

CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzailearen desaktibazioa dimetil eterraren sintesian

Irene Sierra*¹, Ainara Ateka², Javier Ereña²

¹ Ingeniaritza Kimikoa Saila, Farmazia Fakultatea (UPV/EHU)

² Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

* irene.sierra@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.13684

Jasoa: 2015-01-28

Onartua: 2015-03-24

Laburpena: (H₂ + CO) elikatuz eta CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzailea erabiliz egindako dimetil eterraren sintesi zuzenean, garrantzitsua da koke deritzon karbonodun materiala ezartzearen ondorioz gertatzen den desaktibazioa. TPO analisisien emaitzek eta erreakzio-produktuen denborarekiko bilakaerak erakusten dute kokeak CuO-ZnO funtzio metalikoa desaktibatzen duela. Koke hori metanolaren sintesi-erreakzioarekin paraleloan eratzen da, eta eragina dauka metanolaren sintesi-erreakzioan. Hidrokarbu-roak sortzen dituzten erreakzioek, aldiz, ez dute jasaten desaktibazioaren eragina.

Hitz-gakoak: dimetil eterra, sintesi-gasa, katalizatzailearen desaktibazioa, kokea.

Abstract: Deactivation by coke deposition is severe in the direct synthesis of dimethyl ether from (H₂ + CO) on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. The results of coke TPO and the evolution with time-on-stream of product distribution show that coke deactivates CuO-ZnO metallic function. This coke, which is formed in parallel with methanol synthesis step, affects this reaction and favours the reactions that produce hydrocarbons, which are not affected by deactivation.

Keywords: dimethyl ether, syngas, catalyst deactivation, coke.

1. SARRERA

Dimetil eterra deritzon konposatuarekiko (DME) interesa gero eta handiagoa da. Izan ere, aplikazio anitzeko erregaia da, eta petrolioaren ordezeko energia-iturrietatik (gas naturala, ikatza eta biomasa) ekoitzi daiteke [1]. DME diesel motorretan erabiltzeko ordezeko erregai garbia izan liteke. Badiara zenbait arrazoi: haren zetano indize altua (gasolinaren oktano indizea-

ren antzekoa), errekontzan sortutako NO_x -en kantitate txikia, ke ekoizpenik eza, eta motorraren zarata baxuagoa, diesel erregaiarekin alderatuz [2]. Gainera, DME konposatua erraz likidotu daiteke, eta petrolioaren gas likidotuen (propanoaren eta butanoaren) teknologia erabiliz biltegitatu eta banatu daiteke. Horretaz gain, DME lehengai estrategikoa da, metanola ordezkatu daitezake olefinak (lotura bikoitzeko hidrokarburoak) ekoizteko, eta erregai-zeluletan erabiltzeko H_2 ekoizteko baliabaitaiteke [3].

H_2 eta CO erabiliz egiten den *syngas-to-DME* (STD) prozesuan hiru erreakzio nagusi gertatzen dira:



Bi estrategia daude sintesi-gasa (hau da, karbono monoxidoaren eta hidrogenoaren nahastea) DME bihurtzeko: (i) bi urratsetan egiten den prozesua: metanolaren sintesia katalizatzaile metalikoa (CuO , ZnO , Al_2O_3 eta Cr_2O_3 bezalako oxidoz osatua) erabiliz, eta ondorengo metanolaren deshidratazioa katalizatzaile azidoa (hala nola $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaHZSM-5 eta HY zeolitak) erabiliz [4]; eta (ii) erreakzio-urrats bakarrean egindako sintesia, bi funtzioak biltzen dituen katalizatzailea erabiliz [5]. Urrats bakarrean egindako prozesuaren etekina bi urratsetan egiten den prozesuarena baino handiagoa da; hori da erreakzio-urrats bakarra erabiltzearen abantaila nagusia.

