

Test katalityczny – dehydratacja metanolu do eteru dimetylowego

Daniel Macina

Wstęp:

1. Eter dimetylowy (DME) i jego właściwości

Coraz wyższe wymagania związane z ochroną środowiska sprawiają, że konieczne jest zmniejszenie w gazach spalinowych zawartości związków aromatycznych, siarki, sadzy, tlenków azotu i nieprzereagowanych węglowodorów. Można to uzyskać poprzez poprawę jakości stosowanych paliw, co prowadzi do zmian w technologii ich produkcji w rafineriach lub poprzez wytwarzanie nowych paliw, zwłaszcza tych bazujących na surowcach odnawialnych. Mając na uwadze fakt, że paliwa pochodzące z przerobu ropy naftowej nadal dominują na rynku, warto zwrócić uwagę na to, że przedmiotem szerokiego zainteresowania badawczego w ostatnich latach jest eter dimetylowy, który już teraz bywa określany mianem paliwa przyszłości.

Eter dimetylowy jest najprostszym związkiem organicznym z grupy eterów o wzorze chemicznym CH_3OCH_3 . W temperaturze pokojowej jest bezbarwnym gazem o charakterystycznym zapachu. W porównaniu do metanolu DME jest mniej korozyjny, kancerogeny i toksyczny. W czasie jego spalania nie zachodzi emisja zanieczyszczeń pyłowych, co jest związane z niską temperaturą samozapłonu (235°C), wysoką zawartością tlenu (34,8%) oraz brakiem wiązań C-C i siarki w cząsteczce. DME charakteryzuje się bardzo krótkim czasem życia w troposferze, wynoszącym około 5,1 dnia, a jego potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP) maleje z czasem i ma wartość 1,2, 0,3 i 0,1 odpowiednio po upływie 20, 100 i 500 lat. Wybrane właściwości fizykochemiczne DME przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne DME

Parametr	Wartość
Wzór chemiczny	CH_3OCH_3
Masa molowa [g/mol]	46,07
Liczba cetanowa	55-60
Wartość opałowa dolna [kJ/kg]	27,600
Lepkość [kg/m·s] (23°C)	$0,09 \cdot 10^{-4}$
Zawartość tlenu [%]	34,8
Granica wybuchowości [%]	3,4-17,0
Temperatura samozapłonu [$^\circ\text{C}$]	235
Temperatura wrzenia [$^\circ\text{C}$]	-25

