

# INGURUMEN INGENIARITZA GRADUA GRADU AMAIERAKO LANA

## ***KOBRE KATALIZATZAILEEN EGONKORTASUN AZTERKETA ALKOHOL FURFURILIKOAREN FORMAKUNTZA SELEKTIBOAN***

**Ikaslea: Arrieta, Gómez, Iñigo**

**Zuzendaria: Gandarias, Goikoetxea, Iñaki**

**2017-2018 ikasturtea**

**Data: Asteazkena, 2018/07/18**

## LABURPENA

Proiektu honetan, fase likidoan furfuraletik (FUR) abiatuta alkohol furfurilikoaren (FOL) formakuntza selektiboan parte hartzen duen kobre katalizatzailearen egonkortasuna aztertzen da 2-metilfurana (MF) disolbatzailea izanik. Horretarako, erreazioan parte hartzen duten disolbatzailearen eta produktuaren eragina ikertuko da, MF-a eta FOL-a hurrenez hurren. Prozesuan zehar katalizatzailearen desaktibazioaren zergatia aztertuko da, hau kutsatzen duten karbonodun ezarpenak identifikatuz. Ondoren, katalizatzailea berraktibatze metodo hoberena bilatuko da disolbatzaile ezberdinak erabiliz eta katalizatzailearen kaltzinazioa probatuz. Probatutako disolbatzaileak: MF, toluenoa, 2-metiltetrahidrofurana (MTHF) eta ziklopentil metil eterra (ZME) izan dira.

ZME-a disolbatzaile moduan erabilitako berraktibazio metodoa erabiliz, erreazio disolbatzaile moduan erabili da honen bideragarritasuna erreazioan eta berraktibazioan probatuz. Proben ostean, ZME-a, MF-a baino hobea dela ikusten da eta erreazio zein berraktibazio disolbatzaile gisa erabil daitekeela.

## RESUMEN

En este proyecto se examina la estabilidad del catalizador de cobre utilizado en la reacción selectiva del FUR a FOL en fase líquida utilizando como disolvente MF. Para este fin, se investigará el efecto del disolvente y del producto implicado en la reacción, MF y FOL, respectivamente. Durante el proceso, se ha analizado la causa de la desactivación del catalizador, identificando deposiciones carbonosas que lo contaminan. Posteriormente, se ha buscado el mejor método de reactivación del catalizador usando diferentes disolventes y probando la calcinación del catalizador. Los disolventes probados: MF, tolueno, THFA y ZME.

Usando el ZME como disolvente de reactivación, este se ha utilizado como disolvente de la reacción para probar su viabilidad en la reacción y la reactivación. Después de la prueba, el ZME se considera mejor disolvente que el MF y este, puede usarse tanto en la reacción como en la reactivación.

## ABSTRACT

This project examines the stability of the copper catalyst used in the selective reaction of FUR to FOL in liquid phase using as solvent MF. For this purpose, the effect of the solvent and the product involved in the reaction, MF and FOL, respectively, will be investigated. During the process, the cause of the deactivation of the catalyst was analyzed, identifying carbonaceous deposits that contaminate it. Subsequently, the best method of reactivating the catalyst using different solvents and testing the calcination of the catalyst has been sought. The solvents tested: MF, toluene, THFA and ZME.

Using the ZME as a reactivation solvent, this has also been used as the reaction solvent to test its viability in the reaction and reactivation. After the test, the ZME is considered better solvent than the MF and this can be used both in the reaction and in the reactivation.

## AURKIBIDEA

LABURPENA .....	I
RESUMEN.....	I
ABSTRACT .....	II
1.Sarrera.....	- 1 -
2.Testuingurua.....	- 2 -
3.Irismena eta Helburuak.....	- 8 -
4.Artearen egoera.....	- 9 -
5.Proiektuaren onurak.....	- 12 -
6.Arriskuen analisia .....	- 14 -
7.Metodologia .....	- 15 -
7.1 Katalizatzailearen prestaketa:.....	- 15 -
7.2 MF-ren prestaketa: .....	- 17 -
7.3 Entsegua: .....	- 18 -
7.4 Laginen analisia:.....	- 20 -
7.5 Garbiketa:.....	- 25 -
8. Proiektuan zehar egindako kalkuluak:.....	- 26 -
9.Planifikazioa eta Gantt diagrama .....	- 27 -
9.1 Planifikazioa .....	- 27 -
1. ATAZA: Azterketa bibliografikoa .....	- 27 -
2. ATAZA: Laborategira egokitzea.....	- 28 -
3. ATAZA: Disolbatzailearen konposizioaren eragina .....	- 28 -
4. ATAZA: Antioxidanteen eragina FOL-aren egonkortasunean .....	- 28 -
5. ATAZA: Katalizatzailearen berraktibazioa.....	- 28 -
6. ATAZA: Txostena idaztea.....	- 29 -

9.2 Mugarriak .....	- 30 -
9.3 Gantt diagrama.....	- 30 -
10.Emaitzak eta deskribapena.....	- 31 -
11.Aurrekontua .....	- 40 -
1.Barne-orduak.....	- 40 -
2.Amortizazioak.....	- 40 -
3. Gastuak.....	- 41 -
4.Azpi kontratazioak.....	- 43 -
5.Kostu ez zuzenak .....	- 43 -
6.Ezusteak .....	- 43 -
7.Kostu totalak.....	- 43 -
12. Ondorioak eta etorkizunerako proposamenak.....	- 43 -
BIBLIOGRAFIA .....	- 45 -
ERANSKINAK .....	- 48 -

## ERABILITAKO TAULEN, GRAFIKOEN ETA IRUDIEN AURKIBIDEAK

### TAULAK

1.Taula. GC-FID-aren osagai eta ezaugarriak .....	- 21 -
2.Taula. GC-FID-an erabilitako temperaturak .....	- 21 -
3.Taula. TGA makinaren ezaugarriak. ....	- 24 -
4.Taula. Mugarriak.....	- 30 -
5.Taula. Konposatuen erretentzio denborak eta erantzun faktoreak. ....	- 31 -
6.Taula BHT kontzentrazio ezberdinen eragina Operazio Baldintzetan.....	- 32 -
7.Taula. Antioxidatzaileen eragina erreakzio baldintza ezberdinetan. ....	- 33 -
8.Taula. FOL-aren egonkortasuna eta gehigarrien eragina FOL polimeroen sorkuntzan. .....	- 34 -
9.Taula. Ziklopentil metil eterra erreakzioan probatu eta katalizatzailea berrerabiltzeko metodotzat kaltzinazioarekin konparatuz. ....	- 38 -
10.Taula. Barne orduen kostuak. ....	- 40 -
11.Taula. Amortizazioen kostuak. ....	- 41 -
12.Taula. Gastuen kostuak. ....	- 42 -
13.Taula. Kostu totalak. ....	- 43 -

### GRAFIKOAK

1.Grafikoa. Katalizatzailea erreduzitzeko labean erabilitako temperatura malda. ....	- 16 -
2.Grafikoa. 2-MF-ren likido lurrun lerroa.....	- 17 -
3.Grafikoa. GC-FID-an erabilitako temperatura maldak .....	- 22 -
4.Grafikoa. TGA-n erabilitako temperatura malda .....	- 25 -
5.Grafikoa. BHT-ren eragina operazio baldintzetan.....	- 33 -
6.Grafikoa. Gehigarrien eragina FOL polimeroen sorkuntzan. ....	- 35 -
7.Grafikoa. FOL polimeroak sortzeko bi metodo artifizial. ....	- 36 -
8 .Grafikoa. 17.entsegua errepikatu 0,4g kat erabiliz FOL polimeroak ondoren garbitzeko. ....	- 37 -
9.Grafikoa. Disolbatzaile ezberdinen erabileraren emaitzak.....	- 37 -
10.Grafikoa. FOL etekina ZME disolbatzaile gisa.....	- 39 -

## IRUDIAK

1. Irudia. Biomasa lignozelulosikoaren osaera <sup>[16]</sup> . .....	- 3 -
2. Irudia. Furfurala ekoizteko pentosan azukrearen azido-katalizatutako erreakzioaren erreplika sinplifikatua <sup>[4]</sup> . .....	- 4 -
3. Irudia. Furfuraletik eratorritako hainbat produktu kimiko <sup>[4]</sup> . .....	- 5 -
4. Irudia. Furfuralaren ekoizpenaren diagrama. ....	- 5 -
5. Irudia. FOL-etik eratorriak diren produktuak <sup>[4]</sup> . .....	- 7 -
6. Irudia. Fase likidoan FOL-en formakuntzarako diseinatutako prozesua. ....	- 8 -
7. Irudia. Alkohol furfuralikotik sortutako polimeroak <sup>[25]</sup> . .....	- 8 -
8. Irudia. FOL-a lortzeko furfuralaren hidrogenazioaren ondorioz lor daitezkeen hainbat produktu <sup>[4]</sup> . .....	- 10 -
9. Irudia. Kat komertziala eta honen neurriak. ....	- 15 -
10. Irudia. Gantt diagrama. ....	- 30 -
11. Irudia. Agertutako dimeroa. ....	- 31 -
12. Irudia. Gas kromatograforaren aurretiko vista. ....	- 50 -

## 1.Sarrera

Gaur egungo gizarteak daukan arazorik handienetakoa, aldaketa klimatikoa eta baliabide fosilekiko dependentzia da. Gizartea garatu ahala, erregai edo produktu kimiko gehiago erabiltzen dira eta beraz, hauek erabiltzerakoan isurtzen diren negutegi efektu gasen isuriak handitzen dira. Gainera, petroleoa baliabide ez-berriztagarria izanda, bere erabilera masiboak erreserben murrizketa sortarazten du, eta honen ondorioz, petroleotik eratorritako erregaien eta produktu kimikoen prezioen igoera ere. Hau horrela izanda, etorkizuneko gizarteak erregai eta produktu kimikoen ekoizpen jasagarria lortzeko prozesu ekonomiko eta eraginkorragoak garatzea eskatzen du.

Biomasa da eskaera horri aurre egiteko aukerarik bideragarriena eta horregatik, Gradu Amaierako Lan honetan biomasatik abiatuta lortutako furfuraletik (FUR), alkohol furfurilikoa (FOL) sortzeko prozeduraren hobespena bilatzen da, gehigarri ezberdinak katalizatzailearen desaktibazioan duten eragina probatuz. Baita ere, gehigarri hauen eragina, FOL-aren ondorioz sortutako oligomeroak ekiditeko edo atzeratzeko duten gaitasuna aztertuko da. Erabilitako gehigarriak, ButilHidroxiToluenoa (BHT), ButilHidroxiAnisol(BHA) eta Kaltzio Oxidoa (CaO) dira.

Horrez gain, prozeduraren ostean desaktibatutako katalizatzailea kutsatzen duten karbonodun ezarpenak identifikatu ostean, berreskuratzeko bi metodo ezberdin probatuko dira: disolbatzaileak erabiliz eta katalizatzailearen kaltzinazioa eraginez. Lehen metodoan erabiltzen den disolbatzailea ondoren, erreakzioan erabil daitekeelarik. Horrela, industrialki hobea izango litzateke, ez baituke prozeduran zehar erabilitako disolbatzailea aldatu behar izango katalizatzailea berreskuratzeko berraktibazioan. Erreakzioaren gune edo disolbatzaile moduan ziklopentilmetileterra (ZME) eta 2-metilfuranoa(MF) erabili izan dira.

Ikerketa lan hau, San Mames unibertsitateko Ingeniaritza kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza saileko laborategian landu da lau hilabetetan zehar Dr. Iñaki Gandarias lanaren zuzendari izanik. Gradu amaierako lan hau, SuPrEn ikerketa taldean eginiko ikerketaren jarraipena da eta bertan, proiektu honetan erabiliko den erreakzioaren operazio baldintza egokienak lortu ziren. Operazio baldintza hauek



erabiliz eta aurretik egin diren ikerketen prozeduretatik eta emaitzetatik abiatuz proiektua antolatu egin da, ikaslearen eta zuzendariaren arteko elkarlan eta eztabaiden bitartez aukera egokienak adostuz proiektuaren nondik norakoak antolatzeko.

## 2. Testuingurua

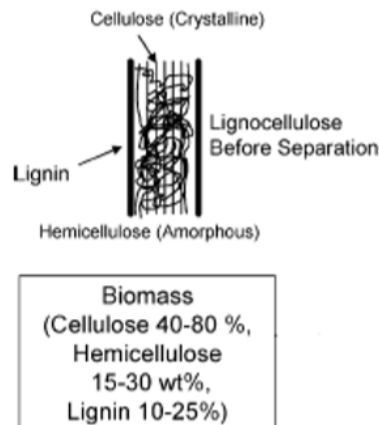
Sarreran aipatu den bezala, kutsadura, iturri fosilen murrizketa eta gizarteak hauekiko daukan dependentzia dira gizartearen arazorik handienetarikoak. Erregai fosilak energia iturri handiena izan dira mundu osoan zehar azkeneko mendean eta horregatik iturri fosilen agortzea gertatu da. Azkenaldian, ingumenaren inguruan garatzen ari den ardura eta iturri fosilen agortzearen ondorioz, beste energia eta produktu kimikoen ikerketak sustatzen ari dira<sup>[1]</sup>. 2008-an Europar Parlamentuak, zuzentarau bat onartu zuen non herrialdeek, energia eraginkortasuna %20-a igo behar duten urte horretako energia eraginkortasunarekiko, berotegi efektuko gasen emisioen %20-ko murrizketa 1990.urteko balioekiko konparatuz eta urteko kontsumitutako energiaren %20-a energia berriztagarriak izatea 2020. urterako<sup>[2]</sup>.

Ikertutako beste energia iturrien artean itxaropentsuena biomasa da, hau prozesatuz eta eraldatuz, bioerregaiak eta produktu kimikoak lor baitaitezke<sup>[3]</sup>. Iturri hauek, bitan sailkatzen dira iturriaren arabera, lehenengo belaunaldikoak eta bigarren belaunaldikoak<sup>[4]</sup>.

Lehenengo belaunaldiko iturriak, elikagaien laborantzatetik lortutako biomasa erabiltzen du, horrek dakarren arazoekin. Bat, arazo etikoa, erabilitako biomasa elikagaietatik dator, munduan zehar jendea gosez hiltzen ari den bitartean. Bi, berotegi efektua sortzen duten gas emisioen murrizketa oso mugatua dago, eta hiru, biodibertsitate eta janarien kostuan daukan inpaktua. Bigarren belaunaldiko iturriak ordea, biomasa lignozelulosikoa erabiltzen du iturri moduan, hau da, jangarria ez den biomasa erabiltzen du; horrela, lehenengo belaunaldiko iturrien bi arazo saihestuz eta gainera, ingurumenarentzako ere onuragarriagoa da sortzen duten kutsadura txikiagoa baita. Beraz, ezaugarri hauek kontutan izanda, biomasa lignozelulosikoaren erabilera

produktu kimikoen iturri moduan aukera egokiena dirudi hauek sortzeko jasangarriena eta ingurumenarekiko onuragarriena baita<sup>[5-12]</sup>.