Ikerketa gutxi egin dira DME ekoizteko erabiltzen diren katalizatzaileen desaktibazioaren inguruan [6], eta zenbait alderdi argitu gabe geratzen dira, hala nola: (i) desaktibazioaren jatorria; eta (ii) funtzio metalikoaren eta azidoaren eragina katalizatzailearen desaktibazioan. Katalizatzailearen aktibitatea murriztu daiteke honako kausa hauek direla medio: kokea deritzon karbonodun materiala funtzio metalikoan eta azidoan ezartzen delako, eta funtzio metalikoaren sinterizatzea (degradazio termikoa) gertatzen delako. Bestalde, erreakzio-ingurunean dagoen urak gune azidoen aktibitatea jaitz dezake; izan ere, ura gune horietan adsorbatuta (atxikita) geratzen da, eta errektiboekin lehiatzen du. Katalizatzailearen izaerak eta eragiketa-baldintzek (tenperatura, presioa, etab.) faktore horiek katalizatzailearen desaktibazioan duten eragina baldintzatzen dute, bai eta desaktibazioa itzulgarria (katalizatzaileak hasierako aktibitatea berreskuratzen du, kokea ezartzen delako, edo funtzio metalikoaren oxidazio-erredukzio egoera aldatzen delako) edo itzulezina den (funtzio metalikoa sinterizatzen delako, adibidez).

Artikulu honetan $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzailearen desaktibazioaren izaera ikertu da. Horretarako, desaktibatutako katalizatzaileen

funtzio metalikoak eta azidoak analizatu dira. Arreta berezia eskaini zaio katalizatzailearen bi funtzioen gainean ezarritako karbonodun materialari, haren kokalekua eta jatorria zehazteko.

2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1. Katalizatzailearen prestakuntza

CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzailea bi funtzioz osatuta dago: funtzio metalikoa (CuO-ZnO-Al₂O₃), CO-ren hidrogenaziaz metanola eratzeko, eta funtzio azidoa (γ-Al₂O₃), metanola DMEan eraldatzeko. CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile funtzio bikoa aukeratu da, DMEaren sintesian oso erabilia delako [5].

Katalizatzailearen bi funtzioak hauspeatze-metodoa erabiliz prestatu dira, eta katalizatzaile funtzio bikoa, bere aldetik, funtzio metaliko lehorra eta funtzio azidoa ur-esekiduran nahasiz prestatu da [5]. Azkenik, solidoa labean kiskali da (300 °C, 6 h). Funtzio metalikoaren eta azidoaren arteko masa erlazioa 2/1 da, metanolaren sintesia erreazio-eta mugatzailea (hau da, erreazio-etaparik motelena) dela ziurtatzeko erlazio egokia, alegia [7]. Katalizatzaile bifuntzionala erabili baino lehen, egonkortze tratamendua jasan du erreaktorean bertan, espezieen oxidazio-erredukzio egoera egokia izan dadin [5].

2.2. Katalizatzailearen karakterizazioa

DMEaren sintesi-prozesuan desaktibatutako katalizatzaileetan ezarritako kokea (karbonodun materiala) erretzeko (hau da, oxidazioa tenperatura programatuan egiteko, TPO analisiak), elementu konikoko mikrobalantza oszilakorra (Rupprecht & Patashnick Co. TEOM Series 1.500) erabili da, Agilent 3.000A gas mikro-kromatografoarekin linean konektaturik. Errekuntza hasi baino lehen, sistema helioarekin ekortu da (300 °C, 30 minutu), erreazioan zehar katalizatzailean fisikoki atxikitako konposatuak ezabatzeko. Ondoren, tenperatura 600 °C-raino igo da. Saiakuntzak egiteko gas aktiboa helio eta aire nahastea da. Errekuntzan zehar eraturitako CO₂-aren datuak katalizatzailearen karbono (koke) edukia kalkulatzeko baliatu dira.

Erabilitako katalizatzaileen BET gainazal espezifikoak (gainazal azalera/katalizatzailearen masa) nitrogenoaren adsortzioaren bidez zehaztu dira (Micromeritics ASAP 2000).

