

Dimetil eterraren sintesia CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionala erabiliz. Eragiketa-baldintzen eragina

Irene Sierra, Ainara Ateka, Javier Ereña*

Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

*irene.sierra@ehu.es

Jasoa: 2013-03-27

Onartua: 2013-05-07

Laburpena: Gero eta arreta gehiago eskaintzen ari zaio dimetil eterrari (DME), aplikazio anitzeko erregai bezala erabil daitekeelako, eta petrolioaren ordezko energia-iturrietatik (ikatz, gas naturala eta biomasatik) ekoizten delako.

Lan honetan erreazio-eta bakarrean egindako DMEn sintesia aztertuko da. CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ da erabilitako katalizatzailea, zeinak bi funtzio baititu: H₂, CO eta CO₂-tik abiatuz metanola ekoizteko funtzio metalikoa, eta DME sortzeko metanolaren deshidratazioa egiteko funtzio azidoa.

Elkarren segidako bi erreazio-etapatan egiten den prozesuaren aurrean, erreazio-eta bakarrean egindako DMEn sintesiak abantaila termodinamikoak ditu. Izan ere, etapa bakarreko prozesuak oreka termodinamiko desplazaten du, metanola in situ eraldatzen delako. Ondorioz, metanolaren sintesiarekin alderatuz, prozesu berri hori temperatura altuagoak eta presio baxuagoak erabiliz egin daiteke. Gainera, prozesu horrek CO₂ lehengai gisa erabiltzea ahalbidetzen du eta horrela, baliagarria gertatzen da berotegi efektuaren ondorioz gertatzen den klima-aldaketa arintzeko.

Eragiketa-baldintzek (hau da, temperaturak, presioak eta elikaduraren konposizioak) DMEn sintesian duten eragina ikertu da. Aztertu diren parametroak honako hauek dira: CO eta CO₂-ren konbertsioa, DMEn hautakortasuna eta etekina eta produktuen banaketa. Lortu diren konbertsio baloreak bi erreaktoretan egiten den DMEn sintesian lortutakoak baino askoz altuagoak dira. Abantaila nabarmena du metanolaren deshidratazioa errektore berean egiteak; izan ere, 30 bar eta 275 °C-an eta (H₂+CO) elikatzen denean, % 60tik gorako DMEn etekina eta % 5eko metanolaren etekina lortu dira.

Hitz gakoak: dimetil eterra, sintesi-gasa, CO₂, STD prozesua, eragiketa-baldintzak.

Abstract: Dimethyl ether (DME) has received growing attention in the literature, because of its potential use as a multipurpose fuel, and because it can be produced from a wide range of energy sources alternative to oil (coal, natural gas, biomass). In this paper

the synthesis of DME in one reaction step over a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ hybrid catalyst, composed of a metallic function (for the synthesis of methanol from H₂, CO and CO₂) and an acidic function (for the dehydration of methanol to DME) has been studied.

The single-step synthesis of DME has thermodynamic advantages over the process in two consecutive reaction steps, since it displaces the thermodynamic equilibrium towards the production of DME, because methanol is transformed in situ. Consequently, this new process may be carried out at higher temperature and lower pressure than the synthesis of methanol. Furthermore, this process allows for incorporating CO₂ as a raw material, which contributes to attenuating the presence of this gas in the atmosphere and to decreasing the greenhouse effect.

The effect of the operating conditions (temperature, pressure, feed composition) on the conversion of CO and CO₂, selectivity and yield of DME and product distribution has been studied. The conversion values obtained are much higher than those corresponding to the synthesis of DME in two reactors. The advantage of carrying out methanol dehydration in situ is noteworthy, given that it allows for attaining yields higher than 60 % of carbon converted into DME and 5 % into methanol, when (H₂+CO) is fed at 30 bar and 275 °C.

Keywords: dimethyl ether, syngas, CO₂, STD process, operating conditions.

1. SARRERA

Dimetil eterra (DME) gas kolorgea da eta usain gozo berezia dauka, 0,33 ppm-tik gorako kontzentrazioetan hautemangarria. DMEk ez du eragiten korrosiorik metaletan (bai ordea kautxuan eta haren eratorrietan); bestetik, tenperatura eta hezetasun altuko baldintzetan egonkorra da, eta ez da minbizi-eragilea. Bere toxikotasuna metanolarena baino askoz baxuagoa da, eta haren propietate fisikoak petrolioaren gas likidotuenen (LPGen) antzekoak dira. Ondorioz, erraz garraiatzen diren etxe-gasen baldintza berdinetan biltegira eta maneia daiteke.

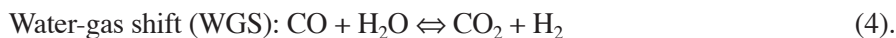
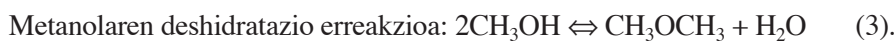
DME disolbatzaile, hoztaile eta erauzketa agente bezala erabil daiteke. Horretaz gain, gas propulstazaile moduan erabiltzen da aerosoletan, eta tindagaien industrian erabiltzeko agente metilatzaile bikaina da. Erregai-zeluletan erabiltzeko hidrogeno-iturri bezala ere erabil daiteke (erreformatu katalitikoaren bidez) [1].

Epe ertainera DME dieselaren edo LPGen ordezeko erregaia izan liteke [2]. Badira hainbat arrazoi: bere zetano indize altua (> 55), erre-kuntzan isuritako CO, NO_x, SO_x eta hidrokarburoen kantitate baxuak, ke ekoizpenik eza, eta motorraren zarata baxuagoa, diesel erregaiarekin alderatuta [3]. Partikulen isurketa murrizteko ahalmena etanolarena baino handiagoa da, azken hori diesel motorretan erabiltzeko abantaila duen beste oxigenodun gehigarria izanik. DMEren lubrifikaziorako ahalmen mugatua eragozpena da diesel motorretan erabili ahal izateko, baina arazo hori beste erregaiekin nahastuz edo gehigarriak erabiliz konpon daiteke [4]. Gainera,

injekzioa egin ahal izateko zehaztapenak egokiak dira automobilen sistema estandarretan erabiltzeko [5]. Ondorioz, DMEn erregai-erabilera diesel ibilgailuen erabilera sustatzeko bidea da. Bide batez, diesel motorren eraginkortasuna gasolina erabiltzen dutenena baino altuagoa denez, CO₂-ren emisioak murrizteko aukera ere eskaintzen du.

Amerikako Estatu Batuez gain, Asiako herrialdeak dira DMEn arreta gehien eskaini dioten herrialdeak [6]. Erregai bezala erabili ahal izateko duen abantailaz gain, DMEn sintesia petrolioaren ordezkoko energi iturriak (ikatz, gas naturala, biomasa) balioztatze bidea da, zeinak ingurumena zuzeneko energi balorizazioa baino gutxiago kaltetzen baitu. Asian merkaturatu ondoren, DME petroliotik eratorritako LPGak ordezkatzeko gai izan liteke eta, etorkizun hurbilean, olefinak eta hidrokarburoak lortzeko lehengaia izan liteke, MTO prozesurako dagoeneko erabilgarri dagoen teknologia baliatuz [7].