Karbono iturri iraunkor bakartzat jotzen den biomasa lignozelulosikoa<sup>[13,14]</sup>, %40-80 zelulosaz, %10-25 ligninaz eta %10-25 hemizelulosaz dago osatua (**1.Irudia**). Hemizelulosa frakzioa, bost azukre ezberdinez dago osatua, euren artean xylosa da ugariena<sup>[15]</sup> eta hau deshidratatuz baldintza azidoetan, furfurala (FUR) lortzen da<sup>[1]</sup>.



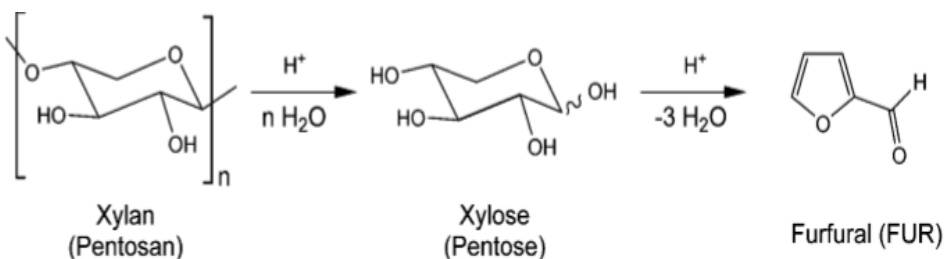
**1.Irudia.** Biomasa lignozelulosikoaren osaera<sup>[16]</sup>.

Berriki, FUR-a biomasaren ondoriozko balio erantsi nagusietako produktu kimiko bat bezala azpimarratu da<sup>[6]</sup>, petrolioaren deribatuen aurka lehiatu daitekeen konposatu kimiko moduan. Hau ekoizteko, nekazaritza iturri berriztagarriak erabiltzen direlarik, esate baterako, elikagaien hondakinak eta egur hondakinak<sup>[4]</sup>.

Horretaz aparte FUR-a, produktu kimiko garrantzitsua da, plastikoetan erabilitako produktu kimikoak sintetizatzeko plataforma molekular gisa kontsideratzen delako, nekazaritza eta farmazia-sektoretan ez-petroliodun jatorritzat hartzen delako eta gainera; furfurala, erretxina ekoizteko eta lubrikatzaileen, nematozidoen eta itsasgarrien konposatu aromatikoak erazteko agente gisa erabiltzen delako<sup>[1,17,18]</sup>. Horregatik, 280.000 Tm FUR ekoizten dira urtero<sup>[16]</sup>, non ekoizle handiena Txina den ekoizpen totalaren %70 ekoituz, bigarren Dominikar errepublika 32.000 Tm urtero

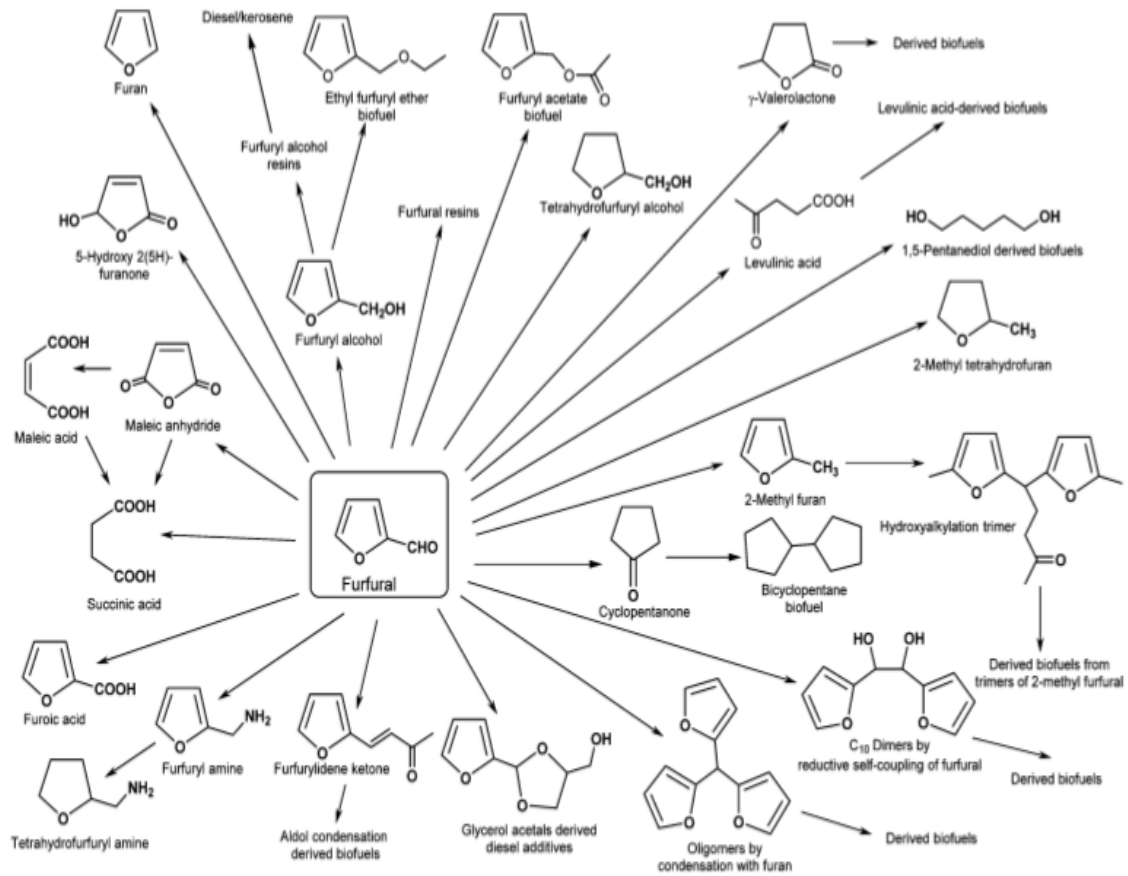
ekoitziz eta hirugarren, Hego Afrika 20.000 Tm urtero ekoitziz. Hiru herrialde hauek, ekoiztutako FUR globalaren %90-a ekoizten dutelarik<sup>[19]</sup>.

FUR-en erabilgarritasun komertziala lehen aldiz aurkitu zen 1921.urtean<sup>[9]</sup>. Gaur egun, FUR-a biomasan dagoen pentosan azukreen azido-katalizatutako transformazioaren bidez ekoizten da komertzialki. C5 polisakaridoak, monosakaridoetara hidrolisatzen dira  $H_2SO_4$  erabiliz eta jarraian deshidratatu egiten dira FUR-a lortuz (**2.irudia**). FUR-a likido fasetik berreskuratu egiten da lurrin tratamendua erabiliz degradazio handiagoa saihesteko eta destilazio bikoitzaren bidez araztuz<sup>[18,20]</sup>.

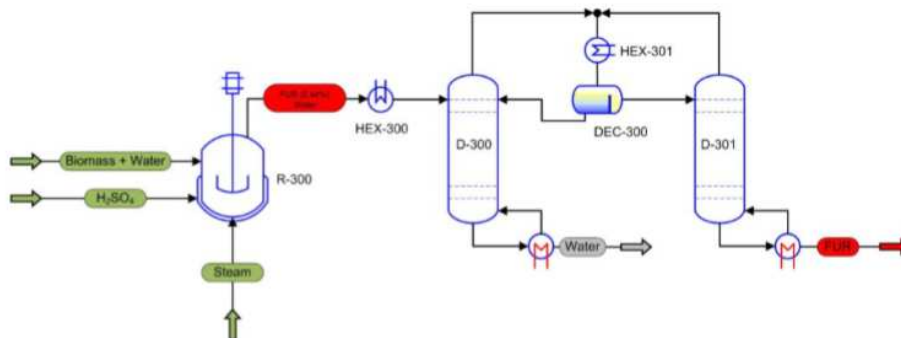


**2.Irudia.** Furfurala ekoizteko pentosan azukrearen azido-katalizatutako erreakzioaren erreplika sinplifikatua<sup>[4]</sup>.

FUR-a, furanoen deribatu bat da, furan eraztun heterozikliko batez osatuta dago aldehido talde bati lotuta dagoena. Aldehido talde honen presentziak, hidrogenazio selektiboa, oxidazioa edo C-O loturaren hidrogenolisia moduko erreakzioak gertatzea errazten ditu<sup>[22]</sup>. Zentzu honetan, FUR-aren hidrogenazioa, ahalmen handia dauka lortu daitezkeen eratorri aukera ezberdinengatik; adibidez, alkano linealak<sup>[22,23]</sup>, FOL-a, furana, MF-a, THF, THFA, edo MF<sup>[24]</sup>. Badaude, 80 konposatu baino gehiago, furfuraletik zuzenean edo zeharka eratorriak direnak<sup>[12]</sup> (**3.Irudian**).



3.Irudia. Furfuraletik eratorritako hainbat produktu kimiko<sup>[4]</sup>.



4.Irudia. Furfuralaren ekoizpenaren diagrama.

FUR ekoizpena hemizelulosa polisakaridoen hidrolisian oinarritzen da, azido sulfuriko bezalako azido homogeeneko sendoak erabiliz, katalizatzaile gisa. Horrela, konposatzen duten monomeroak (oinarrizko egitura) lortzen dira eta, ondoren, deshidratazio bidez, FUR-a eskuratzeko beharrezkoa da araztea. Ondorengo prozesua Quaker Oats Continuous Process, erreaktore jarraitua batean etengabe irabiatuz gertatzen da eta FUR-a ateratzen du lurrunezko zutabe baten bidez<sup>[4]</sup>.

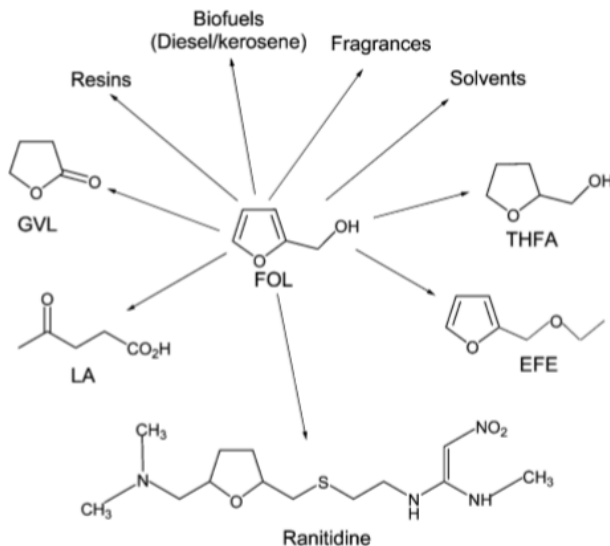
Ur-lurrunaren fluxuaren bidez, FUR-a kondentsadorera eramaten da eta destilazio-zutabearen egindako stripping-a egiten da. FUR-en aberastutako fase akuoso bat eta beste FUR-aren fase bat lortzen da uretan<sup>[4]</sup>.

Bi faseak bereizteko dekantazio baten bidez egiten da eta uretan-aberastuta den fasea destilagailura itzultzen den bitartean, FUR-ean aberatsa den fasea huts-destilagailu-an elikatzen da, FUR purua eta azeotropoa den FUR/ura destilatuan lortuz<sup>[4]</sup>. Hau **4.Irudia**-n ikus daiteke.

Gaur egun, furfuralaren erabilera handienetariko bat, FOL-a sortzeko lehengai modutzat da, ekoizpen osoaren %65-a erabiliz<sup>[25]</sup>, hau baita, FUR-etik eratorritako produkturik garrantzitsuenak.

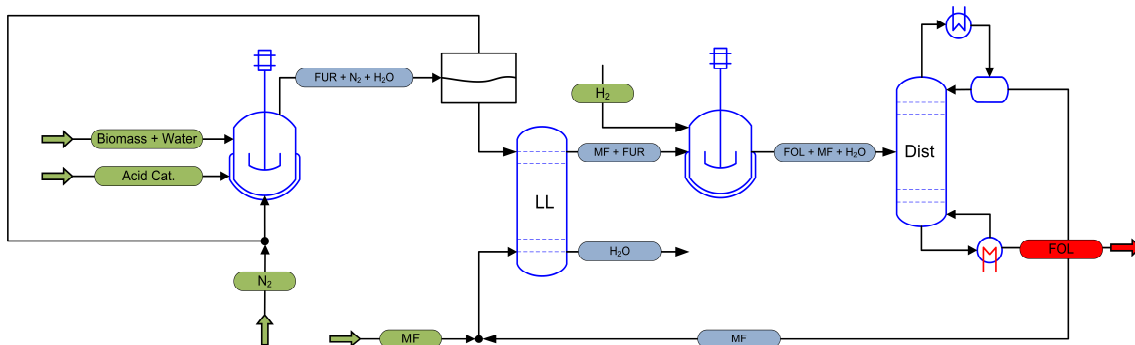
FOL-a, FUR-aren hidrogenazioaren ondorioz sintetizatu daiteke, likido edo lurrun fasean, nahiz eta bigarrena nahiago den hidrogeno presioa txikiagoan (presioa atmosferikoa duen hidrogeno fluxuarekin) egin daitekeelako eta ekipamendu garestien eta ziklo katalitikoaren segidaren artean igarotako denbora eta ekipamendu garestiak ekiditen dituelako<sup>[4]</sup>.

FOL-a nagusiki, erretxinak ekoizteko erabilia da kalitate handiko nukleo eta moldetzat erabiliak izan daitezkeen burdingintza industriako galdaketa metalikoan, industria errefraktatzaileen erretxina fenolikoaren disolbatzaile gisa, poliuretanozko aparrak eta poliester fabrikazioan erabiltzen den epoxi-erretxinen biskositatea gutxitzeko, tetrahidrofurfuril alkoholaren sintetizazioan eta farmazeutikan modulu kimiko gisa, lurrinen fabrikazioan, eter furfuralikoaren ekoizpenean, azido lebulinikoaren ekoizpenean eta  $\gamma$ -balerolaktona ekoizteko erabiltzen da<sup>[25]</sup> (**5.Irudia**).



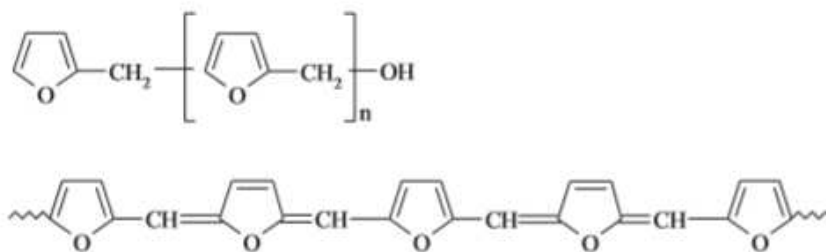
**5.Irudia.** FOL-etik eratorriak diren produktuak<sup>[4]</sup>.

Lehen aipatu den bezala, FOL-en ekoizpena gas fasean egiten da. Honen arazorik nagusienak bi dira. Lehenik eta behin, araztutako FUR elikatu behar da erreaktorea. **6.Irudia**-n ikusten den bezala, arazketa hori energetikoki kostu handia daukaten bi destilazioz osatuta dago. Bigarren arazoa, katalizatzailearen desaktibazioan datza. SuPrEn izeneko ikerketa taldean ikertzen den alternatiba FOL-a lortzeko **6.Irudia**-n ikusten denez, sisteman, uretan dagoen biomasa katalizatzaile azidoa eta N<sub>2</sub> erreaktorean sartuz, uretan disolbatutako FUR-a lortzen da. Hau, likido-likido erauzketan elikatzen da eta prozesu honetarako MF-a erabiltzen da, FUR uretan disolbatuta dagoelarik likido-likido erauzketa egiteko MF-ak dituen propietateengatik. Propietate hauek hurrengoak dira: MF-a ez da urarekin nahasten, egonkorra da erreakzioan eta erauzte koefiziente handia duela. Ondoren, lortutako MF eta FUR-a hidrogenatua izango den erreaktorean sartzen da. Erreakzioa bukatzerakoan, FOL, MF eta lorturiko ura, destilagailuan elikatuko dira; bertan, FOL-a beste produktuengandik bereizteko eta hau fase likidoen lortzeko.