Desaktibatutako katalizatzaileak H₂-TPR (erredukzioa tenperatura programatuan) teknikaz analizatu dira, haien oxidazio-erredukzio egoera zehazteko asmoz. Horretarako, Setaram TG-DSC111 kalorime-

troa erabili da. Saiakuntzaren lehenengo urratsa oxidazio prozesua da; hori egiteko O₂-He gas-nahastea erabili da. Etapa horretan laginaren temperatura 280 °C-raino igo da, eta ordu batez mantendu da, espezieen oxidazioa gertatu dela ziurtatzeko. Ondoren, sistema helioarekin garbitu da 100 °C-an, oxigenoaren arrastoak kendu arte. Azken urratsa erredukzioa da; prozesu hori egiteko H₂-He nahastea erabili da, eta temperatura 550 °C-ra igo da.

DMEaren sintesi-prozesuan erabilitako katalizatzaileen azidotasuna neurtzeko TPD teknika (desortzioa temperatura programatuan) erabili da, NH₃-az baliatuz. Prozesua Setaram TG-DSC111 kalorimetroan egin da, eta irteerako gasak (NH₃, kasu honetan) linean konektaturiko masa espektrometroaren bidez neurtu dira. 150 °C-an adsorbatutako amoniakoaren desortzioa (adsortzioaren kontrako prozesua) egiteko, temperatura 550 °C-raino igo da.

Katalizatzaile freskoen eta desaktibatuen kobre metalaren gainazal espezifiko (S_{Cu}, kobreakin gainazal azalera/katalizatzailearen masa) neurtzea oso garrantzitsua da, hori baita erreakzioan parte hartzen duen metala. Horretarako, N₂O konposatuaren kimisortzioa (adsortzio kimikoa, hau da, lotura kimikoak eratzen direneko adsortzio-prozesua) erabili da. Saiakuntzak Micromeritics Autochem II 2920 ekipoan egin dira, masa espektrometroarekin linean konektatuta (irteerako gasak neurtzeko). Esperimentuaren lehenengo urratsean katalizatzailearen laginak erredukzio prozesua jasan du (kobreak guztia, kobreak metalikoan —Cu— eraldatzeko), hidrogeno eta argon fluxua erabiliz (240 °C, 2 ordu). Erredukzioaren ondoren, temperatura 60 °C-raino jaitsi da, helio korrontea erabiliz. Azkenik, N₂O-He nahastearen 10 pultsu injektatu dira helio korrontean. Irteerako N₂-aren seinalea neurtuz, gainazaleko kobreak kalkulatu daiteke. Horretarako, injektatu den N₂O konposatuak gainazaleko Cu-arekin (Cu_s) erreakzionatzen duelakoan jokatu da, honako erreakzio hau jarraituz: N₂O (g) + 2Cu_s → (Cu_s-O-Cu_s) + N₂ (g).

2.3. Erreakzio-ekipoa eta produktuen analisisa

Erreakzio-ekipoak (PID Eng. & Tech. Microactivity) temperatura eta presio altuetan lan egin dezake [5]. Erreakzio-produktuen analisisa linean konektaturik dagoen Varian CP-4900 gas mikro-kromatografoaren bidez egin da.

3. EMAITZAK

3.1. Katalizatzailearen desaktibazioaren jatorria

1. taulak katalizatzaile freskoen (erabili ez direnak) eta desaktibatuen koke-edukiak eta zenbait propietate erakusten ditu.

*CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzailearen desaktibazioa dimetil
eterraren sintesian*

1. taula. Erabilitako eragiketa-baldintzak eta katalizatzaile-laginen zenbait propietate.

Eragiketa-baldintzak

Lagina*	Katalizatzailea	Elikadura	Denbora espaziala (g _{katal.} h mol _{erreakz.} ⁻¹)
1	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	H ₂ +CO (H ₂ /CO= 3/1)	12,8
2	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	H ₂ +CO (H ₂ /CO= 3/1)	12,8
3	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	Metanola	24,0
4	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	H ₂ +CO (H ₂ /CO= 3/1)	2,6
5	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	H ₂ +CO (H ₂ /CO= 3/1)	6,4

* Bost katalizatzaile-laginak honako eragiketa-baldintza hauek erabiliz lortu dira: temperatura, 275 °C; presioa, 30 bar; erreakzio-denbora, 30 h.