H₂, CO eta CO₂-tik abiatuz egiten den STD (syngas-to-DME) prozesuan lau erreakzio gertatzen dira:



Hondakin bezala ekoizturiko CO₂ baliabide moduan birziklatzeko, eta berotegi efektuaren ondorioz gertatzen den klima-aldaketa arintzeko, mesedegarria da CO₂ erabiliz balio altuko konposatu kimikoak (hala nola oxigenodun konposatuak edo hidrokarburoak) eratzeko teknologia eraginkorra garatzea. Orokorrean DME ekoizteko bi estrategia daude, sintesi-gasa (hau da, karbono monoxidoaren eta hidrogenoaren nahastea) eta CO₂ erabiliz:

- i. Lehenengo estrategian, DME bi urratsetan ekoizten da. Lehenengo etapan metanolaren sintesia egiten da, katalizatzaile metalikoa erabiliz. Bigarren etapan katalizatzaile azidoa erabiltzen da metanola DME bihurtzeko. Bi etapak oso ikertuak izan dira bibliografian, baina DMEn interesak ikertzaileak erreakzio horiek aztertzea bideratu ditu berriro.
- ii. Bigarren aukera prozesua etapa bakarrean egitean datza. Honetan, sintesi-gasa eta CO₂ erabiliz DME lortzen da, honako funtzio hauek dituen katalizatzaile hibridoak erabiliz: funtzio metalikoa (CuO, ZnO, Al₂O₃ eta Cr₂O₃ bezalako oxidoez osatuta), metanolaren sintesia egiteko; eta funtzio azidoa (hala nola, γ-Al₂O₃, NaHZSM-5 edo HY zeolitak, SAPO), metanola DMEn eraldatzeko.

Etapak bakarrean egiten den DMEn sintesiak bi abantaila nagusi ditu:

- CO_2 lehengai gisa erabiltzea errazten du, CO_2 -ren bahiketa eskala handian burutzeko lagungarria dena [8].
- DMEn etekina bi urratsetan egiten den prozesuarena baino altuagoa da. Izan ere, errektore berean gertatzen den metanolaren deshidratazio erreakzioak sintesi prozesuaren oreka desplazatzen du [9,10]. Ondorioz, metanolaren sintesiarekin alderatuz, prozesua tenperatura altuagoa eta presio baxuagoa erabiliz egin daiteke. Horrek erreakzio-abiadura azkartzea dakar eta horrela, ahalbidetzen du aktibitate baxuagoko eta merkeagoak diren katalizatzaileak erabiltzea.

Artikulu honetan eragiketa-baldintzek (tenperaturak, presioak eta elikaduraren konposizioak) DMEn sintesian duten eragina ikertu da. Prozesua etapa bakarrean egin da, H_2 , CO eta CO_2 -z osaturiko elikadura erabiliz. Aztertu diren parametroak erreakzionatzaileen konbertsioa, produktuen etekina eta DMEn hautakortasuna dira. Prozesua egiteko erabili den katalizatzaile bifuntzionala bi fasez osatuta dago: metanolaren sintesirako fase metalikoa, eta metanolaren deshidratazioa gertatzeko fase azidoa.

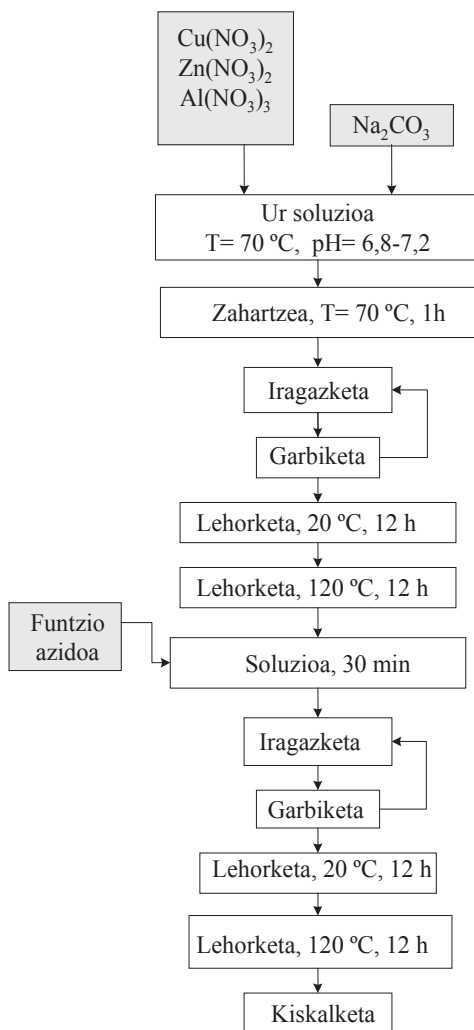
2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1. Katalizatzailea

Katalizatzailearen funtzio metaliko eta azidoaren hautaketa egiteko, kontuan hartu dira eskaintzen duten erraztasuna eta erreproduzigarritasuna. Metanola sintetizatzeke fase aktiboa $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ da, eta dagokion nitrato metalikoak Na_2CO_3 -rekin koprezipitatu prestatu da (pH =7.0 izanik) [11]. $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ funtzio metalikoa burdina edo sulfuroak bezalako zenbait konposatu kimikoz pozoitu daiteke. Hori dela eta, purutasun altuko lehengaiak erabili behar dira katalizatzaile metalikoen prestakuntzan.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12] eta HZSM-5 zeolita (Si/Al erlazio altukoa edo partzialki sodikoa) dira gehien erabiltzen diren funtzio azidoak [8], azidotasun moderatuko beste zeolita mikroporotsuak erabili badira ere [13]. Lan honetan metanolaren deshidratazioa egiteko $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erabili da funtzio azido gisa. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prestatzeko NaAlO_2 esekidura bat HCl -rekin koprezipitatu da, $70\text{ }^\circ\text{C}$ -an, pH-ak 9.0 balioa lortu arte. Ondorengo etapak $70\text{ }^\circ\text{C}$ -an eta ordu batez egindako katalizatzailearen zahartzea («aging»), iragazketa, garbiketa, lehorketa ($20\text{ }^\circ\text{C}$ -an eta $120\text{ }^\circ\text{C}$ -an, 12 orduz etapa bakoitza), eta kiskalketa dira.

Zenbait teknika erabili izan dira $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaile bifuntzionala prestatzeko [14,15]. Horien artean egokiena funtzio metaliko lehorra eta funtzio azidoa ur-disoluzioan nahastean datza (1. irudia).



1. irudia. CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionalaren prestakuntza-etapak.

Prestakuntza-metodo hori erabiliz, CO eta CO₂-ren konbertsio altuko, eta DMEn hautakortasun eta etekin altuko katalizatzaileak lortzen dira. Funtzio metalikoa eta azidoa nahastu ondoren, esekidura iragazten da, eta solidoa garbitu, lehortu (bi urratsetan, 20 °C eta 120 °C-an, 12 h etapa bakoitza) eta kiskali egiten da (300 °C, 6 h). Hautatutako funtzio metaliko eta azidoaren arteko masa erlazioa 2/1 da, konbertsio eta DMEn hautakortasun balio altuenak ematen dituen erlazioa alegia [16].

Katalizatzaileak, erabili baino lehen, oxidazio-erredukzio egonkortze tratamendua jasaten du erreaktorean bertan. Tratamendu horretan, bi gas-korronteen eraginpean jartzen da katalizatzailea: a) H₂ korrontea He-n diluitua (% 10) 200 °C-an 14 orduz, eta b) H₂ korrontea He-n diluitua (% 20) 300 °C-an ordu batez. Katalizatzaileekin egindako saiakuntzak hiru aldiz errepikatu dira. Emaidza esperimentaletan agertzen diren balioak batez bestekoak dira.

1. taulan erakusten dira funtzio metaliko, funtzio azido eta CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionalaren propietate fisikoak, zeinak nitrogenoaren adsortzio/desortzioaren bidez zehaztu baitira (Micromeritics ASAP 2000). Ikus daitekeen bezala, katalizatzaile bifuntzionalak gainazalaren azalera handia dauka (funtzio azidoaren ekarpenagatik), eta bai porotasun altua ere.

