

## PETROLIOAREN ORDEZKO ERREGAIEN LORPENA SINTESI-GASAREN ETA CO<sub>2</sub>-AREN BIDEZ

Javier Ereña, Raúl Garoña, José M. Arandes, Andrés T. Aguayo, Javier Bilbao

*Ingeniaritza Kimikoa Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea*

### ABSTRACT

In this paper two new processes have been studied for the transformation of syngas (a mixture of carbon monoxide and hydrogen) and carbon dioxide: 1) synthesis of gasoline over a bifunctional catalyst; 2) catalytic synthesis of dimethyl ether. The following aspects have been studied for these processes:

- *Catalyst.* Several bifunctional catalysts (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/HZSM-5 for gasoline synthesis; CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 for DME synthesis) have been prepared, following new methods of preparation, and characterized, for measuring the physical, chemical and acidic properties of the solid.
- *Operating conditions:* physical steps, temperature, pressure, composition of the feed and space time.

All catalyst prepared show a good behavior in terms of activity, selectivity and yield of products.

### LABURPENA

Lan honetan sintesi-gasa (hau da, karbono monoxidoaren eta hidrogenoaren nahastea) eta karbono dioxidoa lehengai gisa erabiltzen dituzten bi prozesu berri aztertzen dira: 1) gasolinaren lorpen-prozesua katalizatzaile bifuntzionalen bidez; 2) dimetileteraren sintesi-prozesu katalitikoa. Prozesu hauetan hurrengo aldeak aztertu dira:

- *Katalizatzailea.* Katalizatzaile bifuntzional ugari (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/HZSM-5 motatakoak gasolinaren sintesian; CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eta CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 motatakoak DME-aren sintesian) prestatu dira (prestakuntza-metodo desberdinak eta berriak erabiltzen) eta karakterizatu dira (propietate fisikoak, kimikoak eta azidoak neurtzeko).
- *Operazio-baldintzak:* etapa fisikoak, tenperatura, presioa, elikaduraren konposizioa eta denbora espaziala.

Prestaturiko katalizatzaile guztien portaera ona izan da, aktibitate, hautakortasun eta etekin altuak lortu baitira.

## 1. SARRERA

Gaur egun, garraio-sektorearen energi beharrezana petroliotik ateratako erregai likidoei esker betetzen da. Erregaien kontsumoa gero eta handiagoa denez, eta petrolioaren erreserbak mugatuak izateaz gain munduan zenbait tokitan kontzentraturik daudenez, gas naturalaren edo ikatzaren erreserba handien bidez erregai likidoak lortzearen interesa suspertzen ari da.

Azken urte hauetan C<sub>1</sub>-en kimika ikarragarri garatzen ari da (Roberts eta Elbashir, 2003; Yamada, 2003). C<sub>1</sub>-en kimika atomo bat karbono duen molekulen (hau da, karbono monoxidoaren, karbono dioxidoaren, metanoaren, metanolaren) erabilpenean dago oinarrituta eta konposatu kimiko baliogarriak, bitarteko konposatu petrokimikoak eta petrolioaren ordezkoko erregai garbiak lortzeko bidea da. C<sub>1</sub> molekulen iturririk garrantzitsuenak, petrolioz gain, gas naturala, ikatza, biomasa eta hondakin organikoak dira.

Energiaren erabilpen eraginkorra, ahal den neurrian eragin kaltegarririk gabe ingurugiroan, bete behar den helburua da gure gizartean. Ikuspuntu honetatik Diesel motorearen erabilpena bultzatu behar da, motore honen eraginkortasuna gasolina erabiltzen duen motorearena baino handiagoa baita. Gainera, kalitate handiko Diesel erregai garbiak garatzea eta erabiltzea bultzatu behar da. Zentzu honetan, dimetileterra (DME-a) eta Fischer-Tropsch sintesitik datozkigun Diesel erregaiak petroliotik lorturikoak baino askoz ere garbiagoak dira, CO<sub>x</sub>-en, NO<sub>x</sub>-en, SO<sub>x</sub>-en eta partikulen emisioak oso txikiak direlako. Hau kontsideratuz, azken urte hauetan hurrengo atalak sakon ikertzen ari dira:

