

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ DME ΣΕ MINI-ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Κ. Καλλίτσης^{1,*}, Χ. Τεμπλής¹, Φ. Κατσαρός², Ν. Παπαγιαννάκος¹

¹ Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Ζωγράφου, Αθήνα, Ελλάδα

² Ίνστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αγία Παρασκευή, Ελλάδα.

(* kkallitsis@yahoo.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο διμεθυλαιθέρας (DME) είναι ο απλούστερος αιθέρας, μία πτητική ουσία, η οποία μπορεί εύκολα να υγροποιηθεί σε πίεση 5-6 bar. Το DME παρουσιάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα που το καθιστούν κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο. Μέσα σε αυτά είναι ο υψηλός αριθμός κετανίου, η τάση ατμών, που είναι παρόμοια με αυτή του υγραερίου και η πολύ χαμηλή τοξικότητα σε σχέση με τη μεθανόλη από την οποία προέρχεται ^[1]. Το DME προορίζεται, κατά κύριο λόγο, για χρήση ως καύσιμο, υποκατάστατο του ντίζελ στις μεταφορές, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανση ^[1,2]. Το DME παράγεται από αέριο σύνθεσης σε ένα ή δύο βήματα. Στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιείται απευθείας σύνθεση DME σε έναν αντιδραστήρα, ενώ στη δεύτερη παράγεται πρώτα η μεθανόλη, με αφυδάτωση της οποίας προκύπτει το DME. Γενικά, προτιμάται η έμμεση μέθοδος, καθώς είναι απλούστερη, λιγότερο ενεργοβόρα και ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος είναι ευκολότερος ^[1]. Όσον αφορά την αντίδραση της αφυδάτωσης της μεθανόλης, κατάλληλοι είναι οι στερεοί όξινοι καταλύτες ^[1,2]. Η χρήση γ - Al_2O_3 παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλη εκλεκτικότητα προς DME ^[1].

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης σε καταλύτη γ - Al_2O_3 και έλεγχος της επίδρασης των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στη χημική αντίδραση. Επιπλέον, η αντίδραση μελετήθηκε σε καταλύτες Al_2O_3 - ZrO_2 , με διάφορες συγκεντρώσεις ZrO_2 , ώστε να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης Zr στη δραστικότητα.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό, μίνι-κλίμακας, σπειροειδή αντιδραστήρα, σταθερής κλίνης. Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν εμπορική γ - Al_2O_3 και τρεις εργαστηριακά παρασκευασμένοι καταλύτες Al_2O_3 - ZrO_2 με συγκέντρωση Zr 0, 5 και 10% κατά βάρος. Τα καταλυτικά σωματίδια Al_2O_3 - ZrO_2 ήταν κοκομετρίας 0,315-0,5 mm, ενώ ο εμπορικός καταλύτης Al_2O_3 μελετήθηκε στην εμπορική του μορφή (σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου 1,8 mm) και σε λειοτριβημένη μορφή, με κοκομετρία 0,315-0,5 mm. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C και σε πίεση 30 atm. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη καθαρότητας 99,9% και ως φέρον αέριο βιομηχανικό H_2 . Το μίγμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγούνταν σε διαχωριστή ισορροπίας αερίου-υγρού και το υγρό από τον πυθμένα του διαχωριστή συλλεγόταν για ανάλυση, ώστε να υπολογιστεί η μετατροπή της μεθανόλης.

Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης εκτιμήθηκε με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus V8.8. Με δεδομένα από τα πειράματα με λειοτριβημένο εμπορικό καταλύτη γ - Al_2O_3 πραγματοποιήθηκε η μελέτη της εγγενούς κινητικής της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν ικανοποιητικά με δύο κινητικά μοντέλα με όρους ανάσχεσης μεθανόλης, τύπου Langmuir-Hinshelwood. Και με τα δύο μοντέλα, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπολογίστηκε 93-94 kJ/mol. Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για την εμπορική γ - Al_2O_3 υπολογίστηκε πολύ κοντά στη μονάδα, υποδεικνύοντας απουσία διαχυτικών περιορισμών. Όσον αφορά την επίδραση της ZrO_2 , οι καταλύτες με συγκέντρωση Zr 0% και 5% κατά βάρος παρουσίασαν παρόμοια δραστικότητα με το φορέα γ - Al_2O_3 , ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης Zr στο 10% οδήγησε σε σαφώς υψηλότερη δραστικότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Azizi Z, Rezaeimanesh M, Tohidian T, Rahimpour MR. (2014). *Chemical Engineering and Processing*, 82: 150-172
[2] Ladera RM, Fierro JLG, Ojeda M, Rojas S. (2014). *Journal of Catalysis*, 312: 195-203