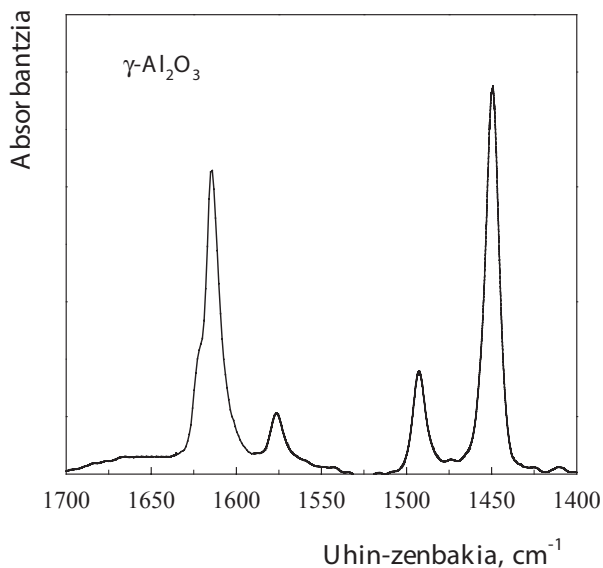
Katalizatzailearen propietate azidoen analisiak berebiziko garrantzia dauka erreakzioan duen portaera ulertzeko [17]. Gune aktiboen izaera ikeritzeko piridinaren adsortzioa erabili da, zeina FTIR espektrofotometroarekin (Nicolet 740 SX) seriean konektatutako ganbera katalitikoan egin baita. Brønsted eta Lewis gune azidoen arteko proportzio erlatiboa piridinaren adsortzioa eta FTIR analisiaren bidez (1400-1700 cm⁻¹ tartean) lortu da; horrek ahalbidetzen du Brønsted gune kopuruarekin proportzionalak diren 1550 cm⁻¹ banden (piridinio ioiari dagozkionak), eta Lewis guneekiko proportzionalak diren 1455 cm⁻¹ banden intentsitatea neurtzea.

1. taula. Banakako funtzioen eta katalizatzaile bifuntzionalaren propietate fisikoak.

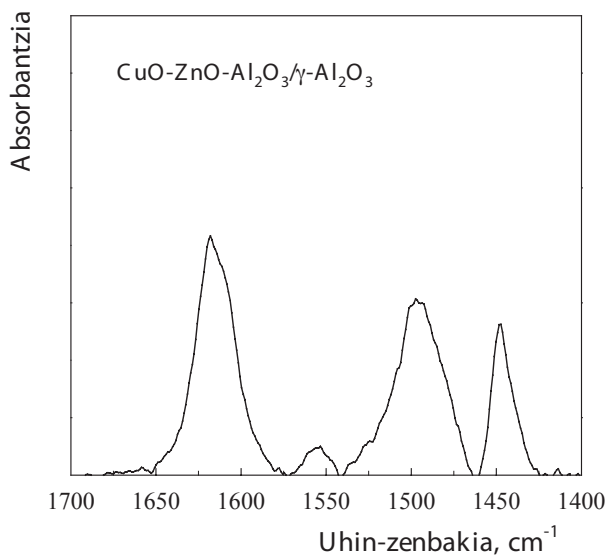
| Katalizatzailea | BET gainazal espezifikoa, m ² g ⁻¹ | Poroen bolumena, cm ³ g ⁻¹ | Poroen batez besteko diametroa, Å |
|--|--|--|---|
| CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ | 54 | 0,21 | 158,0 |
| γ-Al ₂ O ₃ | 396 | 0,44 | 40,6 |
| CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃ | 141 | 0,33 | 100,1 |

2. eta 3. irudietan ikus daitezke 150 °C-an egindako piridinaren adsortzioaren FTIR espektroak (1400-1700 cm⁻¹ tartean); horiek γ-Al₂O₃-ri eta CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionalari dagozkie.

γ-Al₂O₃-ren espektroan (2. irudia) Lewis guneei lotutako piridinaren tontor bereizgarriak ikus daitezke (1455, 1490 eta 1620 cm⁻¹-ko bandak), 1580 cm⁻¹-ra agertzen den banda ahulagoarekin batera. Kasu horretan, Brønsted guneei dagokien banda (1550 cm⁻¹) ez da agertzen; hori bat dator beste ikertzaileek γ-Al₂O₃-rako lortutako emaitzekin [19]. CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionalaren kasuan (3. irudia), Lewis

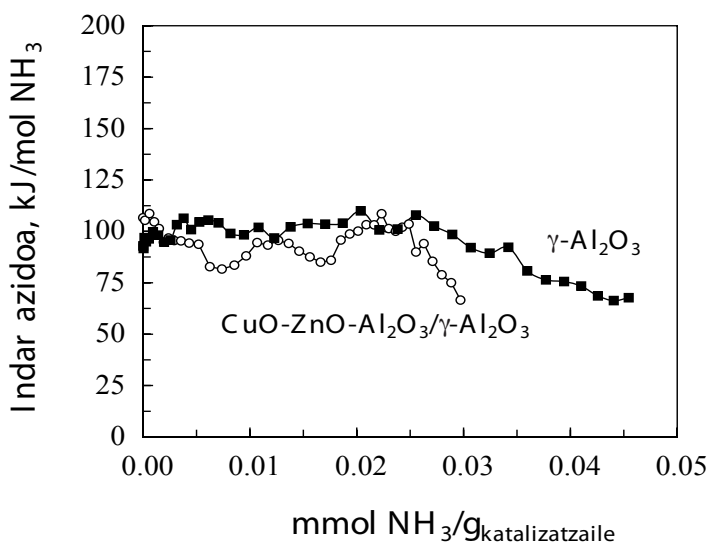


2. irudia. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funtzio azidoaren gainean egindako piridinaren adsortzioaren FTIR espektroa.



3. irudia. $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzailearen gainean egindako piridinaren adsortzioaren FTIR espektroa.

azidotasanaren bandak ikus daitezke berriro. Katalizatzaile bifuntzionalaren eta $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funtzioaren FTIR espektroak alderatzen direnean, agerian da funtzio metalikoa gehitzeak banda berriaren agerpena eragiten duela, hain zuzen ere 1550 cm^{-1} -an, Brönsted guneei dagokien gunean. Brönsted/Lewis erlazioa baztergarria da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funtzio azidoarentzat; katalizatzaile bifuntzionalaren kasuan, aldiz, bere balioa 0,15 da. Ondorioz, $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaile bifuntzionalaren azidotasa Lewis motakoa da nagusiki. Horretaz gain, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eta oxido metalikoen arteko nolabaiteko sinergia dago, zeinak zenbait Brönsted guneen eraketa eragiten baitu [16].



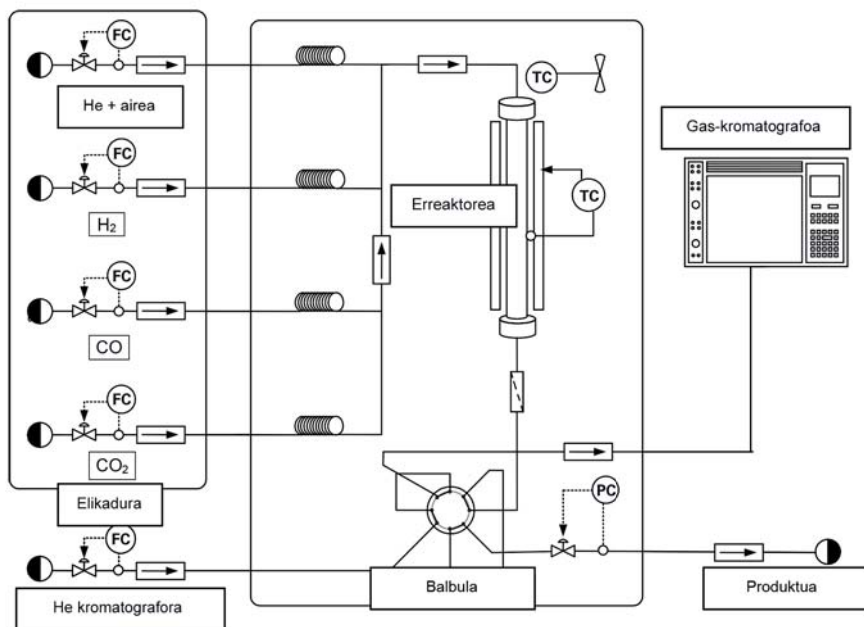
4. irudia. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funtzio azidoaren eta $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaile bifuntzionalaren indar azidoaren banaketa.