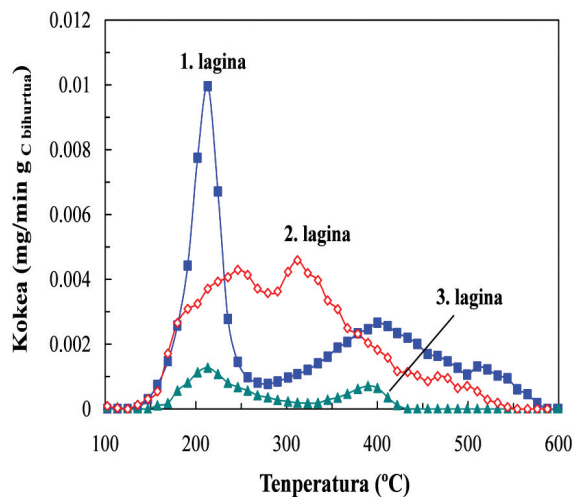
Propietateak

Lagina	Koke-edukia (% masan)	BET gainazal espezifikoa (m ² g _{katalizatzaile} ⁻¹)	S _{Cu} (m ² g _{katalizatzaile} ⁻¹)
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ freskoa	—	65,3	15,8
1	5,5	65,1	13,0
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ freskoa	—	125,3	11,7
2	5,5	95,1	9,5
3	0,7	117,5	11,0
4	0,2	123,8	11,5
5	3,0	103,7	9,7

Kokearen bidezko desaktibazioa ikertzeko orduan, katalizatzaile ezberdinak erabili dira (funtzio metalikoa, eta katalizatzaile funtzio bikoa), DMEaren sintesian gertatzen den etapa bakoitzean karbonodun materialaren eraketa behatzeko.

1. irudiak partzialki desaktibatutako hiru katalizatzaile-laginen TPO kurbak erakusten ditu, kokea erretzean lortutakoak. Emaitzak honako katalizatzaile hauei dagozkie: funtzio metalikoa metanolaren sintesian (DME eratzeko lehenengo urratsa, 1. lagina); katalizatzaile funtzio bikoa urrats bakarrean egindako DMEaren sintesian, (H₂ + CO)-tik abiatuz (prozesu osoa, 2. lagina); eta katalizatzaile funtzio bikoa metanolaren deshidrata-

zioan (bigarren erreakzio-urratsa, 3. lagina). 1. laginaren TPO profilak (koke-edukia % 5,5 pisuan delarik) tontor nagusi bat dauka; tontor hori CuO-ZnO funtzio metalikoaren gune aktiboetan ezarritako karbonodun materialaren errekontzari dagokio. Koke mota hori 210 °C-an erretzen da, funtzio metalikoak katalizatua (hau da, metalak errekontza-erreakzioa azkartzen du). Kokearen beste zatiak tenperatura handiagoa behar du (400 °C-an agertzen den tontorra). Tenperatura altuan erretzen den koke hori katalizatzailearen Al₂O₃ euskarrian (metal aktiboari eusten eta sakabanatzen duen matrizea) kokatzen da, eta gune metalikoek ez dute haren errekontza faboratzen.



1. irudia. Honako katalizatzaile hauetan ezarritako kokearen TPO kurbak: CuO-ZnO-Al₂O₃ funtzio metalikoa metanolaren sintesian (1. lagina); katalizatzaile funtzio bikoia, (H₂ + CO)-tik abiatuz urrats bakarrean egindako DMEaren sintesian (2. lagina); eta katalizatzaile funtzio bikoia metanolaren deshidratazioan (3. lagina).

