

## ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ DME ΣΕ MINI-ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Κ. Καλλίτσης<sup>1,\*</sup>, Χ. Τεμπλής<sup>1</sup>, Φ. Κατσαρός<sup>2</sup>, Ν. Παπαγιαννάκος<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

<sup>2</sup> Ίνστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα.

(\*[kkallitsis@yahoo.gr](mailto:kkallitsis@yahoo.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

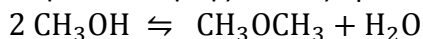
Ο διμεθυλαιθέρας (DME) αποτελεί ένα εναλλακτικό, μη πετρελαϊκής προέλευσης, καύσιμο με παρόμοιες ιδιότητες με το LPG, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του ντίζελ. Το DME παράγεται με αφυδάτωση της μεθανόλης, με τη χρήση στερεών όξινων καταλυτών. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της αντίδρασης σε εμπορικό καταλύτη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , μελέτη των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στην εμπορική μορφή του καταλύτη καθώς και σύγκριση της δραστηριότητας εργαστηριακά παρασκευασμένων καταλυτών  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , με συγκεντρώσεις Zr 0-10% κατά βάρος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό μίνι-κλίμακας αντιδραστήρα, στο θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C και σε πίεση 30 atm. Τα αποτελέσματα με τον εμπορικό καταλύτη σε λειοτριβημένη μορφή συσχετίστηκαν ικανοποιητικά με δύο κινητικά μοντέλα τύπου Langmuir-Hinshelwood με όρους ανάρθεσης μεθανόλης. Ο ίδιος καταλύτης στην εμπορική μορφή σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρου 1,8 mm δεν εμφάνισε διαχυτικούς περιορισμούς στο εύρος 280-325°C. Από τους εργαστηριακούς καταλύτες που εξετάστηκαν, αυτός με συγκέντρωση Zr 10% κατά βάρος παρουσίασε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υπέρμετρη χρήση καυσίμων πετρελαϊκής βάσης για μεταφορικούς σκοπούς είναι ένας από τους κύριους λόγους της ταχείας εξάντλησης του πετρελαίου και έχει συνδεθεί με σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα ζητήματα αυτά έχουν καταστήσει αναγκαία την ανάπτυξη καθαρών, μη πετρελαϊκής προέλευσης καυσίμων. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση του διμεθυλαιθέρα (DME) ως δυναμικά υποκατάστατου του ντίζελ, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας<sup>[1]</sup>.

Το DME είναι ο απλούστερος αιθέρας, μία πτητική ουσία η οποία μπορεί εύκολα να υγροποιηθεί υπό πίεση 6 bar. Το DME παρουσιάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα που το καθιστούν κατάλληλο για χρήση ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Μέσα σε αυτά είναι ο υψηλός αριθμός κετανίου (55-60), οι μειωμένες εκπομπές ρύπων κατά την καύση του και η πολύ χαμηλή τοξικότητα σε σχέση με τη μεθανόλη από την οποία προέρχεται<sup>[1,2]</sup>. Παράλληλα, λόγω της παρόμοιας με το LPG τάσης ατμών του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υπάρχουσες υποδομές<sup>[1]</sup>.

Το πρώτο στάδιο για τη σύνθεση DME είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης, η οποία, τυπικά, γίνεται με πρώτη ύλη φυσικό αέριο<sup>[1]</sup>. Στη συνέχεια, υπάρχουν δύο εναλλακτικές οδοί. Στην πρώτη 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<sup>[1]</sup>. Όσον αφορά την αντίδραση της αφυδάτωσης της μεθανόλης, κατάλληλοι είναι οι στερεοί όξινοι καταλύτες<sup>[1,3]</sup>, με τη χρήση της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  να παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλη εκλεκτικότητα προς DME<sup>[1]</sup>.

## ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της εργασίας είναι η κινητική μελέτη της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης σε καταλύτη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και ο έλεγχος της επίδρασης των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας σε καταλύτες εμπορικών διαστάσεων. Η αντίδραση μελετήθηκε, επίσης, σε καταλύτες  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , με διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{ZrO}_2$ , με στόχο να διερευνηθεί η επίδραση του Zr στη δραστηριότητα. Τα παραπάνω πραγματοποιήθηκαν με συλλογή πειραματικών δεδομένων από εργαστηριακό, μίνι-κλίμακας αντιδραστήρα και χρήση κατάλληλων κινητικών μοντέλων τύπου Langmuir-Hinshelwood.