Katalizatzailearen indar azidoaren banaketa Setaram TG-DSC-111 kalorimetroa erabiliz zehaztu da. Prozesuan zehar NH_3 -ren adsortzio-bero diferentziala eta adsorbatutako masa neurtu dira. 4. irudiak erakusten du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funtzio azidoaren eta $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatzaile bifuntzionalaren indar azidoaren banaketa. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ren azidotasan osoa $0,046\text{ (mmol NH}_3\text{) (g katalizatzaile)}^{-1}$ da gutxi gorabehera, eta haren indar azidoaren maila $105\text{ kJ (mol NH}_3\text{)}^{-1}$ baliotik hurbil dago. Katalizatzaile hibridoaren kasuan, funtzio metalikoaren agerpenak azidotasan osoa arinki murrizten du, eta bai gune aktiboen indar azidoa ere.

2.2. Erreakzio-ekipoa eta produktuen analisisa

Erreakzio-ekipoak (Autoclave Engineers BTRS Jr., 5. irudia) presio eta temperatura altuetan lan egin dezake (100 bar eta 650 °C arte). Erreakzionatzaileak erreakzio-labean sartzen dira, nahasgailuan 280 °C-ra berotu ondoren. Erreaktorea 6,4 mm-ko barne diametroa eta 152,4 mm-ko luzera duen ohantze finko isoterma da. Ohantzeko eta erreaktorearen barne hormako temperatura kontrolatzeko Eurotherm 847 temperatura-kontrolagailua erabiltzen da. H₂, CO eta CO₂-ren emariak Brooks 5850 emari-neurgailu masikoak erabiliz kontrolatzen dira. Erreakzionatzaileen nahastea zenbait garbigailutan zehar igaroarazten da, katalizatzailea desaktibatzen diren oxigeno, ur eta burdin karboniloaren aztarnak eliminatzeko.

Erreakzio-produktuen analisisa linean konektaturiko Agilent 6890 gas-kromatografoaren bidez egin da, konduktibitate termikoko (TCD) eta sugar bidezko ionizazio-detekttagailuak (FID) erabiliz. Kromatografoak hiru zutabe dauzka, produktuak frakzio ezberdinetan bereizteko: lehenik, zutabe erdikapilarra (HP-1 Crosslinked Methyl Silicone, 15 m × 0,530 mm × 1,50 mm), produktuak frakzioetan bereizteko eta TCD eta FID detekttagailuetan analizatu ahal izateko; bigarrenik, zutabe enpakatua (HP-PLOT/Molsieves15A 30 m × 0,53 mm × 25,0 mm) konposatu oxigenatuen (metanola eta DME)



5. irudia. Erreakzio-ekipoaren eskema.

eta gasen (H_2 , CO, CO_2 eta metanoa) bereizketarako; hirugarrenik, zutabe kapilarra (PONA Methyl Siloxane, $50\text{ m} \times 0,20\text{ mm} \times 0,50\text{ mm}$) FID detektagailuan analizatzen diren hidrokarburoen bereizketa egiteko (C_2 - C_4 parafinak batez ere). Datuen bilketa eta ondorengo analisisia Hewlett-Packard softwarea erabiliz egin da. Kromatogrametan agertzen diren tontorren azaleren balioak masa unitateetara eraldatu dira faktore espezifikoak erabiliz.

Produktuen korrontearen osagaiak identifikatzeko, Agilent 6890 gas-kromatografoa Hewlett Packard 5890 masa espektrometroarekin akoplatu da.

3. EMAITZAK

CO-ren konbertsioa (X_{CO}) kalkulatzeko, kontuan hartu dira CO-ren emari molarra elikaduran, $(n_{CO})_0$, eta errektorearen irteerako korrontean, (n_{CO}) :

$$X_{CO} = \frac{(n_{CO})_0 - n_{CO}}{(n_{CO})_0} 100 \quad (5).$$

Era berean, CO_2 -ren konbertsioa hurrengo espresioa erabiliz kalkulatu da:

$$X_{CO_2} = \frac{(n_{CO_2})_0 - n_{CO_2}}{(n_{CO_2})_0} 100 \quad (6).$$

DMEren hautakortasuna (H_{DME} , % moletan adierazita), DME produktua-
ren karbono edukia-
ren eta errektorearen irteerako korrontean dauden produktu guztien karbono edukien baturaren arteko zatidura bezala kalkulatu da:

$$H_{DME} = \frac{2n_{DME}}{\sum_i n_{C_i}n_i + 2n_{DME} + n_{MeOH} + (n_{CO})_F + (n_{CO_2})_F} 100 \quad (7),$$

non n_{DME} eta n_{MeOH} , produktuen korrontean dauden DME eta metanol produktuen emari molarrak diren, n_{C_i} hidrokarbu bakoitzaren karbono atomo kopurua, eta n_i hidrokarbu horien emari molarra. $(n_{CO})_F$ eta $(n_{CO_2})_F$, erreakzioan eratu diren CO eta CO_2 -ren emari molarrak dira, eta errektorearen irteeran neurtutako emarien (n_{CO} eta n_{CO_2}) eta elikaturiko emarien ($(n_{CO})_0$ eta $(n_{CO_2})_0$) arteko kenketa eginez kalkulatu dira:

$$(n_{CO})_F = n_{CO} - (n_{CO})_0 \quad (8).$$

$$(n_{CO_2})_F = n_{CO_2} - (n_{CO_2})_0 \quad (9).$$

7. ekuazioko $(n_{CO})_F$ eta $(n_{CO_2})_F$ terminoak balio positiboa daukatenean soilik izan dira kontuan. Metanol eta DMEren etekina (E_{MeOH} eta E_{DME}) metanol edo DMEen eraldatzen den elikaturiko karbonoaren (CO edo CO₂ bezala) molen portzentaia da:

$$E_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} 100 \quad (10).$$

$$E_{DME} = \frac{2n_{DME}}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} 100 \quad (11),$$

$(n_{CO}+n_{CO_2})_0$ terminoak elikaturiko CO edo CO₂ konposatuen emari molarak adierazten dituelarik.

Era berean, azpiproduktu bezala ekoizturiko hidrokarburoen etekina (E_{HC}), hidrokarburoen karbono organikoaren molen eta elikaturiko karbono ezorganikoaren molen arteko zatidura bezala kalkulatu da:

$$E_{HC} = \frac{\sum_i n_{C_i} n_i}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} 100 \quad (12).$$

Funtzio metalikoaren ezaugarrien artean katalizatzailea egonkortzeko beharrezkoa den hasiera aldia aurkitzen da. Denboraldi horretan gune aktibo metalikoen oxidazio-erredukzioa gertatzen da [20], eta ondorioz, katalizatzailearen aktibitatea handitzen da, egoera egonkorra lortu arte. Ondoren, katalizatzailearen portaera desaktibazio geldoaren eraginez baino ez da aldatzen. Katalizatzailearen aktibazio denboraldi horren iraupena eragiketa-baldintzen funtzioa da, aldagai jakin batzuen batez ere: adibidez, katalizatzailearen edo elikaturaren konposizioa, eta katalizatzailearen aurretratamendua. Aurrerago erakusten diren emaitzak erreakzionatzaileen konbertsioa maximoa deneko egoera pseudoegonkorari dagozkio. Egoera hori 2 h-ko denboraldiaren ondoren lortzen da, gutxi gorabehera.