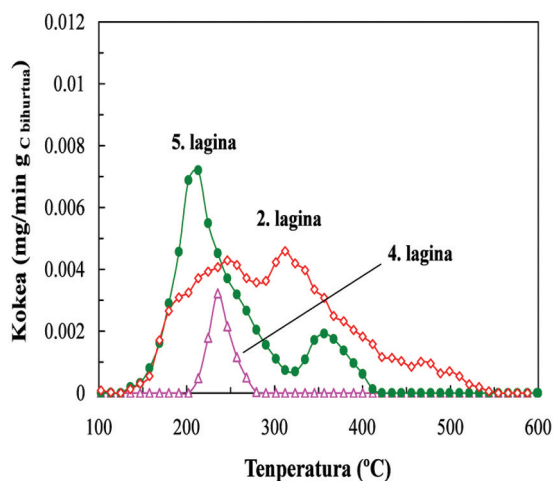
2. laginari dagokionez (katalizatzaile funtzio bikoia, (H₂ + CO)-tik abiatuz urrats bakarreko DMEaren sintesian erabilia), haren koke-edukia % 5,5 da (1. taula). Balio hori eta 1. laginarena (metanolaren sintesian erabilitako funtzio metalikoa) berdinak dira. 2. laginaren TPO kurbak bi tontor ditu; tontor horiek lekualdatuta agertzen dira, 1. laginaren kurbarekin alderatuz, eta haien itxura ezberdina da. Bi tontorrek lehen aipatutako tokietan ezarritako karbonodun materialarekin erlazionatzen dira: gune metalikoak (240-250 °C), eta funtzio metalikoaren Al₂O₃ euskarria (310 °C-an agertzen den tontorra). Hala ere, nabarmendu beharra dago, 1. laginaren katalizatzaileak fase metalikoa besterik ez duen bitar-

tean, 2. laginean fase metalikoaren edukia katalizatzaile funtzio bikoaren 2/3 dela masan (gainontzekoa fase azidoa da). Hau da, katalizatzaile funtzio bikoaren gune metalikoen kontzentrazioa txikiagoa da. Hala, antzeko koke-edukiak gune metaliko horien saturazioa eragin dezake 2. laginean; gune metalikoak saturatu ondoren, kokea progresiboki hazten da funtzio metalikoaren Al₂O₃ euskarrian.

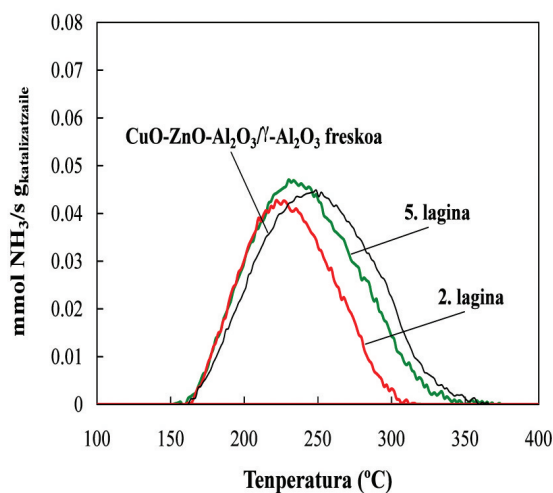
Azkenik, funtzio biko katalizatzailea metanolaren deshidratazioa egiteko erabiltzen denean (2. erreakzio-urratsa, 3. lagina), askoz koke gutxiago eratzen da (% 0,7). Koke horren izaera heterogeneoa da, tenperatura tarte zabalean erretzen baita (1. irudia). Hala ere, lehen aipatutako bi tontor bereizgarriak mantentzen dira: 210 °C-an (gune metalikoetan ezarritako karbonodun materiala) eta 390 °C-an (Al₂O₃ euskarrian ezarritakoa). 3. laginaren kasuan, kokea askoz abiadura txikiagoz eratzen da, aurreko laginekin alderatuta. Horrek aditzera ematen du beste mekanismo baten bidez eratzen dela, metanolaren deskonposizio termikoarekin, alegia. Hala ere, kontuan izan behar da 3. lagina lortu dela erreakzio-inguruneko metanolaren kontzentrazioa oso handia egiten duten erreakzio-baldintzak erabiliz. DME ekoizteko erabiltzen diren ohiko baldintzetan, ordea, metanolaren kontzentrazioa askoz txikiagoa da eta, hala, prozesu horrek kokea eratzeko duen ekarpena askoz txikiagoa izango da.