1. Sintesi-gasaren lorpen katalitikoa biomasatik eta gas naturaletik.
2. Fischer-Tropsch (FT) sintesia: katalizatzaile hautakorrak erabiltzen badira, Diesel erregaien etekina igo daiteke.
3. Gasolina sintetikoaren lorpena sintesi-gasetik: katalizatzaile bifuntzionalak erabiliz, errektore bakar batean sintesi-gasa metanol bilakaera eta, batera, gasolinaren sintesia egin daitezke. Honela, FT sintesiaren desabantairik nagusia, bere hautakortasun eza gasolinera eta Diesel erregaira hain zuzen ere, gainditzen da, COaren konbertsioa ikaragarri handituz gainera.
4. Metanolaren eta DME-aren sintesia: katalizatzaile berriak garatzen ari dira, tenperatura baxua, ikuspuntu termodinamikotik egokiena dena, erabili ahal izateko.

Lan honetan sintesi-gasa (hau da, karbono monoxidoaren eta hidrogenoaren nahastea) eta CO<sub>2</sub>-a lehengai gisa erabiltzen dituzten bi prozesu berri aztertzen ditugu:

- Gasolinaren lorpen-prozesu zuzena katalizatzaile bifuntzionalen bidez, FT prozesua baino hautakorragoa dena.
- DME-aren sintesi-prozesu katalitikoa. DME-a gero eta interesa gehiago duen produktua da, batez ere Diesel-motoreetan erabil daitekeen erregai garbia eta merkea delako. Hau dela eta, XXI. mendeko erregairik erabiliena izan omen daiteke.

Bi prozesu hauetan metanolaren sortzea lehendabiziko etapa da eta, gainera, CO<sub>2</sub>-a lehenagai gisa erabil daiteke. Honela, atmosferan gas honen kontzentrazioa murrizten da, berotegi-efektuaren aurkako aukera izanik.

## 2. ESPERIMENTALA

### 2.1. Katalizatzaileen prestakuntza eta karakterizazioa

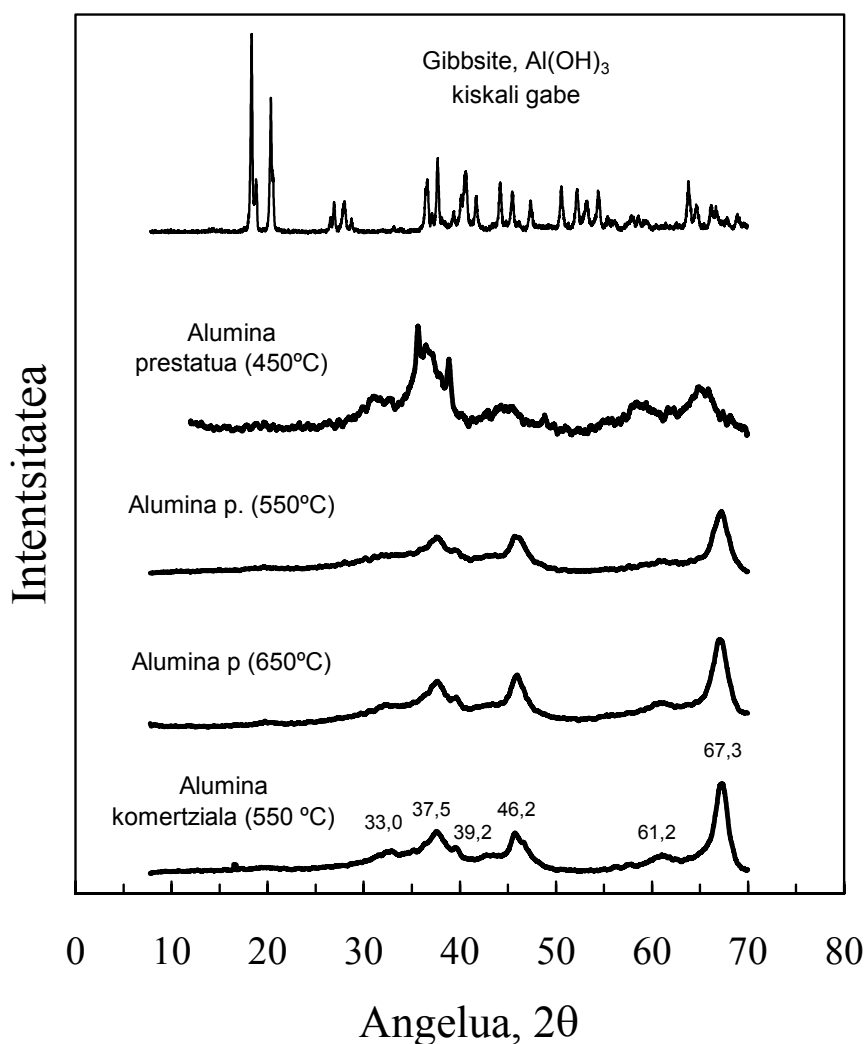
Gasolinaren eta DME-aren sintesian katalizatzaile bifuntzionalak erabiltzen dira. Katalizatzaile hauek bi funtzioz daude osatuta: funtzio metalikoa, sintesi-gasa eta CO<sub>2</sub>-a metanol bihurtzen dituen, eta funtzio azidoa, azidotasunaren arabera metanola gasolina edo DME bihurtzen duena.

