

# Dimetil eterraren sintesia CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzaile funtzio biko erabiliz. Modelakuntza zinetikoa

Irene Sierra\*<sup>1</sup>, Ainara Ateka<sup>2</sup>, Javier Ereña<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ingeniaritza Kimikoa Saila, Farmazia Fakultatea (UPV/EHU)

<sup>2</sup> Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

\* irene.sierra@ehu.es

Jasoa: 2014-02-11

Onartua: 2014-04-29

**Laburpena:** Lan honetan urrats bakarrean egindako dimetil eterraren (DMEren) sintesia aztertu da. Bereziki, eredu zinetiko bat proposatu da, eta parametro zinetikoak kalkulatu dira. CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da erabilitako katalizatzailea, eta bi elikadura erabili dira: sintesi-gasa (hau da, hidrogeno eta karbono monoxidoaren nahastea) eta (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>). Eredu zinetikoak ondo doitzen ditu errektore finko isotermoan lorturiko emaitza esperimentalak, eragiketa-baldintzen tarte zabalean: 225-325 °C, 10-40 bar; denbora espaziala, 1,6-57,0 (g katalizatzaile) h (mol erreakzionatzaile)<sup>-1</sup>. Modelakuntzarako erreakzio-urrats erabakigarriak honako hauek dira: metanolaren sintesia (H<sub>2</sub>+CO)-tik abiatuz —(H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)-tik egindako sintesia ez da garrantzitsua—, metanolaren deshidratazioa (oso azkarra), eta lurrin/gas trukaketa (hau da, CO eta H<sub>2</sub>O-ren arteko erreakzioa, CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub> emateko). Uraren efektu inhibitzailea kontuan izan da, metanolaren sintesian eta hidrokarburoen eraketan.

**Hitz gakoak:** dimetil eterra, sintesi-gasa, CO<sub>2</sub>, STD prozesua, modelakuntza zinetikoa.

**Abstract:** A kinetic model has been proposed for the synthesis of dimethyl ether (DME) in a single reaction step from (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>), and the kinetic parameters have been calculated for a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalyst. The kinetic model suitably fits the experimental results obtained in an isothermal fixed bed reactor within a wide range of operating conditions: 225-325 °C; 10-40 bar; space time, 1.6-57.0 (g of catalyst) h (mol H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>. The crucial steps for modelling are the synthesis of methanol from (H<sub>2</sub>+CO) —synthesis from (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) is not important— methanol dehydration (very fast), and the water-gas shift reaction. The inhibiting effect of water has also been taken into account in the synthesis of methanol and the formation of hydrocarbons.

**Keywords:** dimethyl ether, syngas, CO<sub>2</sub>, STD process, kinetic modelling.

## 1. SARRERA

Dimetil eterra (DME) gas propulstzaile eta hoztaile bezala erabiltzen da. Horretaz gain, azkenaldian erregai bezala erabiltzeko interesa piztu da. DME dieselaren edo petrolioaren gas likidotuen (LPGen) ordezkotza erregaia izan liteke [1].

Sintesi-gasetik DME ekoizteko bi estrategia daude: (i) bi urratsetan egindako prozesua (metanolaren sintesia katalizatzaile metalikoa erabiliz, eta ondorengo metanolaren deshidratazioa katalizatzaile azidoa erabiliz); (ii) urrats bakarrean egindako prozesua, bi funtzioko katalizatzailea erabiliz [2]. Metanolaren sintesian CO<sub>2</sub> lehengai gisa erabiltzeko ahaleginak egiten ari dira. Hala, berotegi efekturako hain kaltegarria den konposatua, erreazio kimikoen bidez bihurtzen da. [3,4].

Muga termodinamiko murriztagoak izatean datza urrats bakarrean egiten den DMEren sintesiaren abantaila nagusia, metanolaren sintesi urratsarekin alderatuz (erreakzio-ingurunean metanolaren kontzentrazioa txikiagoa da, eta horrek metanolaren sintesi prozesuaren oreka desplazatzen du). Metanolaren sintesiarekin alderatuz, prozesua tenperatura altuagoa eta presio baxuagoa erabiliz egin daiteke [5]. Ondorioz, urrats bakarrean egindako sintesiak CO<sub>2</sub> lehengai gisa erabiltzea errazten du, presio txikiagoa behar duelako.