Eragiketa-baldintzen eragina aztertu baino lehen, barne eta kanpo difusioaren eragina zehaztu da, katalizatzailearen poroetan zeharrekoa eta partikularen kanpo geruza egonkorrean zeharrekoa, hurrenez hurren. Ikuspuntu zinetikotik, geldo samarra da sintesi-gasa eta CO₂ DMEra eraldatzen dituen erreakzioa. Ondorioz, ez litzateke barne eta kanpo difusioa gertatzeko mugarik egon behar, eta gas-nahasteak ahalmena izan beharko luke katalizatzailearen bolumen osora kontzentrazio-gradientierik gabe irteteko.

Alderdi hori baieztatzeko asmoz, saiakuntzak egin dira partikula-tamaina (0,2, 0,45 eta 0,9 mm) eta erreakzionatzaileen emari molarra aldatuz (0,5, 1,0 eta 2,0 mmol ($H_2+CO+CO_2$) min^{-1}), eta gainerako eragiketa-baldintzak honako balio hauetan konstante mantenduz: erreakzio-denbora, 6 h; tenperatura, 275 °C; presioa, 40 bar; $H_2/CO/CO_2$ erlazio molarra elikaduran, 3/1,5/1; denbora espaziala, 33,33 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile) $^{-1}$. Egiatzatu da eragiketa-baldintza horien eraginpean difusio murrizketek ez dutela eraginik erreakzioan.

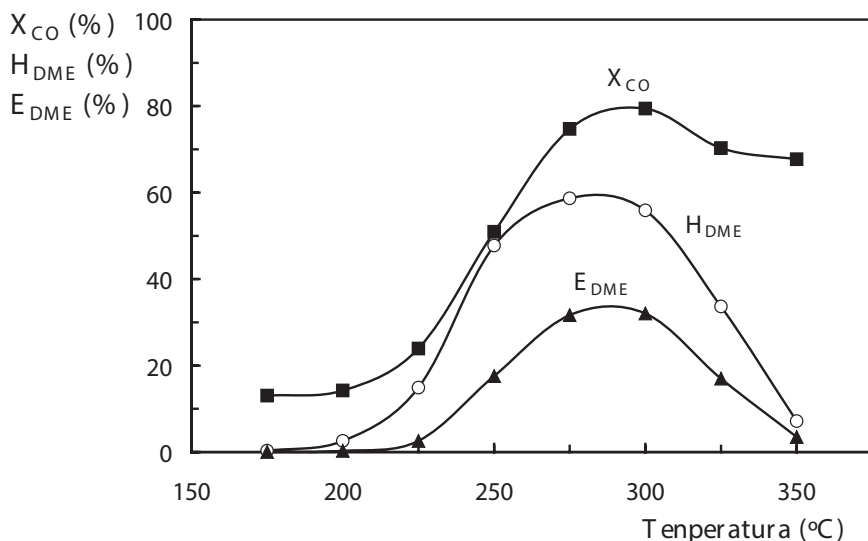
3.1. Tenperaturaren eragina

Saiakuntza batetik bestera, tenperatura aldatu da 175-350 °C tartean, beste eragiketa-baldintzak honako balio hauetan konstante mantenduz: erreakzio-denbora, 6 h; presioa, 40 bar; erreaktiboen emari molarra, 1 mmol ($H_2+CO+CO_2$) min^{-1} ; $H_2/CO/CO_2$ erlazio molarra elikaduran, 3/1,5/1; denbora espaziala, 33,33 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile) $^{-1}$. Saiakuntza dinamikoak egin dira; hau da, tenperatura erreakzioan zehar aldatu da. Saiakuntza horietan lortutako datuak baliozkotzeko asmoz bi saiakuntza egin dira tenperatura konstantepean (275 °C eta 300 °C-an), eta ikusi da lortutako emaitzak saiakuntza dinamikoetan lortutakoen antzekoak direla.

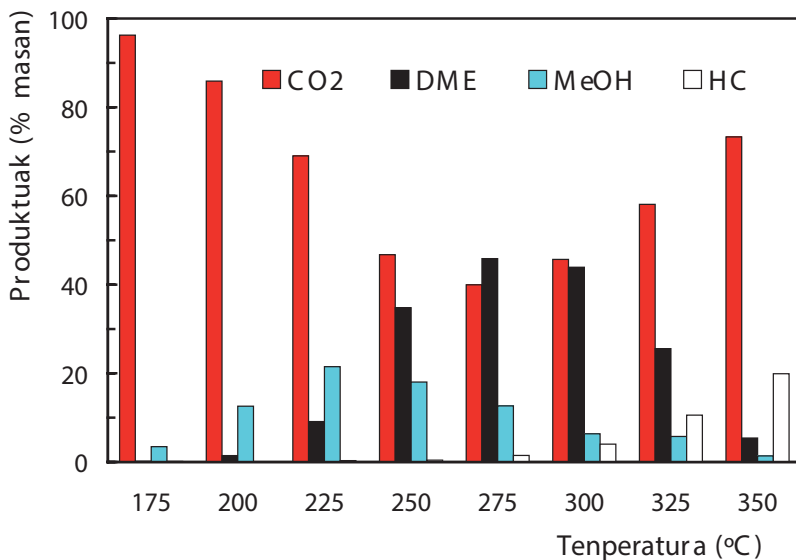
6. irudian erakusten den bezala, tenperaturaren eragina oso garrantzitsua da CO-ren konbertsioan. Parametro hori % 13 eta % 80 artean aldatzen da, tenperatura 175-300 °C tartean handitzen denean. Azken tenperatura hori CO-ren konbertsio maximoari dagokio. DMEn hautakortasuna eta etekinaren portaera antzekoak dira, 275 °C-an balio hobezina erakusten baitute.

Temperatura baxuetan lortzen den CO-ren konbertsio baxua, katalizatzailearen funtzio metalikoan CO eta CO_2 konposatuen artean gertatzen den adsortzio lehiakorren ondorio da. 300 °C-ko tenperaturatik gora ikus daitekeen konbertsioaren jaitsierak bi arrazoi nagusi ditu. Alde batetik, DMEn sintesia exotermikoa izanik, oreka-konbertsioa jaitsi egiten da, eta bestetik, tenperatura altuetan kobrea sinterizatzen da eta, ondorioz, katalizatzailearen aktibitatea nabarmen jaisten da [21].

7. irudian tenperaturak produktuen (hau da, CO_2 , DME, metanol eta hidrokarburoen) banaketan duen eragina erakusten da. Produktu oxigenodunen (metanola eta DMEn) kontzentrazio maximoa 250-300 °C tartean lortzen da. Tenperatura altuagoak erabiltzen direnean hidrokrakeaketa-erreakzioak faboratzen dira. Ondorioz, garrantzitsuagoa da parafina arinen (batez ere metanoaren) eraketa, eta DMEn hautakortasuna nabarmen jaisten da. DMEn krakeaketak ura sortzen du; urak CO-rekin erreakzionatzen du (water-gas shift erreakzioari jarraituz). Horrela, 275 °C-tik gora



6. irudia. Tenperaturaren eragina CO-ren konbertsioan (X_{CO}), DMEn hautakortasunean (H_{DME}) eta DMEn etekinean (E_{DME}).