**6.Irudia.** Fase likidoan FOL-en formakuntzarako diseinatutako prozesua.

Prozesu honek bidegarrtasun tekno-ekonomikoa izateko bi arazo ikertzen dira; lehenengoa, disolbatzailearen lote komertzial desberdinak erabiltzerakoan, ez direla emaitza errepikakorrak lortzen eta bigarrena, katalizatzailea desaktibatzen dela gune aktiboetan FOI-etik sortutako oligomeroak/polimeroak ezartzen direlako (Ikusi **7. Irudia**)<sup>[25]</sup>.



**7.Irudia.** Alkohol furfurilikotik sortutako polimeroak<sup>[25]</sup>.

### 3.Irismena eta Helburuak

Lan honen **helburua** fase likidoan FUR-etik FOL-a lortzeko erreakzian katalizatzaileak pairatzen duen desaktibazioaren jatorria identifikatzea, eta katalizatzailea berraktibatzeke metodorik egokiena bilatzea da. Helburu hau lortzeko hurrengo helburu partzialak bete beharko dira.

- Erreakziorako erabiltzen den disolbatzailean, MF-n, agertu ahal diren ezpurutasunen eta gehigarrien efektua aztertu eta desaktibazio prozesu horren abiadura ekiditea edo murriztea gehigarri desberdinak erabiliz.
- Katalizatzailearen gun e aktiboetan ezartzen diren oligomeroen sorkuntza murrizteko gehigarri desberdinen eragina.
- Karbonodun ezarpenen ezaugarriak identifikatzea eta metodo egokiena garatu katalizatzailea bere aktibitatea berreskuratzeko.

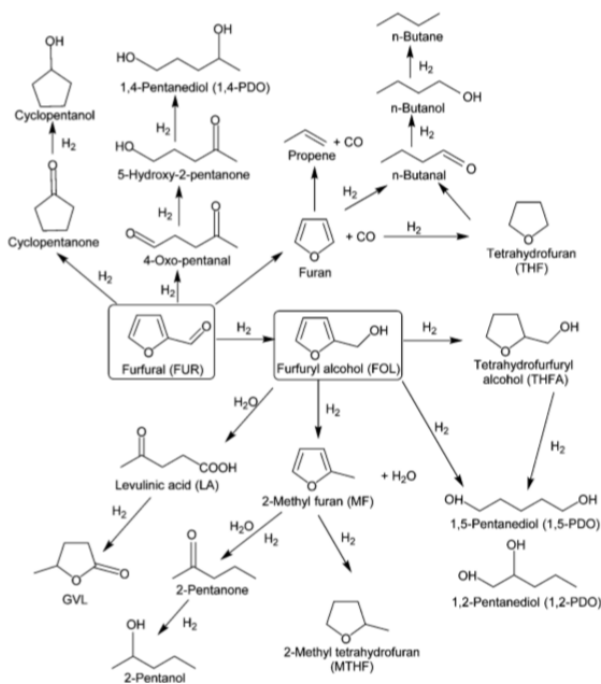
**Irismena:** FOL-aren ekoizpena fase likidoan bideragarritasun tekno-ekonomikora hurbiltzea.

#### 4.Artearen egoera

FOL-aren sintesi industriala, FUR-aren hidrogenazioa katalitikoaren bitartez lortzen da fase likido zein gaseosoan. Cu katalizatzaile moduan erabilitako hidrogenazio katalitikoa gaseoso da industrialki nahiago den era. Fase likidoaren arazo eta oztopo handiena eskala handiko aplikazioetarako ekonomikoki erakargarria ez dela da; batez ere, batch errektoreak funtzionatzeko koste altuengatik, presio altuko baldintzak eusteko behar diren ekipamendu garestiengatik eta erreakzioen artean galdutako denboragatik<sup>[4]</sup>. Horregatik da nahiago fase gaseosoan egindako furfuralaren hidrogenazioa, erabilitako presioa, atmosferikoa da ekipamendu garestia ekidinez eta gainera, erreakzio zikloen artean galdutako denbora ere aprobetxatzen du<sup>[27]</sup>.

FUR-aren hidrogenazioan, FOL-a ekoizteaz aparte, hainbat produktu gehiago sor ditzake **(8.Irudia)** 2-MF, THFA, MTHF, furanoa, pentanodiol ezberdinak, 2-pentanona, 2-pentanola, ziklopentanona eta ziklopentanolak. Erreakzioaren ondoren lortuko den produktua, selektibitatean eragina duten erreakzioaren baldintzen eta katalizatzailearen izaeraren arabera izango da.





**8. Irudia.** FOL-a lortzeko furfuralaren hidrogenazioaren ondorioz lor daitezkeen hainbat produktu<sup>[4]</sup>.

Industrialki, FOL-a lortzeko FUR-aren hidrogenazioan erabiltzen den katalizatzailea, kobredun kromita da<sup>[28]</sup>. Hala ere, katalizatzaile hau oso toxikoa izatera hel daiteke kromo espezieen lixibiazioaren ondorioz<sup>[28]</sup>, horregatik, ingurumena errespetatzen duen eta jasangarria den beste sistema katalitikoaren garapenean dagoen interesa handia da. Euren artean Cu-n, Pd-n, Co-n, Pt-n, Ru-n edo Ni-n oinarritutako katalizatzaileak selektibitate eta aktibitate onak erakutsi dituzte produktu kimiko garrantzitsuen sorkuntzan<sup>[27]</sup>.

Hidrogenazioan izandako aktibitate altuen ondorioz, karbonodun ezarpenen sorkuntzak ematen dira eta beraz, katalizatzailearen desaktibazio azkarra. Aipatutako katalizatzaileen artean, hidrogenazio kapazitate txikiagoak dituzten katalizatzaileek, Cu-n oinarritutakoak adibidez, C-C loturaren apurketa ekiditen du eta FOL eta MF sorkuntzaren errendimendua hobetu. Katalisi heterogeneoan, euskarri baten

erabilpenak, fase aktiboen dispersioan laguntzen du horrela, gune aktibo gehiago sortuz<sup>[27]</sup>.

Eskala industrialean lehiakorrak diren katalizatzaile merkeen bila, fase aktibo ekonomiko eta euskarri katalitikoak garatu dira. Fase aktiboen artean, furfuralaren hidrogenazioan merkeen den fase aktiboa, kobrea da. Euskarriei dagokienez, buztinezko mineralak, ugariak, polifazetikoak eta merkeak diren material naturalak dira, adsortzioan eta katalizazio eremuan oso ikertuak. Hala ere, ez dira FUR-aren hidrogenazioan euskarri gisa aztertu<sup>[29]</sup>.

FOL-a sortzeko kontutan eduki behar diren ezaugarriak aipatuta (operazio baldintzen eragina erreazioaren selektibitatean, katalizatzailea, katalizatzaileen desaktibazioa, fase gaseoso zein likidoan egin daitekeela) orain arte egindako probak aztertuko dira fase gaseoso eta likidoetan banandua.

#### 4.1. Fase gaseosoan

Gas fasean ematen den prozesu industriala funtsean, FUR-a lurrungailu sistema batean elikatzen da betegarri zutabe batez, zirkulazio ponpa eta berogailu batez osatua dagoena FUR-aren tenperatura 120°C-tan mantentzeko. H<sub>2</sub>-a elikatzen da zutabearen azpitik eta FUR-arekiko kontrakorrantean. Lortutako produktuak kondentsatu eta FOL-a destilazio bidez beste produktuengandik bereizi egiten da<sup>[21,25]</sup>.

Gas fasean emandako lehen prozesua, 1929. urtean dago erregistratua<sup>[30]</sup> kobrea amiantoan zuen katalizatzaile batekin eta 1937. urtean, DuPont-ek kobredun kromita katalizatzailea patentatu zuen<sup>[31]</sup>.

Ondoren, Quaker Oats konpainiak, %99-ko etekinarekin lortu zuen alkohol furfurilikoa sortzea, 132-177°C-tan eta erabilitako katalizatzailearen fase aktiboa kobrea eta euskarria Na<sub>2</sub>O·xSiO<sub>2</sub> izanik. Orduz geroztik, Cu-n eta beste metaletan (Pd, Pt, Co, Fe, Ni eta Zn) oinarritutako sistema katalitiko batzuk proposatu dira prozesu horretarako, lehen aipatu den bezala, kromitak eragin ditzakeen kalte kutsakorrek gainditzeko<sup>[32]</sup>.

FOL-a fase gaseosoan lortzeko ikerketetan, erabilitako  $H_2$ /FUR ratio oso ezberdinak ikertu dira 2-tik hasita 900-era arteko ratio ikerketekin. Temperaturari dagokionez, 130-300°C-ko tartea.

Lortutako emaitzik onenetarikoa, %99-ko FOL etekina lortu zuen 130°C-tan, 5  $H_2$ /FUR ratio molarrekin eta  $CuCa/SiO_2$  katalizatzailearekin<sup>[33]</sup>. Hala ere, kaltziorik gabeko katalizatzailean eta 130°C %97-ko FOL etekina lortu zen<sup>[34]</sup>.

#### 4.2 Fase likidoan

Fase likidoan emandako lehen prozesua, 1933.urtean dago erregistratua Quaker Oats konpainiak aurrera eramanda Ni/MgO katalizatzailea erabiliz, baina prozesuak kontrol zehatza eskatzen zuen THFA eraketa saihesteko<sup>[35]</sup>. Erreduzitutako kobredun kromita oso erabilia izan zen tenperatura eta  $H_2$  presio altuetan, %90 baino altuagoak diren FOL-aren etekinak lortuz. Katalizatzailean lur alkalinoen oxidoak (CaO, BaO) gehituz, 140°C-ko tenperaturan eta 10MPa  $H_2$  erabiliz %98-ko FOL etekina lortu zen<sup>[36]</sup>. Kobredun kromita eta CaO erabiliz  $H_2$  presio txikiagoetan, %98-ko FOL etekina lortu zen<sup>[37]</sup>.

Fase likidoan egindako FUR hidrogenazioa, gas fasean lorturiko emaitza katalitikoak baino hobea da eta %100-eko etekinak lor ditzaketen katalizatzaile kopurua handiagoa da ere nahiz eta horretarako presio handiagoak behar dituzten. Ikerketa gehienak, 1000-2000kPa-en arteko presioak erabiltzen dituzte eta 60-200°C-ko tenperaturak. Orokorrean lorturiko %100 FOL etekinak, operazio baldintza oso ezberdinetan lortu dira baina Ni eta Cu katalizatzaileen fase aktibotzat erabiliz lortu dira<sup>[4]</sup>.

## 5. Proiektuaren onurak

Atal honetan, proiektu honek ekar ditzakeen onurak aztertuko dira; euren artean, FOL-aren erabilerak dituen onurak, produkzioan dituen onurak, ikerketarentzako onurak eta onura pertsonalak.

### FOL-aren erabilerak dituen onurak:

Proiektu honen ondoren, FOL-aren produkzioa hobetzea espero da modu honetan bere erabilera sustatuz, produktu kimikoen oinarri gisa eta iturri fosilak baztertuz. Beraz, iturri fosilak ez erabiltzean, aldaketa klimatikoak sortzen dituen emisioak nabarmenki gutxituko lirateke.

Horretaz aparte, zaborra izango litzatekeen biomasa lignozelulosikoa berrerabili egingo da. Horrela, baliorik ez daukan materia, aldaketa klimatikoa handitzen duten iturri fosilen erabilera murrizteko aukerarik onena izango litzateke. Gainera, iturri fosil horien prezio garestiak saihestuko lirateke eta kutsadura txikitu, inpaktu positibo ekonomiko zein klimatikoa izanda.

### Produkzioan dituen onurak:

Artearen egoeran aipatu den bezala FOL-a lortzeko, fase gaseosoan edo likidoan egin daiteke. Fase likidoan eginiko FOL-aren etekinak %90 eta %100-aren tartean daude, fase gaseosoan baino askoz hobeak izanik. Hala ere, etekin hauek lortzeko, presio oso altuak eta beraz garestiak diren makinak behar dira.

Proiektu honen bidez, FOL-a fase likidoan sortzeko operazio baldintza lasaiagoak bilatuko dira disolbatzaile ezberdinak probatuz eta hauen eragina aztertuz. Produkzioan zehar desaktibatzen den katalizatzailearen zergatia aurkitu eta honen erabilera denbora luzatu. Desaktibazioan, antioxidatzaileek duten eragina aztertu eta katalizatzailea desaktibatzen duten karbonodun ezarpenen identifikazioa egingo da; horrela, katalizatzailea zein konposatuk desaktibatzen duten jakiteko.

### Onura pertsonalak:

Ezagutza aldetik, laborategi lanetan trebetasuna eta arazo bati aurre egiteko gaitasunak garatzea, ikerketa proiektu baten barnean egotea zer den jakitea eta etorkizunean, lan bat nolakoa izan daitekeenarekin kontaktua izatea; eta azkenik, proiektu honetan egindako entseguak norbaitek beste ikerketa bat egiteko oinarri gisa har dezakeela edota iturri fosilen erabileraren murrizketan aurrera pauso bat ematen lagundu izanaren onura.

## 6. Arriskuen analisia

Atal honetan, proiektuan zehar ikerlaria zein arriskuz inguratuta dagoen eta proiektua atzeratu dezakeen ekintza edota egoerak aztertuko dira.

Ikerlariak, proiektu honetan lan egitean, errektibo oso hegazkorrekin lan egiten dagoenez, errektiboekin lan egiterakoan kanpai barran egin behar izango du. Horrela, lurrundutako errektiboak, kanpaiak xurgatu eta gelan zehar sakabanatzea ekidinez.

Horretaz aparte, beti eskularruak eta amantala erabili behar dira. Hauek erabilia, kutsakorra izan daitekeen errektibo guztiengandik baztertzen zaituen geruza bat egongo da gutxienez. Hauetaz aparte, betaurrekoak ere erabili behar dira errektiboekin lan egiterakoan, begietara salto egin dezakeen edozein tanta, partikula edo gas fluxu-taz babesturik egoteko.

Proiektuan zehar, temperatura oso altuetan dauden makinekin eta erreaktoreekin egiten da lan. Hauek ukitzerakoan errektuntzak ez izateko, temperatura altu hauekin lan egiteko laborategian dauden eskularruak erabiliko dira.

Proiektuan zehar, proiektua atzeratu ditzaketen hainbat egoera aurki daitezke. Euren artean:

Errektiborik ez egotea edota material falta (pipetak, bialak, filtroak), momentu horretan egin behar den entsegurako. Hau gerta ez dadin, errektibo kantitate gutxi edota material kopuru txikia dagoenean, euren eskaerak egin.