Katalizatzailea aukeratzea eta eragiketa-baldintzen efektua aztertzea izan dira DMEren sintesi prozesu bateratuaren inguruan egindako ikerketen helburuak [6,7]. Funtzio biko katalizatzailearen funtzio azidoaren propietateek baldintzatu egiten dute metanolaren deshidratazio selektiboa. Hala, gune azidoen kontzentrazioa nahiko handia izan behar da, baina haien indar azidoa ezin da altuegia izan, DMEren ondorengo eraldaketa erreakzioak saihesteko. Azken erreakzio hauek C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinak eta pisu molekular altuko hidrokarburoak ematen dituzte [8].

DME urrats bakarrean ekoizteko erreaktorearen diseinua ikertu da [9,10]. Ikerketa horietan bibliografian agertzen diren eredu zinetikoak erabili dira, metanolaren sintesi urratserako eta horren deshidratazio urratserako garatuak. Lan egiteko modu horrek honako eragozpen hauek ditu: (i) merkatuko katalizatzaile espezifikoetarako proposatu diren eredu zinetikoak erabiltzen dira; (ii) urrats bakoitzean ezartzen diren eragiketa-baldintzak eta prozesu integratuan ezartzen direnak ezberdinak dira.

Artikulu honetan urrats bakarrean egindako DMEren sintesi prozesurako eredu zinetiko bat proposatu da. CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzailea erabilia lortu dira datu esperimentalak. Ekuazio zinetiko sinpleak erabili dira, eta horiek esanahi fisikoa dute. Modelakuntza zinetikoan honako alderdi hauek izan dira kontuan: uraren efektu inhibitzailea, eta hidrokarburoen eraketa. DMEren sintesiaren alderdi horiek, eta batez ere me-

tanola *in situ* eraldatzearen efektu sinergikoak dira eredu zinetiko berezi baten beharra azaltzen dutenak. Helburu garrantzitsua da prozesuaren hasierako unek deskribatzen dituen eredu zinetiko sinplea lortzea, eredu hori oinarria izango baita desaktibazioa kontuan izango duen eredu zinetiko konplexuagoa garatzeko. Eredua ezinbestekoa da erreaktorea diseinatzeke, eta erreakzio-erregenerazio estrategia hobezina ezartzeko; azken horrek prozesuaren bideragarritasuna baldintzatuko du industria-escalan.

## 2. ATAL ESPERIMENTALA

### 2.1. Katalizatzailea

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzaile funtzio biko aukeratu da, DMEn sintesian oso erabilia izan delako [10]. Katalizatzaile hori funtzio azido eta metalikoz osatuta dago, eta funtzio hauek egokiak dira banakako urratsak egiteko. Hala, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funtzio metalikoa asko erabili da metanolaren sintesian, eta γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, metanolaren deshidratazio selektiboa egiteko funtzio azido estandarra da.

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funtzio metalikoa, metalei dagozkien nitratoak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-rekin koprezipitatu prestatu da. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prestatzeko NaAlO<sub>2</sub> esekidura HCl-rekin hauspeatu da [11]. Katalizatzaile funtzio biko, funtzio metaliko lehorra eta funtzio azidoa ur-esekiduran nahasiz prestatu da. Esekidura iragazten da, eta solidoa garbitu, lehortu (bi urratsetan, 20 °C eta 120 °C-an, 12 h urrats bakoitza) eta kiskali egiten da (300 °C, 6 h). Funtzio metaliko eta azidoaren arteko masa-erlazioa 2/1 da, hots, egokia metanolaren sintesia urrats mugatzailea dela ziurtatzeko [6]. Funtzio biko katalizatzaileak, erabili baino lehen, oxidazio/erredukzio egonkortze tratamendua jasaten du erreaktorean bertan [6].

### 2.2. Erreakzio-ekipoa eta produktuen analisisa

Erreakzio-ekipoak (Autoclave Engineers BTRS Jr.) presio eta tenperatura altuetan lan egin dezake (100 bar eta 650 °C-ra arte). Erreakzio-ekipoa linean konektaturik dago gas-kromatografoarekin (Varian CP-4900), azken honek konduktibitate termikoko detektagailua (TCD) eta Porapak Q zutabea (PPQ, 10 m) dituelarik.