Karbonodun materialak desaktibatutako katalizatzaileen propietateetan duen eragina aztertzeko, hiru saiakuntza egin dira, katalizatzaile-masa ezberdinak erabiliz. 2. irudiak funtzio biko katalizatzailearen kantitateak kokearen errekuntzaren emaitzetan duen eragina erakusten du. Ikusten denez, erabilitako katalizatzailearen kantitatea txikia bada (4. lagina, koke-edukia = % 0,2), kokea gune metalikoetan soilik ezartzen da (230 °C-an agertzen den tontorra). Katalizatzailearen kantitatea handitzen bada (5. lagina), koke-edukia handitzen da; horren zati bat Al₂O₃ euskarriaren gainean ezartzen da (tontorra 360 °C-an), lehen azaldu den moduan. Koke-edukia progresiboki handitzen da katalizatzailearen kantitatea gehiago handitzean (2. lagina), eta TPO kurban argi ikusten dira bi kokalekuei dagozkien tontorrak.

1. taulak erakusten duen moduan, kokeak katalizatzailearen gainazal espezifikoa (gainazal azalera / katalizatzailearen masa) du eragina. Hala ere, desaktibatutako katalizatzaileen gainazal espezifikoa handia izaten jarraitzen du. Hala, 2. laginaren gainazal espezifikoa 95,1 m² g⁻¹ da, haren koke-edukia % 5,5 den bitartean (handi samarra). Balio handi hori γ-Al₂O₃ funtzio azidoak duen gainazal espezifikoa ondorio da; izan ere, kokeak eragin txikia du katalizatzailearen funtzio azidoan. 1. taularen datuek adierazten duten moduan, koke-edukia handitzen den heinean kobre metalaren gainazal efektiboa gutxitzen da, karbonodun materiala bertan ezartzen delako nagusiki.



2. irudia. ($H_2 + CO$)-tik abiatuz urrats bakarrean egindako DMEaren sintesian erabili diren katalizatzaile funtzio bikoaren gainean ezarritako kokearen TPO kurbak, katalizatzaile-masa ezberdinei dagozkionak (2., 4. eta 5. laginak).

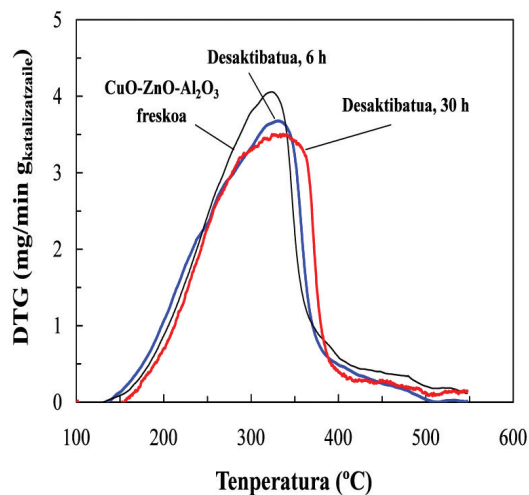


3. irudia. Katalizatzaile freskoari eta koke-eduki ezberdineko katalizatzaileei (2. eta 5. laginak) dagozkien NH_3 -aren TPD kurbak.

Katalizatzailearen azidotasunari dagokionez, koke kantitate handiak behar dira parametro horretan eragina nabarmena izan dadin. 3. irudiak NH_3 -TPD analisisien emaitzak erakusten ditu, honako lagin hauei dagoz-

kienak: katalizatzaile freskoa eta koke-eduki ezberdina duten katalizatzaileak (2. eta 5. laginak). Emaitza horien arabera, 5. laginaren TPD kurba (erdi-mailako koke mailari dagokiona, % 3,0) arinki lekualdatuta agertzen da soilik, katalizatzaile freskoaren kurbarekin alderatuta. 2. laginaren kasuan, ordea, katalizatzailearen koke-edukia handia da (% 5,5), eta egitura azidoaren nariadura nabaria dela ikusten da (azalera nabarmenki txikiagoa da, % 26). Hala, kokearen edukia handia denean, eta funtzio metalikoaren euskarria den Al₂O₃-aren saturazioa gertatu ondoren, karbonodun materiala partzialki ezartzen da γ-Al₂O₃ funtzio azidoan.