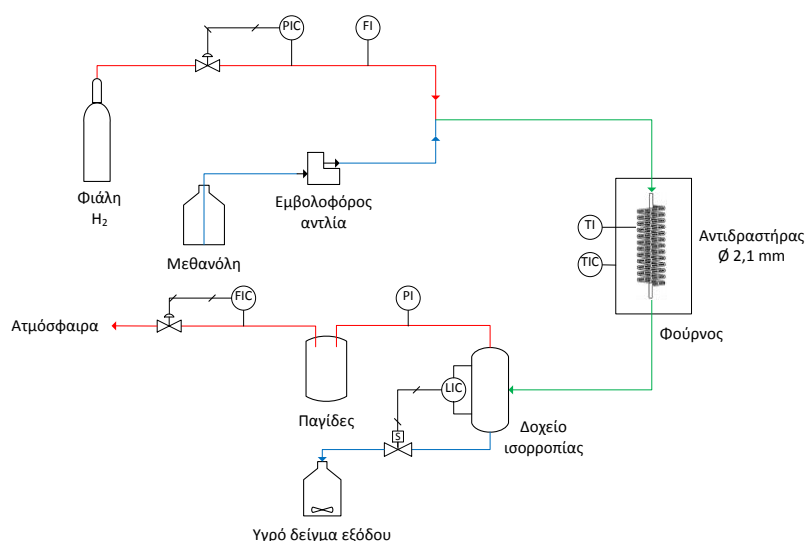
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε μίνι-κλίμακας σπειροειδή αντιδραστήρα <sup>[4]</sup>, με τροφοδοσία μεθανόλη καθαρότητας 99,9% και φέρον αέριο βιομηχανικό  $\text{H}_2$ . Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν εμπορική  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και τρεις εργαστηριακά παρασκευασμένοι καταλύτες  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  με συγκέντρωση Zr 0, 5 και 10% κατά βάρος. Τα βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτών φαίνονται στον Πίνακα 1. Τα καταλυτικά σωματίδια  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ήταν κοκομετρίας 0,315-0,5 mm. Ο εμπορικός καταλύτης  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μελετήθηκε στην εμπορική του μορφή (σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου 1,8 mm) και σε λειοτριβημένη μορφή, με κοκομετρία 0,315-0,5 mm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C, σε πίεση 30 atm και σε εύρος παροχής υγρής και αέριας τροφοδοσίας 3-9 g/h και 0,5-2 NL/h, αντίστοιχα.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηριστικά εξεταζόμενων καταλυτών.

| Καταλύτης                                               | Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g) | Συνολικός όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g) | Μέσο μέγεθος πόρων (nm) |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| εμπορική $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$                 | 210                                  | 0,52                                       | 9,96                    |
| m- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zr:0%)                      | 344                                  | 0,48                                       | 5,50                    |
| m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:5%)  | 250                                  | 0,27                                       | 4,37                    |
| m- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Zr:10%) | 179                                  | 0,24                                       | 5,35                    |

Τα πειράματα διεξήχθησαν στη “Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-Κλίμακας” της Μονάδας Μηχανικής Διεργασιών Υδρογονανθράκων και Βιοκαυσίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας φαίνεται στο Σχήμα 1.



**Σχήμα 1.** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας Μίνι-κλίμακας.

Η μονάδα αποτελείται από τον σπειροειδή αντιδραστήρα που βρίσκεται τοποθετημένος σε φούρνο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, το διαχωριστή αερίου/υγρού, μία εμβολοφόρο αντλία για την τροφοδοσία της μεθανόλης, μία φιάλη με συμπιεσμένο H<sub>2</sub> και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή ελέγχου, με τον οποίο γίνεται η ρύθμιση της λειτουργίας της μονάδας. Το μίγμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγείται στο διαχωριστή και το υγρό από τον πυθμένα του συλλέγεται για ανάλυση, ώστε να υπολογιστεί η μετατροπή της μεθανόλης. Οι ποσοτικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση αερίου χρωματογράφου.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης αφυδάτωσης της μεθανόλης στον εμπορικό καταλύτη γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δεδομένα από πειράματα με τη λειοτριβημένη μορφή του. Τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν ικανοποιητικά με δύο κινητικά μοντέλα αμφίδρομης αντίδρασης με όρους ανάσχεσης μεθανόλης, τύπου Langmuir-Hinshelwood, τα οποία περιγράφονται από τις εξισώσεις (1) και (2):

$$-r_{MeOH}' = \frac{k_1' \left( C_{MeOH}^2 - \frac{C_{H_2O} \cdot C_{DME}}{K_{eq}} \right)}{1 + k_2 C_{MeOH}} \quad (1)$$

$$-r_{MeOH}' = \frac{k_1' \left( C_{MeOH}^2 - \frac{C_{H_2O} \cdot C_{DME}}{K_{eq}} \right)}{(1 + k_2 C_{MeOH})^2} \quad (2)$$

