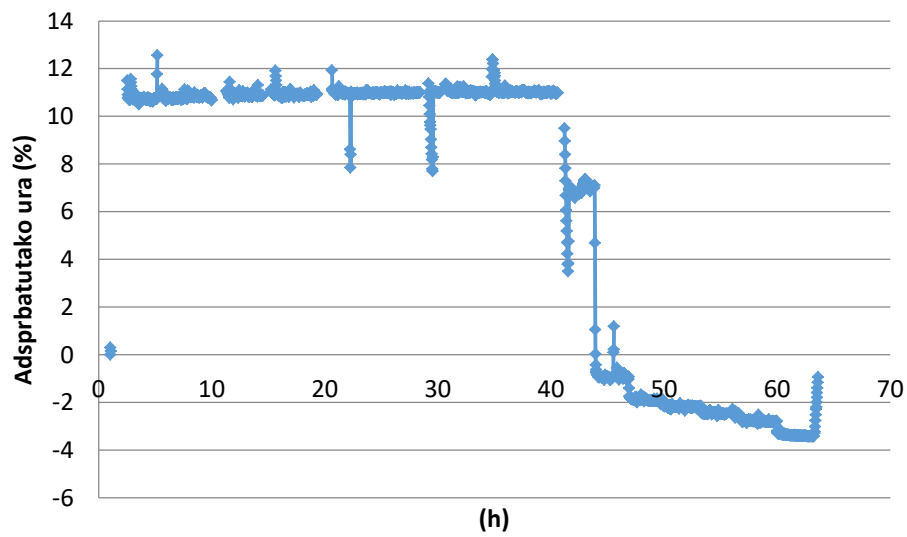
Grafiko 15. %15Ca CaNO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rekin egindako bigarren zikloa.



Grafiko 16. %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO-ren bigarren zikloa.



Grafiko 17. %5Ca NO<sub>3</sub>/CaO-ren hirugarren zikloa.



Grafiko 18. Zolitarekin egindako bigarren saiakeraren lehenengo zikloa.