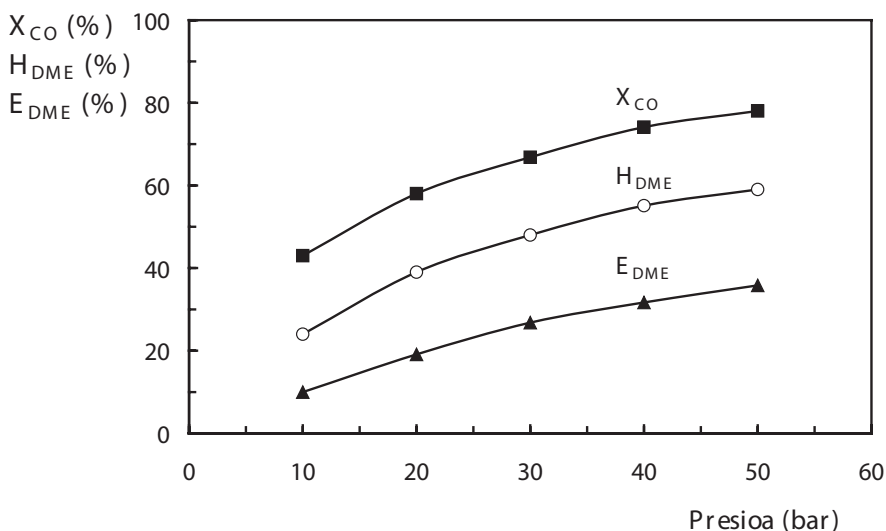


7. irudia. Tenperaturaren eragina produktuen banaketan (% masan).

CO₂-ren etekina handitzen da. Emaitza horiek ikusita, 275 °C-ko tenperatura DMEren sintesia egiteko hoberena dela ikusi da.

3.2. Presioaren eragina

8. irudiak erakusten du presioaren eragina (CO-ren konbertsioan, DME-ren hautakortasunean eta DMEren etekinean). Saiakuntzak 275 °C-an egin dira; beste aldagaien balioak konstante mantentzen dira, tenperaturaren eraginaren ikerketan erabilitako balioetan hain zuzen ere. Ikus daitezkeen bezala, presioa 10-50 bar tartean handitzen denean, CO-ren konbertsioa handitzen da. Hori erraz uler daiteke, kontuan hartzen badugu metanolaren sintesi-erreakzioa erreakzio orokorraren etapa mugatzailea dela, eta erreakzio hori presio altuak erabiliz faboratzen dela. Ondorioz, DME ekoizteko prozesua metanolaren ohiko sintesi prozesuan erabiltzen direnen antzeko presioak erabiliz egin daiteke.

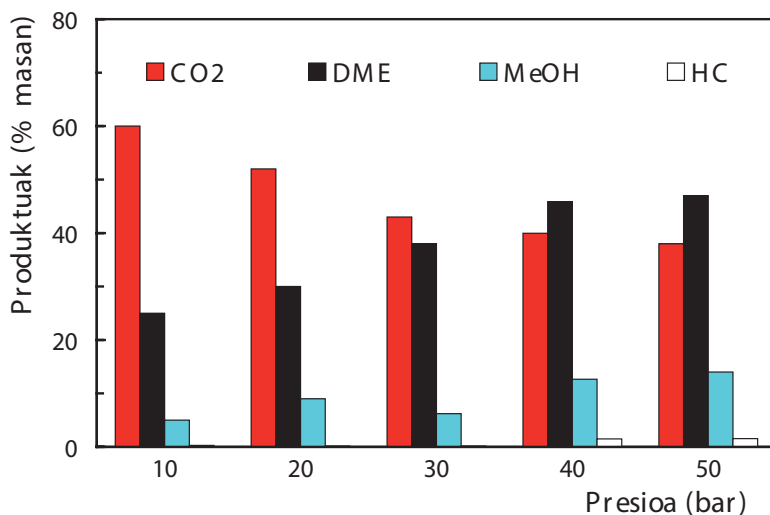


8. irudia. Presioaren eragina CO-ren konbertsioan (X_{CO}), DMEren hautakortasunean (H_{DME}) eta DMEren etekinean (E_{DME}).

Jia eta laguntzaileek DMEren zuzeneko sintesi-erreakzioa egin zuten 100 bar arteko presioak erabiliz, eta ondorioztatu zen erreakzio-parametroak 50 bar-etik gora ia ez direla aldatzen [22]. Haien emaitzak lan honetan agertzen direnen antzekoak dira.

Presioa handitzen den heinean, produktuen korrontearen CO₂-ren edukia murrizten da, eta konposatu oxigenatuena handitzen da (9. irudia).

Izan ere, metanola sortzen duten CO eta CO₂-ren hidrogenazio erreakzioetan jaitxi egiten da mol kopurua. Ondorioz, presioa igotzeak erreakzio horiek faboratzen ditu; ez, ordea, water-gas shift erreakzioa (izan ere, horretan mol kopurua konstante mantentzen da, eta beraz, presioak ez dauka eraginik).



9. irudia. Presioaren eragina produktuen banaketan (% masan).

Gainera, produktuen korrontearen konposizioari dagokionez, presioa handitzen denean C₁-C₄ parafinen edukia handitzen da eta C₅₊ parafina jaisten da. Izan ere, presioak olefina arinen (hau da, metanola eta DMEtik lortutako bitarteko produktuen) hidrogenazioa faboratzen du, eta kondentsazio-erreakzioak (oligomerizazioa, alkilazioa, aromatizazioa) minimizatzen ditu.

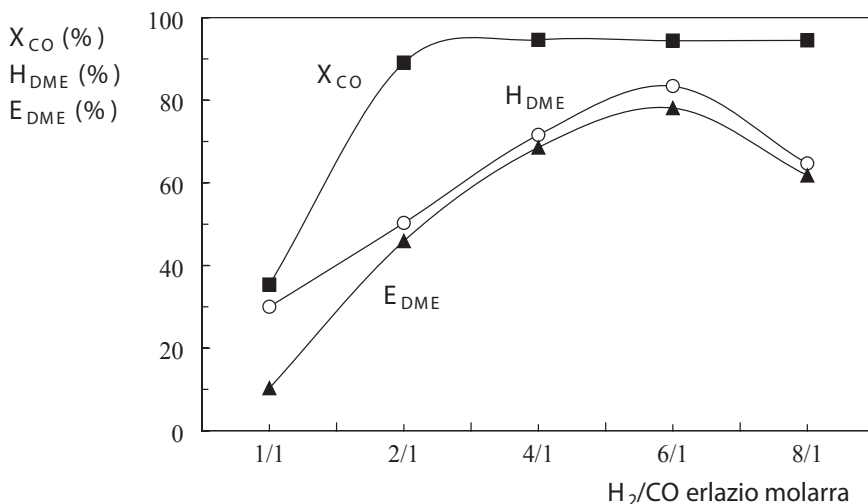
40 bar-eko presiotik gora ez dago aldaketa nabarmenik ikertutako erreakzio-parametroetan. Emaitza horiek ikusirik, prozesua egiteko presio egokiena 40 bar dela ikusi da.

3.3. Elikaturaren konposizioaren eragina

3.3.1. (H₂+CO) elikadura

10. irudian erakusten dira elikaturiko H₂/CO erlazio molar ezberdinei (1/1, 2/1, 4/1, 6/1 eta 8/1) dagozkien erreakzio-parametroen balioak.