Katalizatzailearen desaktibazioa eragin dezakeen beste jatorria funtzio metalikoaren sinterizatzea (desaktibazio termikoa) da. H₂-TPR analisien emaitzen arabera, baztertu egin daiteke kausa hori. 4. irudiak CuO-ZnO-Al₂O₃ funtzio metalikoaren TPR kurbak erakusten ditu, erreazio-denbora ezberdinak erabiliz lorturikoak. TPR kurbek tontor bereizgarria daukate (300 °C inguruan); horren posizioa eta zabalera metalaren oxidazio-erredukzio egoeraren eta gune metalikoen sakabanatze-mailaren menpekoa da, besteak beste. Ikusten denez, katalizatzailearen erabilera-denbora handitzen den neurrian, TPR kurba arinki lekualdatzen da tenperatura altuagotara. Desplazamendu txiki hori kokearen bidezko desaktibazioaren ondorio izan daiteke, kokeak gune metalikoen erredukzio-gaitasunean eragiten duelako [8].



4. irudia. Honako lagin hauei dagozkien H₂-aren TPR kurbak: CuO-ZnO-Al₂O₃ funtzio metaliko freskoa, eta metanolaren sintesian erabili ondoren, erreazio-denbora ezberdinak baliatuz (6 h eta 30 h). Eragiketa-baldintzak: denbora espaziala, 12.8 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile)⁻¹; tenperatura, 275 °C; presioa, 30 bar; H₂/CO erlazio molarra elikaduran, 3/1.

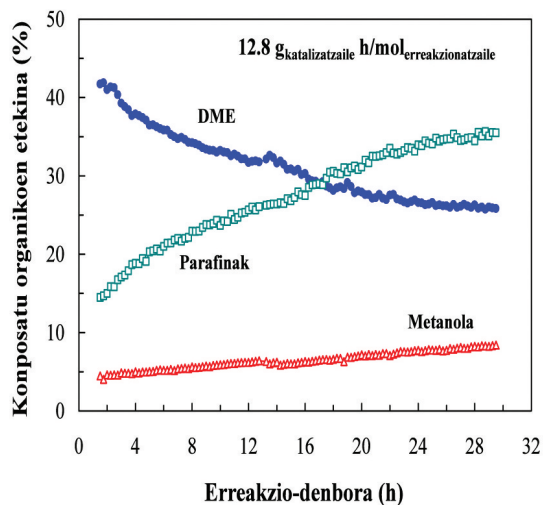
Bada katalizatzailearen sinterizazioa nabarmena ez dela berresten duen beste proba bat: katalizatzailea erreazio-erregenerazio zikloetan erabiltzen bada, haren aktibitatea osorik berreskuratzen da, baldin eta kokea erretzean tenperatura 300 °C-tik behera mantentzen bada [9]. Ondorioz, prozesu honetan desaktibazio itzulezina bazter daiteke.

Emaitzek erakusten duten moduan, katalizatzailearen desaktibazioaren jatorri nagusia kokea CuO-ZnO funtzio metalikoaren gainean ezartzea da. Karbonodun materiala metanolaren sintesi-erreakzioarekin paraleloan eratzen da.

3.2. Katalizatzailearen desaktibazioa denborarekiko

Desaktibazioa kuantifikatzeko, honako konposatu hauen denborarekiko eboluzioa zehaztu da: DME, metanola eta parafinak (metanoa, etanoa eta beste hidrokarburo asetuak). Erabilitako parametroa etekina da: i produktua-
ren etekina (E_i), i produktura eraldatzen den elikaturiko CO-aren ehunekoa da.

5. irudian metanol, DME eta parafinen denborarekiko bilakaera adierazten da. Ikusten denez, erreazio-denbora handitu ahala, DMEaren ekoizpena gutxitzen da, eta hidrokarburoena, berriz, handitu. γ -Al₂O₃ funtzio azidoa soberan dagoenez, funtzio metalikoari erreparatu behar zaio emaitza hauek azaltzeko. Izan ere, denborarekin gutxitzen da CuO-ZnO funtzio metalikoak metanola eratzeko duen ahalmena. DME metanoletik eratzen denez (2. erreazio-urratsean), gero eta DME gutxiago sortzen da.