όπου  $-r_{MeOH}'$  ο ρυθμός κατανάλωσης της μεθανόλης ανά μονάδα μάζας καταλύτη,  $C_i$  η συγκέντρωση του συστατικού  $i$ ,  $K_{eq}$  η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της χημικής αντίδρασης και  $k_1'$  και  $k_2$  κινητικές παράμετροι. Η παράμετρος ανάσχεσης  $k_2$  θεωρήθηκε θερμοκρασιακά ανεξάρτητη στο εύρος που μελετήθηκε, ενώ η εξάρτηση της παραμέτρου  $k_1'$  από τη θερμοκρασία θεωρήθηκε ότι περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius, όπως φαίνεται στην εξίσωση (3):

$$k_1' = k_{1,0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

όπου  $E_a$  είναι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης,  $k_{1,0}$  ο προεκθετικός παράγοντας,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $T$  η θερμοκρασία σε Κ.

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης εκτιμήθηκε με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus V8.8, από όπου προέκυψε η εξάρτηση από τη θερμοκρασία που περιγράφεται από την εξίσωση (4):

$$K_{eq} = 7743630 \cdot (T - 273,15)^{-2,375} \quad (4)$$

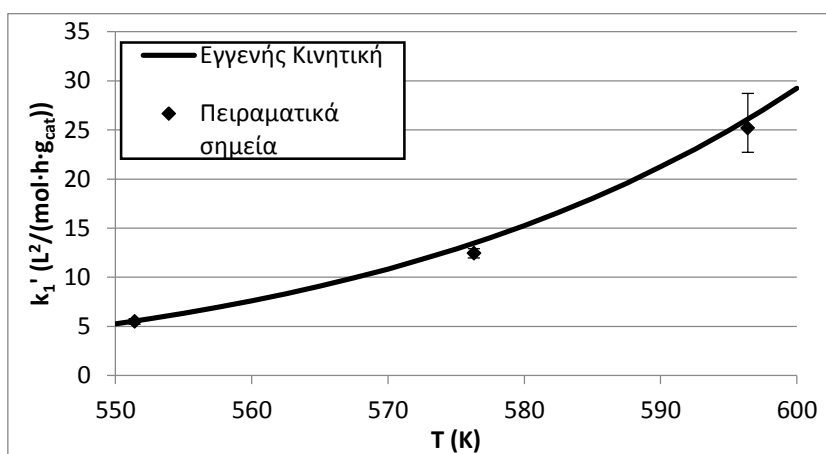
Οι κινητικές παράμετροι  $k_{1,0}$ ,  $E_a$  και  $k_2$  προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των δύο μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα, κάνοντας χρήση της μεθόδου βελτιστοποίησης Nelder-Mead<sup>[5]</sup>. Στον Πίνακα 2 φαίνονται οι βέλτιστες τιμές των κινητικών παραμέτρων.

**Πίνακας 2.** Βέλτιστες τιμές κινητικών παραμέτρων.

| Παράμετρος                                            | Κινητικό μοντέλο (1) | Κινητικό μοντέλο (2) |
|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| $k_{1,0}$ (L <sup>2</sup> /(mol·h·g <sub>cat</sub> )) | 4,48·10 <sup>9</sup> | 3,11·10 <sup>9</sup> |
| $E_a$ (kJ/mol)                                        | 94,02                | 93,13                |
| $k_2$ (L/mol)                                         | 8,81                 | 2,53                 |