Hauspeatze-metodoa da gehien erabiltzen den prestakuntza-metodoa katalizatzaile aktiboak eta eraginkorrak eskuratzeko. Hauspeatzea nahi den osagaia disolbaturik duen ur-disoluzioari edo disoluzio organikoari hauspeatzailea gaineratzean datza. Prestakuntzan katalizatzailearen ezaugarriak finkatzen direnez, gatzen izaera eta hauspeatzeko erabiltzen diren agenteen izaera, osagaien kontzentrazioa, pH-a, temperatura eta denbora zehatz-mehatz kontrolatu behar dira.

Behin prestatuak katalizatzaileak karakterizatu dira, propietate fisiko, kimiko eta azidoak neurtzeko. Propietate hauek katalizatzailearen portaera (aktibitatea, hautakortasuna, desaktibazioaren aurkako erresistentzia) erreakzioaren zehar finkatzen dute. Funtzio metaliko, azido eta katalizatzaile bifuntzionalen ezaugarri fisikorik garrantzitsuenak 1. Taulan erakusten dira. Propietate fisikoak Micromeritics ASAP 2000 ekipoan neurtu dira. Orokorrean, gainazal espezifikoko altuko solidoak dira, poroen tamaina zehatza izanik. Adibide gisa, DME-aren sintesian erabiltzen den eta temperatura desberdinetan kiskali den  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ren X izpien difraktogramak (Philips PW 1710 difraktometroan lorturikoak), 1. Irudian erakusten dira. Funtzio azido hau erabat garatzeko gutxienez 550 °C-ko kiskalketa-tenperatura erabili behar da.

1. Taula. Prestaturiko katalizatzaileen propietate fisikorik garrantzitsuenak.

Katalizatzailea	S <sub>g</sub> BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>p</sub> (Å)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123.2	0.51	145.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	128.6	0.68	213.3
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	395.5	0.44	40.6
HZSM-5	474.4	0.14	5.6
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140.6	0.33	100.1
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HZSM-5	197.6	0.26	185.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO/HZSM-5	198.2	0.28	201.9



1. Irudia. Tenperatura desberdinetan kiskali den  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ren FTIR espeketroak

## 2.2. Erreakzio-ekipoa eta produktuak analizatzeko sistema

Autoclave Engineers BTRS Jr. erreakzio-ekipoa ohandze finkoko errektorea da. Errektorea kromatografoarekin linean dago konektatuta, erreakzioaren zehar produktuen eboluzioa ezagutzeko. Errektorearen disenua berezia da erreakzio katalitiko heterogeneoak egiteko, presioaren eta tenperaturaren tarte zabalean, 0.1-10.13 MPa-ekoan eta giro-tenperaturatik 650 °C-raino, hurrenez hurren.

Erreakzionatzaileen ( $\text{H}_2$ -ren,  $\text{CO}$ -ren eta  $\text{CO}_2$ -ren) elikaduraren emari masikoa Brooks 6850 neurgailuen bitartez kontrolatzen da. Elikadurak purifikazio-sistema zeharkatzen du, uraren eta burdin-karboniloen trazak, katalizatzailea pozoitzen dutenak, ezabatzeko.