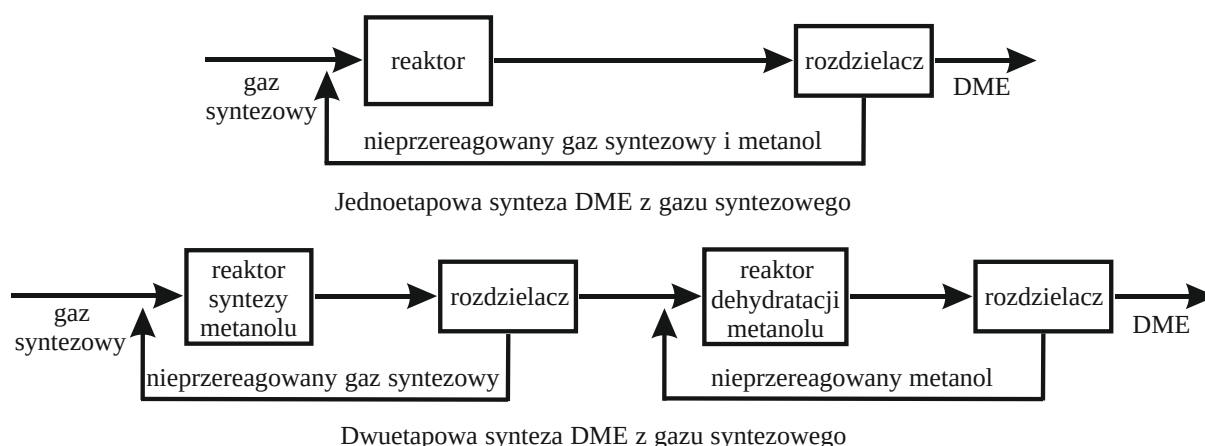
2. Zastosowanie eteru dimetylowego

DME jest stosowany jako gaz pędny w aerozolach, jako czynnik chłodzący oraz prekursor wielu ważnych substancji chemicznych. Badania naukowe wskazują również na możliwość zastosowania eteru dimetylowego w ogniach paliwowych jako nośnika wodoru (ze względu na korzystny stosunek H/C i dużą wartość energetyczną liczoną na jednostkę objętości) oraz w turbinach gazowych do produkcji energii elektrycznej. DME można łatwo skroplić i stosować jako rozpuszczalnik. Z uwagi na właściwości fizyczne zbliżone do LPG, do rozprowadzania i przechowywania eteru dimetylowego w fazie ciekłej korzysta się z systemu dystrybucji LPG. DME może również stanowić paliwo alternatywne dla LPG, LNG, benzyny i oleju napędowego. Szczególnie dobrze sprawdza się w roli paliwa w silnikach wysokopreżnych z uwagi na wysoką wartość liczby cetanowej ($LC = 55-60$), podczas gdy dla oleju napędowego LC wynosi od 40 do 55 (standardowo $LC = 51$). Liczba cetanowa jest wskaźnikiem charakteryzującym zdolność paliwa do samozapłonu w silniku z zapłonem samoczynnym (silnik Diesla), wyznaczana za pomocą paliw i silników wzorcowych. Liczba cetanowa danego paliwa równa się takiej procentowej zawartości n-heksadekanu (cetanu, dla którego $LC = 100$) w mieszaninie z α -metylonaftalenem (dla którego $LC = 0$), przy której zdolność do samozapłonu tej mieszaniny jest taka sama jak badanego paliwa.

Choć eter dimetylowy charakteryzuje się bardzo korzystnymi parametrami odnoszącymi się do procesu spalania w silnikach wysokopreżnych, to jego właściwości fizyczne stanowią główną barierę przed zastosowaniem DME w sektorze transportowym jako samodzielnego paliwa. Niska gęstość, lepkość i bardzo złe właściwości smarne eteru w porównaniu z konwencjonalnymi paliwami sprawiają, że konieczne jest opracowanie wysokociśnieniowych pomp odpowiednich do przetłaczania DME oraz dodatków uszlachetniających, które mogłyby zwiększyć jego lepkość i poprawić spalanie w silnikach z zapłonem samoczynnym. Ponadto długoterminowe testy silników napędzanych eterem dimetylowym, wykazały, że konieczne jest opracowanie nowych elastomerów do produkcji uszczelnień, gdyż tradycyjne materiały stosowane w silnikach wysokopreżnych są niszczone przez DME.

3. Produkcja eteru dimetylowego

Na skalę przemysłową eter dimetylowy otrzymuje się z gazu syntezowego w procesie jedno- lub dwuetapowym (Rysunek 1) lub poprzez bezpośrednią dehydratację metanolu.



Rysunek 1. Otrzymywanie eteru dimetylowego z gazu syntezowego w procesie jedno- i dwuetapowym

W dwuetapowej (pośredniej) syntezie DME z gazu syntezowego najpierw otrzymuje się metanol (równanie 1), który po oddzieleniu od mieszaniny reagentów ulega dehydratacji do eteru dimetylowego (równanie 2). W instalacjach przemysłowych wykorzystujących tą metodę gaz syntezowy i metanol, które nie uległy konwersji odpowiednio do metanolu i DME, są zawracane do reaktorów w celu zwiększenia całkowitej wydajności procesu.



W procesie jednoetapowym (bezpośrednim) zarówno syntezę metanolu jak i jego dehydratację prowadzi się w tym samym reaktorze. Obok wyżej wymienionych procesów opisanych równaniami 1 i 2 mogą zachodzić reakcje konwersji tlenku węgla z parą wodną do dwutlenku węgla i wodoru (równania 3) oraz uwodornienia dwutlenku węgla do metanolu i wody (równanie 4).



Zarówno jednoetapowa jak i dwuetapowa synteza DME posiada zalety i wady. Obecnie do syntezy eteru dimetylowego częściej wykorzystuje się metodę bezpośrednią ze względu na wyższą konwersję CO i wyższą wydajność produkcji DME. Jednak z drugiej strony oddzielenie eteru dimetylowego od mieszaniny wszystkich reagentów (CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₃OH i DME) jest bardziej złożone i kosztowne.