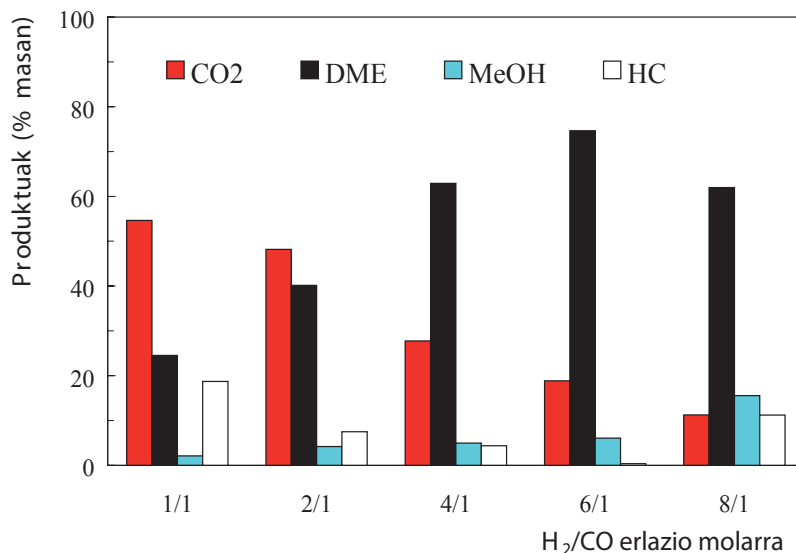
Gainontzeko eragiketa-baldintzak konstante mantendu dira: temperatura, 275 °C; presioa, 40 bar; denbora espaziala, 33,33 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile)⁻¹.



10. irudia. H₂/CO erlazio molarren eragina CO-ren konbertsioan (X_{CO}), DMEren hautakortasunean (H_{DME}) eta DMEren etekinean (E_{DME}).

CO-ren konbertsio maximoa (% 94,7) H₂/CO= 2/1 erlazioarekin lortzen da, eta erlazio altuagoetan konstante mantentzen da. Bestalde, DMEren hautakortasuna eta etekinaren balore maximoak H₂/CO= 6/1 erlazioarekin lortzen dira. Elikaduraren H₂-ren edukia baxua denean (H₂/CO erlazio molarra 2/1 baino baxuagoa), H₂ erreakzionatzaile mugatzailea da eta ondorioz, metanolaren ekoizpena baxua da. Horrek DMEren etekina baxua izatea ekartzen du. Beste alde batetik, H₂-ren kantitate altua elikatzen denean (H₂/CO erlazio molarra 6/1 baino handiagoa), uraren ekoizpena faboratzen da, alderantzizko water-gas shift erreakzioaren bidez (4. ekuazioaren alderantzizkoa). Ondorioz, DMEren etekin baxuagoak lortzen dira, metanolaren deshidratazio erreakzioa (3. ekuazioa) erreakzionatzaileen aldera desplazatzen baita. Hala baieztatu du H₂/CO erlazio ezberdinetarako lortutako produktuen banaketak (11. irudia).

Erreaktorearen irteerako korrontean dagoen hidrokarburo frakzioaren osagai nagusiak metanoa eta C₄ frakzio asea (batez ere isobutanoa) dira. Elikaduraren H₂-ren edukia handitzen den heinean, parafina arinen (nagusiki metanoaren) ekoizpena faboratzen da eta gainontzeko parafinena murrizten da.



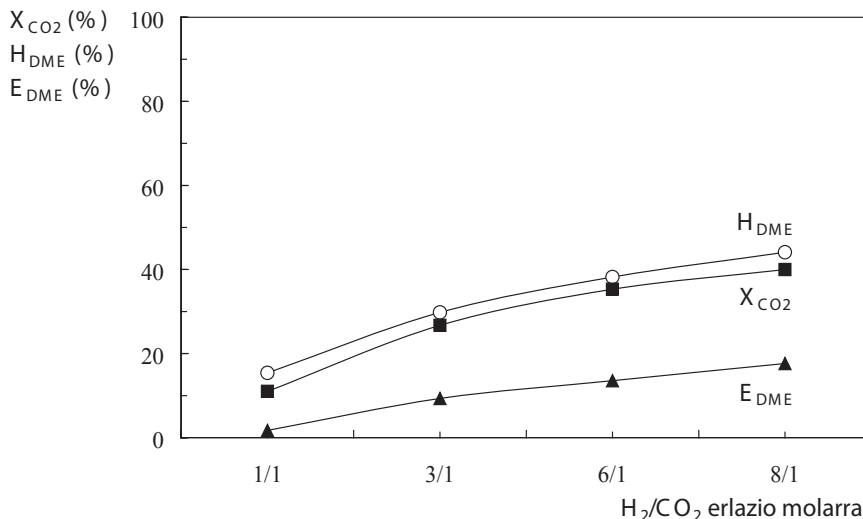
11. irudia. H₂/CO erlazio molarraren eragina produktuen banaketan (% masan).

3.3.2. (H₂+CO₂) elikadura

Atal honetan H₂/CO₂ erlazio molarraren eragina aztertuko da. Horretarako, lau erlazio ezberdin erabili dira (1/1, 3/1, 6/1 eta 8/1), gainontzeko eragiketa-baldintzak konstante mantenduz: temperatura, 275 °C; presioa, 40 bar; denbora espaziala, 33,33 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile)⁻¹.

12. irudian erakusten da elikatutako H₂/CO₂ erlazio molarrak CO₂-ren konbertsioan eta DMEren hautakortasunean eta etekinean duen eragina. Ikus daitekeenez, elikaturiko H₂-ren kantitatea handitzen den heinean, CO₂-ren konbertsioa eta DMEren hautakortasuna eta etekina handitzen doaz progresiboki. Azken bi parametroek lortzen dituzten balio maximoak (H₂/CO₂= 8/1 erlazio molarra erabiliz) % 44,1 eta % 17,6 dira, hurrenez hurren. Elikadura hori erabiliz lortzen diren konbertsio maila eta DMEren etekina, eta (H₂+CO) elikadura erabiliz lortutakoak oso ezberdinak dira. Izan ere, CO elikatuz DMEren etekin maximoa % 78,1 da, zeina H₂/CO= 6/1 erlazio molarra erabiliz lortzen baita (10. irudia). Horren zergati nagusiak hurrengoak dira: 1) CO₂-ren hidrogenazioaren muga termodinamikoak, eta 2) CO₂ elikatzen denean erreakzio-ingurunean dagoen uraren kontzentrazio altuagoa, zeina alderantzizko WGS erreakzioaren bidez eratzen baita [23].

γ -Al₂O₃ funtzio azidoak ura adsorbatzeko ahalmen altua dauka eta horrek gune azidoen aktibitatea mugatzen du [10].



12. irudia. H₂/CO₂ erlazio molarraren eragina CO₂-ren konbertsioan (X_{CO₂}), DMEn hautakortasunean (H_{DME}) eta DMEn etekinean (E_{DME}).