Erreakzio-produktuak Agilent 6890 kromatografoan koantifikatu dira. Kromatografoak bi detektore ditu: konduktibitate termikoko detektorea (TCD), non konposatu ariak analizatzen diren eta, sugar-ionizazioaren detektorea (FID), non produkturik astunenak agertzen diren. Gainera, kromatografoak hiru zutabe dituen sistema dauka:

- Zutabe erdikapilarra, HP-1 Crosslinked Methyl Silicone, 15 m x 0.530 mm x 1.50  $\mu\text{m}$ .
- Zutabe enpakatua, HP-PLOT/Molsieves15A 30 m x 0.53 mm x 25.0  $\mu\text{m}$ .
- Zutabe kapilarra, PONA Methyl Siloxane, 50 m x 0.20 mm x 0.50  $\mu\text{m}$ .

Erreakzio-produktuak masa espektrometriaren eta patroï puruen bidez identifikatu dira. Bi teknika hauen bidez gas-korrontearen ia konposatu guztiak identifikatu dira.

### 3. EMAITZAK

Gasolinaren eta DME-aren sintesietan katalizatzaile bifuntzionaleen ganean,  $\text{H}_2$ -a, CO-a eta  $\text{CO}_2$ -a metanol bihurtzen dira eta metanola, agertu ahala, azkenengo produktu (DME edo gasolina) bihurtzen da, funtzio azidoaren ganean eta errektore berean. Beraz, metanolaren sintesian gertatzen diren arazo termodinamikoak gainditzen dira, askoz ere altuagoak diren konbertsioaren baloreak lortuz. 2. Taulan metanolaren, gasolinaren eta DME-aren sintesian lorturiko CO-aren konbertsioak erakusten dira, katalizatzaileak eta operazio-baldintzak hurrengoak direnean:

*Katalizatzaileak:*  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  eta  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  metanolaren sintesirako;  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eta  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  DME-aren sintesirako;  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{HZSM-5}$  gasolinaren sintesirako.

*Presioa:* 40 bar.

*Tenperatura:* 290 °C metanolaren eta DME-aren sintesian eta 400 °C gasolinaren sintesian.

*Denbora espatziala:* 34.38  $\text{g}_{\text{kat}}\text{h mol}^{-1}$  DME-aren sintesian eta 62.22  $\text{g}_{\text{kat}}\text{h mol}^{-1}$  gasolinaren sintesian.

*Erreakzioaren iraupena:* 6 h.

*$\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  erlazio molarra:* 2/1/0 eta 3/1.5/1.

*Erreakzionatzaileen emari molarra:* 1 mmol/min.

*Partikularen batezbesteko diametroa:* 0.2 mm.

Gasolinaren sintesian metanolaren eta DME-aren sintesian baino energia edo tenperatura altuagoa behar da. Hau dela medio, gasolinaren sintesian Cu-a duten katalizatzaileak ezin daitezke erabil, 400 °C-tan Cu-a sinterizatzen delako eta, ondorioz, oso aktibitate baxua duen solidoa agertzen zaigulako.

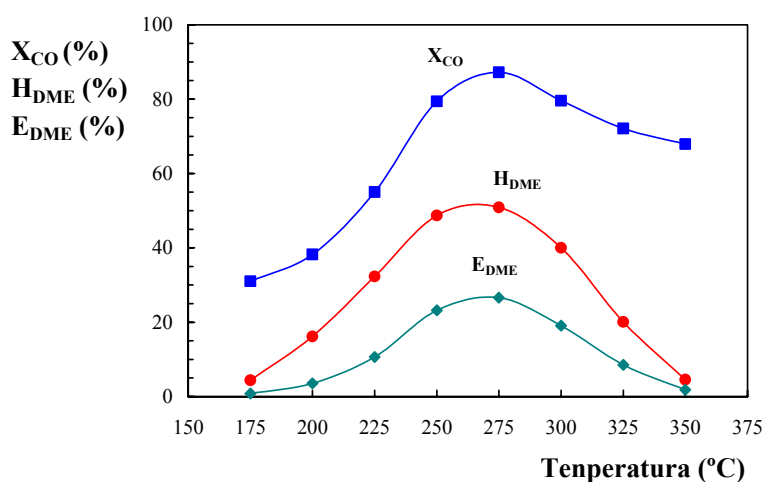
#### 2. Taula. Metanolaren, gasolinaren eta DME-aren sintesian lorturiko CO-aren konbertsioak.