Saiakuntzak honako eragiketa-baldintza hauek erabiliz egin dira: 225-325 °C; 10-40 bar; denbora espaziala, 1,6-57,0 (g katalizatzaile) h (mol H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>; erreakzio denbora, 6 h; (H<sub>2</sub> + CO) eta (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) elikadurak, erlazio molarra 4:1. Tarte horiek eragiketa-baldintzen efektuaren inguruko azterketa sakonaren ondorioz finkatu dira [6].

### 3. EMAITZAK

Metanol eta DMEren etekina, ( $E_{\text{MeOH}}$  eta  $E_{\text{DME}}$ ), metanol edo DMEra eraldatzen den CO edo  $\text{CO}_2$  erako karbono elikatuaren atomoen ehunekoa da:

$$E_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})_0} 100 \quad (1).$$

$$E_{\text{DME}} = \frac{2n_{\text{DME}}}{(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})_0} 100 \quad (2),$$

non  $n_{\text{DME}}$  eta  $n_{\text{MeOH}}$ , produktuen korrontean dauden DME eta metanol produktuen emari molarrak, eta  $(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})_0$  elikaturiko CO edo  $\text{CO}_2$  konposatuen emari molarren arteko batura dirén.

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

$$E_{\text{HC}} = \frac{\sum_i n_{\text{Ci}} \cdot n_i}{(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})_0} 100 \quad (3),$$

non  $n_{\text{Ci}}$  hidrokarburo bakoitzaren karbono atomo kopurua den, eta  $n_i$  hidrokarburo horien emari molarra.

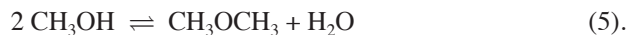
#### 3.1. Eskema zinetikoa eta azterketa termodinamikoa

Honako erreakzio hauek dituen eskema izan da kontuan:

— CO-ren hidrogenazioa:



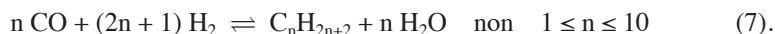
— Metanolaren deshidratazioa DME ekoizteko:



— Alderantzizko lurrin/gas trukaketa:



—  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  hidrokarburoen ekoizpena:



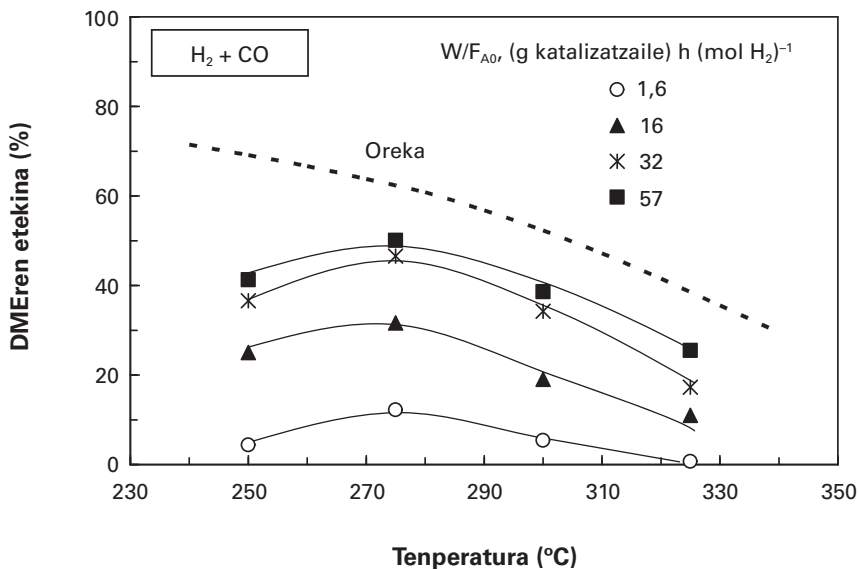
— CO<sub>2</sub>-ren hidrogenazioa:



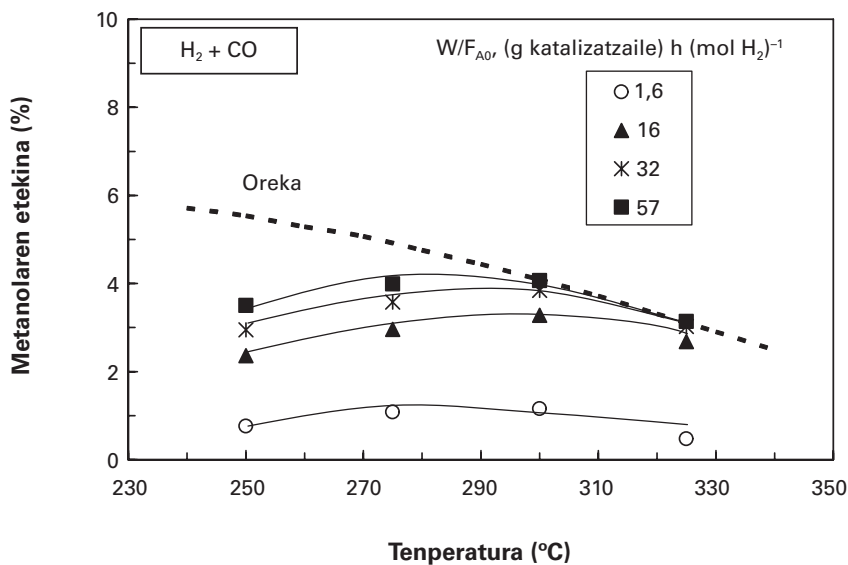
### 3.2. Emaitza zinetiko esperimentalak

1-3 irudiek, tenperaturak eta denbora espazialak produktuen (hau da, DME, metanol eta hidrokarburoen) etekinean duten eragina erakusten dute. 3. Irudian ez da oreka-kurba marraztu; izan ere, ikertutako tenperatura tartean hidrokarburoen orekako etekina osoa da. Emaitzak (H<sub>2</sub> + CO) elikadurari dagozkio, eta H<sub>2</sub>/CO erlazio molarra = 4:1 erabiliz lortu dira.

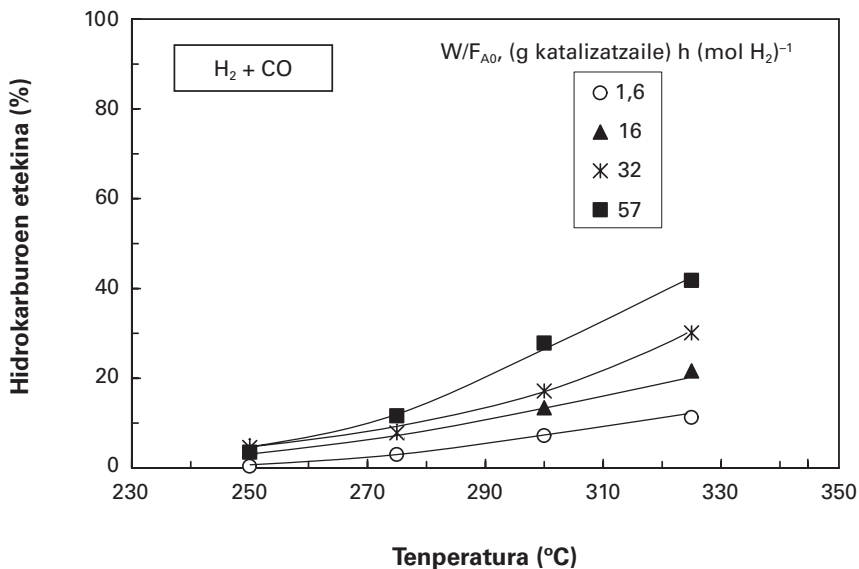
Honako ondorio hauek atera daitezke: (i) DMERen etekinak balio maximoa lortzen du 275 °C-an; (ii) Metanolaren etekina txikia da (% 5 baino txikiagoa), eta balio maximoa 275-300 °C tartean dago; (iii) Hidrokarburoen etekina handitzen doa tenperatura, presioa eta denbora espaziala handitu ahala.



**1. irudia.** DMERen etekina tenperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = (H<sub>2</sub> + CO). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.