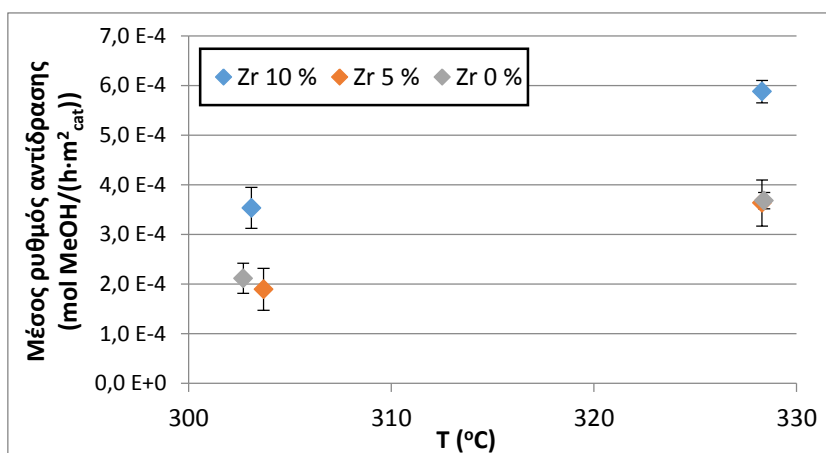
Η επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας του καταλύτη γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην εμπορική του μορφή μελετήθηκε αξιοποιώντας πειραματικά αποτελέσματα στο εύρος 280-325°C. Η τιμή του παράγοντα αποτελεσματικότητας υπολογίστηκε πολύ κοντά στη μονάδα, γεγονός που υποδηλώνει απουσία διαχυτικών περιορισμών. Αυτό παρουσιάζεται, χαρακτηριστικά, στο

Σχήμα 2, όπου, με χρήση του πρώτου κινητικού μοντέλου, συγκρίνονται η εγγενής κινητική σταθερά  $k_1'$  με την αντίστοιχη που προσδιορίστηκε από πειράματα με τον καταλύτη στις εμπορικές διαστάσεις του. Η ίδια συμπεριφορά εμφανίζεται και με χρήση του δεύτερου κινητικού μοντέλου.



**Σχήμα 2.** Σύγκριση πειραματικών τιμών της παραμέτρου  $k_1'$  του πρώτου κινητικού μοντέλου του καταλύτη  $\gamma$ - $Al_2O_3$  στην εμπορική του μορφή (διαμέτρου 1,8 mm), με τις εγγενείς τιμές.

Τέλος, μελετήθηκε η δραστηριότητα των εργαστηριακά παρασκευασμένων καταλυτών  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . Κάθε καταλύτης εξετάστηκε σε δύο θερμοκρασίες στο εύρος 300-330°C και για την ίδια παροχή υγρής τροφοδοσίας και συγκρίθηκε ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης μεθανόλης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη, σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.



**Σχήμα 3.** Μέσος ρυθμός αντίδρασης ανά μονάδα επιφάνειας καταλύτη  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, οι εργαστηριακοί καταλύτες με συγκέντρωση Zr 0 και 5% κατά βάρος παρουσίασαν παρόμοια δραστηριότητα, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης Zr στο 10% οδήγησε σε σαφώς υψηλότερη δραστηριότητα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της αντίδρασης αφυδάτωσης μεθανόλης προς παραγωγή DME, σε εμπορικό καταλύτη  $\gamma$ - $Al_2O_3$  στο θερμοκρασιακό εύρος 220-325°C και σε πίεση 30 atm. Τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν ικανοποιητικά με δύο κινητικά μοντέλα αμφίδρομης αντίδρασης με όρους ανασχεσης μεθανόλης, τύπου Langmuir-Hinshelwood. Με χρήση και των δύο μοντέλων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπολογίστηκε 93-94 kJ/mol.

Διαπιστώθηκε ότι στον εμπορικό καταλύτη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , που διατίθεται σε μορφή σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρου 1,8 mm, δεν υφίστανται εσωτερικοί διαχυτικοί περιορισμοί, στο θερμοκρασιακό εύρος 280-325°C που μελετήθηκε.

Ο εργαστηριακά παρασκευασμένος καταλύτης  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  με συγκέντρωση Zr 10% κατά βάρος παρουσίασε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα στο θερμοκρασιακό εύρος που αυτή μελετήθηκε, 300-330°C.

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour. Chemical Engineering and Processing 82 (2014) 150-172.
- [2] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno. Journal of Natural Gas Chemistry 12 (2003) 219-227.
- [3] R.M. Ladera, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, S. Rojas. Journal of Catalysis 312 (2014) 195-203.
- [4] L.E. Kallinikos, N.G. Papayannakos. Chemical Engineering Science 62 (2007) 5979-5988.
- [5] J.A. Nelder, R. Mead. The Computer Journal 7 (1965) 308-313.