Katalizatzailea	Erreakzioa	CO-aren konbertsioa
$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	metanolaren sintesia	18.5
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	metanolaren sintesia	16.5
$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	DME-aren sintesia	63.6
$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	DME-aren sintesia	85.6
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{HZSM-5}$	gasolinaren sintesia	62.9

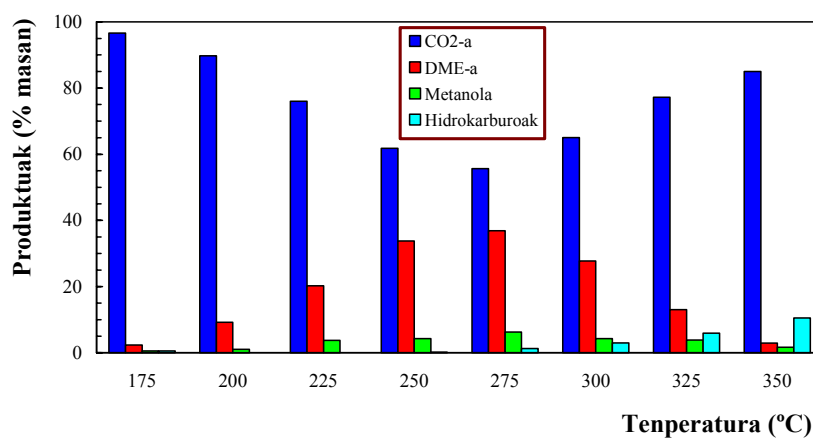
Bai metanolaren, DME-aren eta gasolinaren sintesietan operazio-baldintzen eragina aztertu da. Aztertutako baldintzak hurrengoak dira: etapa fisikoak, temperatura, presioa, elikaduraren konposizioa eta denbora espaziala.

Lehendabizi etapa fisikoek erreakzio-abiaduran ez dutela inolako eraginik frogatu da. Horretarako, saiakuntzak burutu dira batetik bestera partikularen batezbesteko tamaina eta erreakzionatzaileen emari molarra aldatuz.

Ondoren, operazio-baldintzen balore-tarterik aiposenak finkatu dira, erreakzio nagusiaren zinetika eta katalizatzailearen desaktibazioaren zinetika balore horietan ikasteko. Adibide gisa, 2. eta 3. Irudietan temperaturaren eragina (CO-aren konbertsioan, DME-aren etekinean, DME-aren hautakortasunean eta produktuen banaketan) erakusten da CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 katalizatzaileko. Saiakuntza batetik bestera temperatura aldatu da, beste aldagaien baloreak konstanteak izanik, aurrean aipaturiko baloreetan hain zuzen ere. 2. Irudian erakusten den bezala, temperatura hobezina dago CO-aren konbertsio ( $X_{CO}$ ), DME-aren etekin ( $E_{DME}$ ) eta DME-aren hautakortasun ( $H_{DME}$ ) altuak bereganatzeko.



2. Irudia. Temperaturaren eragina CO-aren konbertsioan ( $X_{CO}$ ), DME-aren etekinean ( $E_{DME}$ ) eta DME-aren hautakortasunean ( $H_{DME}$ ) CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 katalizatzaileko.