Gerta daitekeen beste arazo bat, nahi ez den entsegua egitea da aldatu behar ez zen aldagai bat aldatzeagatik. Horretarako, beti entsegu bat egin baino lehen dena argi eta garbi apuntatuta eraman; ondoren, pauso bakoitzean konprobatu ahal izateko dena egin behar zen moduan eginda dagoela.

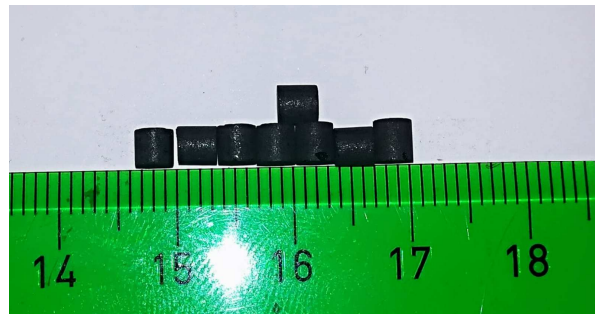
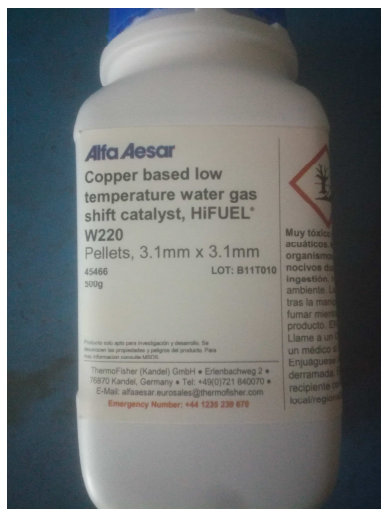
Baliteke laborategian, pertsona bat baino egotea lan egiten eta gainera, material berdina erabiltzen. Ikerlari biak egun berdinean entsegua egitera ez joateko, azkenean batek ezin izango baitu entsegurako materiala erabili, ordutegi bat finkatu zein egunetan norik egingo duen zein entsegu jakiteko.

Azkenik, gerta liteke ere laborategia elikatzen duen energia iturriaren funtzionamendua edota elikadura gelditzea. Hori gertatzekotan, beste badaezpadako energia iturri bat duen laborategian ez egotekotan, energia iturria berriro funtzionatu arte itxaron.

## 7. Metodologia

### 7.1 Katalizatzailearen prestaketa:

Katalizatzailea, Alfa Aesar-i erositako HiFUEL (9.Irudia) ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  ref) katalizatzailea da. Entseguen emaitzetan katalizatzaile komertziala izanarekin aipatuta izango da.

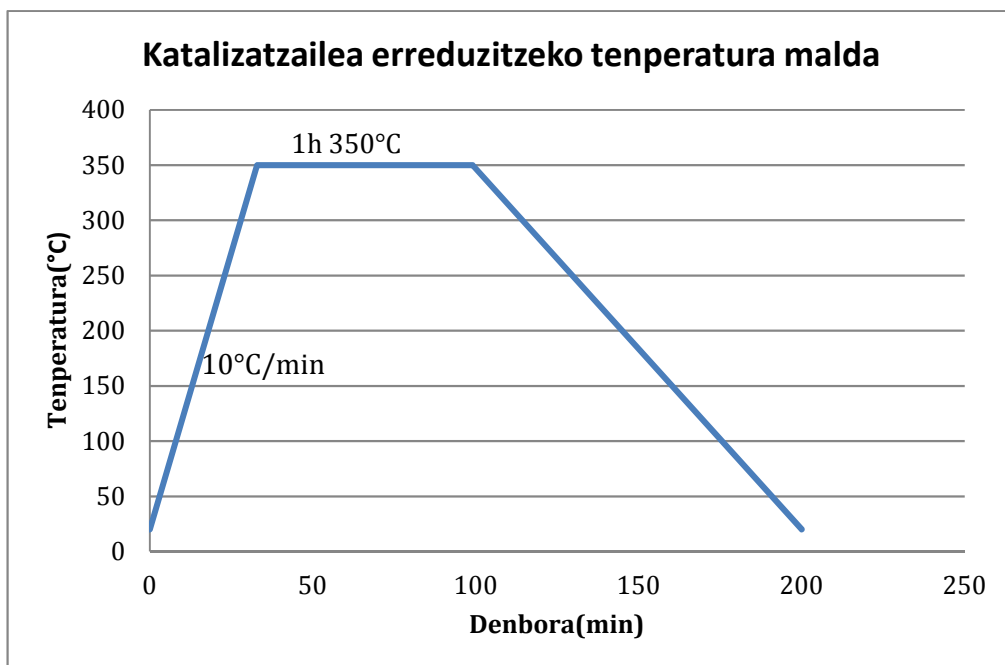


9.Irudia. Kat komertziala eta honen neurriak.

### Prestaketa:

Katalizatzaileak 3,1mm-ko diametroa eta 3,1mm-ko altuera izanik (9.Irudia), erreaktorean sartutako katalizatzailearen partikula diametroa  $500\mu\text{m}$ -koa izan behar

da beraz, partikula-tamaina txikitzeko hau birrindu egingo da morteroaren bidez eta ondoren 500 $\mu$ m-ko bahetik pasaraziko da. Pasa egiten den katalizatzailea da erabili ahal izango dena baina, erabili aurretik erreduzitu egin behar da eta horretarako labe horizontala erabiltzen da. Labe horizontalean, katalizatzailea erreduzitzeko 60mL/min -ko H<sub>2</sub> pasaraziko da kuartzoko tututik eta temperatura 10°C/min-ko maldarekin igoko da 350°C-tara heldu arte non ordu betez egongo den (**1.Grafikoa**). Katalizatzailea zeramikazko ontzi batean sartuko da eta hau aldi berean, labe horizontalaren kuartzozko hodiaren erdian jarriko da.



**1.Grafikoa.** Katalizatzailea erreduzitzeko labean erabilitako temperatura malda.

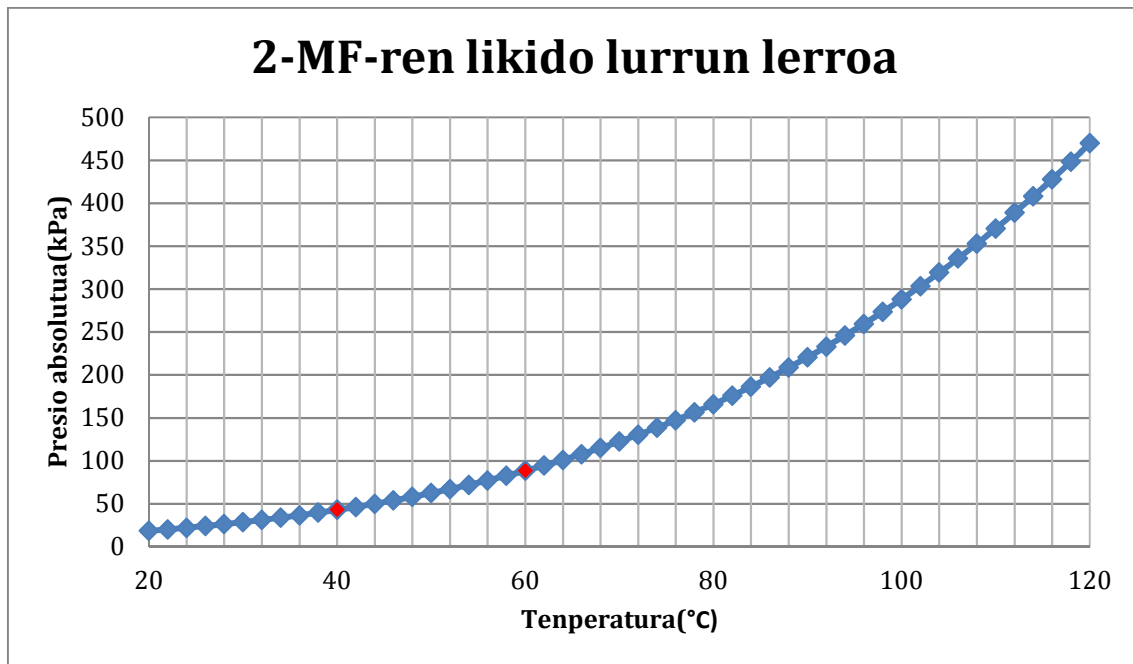
### **Mantentzea:**

Katalizatzailea ziurrenik ez da goiko prozesua bukatu bezain pronto erabiliko; beraz, hau gorde egin behar izango da. Horretarako, erreduzitutako katalizatzailea, hermetikoki itxita dagoen ontzi batean gorde eta oxigenotik aldentzeko, ontzia hexanoz bete egingo da. Garrantzitsua da oxigenotik aldentzea bestela, katalizatzailea oxidatu egingo bailitzateke. Azkenik, erreduzitutako katalizatzailea gorde den ontzia

etiketatzen da. Etiketean, noiz erreduzitu den, zein katalizatzaile mota dagoen, bahetutako diametroa, temperatura eta zenbat denbora egon den temperatura horretan jarri behar da.

## 7.2 MF-ren prestaketa:

Proiektuan zehar erabilitako MF-a destilatua izango da horrela gehigarrien kontrol osoa izanik. MF-a destilatzeko rotabaporea erabiliko da eta hau hutsa sortzeko ponpa bati lotuta egongo da. Destilazioa emateko, temperatura 40°C-tan egon behar da eta presioa 43kPa-etan (**2.Grafikoa**) edota, temperatura 60°C-tan eta presioa 88kPa-etan (**2.Grafikoa**). Bitartean, 30 bira/min-ko biraketa abiaduraz biraraziko da uniformeki berotu dadin.



**2.Grafikoa.** 2-MF-ren likido lurrun lerroa.



### 7.3 Entsegua:

Proiektu honetan garatzen den erreakzioa, ez-jarraitua den batch errektorean ematen da, hau altzairu herdoilgaitzez eginda dago. Errektore honen barnean, likido, gas eta solido eran, produktuak eta errektiboak egongo dira; likido egoeran, sartutako errektibo eta produktu ezberdinak egongo dira, gas egoeran, nitrogenoa zein hidrogenoa elikatuko dira, probatu behar den erreakzioaren arabera eta solido egoeran, erreakzioan parte hartzen ez duen katalizatzailea, gehigarriak eta erreakzioaren ostean sortzen diren polimeroak. Erabilitako gasak, erreakzioa presiopean egotea ahalbidetuko dute eta presio hori batch errektoretan dagoen manometro baten bitartez neurtuko da. Operazio baldintzak kontrolatzeko, erlojua erreakzioa zenbat denbora irauten duen kontrolatzeko erabiltzen da eta errektoreak berogailu koniko baten barnean sartzen dira, bertan, temperatura termopare baten bitartez kontrolatzen delarik eta errektore barnean dagoen imanari biraketa abiadura bat emanez.

Entsegua hasi baino lehen, honen operazio baldintzak planifikatu eta errektore barruan sartuko diren errektibo eta katalizatzaile kantitateak pentsatuta eta taula batetan apuntatuta eraman behar dira ondoren akatsik ez egoteko eta sartutako masa zehatzak apuntatuta izateko.

Entseguan, lehenik eta behin errektoreak era ordenatu batean jarriko dira euren liner-ekin eta imanekin barnean, hauek erreakzioaren abiadura zinetikak erreakzioaren abiadura kontrolatzeko sartzen da eta gero katalizatzaile erreduzitua eta antioxidantea, BHA, CaO edota BHT-a jarriko dira entseguaren arabera. Hauek sartu baino lehen, katalizatzailea sikatzen utzi behar da hexanoan gordetzen baita eta ondoren hauen pisatzea egin. Horretarako, balantza erabiliko da albal paperarekin babestua hau zikindu ez dadin eta pisatutako solidoa liner-era arazo barik bota ahal izateko.

Ondoren, kanpaiaren barnean, erabilitako likidoak oso hegazkorrak baitira, sartuko diren likidoak pisatu eta liner-ean jarriko dira hau, errektore barnean ipiniz.

Dena erreaktore barruan dagoela ziurtatu ostean, erreaktorea ondo itxi fugarik egon ez dadin giltza ingelesarekin baten bidez.

Behin erreaktorea itxita dagoela, gasa sartuko da. Horretarako, erreaktorea 2 alditan purgatu da 50 bar-eko presiotara helduz erreaktore barnean dagoen oxigenoa ateratzeko. Oxigenoa, erreaktore barruan baldin badago oxidazio erreakzioa eman ahal izango litzateke eta hori nahi ez den erreakzio sekundario bat izango litzateke.

Erreakzio ezberdin asko edo egoera ezberdin askotan egin izan da baina beti 9,5 gramo disolbatzaile, 0,5 gramo solutu eta 500 bira minutuko abiadurarekin. Kantitate hauek, imana biratzen hasten denean zurrumbiloa sortu eta zurrumbilo honen U formaren ondorioz, imana erreakzioan murgilduta ez egotearen arazoa ekiditeko dira.

Azkenik, erreakzio denbora behin amaituta, erreaktoreak atera eta hozten utziko dira. Eurekin lan egin daitekeen tenperatura batean daudenean, presioa pixkanaka gutxituko zaie balbula baten bidez eta ondoren emaitzak lortzeko behar izango diren 0,2 gramo isooktano sartuko dira. 0,2 gramo hauek pisatzeko, pipeta eta prezipitatu ontzia pisatu eta 0,2 gramo isooktano pisatuko dira. Ondoren, balantza taratu berriro zero pisatzeko eta taratuta dagoelarik, isooktanoa erreakziora gehitu eta berriz pisatu. Agertzen den pisu negatiboa, sartutako isooktano kantitate zehatza da eta modu honetan egiten da zehaztasun handia behar da isooktanoa baita emaitzak lortzeko erabiltzen den patroia. Patroia erreakzioan dagoelarik, hau berriro birarazi egingo da isooktanoa homogeneousatu dadin eta homogeneousatuta dagoenean, xiringarekin lagina hartu. Bial bitan sartuko da filtro batetik pasaraziz, jarraian erabilitako makinetan ezin baita partikularik sartu. Bukatzeko, bialak izendatu eta makinak libre daudenean analizatzen jarri ondorengo ataletan azalduko den moduan.

## 7.4 Laginen analisia:

Behin entsegua bukatuta, laginen analisia egin behar da eta horretarako erabiliko diren metodo analitikoak bi dira: Gas kromatografoa gar bidezko ionizazio detektagailu batekin (GC-FID) eta analisi termograbitmetrikoa (TGA).

### GC-FID:

GC-FID-a da sartutako lagina zein konposatuz osatuta eta zein kontzentrazioan dagoen jakiteko erabiliko metodo analitikoa. GC-FID-aren funtzionamendua:

Lehenengo, sartutako lagina lurrundu egiten da injektorean eta segun zein konposatuz dagoen osatuta, konposatu bakoitzak GC-a osatzen duen zutabetik irteteko eta detektagailuan agertzeko denbora bat behar izango du. Denbora horri, erretentzio denbora deritzo. Erretentzio denbora, konposatuak GC-ko fase geldikorrarekin elkar eragiteko ekintzen ondoriozkoa da eta hauek fase mugikorrean igaroko dira zutabeen zehar. Fase mugikorra, helio da kasu honetan konposatuekin ez baitu erreakzionatzen, ez fase geldikorrarekin ezta sugarrarekin.