4. Katalizatory w syntezie eteru dimetylowego

W przypadku jednoetapowej syntezy eteru dimetylowego z gazu syntezowego stosuje się katalizatory dwufunkcyjne, posiadające zarówno metaliczne centra aktywne (np. Cu) odpowiedzialne za syntezę metanolu jak i centra kwasowe (Brønsteda lub Lewisa)

katalizujące proces dehydratacji. Dzięki zastosowaniu takich katalizatorów możliwe jest odwadnianie alkoholu powstającego *in-situ* z gazu syntezowego. Ze względu na znaczne ilości ciepła powstającego w czasie bezpośredniej syntezy DME konieczne jest zastosowanie temperatury ok. 250-350°C i wysokiego ciśnienia (nawet do 7 MPa) oraz efektywnego odbioru ciepła i kontroli temperatury, aby zapobiec dezaktywacji katalizatora. Od katalizatorów, oprócz wysokiej aktywności i selektywności do DME, wymaga się długiego czasu optymalnej pracy (tzw. czas życia katalizatora) oraz odporności na zatrucie (zwłaszcza przez związki zawierające siarkę). Dwufunkcyjność katalizatorów można osiągnąć przy użyciu kilku metod, do których zalicza się między innymi:

- fizyczne mieszanie „na sucho” dwóch typów materiałów (katalizatory nisko- i wysokodyspersyjne);
- współstrącanie (np. synteza układu $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$);
- impregnację (np. impregnowanie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ roztworami azotanu miedzi i cynku);
- metodę zol-żel;
- syntezę w fazie ciekłej (synteza katalizatorów w formie zawiesiny).

Istnieje bardzo silna zależność pomiędzy parametrami takimi jak aktywność, selektywność czy szybkość dezaktywacji katalizatora a sposobem jego otrzymywania, dlatego bardzo ważny jest odpowiedni dobór metody jego syntezy.

W przypadku pośredniej syntezy DME z gazu syntezowego, z uwagi na obecność dwóch reaktorów w układzie, stosuje się dwa typy katalizatorów, z których jeden katalizuje syntezę metanolu, podczas gdy drugi odpowiada za jego dehydratację.

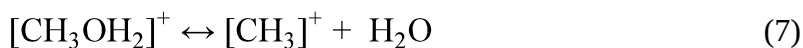
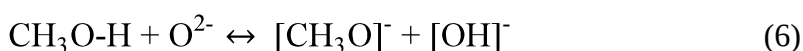
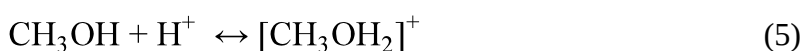
Produkcja DME tylko poprzez dehydratację metanolu na skalę przemysłową prowadzona jest w obecności katalizatorów kwasowych, z których najczęściej stosuje się $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modyfikowane zeolity (HY, H-ZSM-5) czy układy tlenkowe $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Kwasowość powierzchni katalizatora jest istotnym parametrem, który znacząco wpływa na dystrybucję otrzymywanych produktów. Dehydratacja metanolu w obecności katalizatorów z silnymi centrami kwasowymi prowadzi do produkcji lekkich olefin jako produktów głównych oraz przyspiesza tworzenie depozytu węglowego, podczas gdy katalizatory ze średnimi i słabymi centrami przekształcają metanol głównie do DME.

5. Mechanizm reakcji dehydratacji metanolu do eteru dimetylowego

Jak już wcześniej wspomniano, dehydratacja metanolu do DME jest przyspieszana przez katalizatory kwasowe, a dystrybucja produktów reakcji odwodnienia silnie zależy od

mocy centrów kwasowych. Zaproponowano kilka mechanizmów tej reakcji w oparciu o oddziaływania pomiędzy cząsteczkami metanolu a centrami kwasowymi i/lub zasadowymi na powierzchni katalizatora. Można je podzielić zasadniczo na dwie grupy, do których zalicza się reakcje dwucząsteczkowe przebiegające wg. mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda (LH) lub wg. mechanizmu Eleya-Rideal (ER).

Mechanizm LH zakłada obecność zarówno centrów kwasowych, jak i zasadowych na powierzchni katalizatora. Zgodnie z nim dehydratacja metanolu zachodzi na centrach kwasowych i na sąsiadujących z nimi centrach zasadowych. Z dwóch cząsteczek metanolu tworzą się jony CH_3OH_2^+ i CH_3O^- (równania nr 5 i 6), z których ostatecznie powstaje jedna cząsteczka wody i jedna cząsteczka DME (równania nr 7 i 8).