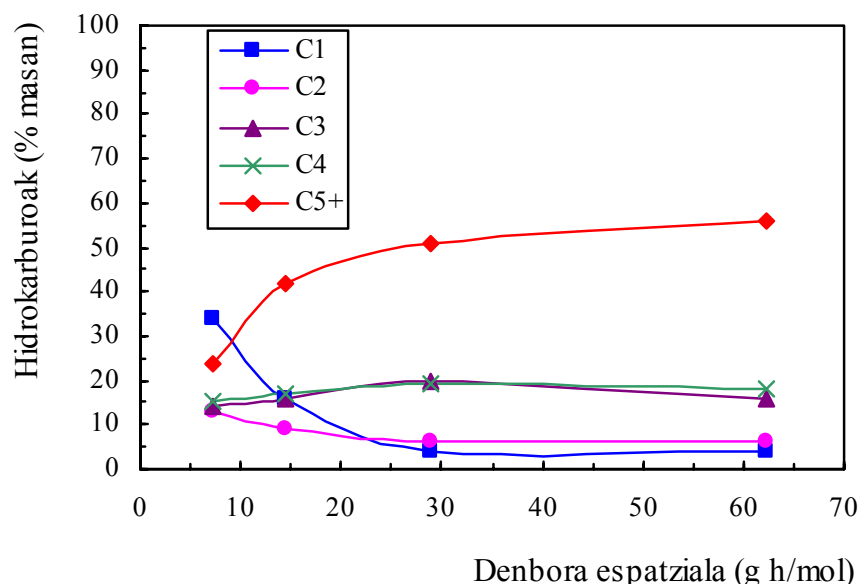


3. Irudia. Temperaturaren eragina produktuen banaketan CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 katalizatzaileko, DME-aren sintesian.

275-300 °C tartetik aurrera ikus daitekeen CO-aren konbertsioaren, DME-aren hautakortasunaren eta DME-aren etekinaren jaitsierak hurrengo zergatiak ditu:

- 300 °C-tik aurrera oreka-konbertsioa jaisten da, DME-aren sintesia exotermikoa delako. Ikerle askok temperatura hau erreazio honetan erabil daitekeen altuena dela diote (Liu y cols., 2000; Omata y cols., 2002; Jia y cols., 2002).
- Temperatura zenbat eta altuagoa izan (300 °C-tik gora) orduan eta eragin garrantzitsuagoa dute hidrokraakeaketa-erreakzioek, DME-aren ordeaz parafina arinak (batez ere metanoa) sortuz.
- Temperatura altuetan (350 °C-tik gora) kobrea sinterizatzen da eta, ondorioz, katalizatzailearen aktibitatea nabarmen jaisten da.

Adibide gisa, 4. Irudian gasolinaren sintesirako denbora espatzialak hidrokarburoen banaketan duen eragina erakusten da. Denbora espatzial baxuetan (hau da, erreaktorearen sarreran) hidrokarburo arinak (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ugariak dira eta, denbora espatziala igo ahala, hidrokarburo hauek gasolina (C<sub>5</sub><sup>+</sup> frakzio) bihurtzen dira. Beraz, hidrokarburo arinak dira lehendabizi agertzen direnak eta, ondoren, gasolina osatzen duten hidrokarburo aromatikoak eta garatuak sortzen dira.



4. Irudia. Denbora espatzialaren eragina hidrokarburoen banaketan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/HZSM-5 katalizatzailearako, gasolinaren sintesian.

Laburpen gisa, 3. Taulan erabili behar diren operazio-baldintzen tartekak erakusten dira, metanol/DME-aren eta gasolinaren sintesietarako.

3. Taula. Operazio-baldintzen tarterik egokienak.

Operazio-baldintza	Metanol/DME-aren sintesia	Gasolinaren sintesia
Temperatura, °C	275-300	350-425
Presioa, bar	30-40	40-50
Denbora espatziala, g <sub>kat</sub> h mol <sup>-1</sup>	30-70	30-70

**ERREFERENTZIAK**

- (1) Jia M., Li W., Xu H., Hou S., Ge Q., An integrated air-POM syngas/DME Process from Natural Gas. *Applied Catalysis A: General* **233**: 7-12 (2002).
- (2) Liu Z., Sun C., Wang G., Wang O., Cai G., New Progress in R&D of Lower Olefin Synthesis. *Fuel Processing Technology* **62**: 161-172 (2000).
- (3) Omata K., Watanabe Y., Umegaki T., Ishiguro G., Low-pressure DME Synthesis with Cu-based Hybrid Catalysts using a Temperature-gradient Reactor. *Fuel* **81**: 1605-1609 (2002).
- (4) Roberts C. B., Elbashir N. O., An overview to "Advances in C<sub>1</sub> Chemistry in the Year 2002". *Fuel Processing Technology* **83**:1-9 (2003).
- (5) Yamada M., High-quality Transportation Fuels. *Energy&Fuels* **17(4)**:797-798 (2003).

**ELKARBIDEA**

Javier Ereña  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Sarriena Auzoa, z/g  
Telf. +34 94 601 5363; Fax: +34 94 601 3500  
iqperloj@lg.ehu.es