Erretentzio denboraren bitartez jakin daiteke zein konposatuz dagoen osatuta lagina eta erretentzio denbora hau, zein zutabe mota eta erabilitako fase mugikorraren emariaren araberakoa izateaz aparte, konposatuen bereizketa totala ziurtatzeko tenperatura aldaketen (**2.Taula**) malda ezberdinak (**3.Grafikoa**) erabiltzen dira.

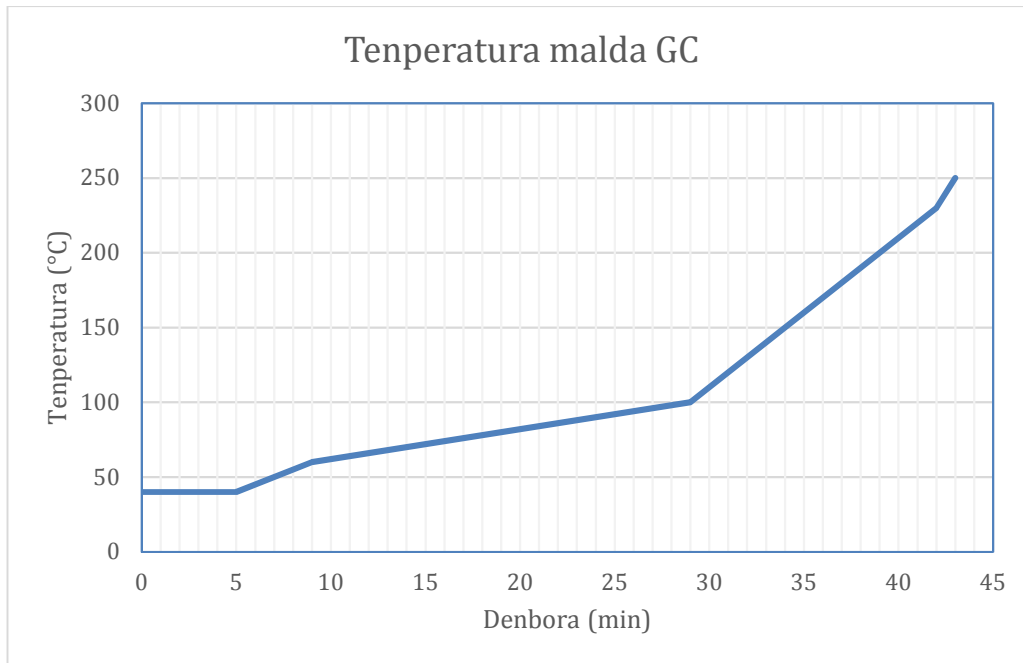
Erabilitako GC-FID-aren osagaiak eta tenperatura maldak honakoak dira(**1.Taula**):

Osagaiak	Ezaugarriak
<b>GC-FID modeloa</b>	GC890N
<b>Zutabea</b>	Agilent 125-1065 modeloa 60m x 530µm x 5µm dimentsioekin
<b>Fase mugikorra</b>	Helio gasa 0,63 bar-etan 7mL/min-ko emariarekin eta 43cm/s-ko batezbesteko abiadurarekin
<b>Labea</b>	<b>3.Grafikoa</b> -n ikus daitekeen temperatura malda erabili izan da

**1.Taula.** GC-FID-aren osagai eta ezaugarriak

Temperatura_(°C)	Denbora_(min)
40	0
40	5
60	9
100	29
230	42
250	43

**2.Taula.** GC-FID-an erabilitako temperaturak



**3.Grafikoa.** GC-FID-an erabilitako tenperatura maldak

Behin konposatuak, GC-aren zutabea igarota, gar bidezko ionizazio detektagailura helduko da non hauen errekuntzaz ioiak sortuko diren. Ioi hauen kantitatearen arabera, laginean dagoen konposatu kantitatea ere jakin daiteke detektagailuan dagoen diferentzia potentziala neurtzeko kableen bidez. Azkenik, kableen bidez lortutako seinalea handituko da honen irakurketa amplifikatuz irakurketa errazteko.

Seinalean, konposatu kantitatea agertzen da azalera baten bidez eta azalera hau irteteko behar izan duen denboran dago kokatuta honela zein den konposatua jakin ahal izanik.

Lortutako seinaleak zein konposaturi dagokion jakiteko aurretik hauek injektatu beharko dira. Horretarako, erretentzio denborak aurkitzeko laginak prestatu dira bi konposatuz osatuta dagoena, disolbatzailea eta aurkitu nahi den konposatua.

Lagin hauetan, konposatu kontzentrazioak ez dauka garrantzirik, konposatuaren identifikazioa baita helburu. Hurrengo laginetan ordea, konposatu eta

disolbatzaile kontzentrazio ezberdineko laginak prestatuko dira detektagailuak emandako azalera, konposatu masarekin erlazionatu ahal izateko. Konposatu bakoitzak ioi kantitate ezberdinak askatzen dituzenez, masa berdin baterako azalera ezberdinak lortzen dira; beraz, konparazio oinarritzat konposatu bat behar izango da besteak horrekiko konparatzeko, patroia. Patroia, kasu honetan isooktanoa da. Hau, aurkituko diren konposatuen erretentzio denbora antzekoa izan behar du eta erreakzioan homogeneoki nahasteko gai izan behar da ondoren lagina errektorean lortutakoaren adierazgarri izan dadin.

Isooktanoa patroia izanik, beste konposatuek honekiko duten seinalea kalkulatzeko, konposatu bakoitzaren erantzun faktorea kalkulatu behar da. Horretarako erabilitako formula:

$$EF = \frac{m_{konposatu} * A_{patroia}}{m_{patroia} * A_{konposatu}} \quad (1)$$

EF: Erantzun faktorea

$m_{konposatu}$ : Konposatuaren masa

$A_{patroia}$ : Patroiaren azalera

$m_{patroia}$ : Patroiaren masa

$A_{konposatu}$ : Konposatuaren azalera

Lortutako erantzun faktorea konstantea izan beharko litzateke konposatu bakoitzarentzat. Hala ere, ez dira guztiz balio ezberdinak lortzen eta horregatik kalibraketa egin behar da. Horretarako, balioen batz besteko balioa erabili eta honekiko eginiko akatsa eta dispersioa kontutan izan behar da.

Aurreko formulari (1) buelta emanaz eta emaitza moduan konposatuaren masa ipiniz eta kalkulatu (2) -n ikus daitekeenez, erantzun faktorearen bitartez, sartutako konposatuaren masa kalkula daiteke eta (3) -ren bitartez benetan sartutako konposatu masarekin konparatu, dagoen errorea kalkulatu da.

$$m_{konposatu} = \frac{m_{patroia} * A_{konposatu}}{EF * A_{patroia}} \quad (2)$$

$$\%e = \frac{m_{sartutako\ konposatua} - m_{konposatua}}{m_{sartutako\ konposatua}} * 100 \quad (3)$$

### TGA:

TGA-a teknika bat da non sartutako laginaren masa, denborarekiko edo tenperaturarekiko kontrolatzen den, laginaren temperatura, espezifikatutako giro jakin batean, programatuz.

Bertan, erreakzio termikoa eman daiteke kontrolatutako giro batean eta presio ezberdinetan. Jasotako datuak, ehuneko masa eta tenperaturarekiko edo denborarekiko izango dira, y ardatzean eta x ardatzean adieraziz hurrenez hurren. Bertan lortutako kurbari, TGA kurba du izena. Kurba honen lehen deribatua eginez, inflekzio puntuak aurkituko dira garrantzitsuak direnak interpretatu eta ondorioak ateratzeko.

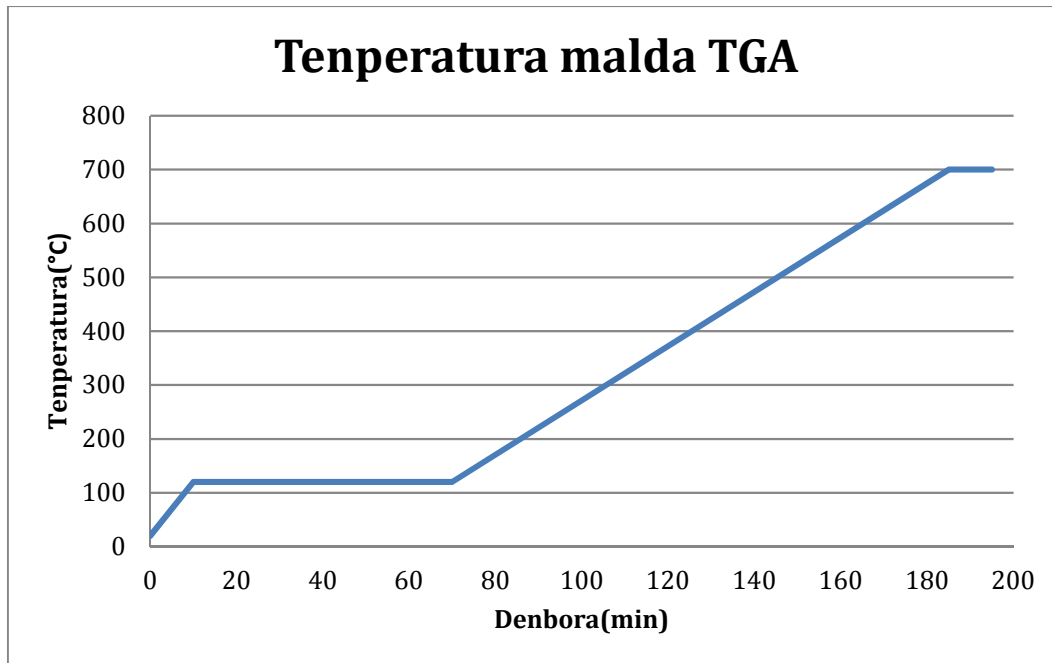
Erabilitako METTLER TOLEDO TGA, doitasun balantza, temperatura programatu daitekeen labe eta arragoa batez dago osatua eta honen ezaugarriak (3.Taula):

<b>Temperatura maximoa</b>	<b>1100°C</b>
<b>Modeloa</b>	TGA/SDTA851
<b>Serie zenbakia</b>	5119115968
<b>Zenbaki teknikoa</b>	240

**3.Taula.** TGA makinaren ezaugarriak.

TGA-n erabilitako temperatura malda eta espezifikatutako giroa hauek dira:

Espezifikatutako giroa: 50mL/min-ko N<sub>2</sub> emaria erabiliz sortzen da.



4.Grafikoa. TGA-n erabilitako temperatura malda

## 7.5 Garbiketa:

Aurreko pausu bakoitzaren ostean, erabilitako materiala eta makineria garbitu behar da. Gehiengo materiala, azetonarekin garbitzen da baina, morteroa garbitzeko 1:3 proportzio bolumetrikotan azido klorhidriko eta azido nitrikoko nahastea erabili behar da, hau guztiz garbi usteko.

GC-FID-a erabili baino lehen, erabilitako xiringa 2-propanol-arekin garbitu behar da aurreko entseguetan geratu ahal izan diren arrastoak kentzeko. Hau prebentzio neurri bat da izatez, makinan bertan programatzen den lehengo pausua xiringaren garbitzea baita.



## 8. Proiektuan zehar egindako kalkuluak:

Proiektuan zehar analisiak egin ondoren, erabilitako metodoaren arabera, datu ezberdinak lortu dira. Datu hauek lantzeko egin diren kalkuluak, formulak hauek erabili dira metodoen arabera sailkatuta:

GC-FID-etik lortutako datuetatik abiatuta erabilitako formulak emaitzak lortzeko:

$$\text{Erantzun faktorea} = \frac{m_{\text{konposatu}} * A_{\text{patroia}}}{m_{\text{patroia}} * A_{\text{konposatu}}} \quad (1)$$

$$\text{Konbertsioa} = \frac{\text{Erreaktibo mugatzailearen erreakzionatutako molak}}{\text{Erreaktibo mugatzailearen sartutako molak}} \quad (4)$$

$$\text{Selektibitatea}_i = \frac{\text{Sortutako molak}_i}{\text{Erreaktibo mugatzailearen erreakzionatutako molak}} \quad (5)$$

$$\text{Etekin}_i = \frac{\text{Sortutako molak}_i}{\text{Sartutako erreaktibo mugatzaile molak}} \quad (6)$$

Lau formula hauek (3),(4),(5),(6) erabiliz, konposatuen erretentzio denborak, erreaktibo mugatzailearen konbertsioa, solutuaren etekinak beste produktu batzuk ekoizteko eta produktuen selektibitatea kalkulatu dira.

TGA-tik lortutako datuetatik abiatuta erabilitako formulak emaitzak lortzeko:

$$\% \text{masa} = 100 * \frac{m_i}{m_0} \quad (7)$$

$$\% \text{galdutako masa} = 100 - \% \text{masa} \quad (8)$$

$\% \text{konparatutako galdutako masa totala} = \% \text{galdutako masa}_i -$

$\% \text{galdutako masa}_0 \quad (9)$

$\% \text{konparatutako masa} = 100 - \% \text{konparatutako galdutako masa totala} \quad (10)$

$$\frac{d\%}{dT} = \frac{\Delta \% \text{konparatutako masa}}{\Delta T} \quad (11)$$

%masa (7) datuarekin, laginak analisi termograbometrikoa pairatzen duen ahala, daukan %masa adierazten du  $m_i$  laginak momentu oro duen masa izanik eta  $m_0$  hasierako puntutzat hartu den masa izanik. %masa jakinik, analisia pairatzearen, laginak galdutako (8) %masa kalkulatu daiteke.

Proiektu honetan, katalizatzailea desaktibatzen duten karbono metaketak identifikatu nahi direnez; hasieran, katalizatzailearen TGA egingo da eta ondoren lortutako emaitza horiek, erabilitako edota karbono metaketa izango duten katalizatzaileen TGA-rekin konparatuko da(9). Horrela, konparaketa egiterakoan desagertutako karbono metaketaren %masa kalkulatu (10) da %konparatutako galdutako masa totalarekin. Ondoren, erabilitako katalizatzailearen geratzen den %masa (10) kalkulatu da.

Azkenik, zein tenperaturatan dagoen karbono metaketaren masaren galera maximoa ikusteko, deribatua(11) egiten da.

## 9. Planifikazioa eta Gantt diagrama

### 9.1 Planifikazioa

Proiektua egiterakoan emandako pausuak azalduko dira eta ataza bakoitzean zer egin den eta zenbat denbora behar izan den hori egiteko azalduko da. Atazak azalduta, Gantt diagraman aurkeztuko da idatzitakoa era grafiko batean ikusi ahal izateko.

#### 1. **ATAZA: Azterketa bibliografikoa**

**Deskribapena:** Etapa honetan FOL-aren produkzioari buruzko informazioa bilatzen da garrantzia emanez erabiltzen den katalizatzaileari eta operazio baldintzei, katalizatzailearen desaktibazioari buruzko informazioa bilatu, karbono ezarpena, FOL-aren ondorioz sortzen diren polimeroak. Horretaz aparte, TGA-n lortzen diren emaitzen antzekotasunak eta proiektuan zehar erabiltzen diren produktu zein prozedurei buruzko informazioa bilatu izan da.

**Baliabideak:** erreferentzia bibliografikoak.

**Behar den denbora:** 2 aste.

## **2. ATAZA: Laborategira egokitzea**

**Deskribapena:** Entsegu propioak hasi aurretik SUPREN taldeko ikerlariekin laborategiaren nondik norainokoak asimilatu.