Reakcja opisana równaniem nr 5 przebiega na centrum o naturze kwasowej, podczas gdy reakcja opisana równaniem nr 6 zachodzi na centrum o naturze zasadowej. Etapem limitującym szybkość całego procesu jest rekombinacja $[\text{CH}_3]^+$ i $[\text{CH}_3\text{O}]^-$ do DME (równanie nr 8).

Z kolei mechanizm ER zakłada oddziaływanie cząsteczek metanolu wyłącznie z centrami kwasowymi. Centrum kwasowe na powierzchni katalizatora „atakuje” nukleofilowy atom tlenu w cząsteczce metanolu (równania nr 5), co prowadzi do utworzenia na powierzchni katalizatora jonu metoksoniowego, z którego następnie powstaje silnie elektrofilowy kation metylowy (równania nr 7). W kolejnym etapie zaadsorbowany na powierzchni kation metylowy ponownie „atakuje” nukleofilowy atom tlenu cząsteczki metanolu obecnej w fazie gazowej, co prowadzi do otrzymania molekuły DME i odtworzenia centrum kwasowego na powierzchni katalizatora (równanie nr 9).



Literatura:

1. S. Bhattacharya et al., *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013) 577
2. J. Bandiera, C. Naccache, *Applied Catalysis* 69 (1991) 139
3. T.H. Fleisch et al., *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 9 (2012) 94
4. K.B. Kabir et al., *Computers & Chemical Engineering* 48 (2013) 96

5. T. A. Semelsberger et al., *Journal of Power Sources* 156 (2006) 497
6. J. Hupka, R. Aranowski, *Eter dimetylowy paliwem XXI w.?*, Czysta Energia, Numer 4/2006 (53), za <http://e-czytelnia.abrys.pl/?mod=tekst&id=6001>, dostęp 14.03.2014

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest określenie aktywności katalitycznej oraz selektywności do DME danego materiału w reakcji dehydratacji metanolu do DME.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Odważyć 100 mg próbki i umieścić w reaktorze na pierwszej warstwie waty kwarcowej.
2. Na próbkę nanieść drugą warstwę waty kwarcowej.
3. Reaktor umieścić w piecu, połączyć z układem dopływu mieszaniny reakcyjnej oraz umieścić termoparę w kapilarze reaktora.
4. Wylot z reaktora połączyć z chromatografem gazowym.
5. Odkręcić butlę z He i otworzyć zawór z He.
6. Na regulatorze przepływu Brooks na kanale 1 ustawić „Normal”.
7. Uruchomić piec i chromatograf oraz programy do ich sterowania - Lumel Proces (sterowanie piecem) i Peak393 (obsługa chromatografu).
8. W programie Lumel Proces załadować program do odgazowania (nr 3).
9. Otworzyć dopływ H_2 (nad drzwiami i po lewej stronie chromatografu) oraz dopływ N_2 z generatora.
10. W programie Peak393 załadować metodę pomiaru w zakresie temperatur od 150 do 300 °C z krokiem co 25°C oraz komponenty GC.
11. Po zakończeniu odgazowania uruchomić wiatraczek w celu przyspieszenia chłodzenia reaktora.
12. Po osiągnięciu temperatury mniejszej od 150°C połączyć saturator z układem pomiarowym i odczekać około 15 min.
13. W programie Lumel Proces po 15 min uruchomić program (nr 4) i odczekać 9 min.
14. Po upływie 9 min poprzez naciśnięcie spacji na aktywnym oknie programu Peak393 uruchomić metodę pomiaru dehydratacji metanolu.
15. Po zakończonym pomiarze schłodzić reaktor w przepływie He.
16. Zamknąć wszystkie programy na komputerze, wyłączyć chromatograf i piec, zamknąć zawór z He, dopływ H_2 i N_2 oraz zakręcić butlę z He.

Sprawozdanie:

1. W krótkim wstępie teoretycznym omówić stosowane na dużą skalę metody syntezy eteru dimetylowego oraz jego zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (koniecznie podać odnośniki literaturowe!).
2. Wyniki przeprowadzonego testu katalitycznego przedstawić w tabeli, której wzór podano poniżej (Tabela 2) – zanotować pola powierzchni pików pochodzących od metanolu, eteru dimetylowego oraz sumaryczną wartość pól powierzchni pozostałych produktów reakcji (produkty uboczne) w danej temperaturze.