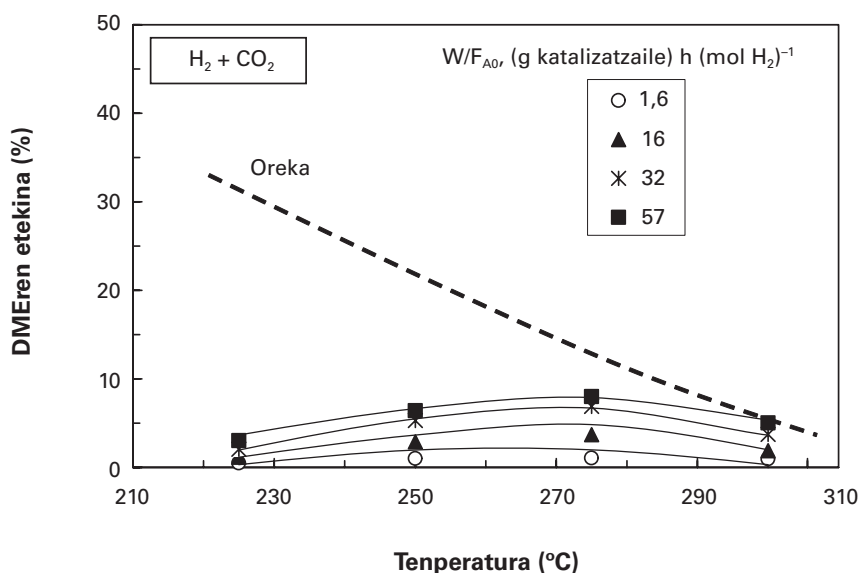


**2. irudia.** Metanolaren etekina temperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = (H<sub>2</sub> + CO). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.

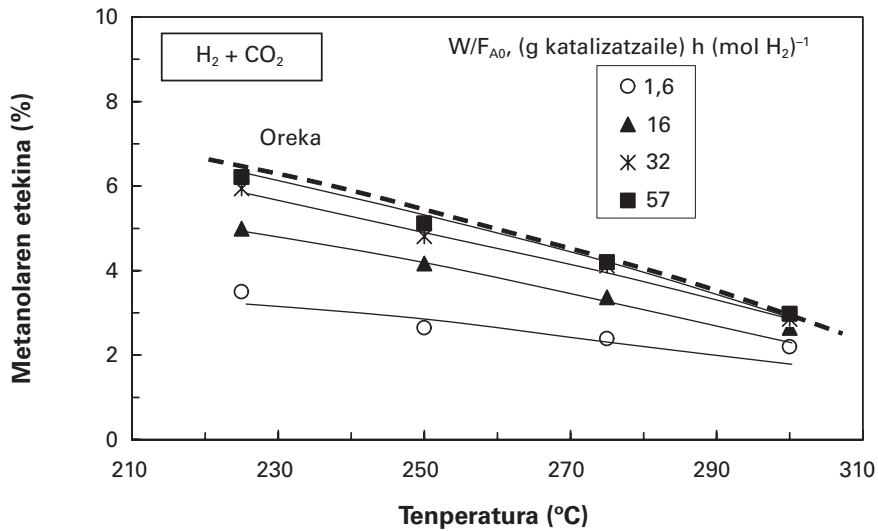


**3. irudia.** Hidrokarburoen etekina temperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = (H<sub>2</sub> + CO). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.

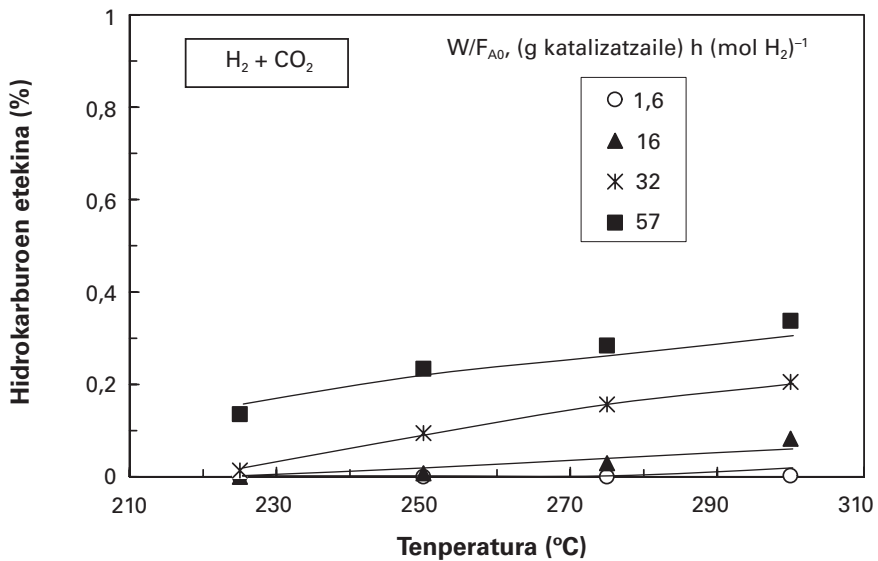
4-6 irudietako emaitzak (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) elikadurari dagozkio, eta H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> erlazio molarra = 4:1 erabiliz lortu dira. Honako alderdi hauek azpimarrara daitezke: (i) DMERen etekina (H<sub>2</sub> + CO) elikadura erabiliz lortzen dena baino askoz txikiagoa da. (ii) (H<sub>2</sub> + CO) elikadurarekin gertatzen zen bezala, DMERen etekin maximoa 275 °C-an lortzen da. (iii) Metanolaren etekina txikitzen doa, tenperatura handitzen den heinean. Emaitza hori eta (H<sub>2</sub> + CO) elikadura erabiliz lortzen dena oso ezberdinak dira. (iv) Hidrokarburoen eraketa ez da kontuan hartzeko bezainbestekoa, (H<sub>2</sub> + CO) elikadurarekin ez bezala.