**Baliabideak:** SUPREN ikerlariak.

**Behar den denbora:** 2 aste.

## **3. ATAZA: Disolbatzailearen konposizioaren eragina**

**Deskribapena:** Proiektuan erabiliko den disolbatzailean dauden ezpurutasun eta gehigarrien efektua aztertuko da. Horretarako, erreakzioan eragin txarra daukaten ezpurutasunak identifikatuko dira. Gero, MF komertzialean agertzen den antioxidatzailearen, hots BHT-ren, eragina ikusiko da. Antioxidatzaile hau, beste antioxidatzaile batekin, BHA-rekin, konparatuko da.

**Behar den denbora:** 3 aste.

## **4. ATAZA: Antioxidanteen eragina FOL-aren egonkortasunean**

**Deskribapena:** Erreakzioaren produktu den FOL-aren egonkortasuna probatuko da, DMF disolbatzaile moduan erabilia eta ondoren, BHT, BHA eta CaO gehigarri ezberdinen eragina desaktibazio prozesuan.

**Behar den denbora:** 2 aste.

## **5. ATAZA: Katalizatzailearen berraktibazioa**

**Deskribapena:** Lehengo pausua katalizatzailearen guneko aktiboetan, ze karbono konposatu mota ezarri den identifikatzea izango da. Horretarako, FOL-etik eratorritako

polimero artifizialak erreakzioan sortzen direnekin konparatuko dira. Behin identifikatuta, bi metodo ezberdin probatuko dira katalizatzailea berraktibatzeke. Erabilitako katalizatzailearen kaltzinazio bidezko berraktibatzea eta disolbatzaileen erabileren bidezko berraktibatzea.

**Behar den denbora:** 5 aste.

## 6. ATAZA: Txostena idaztea

**Deskribapena:** Txostena idatziko da, proiektuan zehar lorturiko emaitzak, ateratako konklusioak, proiektua aurrera eramateko behar izango den aurrekontua, proiektuan zehar jarraitutako planifikazioa eta erabilitako metodologia kontutan harturik eta azalduz.

**Baliabideak:** Ordenagailua.

**Behar den denbora:** 3 aste.

**3,4 eta 5 atazetan baliabide** berdinak erabiltzen dira eta honako hauek dira:

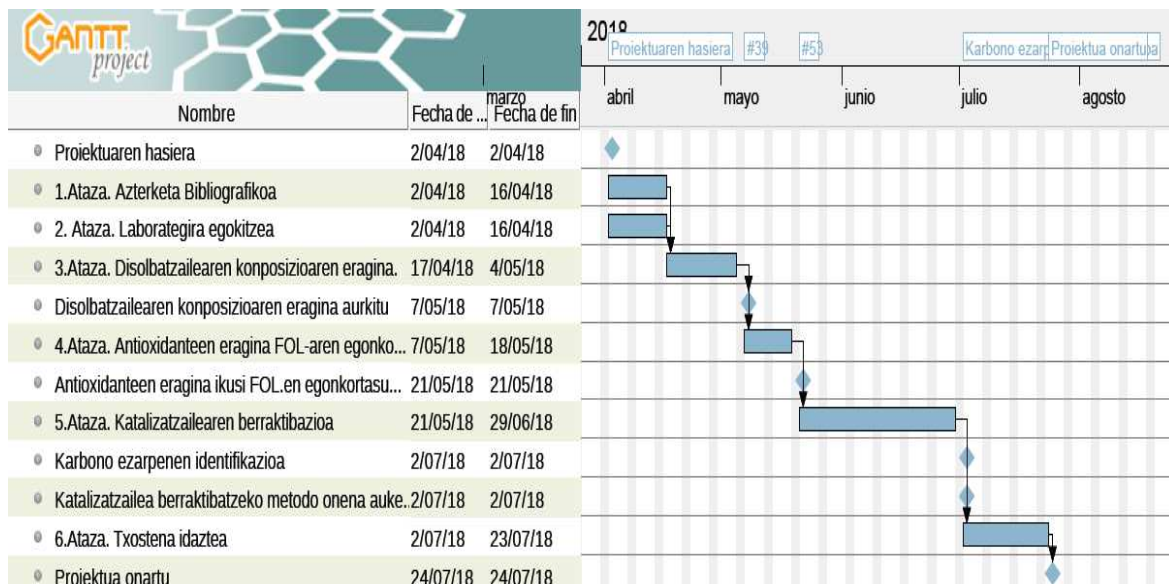
Rotabaporea, hutsa sortzeko ponpa, MF-a gordetzeko ontziak, rotabaporearen baloia, labe horizontala, zeramikazko ontzia, hexanoa, katalizatzailea gordetzeko ontzi hermetikoak, bahea, morteroa, azetona, erreaktoreak, pasta termikoa, bialak, bialen tapoiak, bialak ixteko makina, GC-FID, xiringak, pipetak, prezipitatu ontziak, isooktanoa eta ordenagailua.

## 9.2 Mugariak

Zenbakia	Mugarria	Data
1	Disolbatzailearen konposizioaren eragina aurkitu	2018/05/07
2	Antioxidanteen eragina FOL-en egonkortasunean	2018/05/21
3	Karbono ezarpenen identifikazioa	2018/07/02
4	Katalizatzailea berraktibatzeko metodorik egokiena aurkitu	2018/07/02
5	Proiektua onartu	2018/07/24

4.Taula. Mugariak.

## 9.3 Gantt diagrama



10.Irudia. Gantt diagrama.

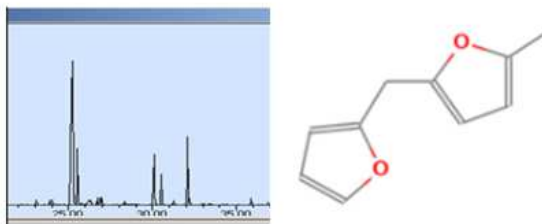
## 10. Emaitzak eta deskribapena

Atal honetan, emaitzen azalpena, entseguen zergatia eta emaitzetan agertzen den informazioa azalduko da. Hasieran lorturiko konposatuen erretentzio denborak eta erantzun faktoreak oinarri izanik (**5.Taula**).

Konposatua	Erretentzio denbora(min)	Erantzun faktorea
<b>MF</b>	11,75	2,129
<b>MTHF</b>	15,65	1,5
<b>Isooktano</b>	17,84	1
<b>1-pentanol</b>	22,3	1,11
<b>ZME</b>	22,7	-
<b>FUR</b>	26,5	2,44
<b>FOL</b>	28,56	2,29
<b>THFA</b>	31,10	2,09
<b>1,5-PD</b>	36,87	3,4

**5.Taula.** Konposatuen erretentzio denborak eta erantzun faktoreak.

### 10.1. Disolbatzailearen konposizioaren eragina



**11.Irudia.** Agertutako dimeroa.

Testuinguruan azaldu den bezala, **6.Irudia**-n agertzen den prozesuan bi arazo zeuden. Lehenengoa, MF lote komertzial desberdinak erabiltzerakoan lortzen ziren desberdintasun handiak ziren. Batetik bestera, FOL etekina %90-tik, %5-era jaitsi ahal

zelako. Honen zergatia ulertzeko, GC-MS an aztertu genuen bigarren lote komertziala. Azterketa horren ondorioz, MF-tik eratorritako dimero baten presentzia somatzen (**11.Irudia**) da. Dimero horren eragina erreakzioan nabarmena da, seguruenik katalizatzaileen gune aktiboetan ezartzen delako, hauek desaktibatuz.

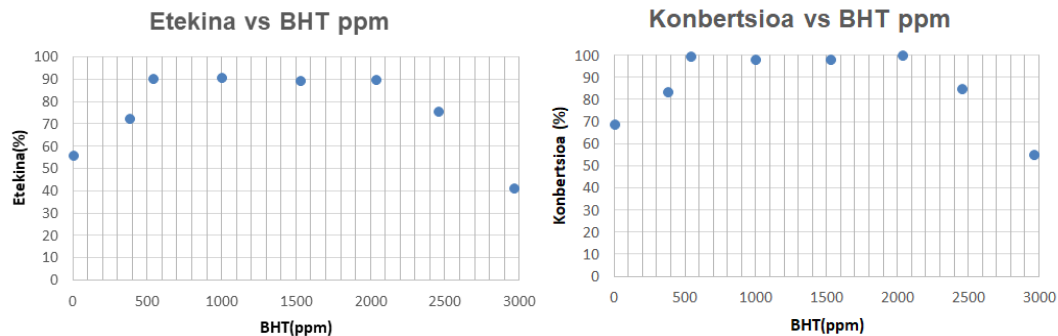
Dimero honen presentzia erreakzioan ekiditeko, MF komertziala destilatu eta berrerabili izan da. Interesantea izan zen konprobatzea, destilatutako MF-arekin lortutako etekina, 68,6, MF lote komertzial “onarekin” lortutakoa baino txikiagoa zela.

Emaiz hauek aztertuta, gure hipotesia MF erreaktibo komertzialean agertzen den beste osagai bat, BHT antioxidatzailea, eragina izan behar zuela erreakzioan zen. BHT-ren eragina ikusteko entseguak MF destilatu eta FUR kantitate berdinak sartuz egin dira eta ondoren, katalizatzaile kantitatea, antioxidatzailea eta honen kopurua, temperatura eta erreakzio denbora parametroak aldatu dira besteak konstante mantenduz, antioxidatzaileen eragina ikusi ahal izateko.

Ondorengo tauletan (**6.Taula**) aldaketa guzti horiek daude eta kontutan izan behar da entsegu bakoitzean, 9,5g MF eta 0,5g FUR sartu direla 10 bar H<sub>2</sub>-rekin.

Entsegua	Katalizatzailea (g)	Antioxidatzaile	Denb. (h)	T(°C)	Etekin (%)	Konbertsioa (%)
1	0,1258	0	4	120	56,19	68,61
2	0,1246	379ppm BHT	4	120	72,74	83,51
3	0,1255	539ppm BHT	4	120	90,24	99,61
4	0,1257	998ppm BHT	4	120	90,77	98,00
5	0,1259	1524ppm BHT	4	120	89,42	97,95
6	0,1248	2035ppm BHT	4	120	89,94	100
7	0,1259	2457ppm BHT	4	120	75,69	84,78
8	0,1250	2963ppm BHT	4	120	41,40	55,06

**6.Taula BHT kontzentrazio ezberdinen eragina Operazio Baldintzetan**



**5.Grafikoa.** BHT-ren eragina operazio baldintzetan.

**5.Grafikoa**-n 1-etik 8-ra egindako entseguen emaitzak grafikoki ikus daitezke. Grafikoa, ikus daiteke BHT kontzentrazio optimo bat dagoela MF-ren ekoizpena maximizatzeko. Antza denez, BHT kantitate handiegiak jartzen badira, FUR eta BHT-ren arteko konpetentzia egon ahal da gune-aktiboetan ezartzeko.

Emaitz hauek ikusirik, beste antioxidatzaile baten eragina aztertu da, erreakzio denbora jaitsiz. **7.Taula**-n ikus daitekeenez.

Entsegua	Katalizatzailea (g)	Antioxidatzaile	Denb. (h)	T(°C)	Etekin (%)	Konbertsioa (%)
13	0,125	0	2	120	40,98	54,59
14	0,1253	928ppmBHT	2	120	22,80	37,70
15	0,1255	999ppmBHA	2	120	38,85	53,82

**7.Taula.** Antioxidatzaileen eragina erreakzio baldintza ezberdinetan.

**7.Taula**-n 13-tik 15-rako entseguak daude adierazita. Ikus daiteke 13, 14 eta 15 entseguak konparatuz, BHA-ren etekin eta konbertsioak BHT-renak baino hobeak direla hasierako bi orduetan; baina, antioxidatzaile gabeko entseguak etekin eta konbertsio hobeak ditu.



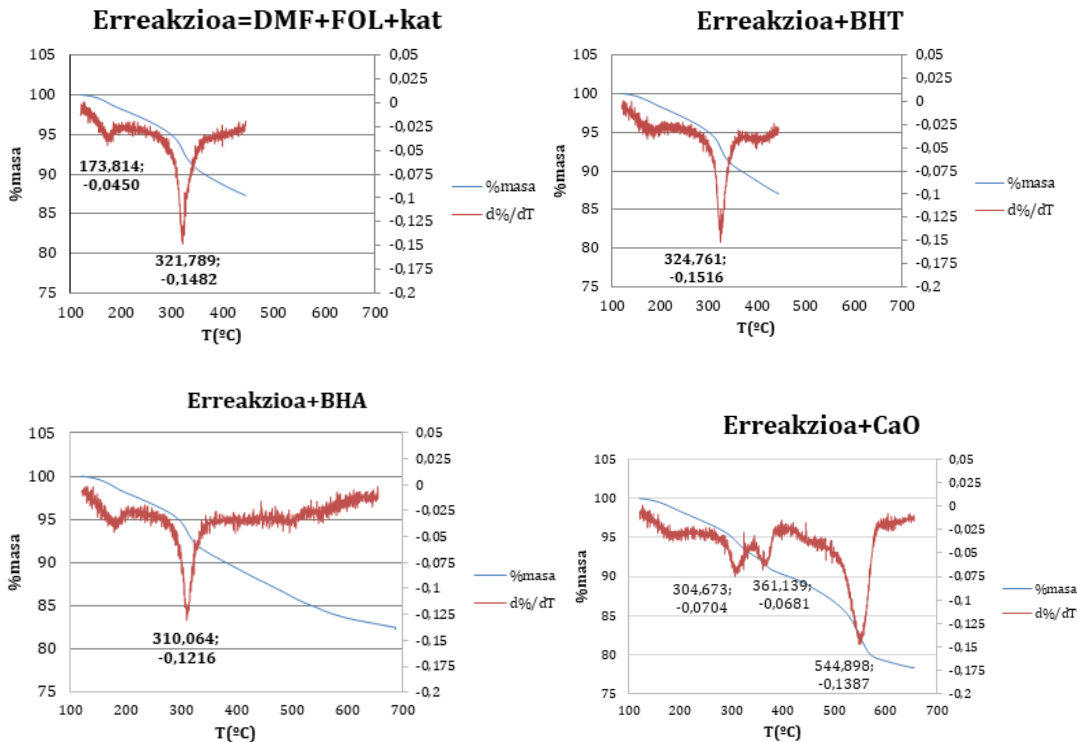
## 10.2. Gehigarriek FOL polimeroen sorkuntzan duten eragina eta hauen identifikazioa.

MF komertzialean, agertu ahal diren ezpurutasunen eta gehigarrien efektua aztertuz, produktuaren (FOL-aren) egonkortasuna probatuko da, katalizatzailea desaktibatzen duten “deposito karbonosoen” jatorria ezartzeko helburuarekin.. Horretarako, DMF-a erabili izan da disolbatzaile moduan, FOL-a erreakzionaraziz produktuetako bat MF-a baita. Erreakzio denbora 24h-koa izan da, FOL-a katalizatzailea desaktibatzen dituen karbonodun ezarpenak sortzeko denbora izan dezan; ondore, hauek identifikatu eta ondoren berraktibatzeke disolbatzaile bat bilatzeko. Presioa 10bar, tenperatura 120°C-tan eta katalizatzaile kantitatea 0,125g-tan mantendu da eta 9,5g disolbatzaile(DMF) eta 0,5g solutu (FOL) erabiliko dira.