5. irudia. DME, metanol eta parafinen etekinen denborarekiko eboluzioa. Eragiketa-baldintzak: denbora espaziala, 12.8 (g katalizatzaile) h (mol erreazionatzaile)⁻¹; tenperatura, 275 °C; presioa, 30 bar; H₂/CO erlazio molarra elikaduran, 3/1; erreazio-denbora, 30 h.

Emaitzek adierazten dutenaren arabera, honako hipotesi hau eman daiteke: CuO-ZnO gainazal metalikoaren gainean ezarritako kokeak metanola eratzeko erreakzio-bidea eragozten du; katalizatzaileak metanoa eta parafinak sortzeko duen ahalmena, aldiz, mantentzen da. Hala, metanola eratzten duen erreakzioa desaktibatzen den heinean, ordezeko erreakzio-bideak faboratzen dira eta, ondorioz, parafinen ekoizpena handitzen da.

4. ONDORIOAK

DME eratzeko erabiltzen den katalizatzaile funtzio bikoia desaktibatzekeo arrazoi nagusia, karbonodun materiala ezartzearen ondorioz gertatzen den CuO-ZnO gainazal metalikoaren gutxitzea da. Kokea metanolaren sintesi-erreakzioarekin paraleloan sortzen da, eta funtzio metalikoan ezartzen da. Koke horren kantitatea progresiboki handitzen den heinean, Al₂O₃ euskarrian ezartzen da. Euskarriaren saturazioa gertatzen denean, kokeak partzialki betetzen ditu γ-Al₂O₃ funtzio azidoaren poroak.

5. ESKER ONAK

Artikulu honek Eusko Jaurlaritzaren (IT748-13), Euskal Herriko Unibertsitatearen (UFI 11/39), eta Espainiako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioaren (CTQ2009-13428, CTQ2012-35263) diru-laguntza jaso du.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SEMELSBERGER, T.A.; BORUP, R.L. eta GREENE, H.L. 2006. «Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel». *Journal of Power Sources*, **156**, 497-511.
- [2] ARKHAROV, A.M.; GLUKHOV, S.D.; GREKHOV, L.V.; ZHERDEV, A.A.; IVASHCHENKO, N.A.; KALININ, D.N.; SHARABURIN, A.V. eta ALEKSANDROV, A.A. 2003. «Use of dimethyl ether as a motor fuel and a refrigerant». *Chemical and Petroleum Engineering*, **39**, 330-336.
- [3] YU, J.H.; CHOI, H.G. eta CHO, S.M. 2005. «Performance of direct dimethyl ether fuel cells at low temperature». *Electrochemistry Communications*, **7**, 1385-1388.
- [4] YARIPOUR, F.; BAGHAEI, F.; SCHMIDT, I. eta PERREGAARD, J. 2005. «Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts». *Catalysis Communications*, **6**, 147-152.
- [5] SIERRA, I.; ATEKA, A. eta EREÑA, J. 2013. «Dimetil eterraren sintesia CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ erabiliz. Eragiketa-baldintzen eragina». *EKAIA* **26**, 167-187.

- [6] LUAN, Y.; XU, H.; YU, C.; LI, W. eta HOU, S. 2007. «In-situ regeneration mechanisms of hybrid catalysts in the one-step synthesis of dimethyl ether from syngas». *Catalysis Letters*, **115**, 23-26.
- [7] EREÑA, J.; GAROÑA, R.; ARANDES, J.M.; AGUAYO, A.T. eta BILBAO, J. 2005. «Direct synthesis of dimethyl ether from (H₂ + CO) and (H₂ + CO₂) feeds. Effect of feed composition». *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **3**, A44.
- [8] KAWABATA, T.; MATSUOKA, H.; SHISHIDO, T.; LI, D.; TIAN, Y.; SANO, T. eta TAKEHIRA, K. 2006. «Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation». *Applied Catalysis A: General*, **308**, 82-90.
- [9] HU, J.; WANG, Y.; CAO, C.; ELLIOTT, D.C.; STEVENS, D.J. eta WHITE, J.F. 2005. «Conversion of biomass syngas to DME using a microchannel reactor». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 1722-1727.