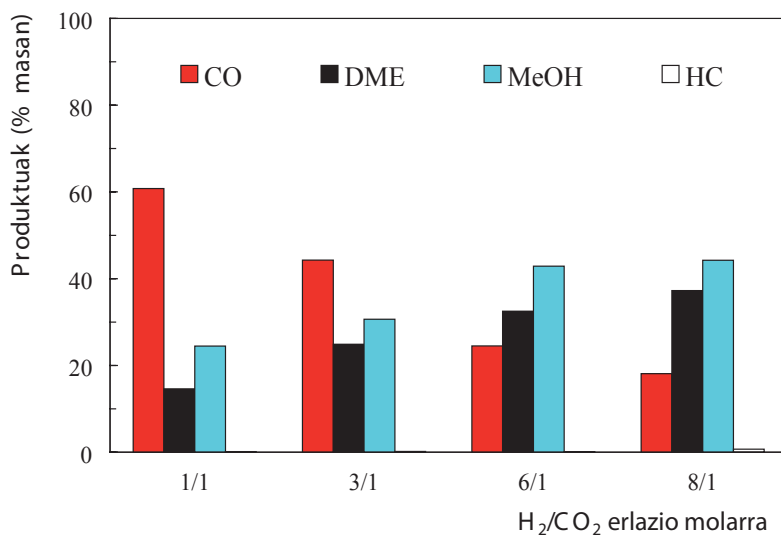
13. irudiak erakusten du erreaktorearen irteerako produktuen banaketa. Hidrokarburoen eraketa esanguratsua da elikaturiko H₂-ren kantitatea altua denean soilik (H₂/CO₂ erlazio molarra= 8/1), eta metanoa da sortzen den produktu bakarra. Katalizatzailearen funtzio metalikoaren zeregina ulertu ahal izateko, water-gas shift (4. ekuazioa) eta metanola sortzeko CO₂-ren hidrogenazio erreakzioa (2. ekuazioa) hartu behar dira kontuan. Horrela, CO₂-n aberatsa den elikadurak ura eta CO-ren eraketa faboratuko du, eta ez metanolarena. Ondorioz, baxua izango da produktuen korrontearen konposatu oxigenatuen (metanola eta DMEn) edukia. Elikaturiko H₂-ren edukia handitzen den heinean, txikiagoak dira metanola sortzeko CO₂-ren hidrogenazio erreakzioaren mugak.

4. ONDORIOAK

CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizatzaile bifuntzionala oso aktiboa da etapa bakarreko DMEn sintesian, H₂, CO eta CO₂-tik abiatuta. Gainera,

prozesu horretan metanola errektorean bertan bihurtzen da (prozesuaren oreka desplazatuz) eta ondorioz, lortzen den DMEn etekina oso altua da.

Erreakzioaren hasierako uneetan (gutxi gorabehera lehenengo bi orduetan), gune aktibo metalikoen oxidazio-erredukzioa gertatzen da eta, ondorioz, katalizatzailearen aktibitatea handitzen da. Egoera egonkorra



13. irudia. H₂/CO₂ erlazio molarren eragina produktuen banaketan (% masan).

behin lortuta, katalizatzailearen portaera desaktibazio geldoaren eraginez baino ez da aldatzen.

Erreakzio-baldintza hobezinak 275 °C-ko temperatura eta 40 bar-eko presioa dira; metanolaren sintesirako ere erabiltzen dira baldintza horiek. Beraz, DMEn sintesi zuzenean metanolaren sintesia eta metanolaren deshidratazioa elkartu daitezke, bi etapan egindako DMEn sintesiarekin alderatuz kostu gehigarririk gabe.

H₂-ren kontzentrazio altuetarako bitarteko olefinak saturatzen dira eta parafinen (batez ere metanoaren) eraketa faboratzen da. (H₂+CO₂) errektorerora elikatzen denean, uraren kontzentrazioa altua da, eta konposatu horren adsortzioaren ondorioz, γ-Al₂O₃ funtzio azidoaren Lewis guneen aktibitatea nabarmen jaisten da.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] TAKEISHI K. eta SUZUKI H. 2004. «Steam reforming of dimethyl ether». *Applied Catalysis A: General* **260**, 111-117.
- [2] ARCOUMANIS C.; BAE C.; CROOKES R. eta KINOSHITA E. 2008. «The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review». *Fuel* **87**, 1014-1030.
- [3] HIDAKA Y.; SATO K. eta YAMANE M. 2000. «High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves». *Combustion and Flame* **123**, 1-22.
- [4] Bhide S.; MORRIS D.; LEROUX J.; WAIN K.S.; PEREZ J.M. eta BOEHMAN A.L. 2003. «Characterization of the viscosity of blends of dimethyl ether with various fuels and additives». *Energy and Fuels* **17**, 1126-1132.
- [5] HWANG J.S.; HA J.S. eta NO S.Y. 2003. «Spray characteristics of DME in conditions of common rail injection system (II)». *International Journal of Automotive Technology* **4**, 119-124.
- [6] PENG X.D.; WANG A.W.; TOSELAND B.A. eta TIJM P.J.A. 1999. «Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 4381-4388.
- [7] CAI G.; LIU Z.; SHI R.; HE C.; YANG L.; SUN C. eta CHANG Y. 1995. «Light alkenes from syngas via dimethyl ether». *Applied Catalysis A: General* **125**, 29-38.
- [8] KIM J.H.; PARK M.J.; KIM S.J.; JOO O.S. eta JUNG K.D. 2004. «DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃ and ZSM-5». *Applied Catalysis A: General* **264**, 37-41.
- [9] EREÑA J.; ARANDES J.M.; BILBAO J.; OLAZAR M. eta DE LASA H.I. 1998. «Effect of the operating conditions on the conversion of syngas into liquid hydrocarbons over a Cr₂O₃-ZnO/ZSM5 bifunctional catalyst». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **72**, 190-196.
- [10] SHEN W.J.; JUN K.W.; CHOI H.S. eta LEE K.W. 2000. «Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation». *Korean Journal of Chemical Engineering* **17**, 210-216.
- [11] EREÑA J.; ARANDES J.M.; BILBAO, J.; AGUAYO A.T. eta DE LASA H.I. 1998. «Study of physical mixtures of Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 catalysts for the transformation of syngas into liquid hydrocarbons». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37**, 1211-1219.
- [12] AGUAYO A.T.; EREÑA J.; SIERRA I.; OLAZAR M. eta BILBAO J. 2005. «Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂». *Catalysis Today* **106**, 265-270.
- [13] JIN D.; ZHU B.; HOU Z.; FEI J.; LOU H. eta ZHENG X. 2007. «Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts». *Fuel* **86**, 2707-2713.
- [14] LI J.L.; ZHANG X.G. eta INUI T. 1996. «Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the

- dispersion of CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ in hybrid catalysts». *Applied Catalysis A: General* **147**, 23-33.
- [15] GE Q.; HUANG Y.; QIU F. eta LI S. 1998. «Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether». *Applied Catalysis A: General* **167**, 23-30.
- [16] GAROÑA R. 2006. *Síntesis de dimetiléter en una etapa. Diseño del catalizador bifuncional, condiciones de operación y modelado cinético. Doktoretza tesia*. UPV/EHU. Bilbo.
- [17] RAMOS F.S.; DUARTE DE FARIAS A.M.; BORGES L.E.P.; MONTEIRO J.L.; FRAGA M.A.; SOUSA-AGUIAR E.F. eta APPEL L.G. 2005. «Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures». *Catalysis Today* **101**, 39-44.
- [18] BENITO P.L.; GAYUBO A.G.; AGUAYO A.T.; OLAZAR M. eta BILBAO J. 1996. «Effect of Si/Al ratio and of acidity of HZSM-5 zeolites on the primary products of methanol to gasoline conversion». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **66**, 183-191.
- [19] LLORENS F.J.; GAYUBO A.G.; CEPEDA E.; AGUAYO A.T. eta BILBAO J. 1998. «The role of shape selectivity and intrinsic selectivity of acidic sites of the catalysts in the skeletal isomerization of n-butenes». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **71**, 6-14.
- [20] EREÑA J.; ARANDES J.M.; BILBAO J.; GAYUBO A.G. eta DE LASA H.I. 2000. «Conversion of syngas to liquid hydrocarbons over a two-component (Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 zeolite) catalyst: Kinetic modelling and catalyst deactivation». *Chemical Engineering Science* **55**, 1845-1855.
- [21] LIU X.M.; LU G.Q.; YAN Z.F. eta BELTRAMINI J. 2003. «Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 6518-6530.
- [22] JIA M.; LI W.; XU H.; HOU S. eta GE Q. 2002. «An integrated air-POM syngas/dimethyl ether process from natural gas». *Applied Catalysis A: General* **233**, 7-12.
- [23] 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.