Entsegua	Katalizatzailea(g)	Gehigarriak	Denbora (h)	T(°C)	MF Etekin(%)
16	0	0	24	120	0,28
17	0,1248	0	24	120	9,47
18	0	1027ppmBHT	24	120	10,60
19	0,1266	1036ppmBHT	24	120	5,71
20	0	1097ppmBHA	24	120	9,99
21	0,1263	1113ppmBHA	24	120	1,28
22	0,1260	1176ppmCaO	24	120	0

**8.Taula.** FOL-aren egonkortasuna eta gehigarrien eragina FOL polimeroen sorkuntzan.

**8.Taula**-n 16-tik 22-rako entseguak daude adierazita. 17, 19 (ezkerretik eskumara goian), 21 eta 22 (ezkerretik eskumara behean) entseguen TGA-k eginik, lortutako adierazpen grafikoak honakoak dira.



**6.Grafikoa.** Gehigarrien eragina FOL polimeroen sorkuntzan.

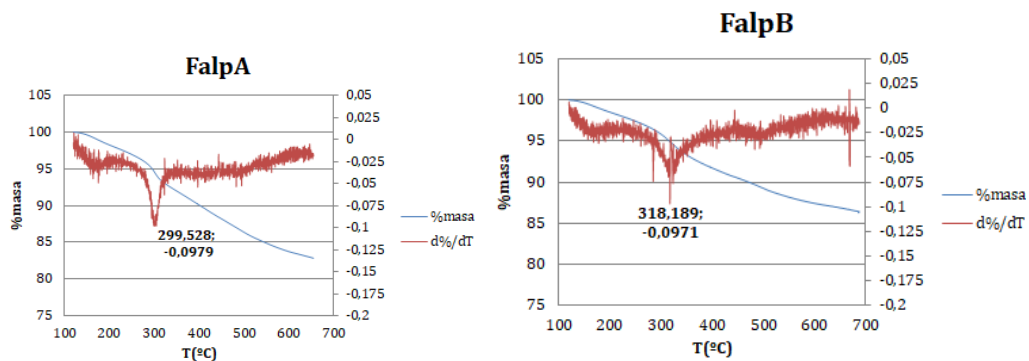
**6.Grafikoa**-n ikus daiteke, CaO gehigarria-rekin izan ezik, erreakzioa eta hau BHA eta BHT gehigarriekin egindako entseguetan sortutako polimeroak antzekoak direla, hauen desagertze tenperatura, 321°C gehigarririk gabe, 310°C BHA-rekin eta 324°C BHT-rekin. Beraz, gehigarriek ez dute FOL-aren polimerizazioan eraginik.

Erreakzioan sortutako FOL polimeroak identifikatzeko, [25].artikulan FOL polimeroak artifizialki sortzeko bi metodo erabiliko dira. Metodo hauetatik lortutako polimeroak, aurreko entseguetan lortutakoekin konparatuz.

Lehengo metodoa FALP\_A deituko da eta hauek sortzeko, 20mL ur destilatu eta 1g FOL erreakzionatu behar izango dira 175°C-tan, 1bar N<sub>2</sub>-rekin eta 75 minututan zehar. Ondoren, 100mg katalizatzaile gehitu FALP\_A-k (A-metodoaren bidez sortutako FOL polimeroak) katalizatzailean ezar daitezten.

Bigarren metodoa FALP\_B deituko da eta hauek sortzeko, 100mg katalizatzaile, 20mL ur destilatu eta 1g FOL erreakzionatu behar izango dira 175°C-tan, 1bar N<sub>2</sub>-rekin eta 75 minututan zehar. Ondoren, likidoa kendu eta bialan geratu dena, toluenoarekin disolbatu. Azkenik, 100mg katalizatzaile gehitu FALP\_B-k (B-metodoaren bidez sortutako FOL polimeroak) katalizatzailean ezar daitezten.

Bi metodo hauek erabiliz lortu diren grafikoak honakoak dira:



**7.Grafikoa.** FOL polimeroak sortzeko bi metodo artifizial.

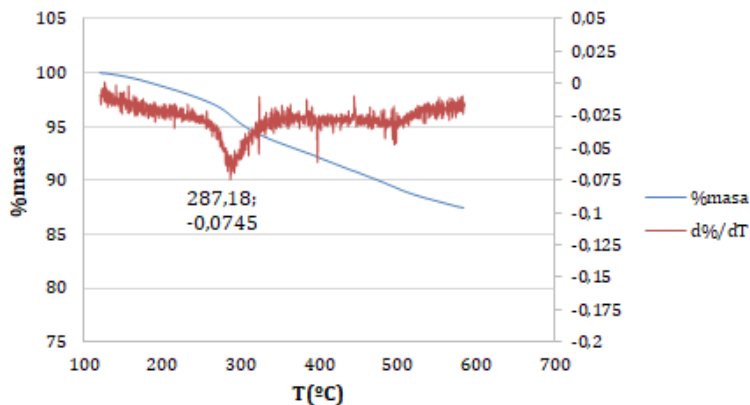
**7.Grafikoa**-n lorturiko FOL polimeroen desagertze tenperatura, **6.Grafikoa**-n lorturikoen oso antzekoa dela argi dago. Beraz, sortutako FOL polimeroak izatez, oligomeroak dira pisu molekular txikikoak baitira. Polimero hauek, [25].artikuluaren arabera errazak dira katalizatzailearen gune aktibotik kentzeko.

### 10.3. Katalizatzaileak berraktibatzen metodoa egokiena

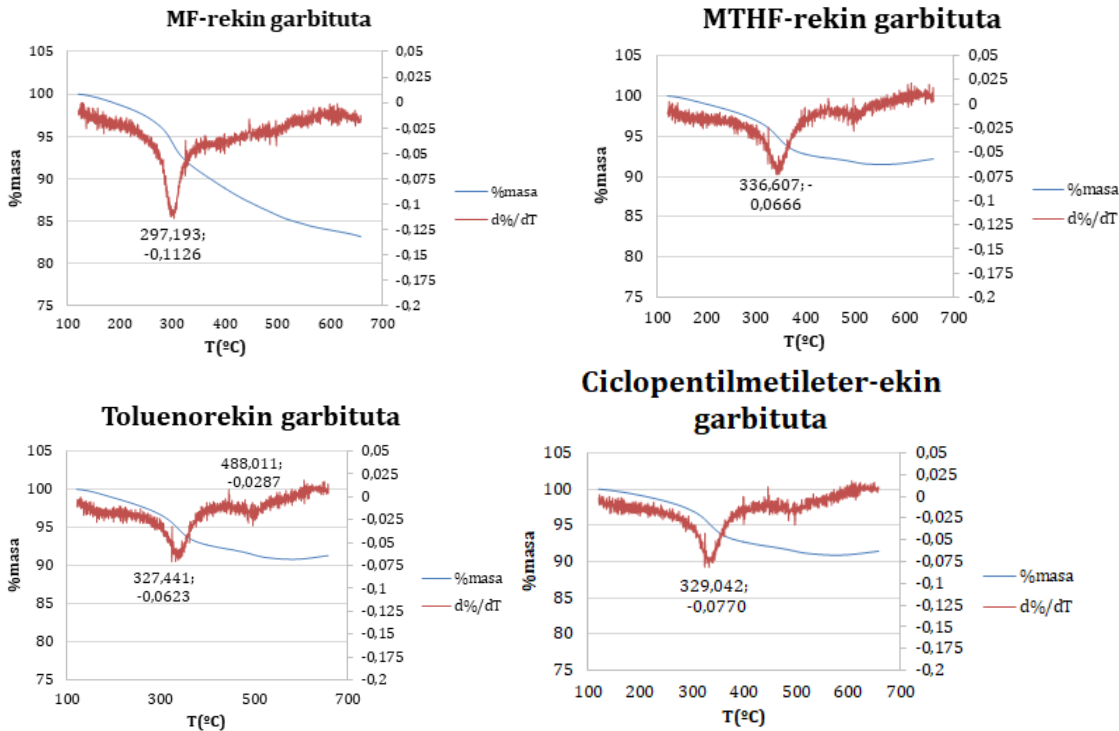
Katalizatzailea berraktibatzen, bi metodo ezberdin erabiliko dira. Lehenengoa, disolbatzaile baten erabilera. Horretarako, 2 h, 200°C eta 50 bar H<sub>2</sub>-tan, disolbatzailea eta kutsatutako katalizatzailea erreakzionaraziko dira katalizatzailearen gune aktiboak berreskuratzeko helburuarekin eta bigarrena, katalizatzailearen kaltzinazioa da.

Lehengoa metodoan, MF, MTHF, toluenoa eta ZME probatuko dira. **9. Grafikoa**-n ikus daitezke.

**FOL-ak sortutako polimeroak kat-ean**



**8 .Grafikoa.** 17.entseua errepikatu 0,4g kat erabiliz FOL polimeroak ondoren garbitzeko.



**9.Grafikoa.** Disolbatzaile ezberdinen erabileraren emaitzak.

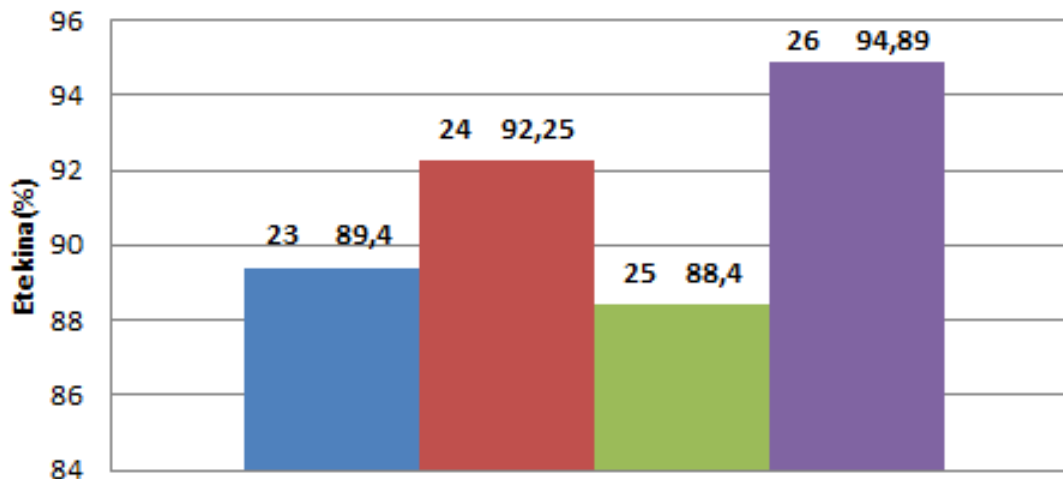
**9.Grafikoa** ikusirik eta **8.Grafikoa**-rekin konparatuz, MF-k ez du katalizatzailea batere berraktibatzen, zikindu egiten du. Beste hiru disolbatzaileek antzeko emaitzak

lortzen dituzte. Beraz euren artean hautatutako ZME hasierako erreakzioa probatuko da baina, ZME disolbatzaile moduan erabilia. Erreakzioaren disolbatzailea probatzeko, azkeneko hiru entseguak egingo dira. Horretarako, 0,125g katalizatzaile, 5g FUR eta 9,5g ZME sartuko dira 10 bar H<sub>2</sub>-n, 120°C-tan eta 4 ordu eta 40 minutuz.

Entsegua	Katalizatzailea(g)	Denbora (h)	T(°C)	Etekina (%)	Konbertsioa (%)
23	0,1252 (freskoa)	4h 40min	120	89,40	98,68
	25.entseguan				
24	erabilitako 0,1252	4h 40min	120	92,25	98,24
	<u>berrerabilia</u>				
	25.entseguan				
25	erabilitako 0,1256	4h 40min	120	88,40	98,16
	<u>kaltzinatuta</u>				
	25.entseguan				
26	erabilitako 0,1258	4h 40min	120	94,89	100
	<u>ZME-rekin</u>				
	<u>garbituta</u>				

**9.Taula.** Ziklopentil metil eterra erreakzian probatu eta katalizatzailea berrerabiltzeko metodotzat kaltzinazioarekin konparatuz.

## FOL etekina ZME disolbatzaile gisa erabiliz



**10.Grafikoa.** FOL etekina ZME disolbatzaile gisa

**9.Taula**-n ZME erreakzioaren disolbatzailetzat erabilia izanik lortutako emaitza ikus daiteke 23 entseguan eta hau MF-a disolbatzailetzat erabili den **6.Taula**-rekin konparatuta, honen balio onenak hartuz, disolbatzaile berri hau etekin eta konbertsio emaitza antzekoak lortzen ditu. Horretaz aparte, katalizatzailea berrerrabiliz, FOL etekin handiagoak lortzen ditu 24 entseguan ikus daitekeenez.

Berraktibazioari dagokionez, katalizatzailea 450°C-tan 2h-tan zehar kaltzinatuz 2°C/min-ko maldarekin eta ondoren erreduzituz (25 entsegua), etekin eta konbertsio txarrenak lortzen ditu.

ZME-a garbitzeko erabiliz, ordea, lehen aipatutako metodoa erabiliz, etekin eta konbertsio balio onenak lortu dira (26 entsegua).

## 11.Aurrekontua

Atal honetan, gastuen kalkulua egingo da, lan egindako barne orduak, makineriaren amortizazioa, gastuak, azpi-kontratazioak, kostu ez-zuzenak eta ezusteak kontutan izanik.

### 1.Barne-orduak

Barne orduen kostua, proiektuan parte hartzen duen irakasle eta ikaslearen kostua da eta hauen kostua **10.Taula**-n ikus daiteke.

Langilea	Ordu(h)	Orduko kostua (€/h)	Kostua(€)
Tutorea	200	50	10000
Ikaslea	500	15	7500
<b>Guztira</b>			<b>17500</b>

**10.Taula.** Barne orduen kostuak.

### 2.Amortizazioak

Amortizazioak, erabilitako makinariaren, ordenagailuen, lizentzien eta baimenen kostuak dira. Hauek beste proiektuetan baita ere erabiltzen direnez, hauen kostua kalkulatzeko proiektuan zehar erabilitako orduak eta hauen bizitza erabilgarria kontutan izan behar da. **11.Taula**

Ekipoak	Kopurua (u)	Unitateko kostua (€)	Kostu totala (€)	Bizitza erabilgarria (urte)	Erabilera (urte)	Amortizazioa (€)
GC-FID	1	50000	50000	20	0,05	125
Rotabaporea	1	2100	2100	10	0,05	10,5
Ordenagailua	1	650	650	8	0,25	20,31
Erreaktoreak	5	4500	22500	10	0,05	112,5
Balantza	3	700	2100	5	0,10	42
Labeak	2	1750	3500	10	0,25	87,5
Presurazio gunea	1	650	650	10	0,05	3,25
Erauzketa kanpaia	2	5500	11000	20	0,15	82,5
Berogailu plakak	5	550	2750	10	0,05	13,75
Bialak ixteko makina	1	50	50	5	0,05	0,5
<b>Guztira</b>						<b>497,81</b>

**11.Taula.** Amortizazioen kostuak.

### 3. Gastuak

Gastuetan, proiektuan zehar erabiltzen diren gauzak eta behin erabilia deuseztatzen direnen kostuak dira. **12.Taula**



Kontzeptua	Unitateko kostua (€/u)	Kopurua (u)	Kostua (€)
H <sub>2</sub> botila	95,79	1	95,79
N <sub>2</sub> botila	112,56	1	112,56
Eskularruak	42	1	42
Pipetak	25	1	25
Bialak	9	2	18
Bialen tapoiak	10	2	20
Destilazio baloia	14	1	14
Iragazkiak	26	2	52
Prezipitatu ontziak	5	5	25
FOL(50g)	18	1	18
FUR (500mL)	32	1	32
DMF(100mL)	100	1	100
MTHF(1L)	173	1	173
2-PROPANOL(1L)	50	1	50
MF(500mL)	24	1	24
1-PENTANOL(1mL)	40	1	40
THFA(5g)	175	1	175
Furano(5mL)	17	1	17
Acetona	21	2	21
1-5 PENTANODIOL(5mL)	100	1	100
<b>GUZTIRA</b>			<b>1154,35</b>

**12.Taula.** Gastuen kostuak.

#### 4. Azpi kontratazioak

Proiektuan ez dira beste erakundeen lanik beharrezkoak izan.