Tabela 2. Wyniki przeprowadzonego testu katalitycznego dla materiału X

Temperatura	Pole powierzchni pików CH₃OH	Pole powierzchni pików DME	Sumaryczne pole powierzchni pików produktów ubocznych
150°C			
175°C			
200°C			
225°C			
250°C			
275°C			
300°C			

3. Obliczyć stopień konwersji CH₃OH (α) oraz selektywność do DME (S) dla danej temperatury korzystając z poniższych równań:

$$\alpha [\%] = \frac{A_{DME} + A_{p.ub.}}{A_{CH_3OH} + A_{DME} + A_{p.ub.}} \cdot 100\% \quad (10)$$

$$S [\%] = \frac{A_{DME}}{A_{DME} + A_{p.ub.}} \cdot 100\% \quad (11)$$

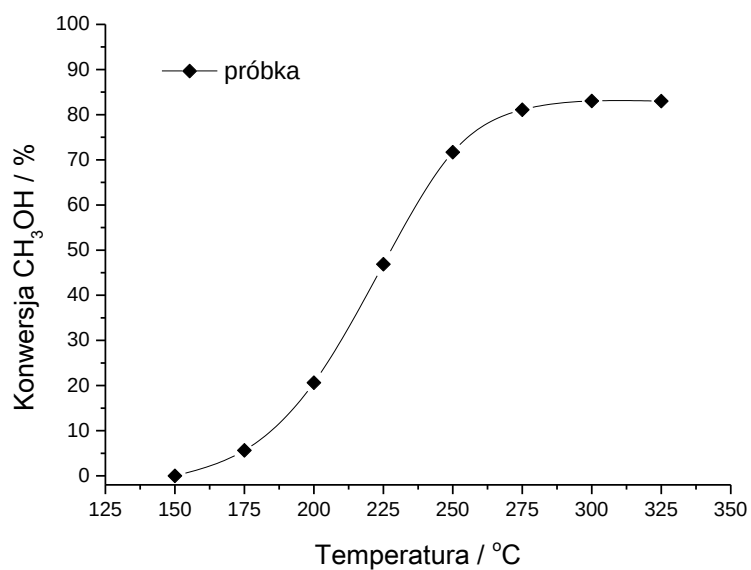
gdzie:

A_{DME} - pole powierzchni pików DME

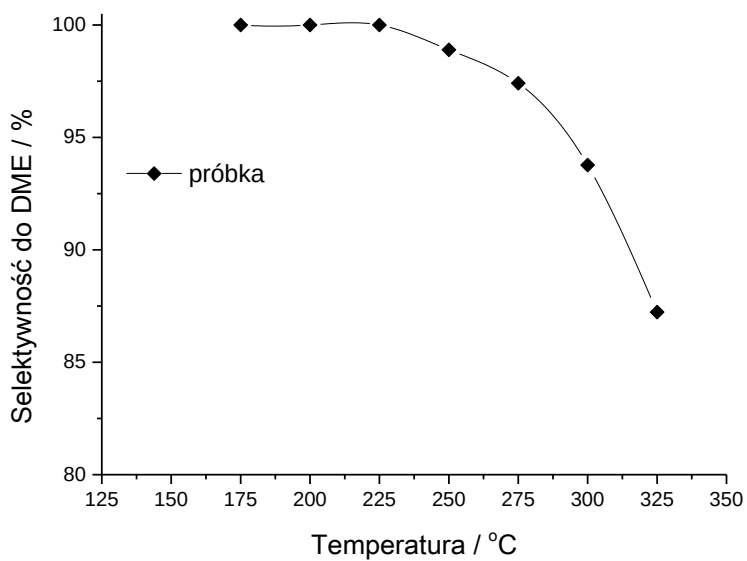
$A_{p.ub.}$ - sumaryczne pole powierzchni pików produktów ubocznych

A_{CH_3OH} - pole powierzchni pików CH₃OH

4. Sporządzić wykres zależności stopnia konwersji CH₃OH od temperatury (Rysunek 2) oraz selektywności do DME od temperatury (Rysunek 3).



Rysunek 2. Przykładowy wykres zależności stopnia konwersji CH₃OH od temperatury



Rysunek 3. Przykładowy wykres zależności selektywności do DME od temperatury

5. Przedstawić wnioski z przeprowadzonego eksperymentu – ocenić efektywność działania przebadanego materiału w procesie dehydratacji metanolu, odnosząc się do zmian stopnia konwersji metanolu i selektywności do DME oraz określić zakres temperaturowy optymalnej pracy katalizatora.