#### 5. Kostu ez zuzenak

Proiektuan parte hartu ez duten langileen edota enpresen kostuak. Barne orduen %10 izan dira

#### 6. Ezusteak

Proiektuan kontutan izan ez diren kostuak aurrekontuaren gehipenean ekar dezakeen kaltea ekiditeko %10.

#### 7. Kostu totalak

Proiektu osoaren kostu totalak (13.Taula)

Kontu-saila	Kostua(€)
Barne orduak	17500
Amortizazioak	497,81
Gastuak	1154,35
Azpi-kontratazioak	0
Kostu ez zuzenak	1750
Ez usteak	2090,216
<b>TOTALA</b>	<b>3934,876</b>

**13.Taula.** Kostu totalak.

## 12. Ondorioak eta etorkizunerako proposamenak

Lortutako emaitzetatik ateratako ondorioak hauexek dira:

- FUR-etik FOL-erako produkzioan MF disolbatzailea izanik, antioxidatzaileek daukaten garrantzia gune aktiboetan ezartzerako orduan. Grafikoetan ikusi denez, aktibitate gutxi dagoenean, hauek erreakzioa oztopatzen baitute.

Gainera, nahiz eta aktibitate ona egon, antioxidatzaile kontzentrazio altua baldin badago, honek ere erreakzioa oztopatuko du katalizatzailearen gune aktiboetan ezarriz.

- Bigarrena, katalizatzailearen desaktibazioa, FOL-ak sorturiko oligomeroengatik ematen dela. Hau, emaitzetan FALP\_B-rekin konparatutako desagertze tenperatura antzekoak konparatuz ondorioztatu da.
- Ziklopentil metil eterra erreakzio disolbatzaile moduan erabiltzea MF-ren ordeztetik hobekuntza dakar eta gainera, katalizatzailea berraktibatze balio du. Horrela, erreakzio eta berraktibazio disolbatzaile ahal izanik honek dakartzan onurekin (industrialki disolbatzaile ezberdinak erabili behar ez izatea erreakziorako eta berraktibaziorako).
- Ziklopentil metil eterrak ezaugarri baten bat daukela proiektuan erabilitako katalizatzailean gune aktibo gehiago agertzea ahalbidetzen duena.
- Ziklopentil metil eterra disolbatzailea izanik, FOL-a lortzeko prozesu likidoan ez dela BATCH erreaktorearen beharrik egongo, FOL emari jarraituzko pisto fluxu erreaktore batekin egin ahal izango baita, FOL etengabe sortuz hau elikatzen den bitartean erreaktoreak seriean jarririk bata garbitzen eta bestea erreakzioa egiten duelarik; edota, geldiuneak egiten katalizatzailea berraktibatze beharra duenean. Baina horretarako, FUR emari baino ez da gelditu behar izango ziklopentil metil eterra katalizatzailea berraktibatze balio baitu.

Hurrengo proiektuetarako proposatutako honakoa da:

Lehenengoa, ziklopentil metil eterra erabiliz zenbat orduko erreakzioa egin daitekeen FOL etekin onak lortuz, horretarako fluxu jarraituko erreaktorea erabiliz.

Bigarrena, ziklopentil metil eterra erabiliz, operazio baldintza egokienak aurkitzea eta honek katalizatzailean duen eragina aztertzea. Horrela, katalizatzaile bat berrerabiltzean etekin handiagoa lortzearen zergatia ikusteko.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Lange J-P, Van Der Heide E, Buijtenen JV, Price R (2012) Furfural-A promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 5:150–166
- [2] E.Parlament, Directive oftheEuropean Parliament and ofthe Council on the promotion of the use of energy from renewable sources, 2008.
- [3] Li X, Jia P, Wang T (2016) Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals. *ACS Catal* 6:7621–7640
- [4] Ullmann's Encyclopedia, "Furfural and Derivatives," Ullmann's Encycl. Ind. Chem., vol. d, no. Ref 1, pp. 335–340, 2012.
- [5] D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2010, 12, 1493–1513.
- [6] J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, 12, 539–554.
- [7] W. De Jong and G. Marcotullio, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2010, 8, 1.
- [8] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1538–1558.
- [9] G. Centi, P. Lanzafame and S. Perathoner, *Catal. Today*, 2011, 167, 14–30.
- [10] J. P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen and R. Price, *ChemSusChem*, 2012, 5, 150–166.
- [11] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 3552–3599.
- [12] B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, *Biorefineries Industrial processes and products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2006.
- [13] Huber GW, Corma A (2007) Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angew Chem Int Ed* 46:7184–7201
- [14] Naik N, Goud VV, Rout PK, Dalai AK (2010) Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev* 14:578–597

- [15] Alonso DM, Wettsteinab SG, Dumesic JA (2012) Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chem Soc Rev* 41:8075–8098
- [16] O. C. Eneh, “A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment,” *J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 2084–2091, 2011.
- [17] Zeitsch KJ (2000) The chemistry and technology of furfural and its many by-products. Elsevier, Amsterdam
- [18] Hoydonckx HE, van Rhijn WM, van Rhijn W, de Vos DE, Jacobs PA (2016) Furfural and derivatives. Wiley, Weinheim
- [19] A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang and J. S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, 2, 438–454.
- [20] J. Brownlee and C. S. Miner, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40, 201–204.
- [21] K. J. Zeitsch, *Sugar Series Vol. 13*, Elsevier, The Netherlands, 2000.
- [22] Wettsteing SG, Alonso DM, Gurbuz EI, Dumesic JA (2012) A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Curr Opin Chem Eng* 1:218–224
- [23] Yang Y, Du Z, Huang Y, Lu F, Wang F, Gao J (2013) Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni–Cu bimetallic catalysts. *Green Chem* 15:1932–1940
- [24] Sitthisa S, Pham T, Prasomsri T, Sooknoi T, Mallinson RG, Resasco DE (2011) Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd–Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J Catal* 280:17–27
- [25] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, *Furfural and Derivatives*, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [26] Hronec, M., Fulajtárova, K., & Mičušík, M. (2013). Influence of furanic polymers on selectivity of furfural rearrangement to cyclopentanone. *Applied Catalysis A: General*, 468, 426-431.
- [27] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, “Selective Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol Using Cu-Based Catalysts Supported on Clay Minerals,” *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1040–1053, 2017.

- [28] Rao R, Dandekar A, RTK Baker, Vannice MA (1997) Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions. *J Catal* 1171:406–419
- [29] Vaccari A (1999) Clays and catalysis: a promising future. *Appl Catal Sci* 14:161–198
- [30] E. Ricard and H. M. Guinot, US pat., 1739919, 1929.
- [31] W. Lazier, US pat., 2077422, 1937.
- [32] S. Swadesh, US pat., 2754304, 1956.
- [33] J. Wu, Y. M. Shen, C. H. Liu, H. B. Wang, C. Geng and Z. X. Zhang, *Catal. Commun.*, 2006, 6, 633–637.
- [34] M. Bankmann, J. Ohmer and T. Tacke, US Pat., 5591873, 1997.
- [35] F. N. Peters, US pat., 1906873, 1933.
- [36] H. Adkins and R. Connor, US pat., 2094975, 1937.
- [37] L. J. Frainier and H. H. Fineberg, US pat., 4302397, 1981.

## **ERANSKINAK**

### **ERANSKINA I: Araudi aplikagarria**

Atal honetan proiektuan zehar aplikatu beharreko araudia adieraziko da. Araudi guztia hurrengo orrialdeetatik lortu da:

- Estatuaren agentzia, Estatuko agintaritza aldizkaria. Hurrengo orrialdean eskuragarri: <http://www.boe.es/>
- Albiste juridikoen azala. Hurrengo orrialdean eskuragarri: <http://www.noticias.juridicas.com>
- EUR-Lex. Europar Batasuneko zuzenbiderako sarrera. Hurrengo orrialdean eskuragarri: <http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=es>

#### **1. Airearen kalitateari buruzko legedia Espainian**

- 16/2002 legea, uztailaren 1ekoa, Kutsaduraren Prenbentzio eta Kontrol Integratuari buruzkoa.
- 34/2007 legea, azaroren 15ekoa, airearen kalitateari eta atmosferaren babesari buruzkoa.
- 833/1975 dekretua, otsailaren 6koa, ingurumen atmosferikoaren babesari buruzkoa.
- 430/2004 lege-dekretua, matxoaren 12koa, non, errekontza-instalazioetako kutsatzaileen atmosferarako emisioen mugei buruzko arau berriz ezartzen diren, eta petrolio-findegietako atmosferarako emisioak kontrolatzeko hainbat baldintza ezartzen diren.
- 100/2011 lege-dekretua, urtarrilaren 28koa, non, atmosferaren kutsatzaileak diren aktibitateak eguneratzen diren eta horien aplikaziorako oinarriko antolaketa ezartzen den.

#### **2. Airearen kalitateari buruzko legedia Europan**

- 2008/50/CE zuzentaraua, Europako Parlamentu eta Kontseiluarena, 2008ko maiatzaren 21ekoa, ingurugiroaren kalitateari eta Europan ingurugiro garbiago bat

bultzatzeari buruzkoa. (96/62/CE zuzentaraua, ingurugiroko airearen kalitatearen ebaluazio eta kudeaketari buruzkoa, 1999/30/CE zuzentaraua, ingurugiroan dagoen sufre dioxidoaren, nitrogeno dioxidoaren, nitrogeno oxidoen, partikulen eta berunaren balio mugei buruzkoa, 2000/69/CE zuzentaraua, ingurugiroko karbono monoxido eta bentzenoaren muga-balioei buruzkoa, 2002/3/CE zuzentaraua, ingurumenean dagoen ozonoari buruzkoa eta 97/101/CE erabakia, estatu-kideen artean kutsadura atmosferikoari buruzko neurketei buruzko informazio eta datuak elkartrukatzeari buruzkoa) ordezkatzzen ditu.

- 2008/1/CE zuzentaraua, Europako Parlamentu eta Kontseiluarena, 2008ko urtarrilaren 15ekoa, Kutsaduraren Prebentzio eta Kontrol Integratuari buruzkoa (IPPC). Gradu Amaierako Lana 49

### **3. Erregaei buruzko legedia**

- 290/1025 lege-dekretua, apirilaren 17a, non, gasolina, gasolioa, fuel-olioa eta petrolioaren gasa zehaztapenak finkatzen diren, bioerregaien erabilera eta itsas erabilpenerako erregaien sufre edukia erregulatzen da.
- 1597/2011 lege-dekretua, azaroaren 4a, non bioerregaien eta biolikidoen iraunkortasun-irizpideak erregulatzen diren, Iraunkortasuna Bermatzen duen Nazioko Sistema eta bioerregai batzuen balio bikoitza.
- 2/2011 legea, martxoaren 4a, Iraunkortasunaren Ekonomiarena.
- 34/1998 legea, urriaren 7koa, hidrokarburoen sektorekoa.
- 2009/28/CE zuzentaraua, 2009ko apirilaren 4koa, iturri berriztagarrietatik eratorritako energiaren erabilpenaren sustapenari buruzkoa, 2001/77/CE eta 2003/30/CE zuzentaruak aldatu eta indargabetzen dituen.
- 1085/2015 lege-dekretua, abenduaren 4koa, bioerregaien sustapenari buruzkoa.

### **4. Presiopeko gas eta ekipoen erabilerari buruzko legedia**

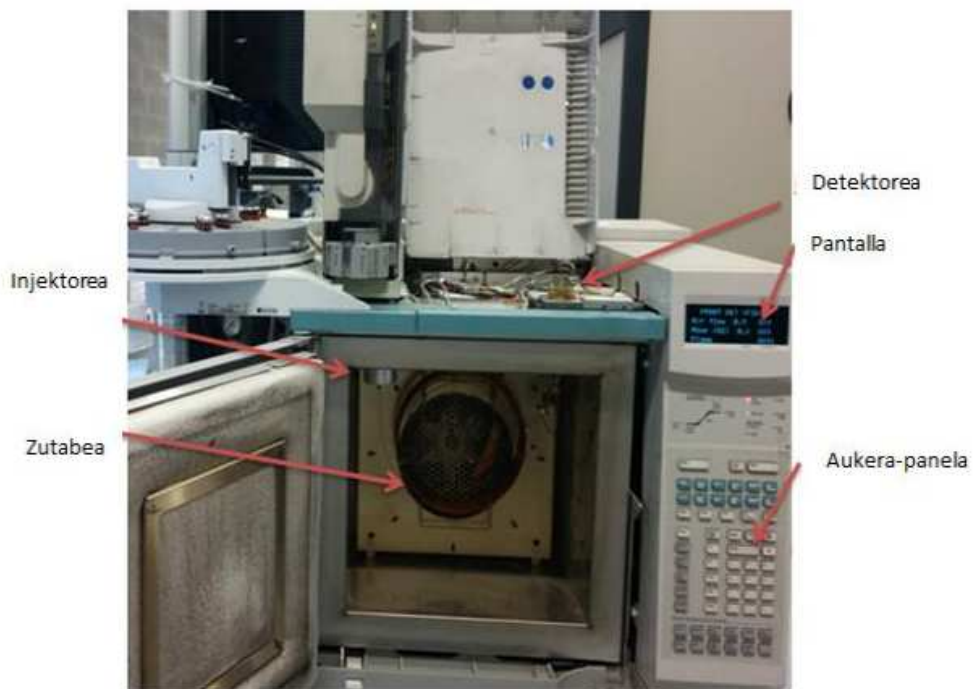
- 709/2015 lege-dekretua, uztailaren 24koa, non, presiopeko ekipoen komertzializatu ahal izateko beharrezko segurtasun-baldintzak ezartzen diren.



- 379/2001 lege-dekretua, apirilaren 6koa, non, produktu kimikoen biltegitratze araudia eta horien instrukzio teknikoak (MIE APQ-1, MIE APQ-2, MIE APQ-3, MIE APQ-4, MIE APQ-5, MIE APQ-6 y MIE APQ-7) onartzen diren.

## ERANSKINA II: Multzoko planoak. Eskemak

### 1.Gas- kromatografoa



**12.Irudia.** Gas kromatograforaren aurretiko vista.