**4. irudia.** DMERen etekina tenperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.



**5. irudia.** Metanolaren etekina temperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = ( $H_2 + CO_2$ ). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.



**6. irudia.** Hidrokarburoen etekina temperatura eta denbora espazial ezberdinak erabiliz. Presioa = 30 bar. Elikadura = ( $H_2 + CO_2$ ). Puntuak: emaitza esperimentalak. Lerroak: 2. eredu zinetikoaren bidez kalkulaturako emaitzak.



### 3.3. Modelakuntza zinetikoa

Hiru eredu zinetiko ikertu dira. Beraien konplexutasuna geroz eta handiagoa da. 1. ereduak honako erreazio-abiadura hauek hartzen ditu kontuan:

- Metanolaren eraketa CO-ren hidrogenazioaren bidez (4. ekuazioa):

$$r_{\text{MeOH}} = k_1 \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1} \right] \quad (9).$$

- DMEn eraketa (5. ekuazioa):

$$r_{\text{DME}} = k_2 \left[ f_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} \right] \quad (10).$$

- CO<sub>2</sub>-ren eraketa (lurrin/gas trukaketa) (6. ekuazioaren alderantzizkoa):

$$r_{\text{CO}_2} = k_3 \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}}{K_3} \right] \quad (11).$$

- Hidrokarburoen (HC) eraketa (7. ekuazioa):

$$r_{\text{HC}} = k_4 \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{HC}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4} \right] \quad (12).$$

non  $f_i$ ,  $i$  konposatuaren fugazitatea baita, eta  $k_j$  eta  $K_j$ ,  $j$  erreazioari dagozkion konstante zinetikoa eta oreka-konstantea, hurrenez hurren.

Hidrokarburoen eraketaren estekiometria metanoaren sintesiari dagokio. Esperimentalki ikusi da hidrokarburoak (H<sub>2</sub> + CO) elikaduratik eratzen direla. Hala, metanola elikatuz egin diren saiakuntzek erakutsi dute hidrokarburoen ekoizpena arbuiagarria dela. Emaitza horrek erakusten du γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funtzio azidoa, bere azidotasan ahula dela eta, egokia dela metanola eta DMEn ondorengo eraldaketa erreazioak ekiditeko. Eraldaketa horiek C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinen edo parafina astunen eraketa eragiten dute. Bigarren mailako erreazio horiek garrantzitsuak dira, gune azidoak sendoak direnean.

2. eredu 1. eredutik abiatuta garatu da. Eredu horrek 10. eta 11. ekuazioak hartzen ditu kontuan, eta metanolaren eta hidrokarburoen eraketa deskribatzen dituzten ekuazioak (9. eta 12. ekuazioak) aldatu egin dira,

$\theta$  koefizientea gehituz. Parametro horrek katalizatzailean adsorbatutako urak eragiten duen abiaduraren moteltzea kuantifikatzen du. 2. ereduko ekuazioek honako itxura hau daukate:

$$r_{\text{MeOH}} = k_1 \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1} \right] \theta \quad (13).$$

$$r_{\text{HC}} = k_4 \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{HC}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4} \right] \theta \quad (14),$$

non:

$$\theta = \frac{1}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (15).$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$  katalizatzaileak ura adsorbatzeko duen ahalmena kuantifikatzen duen parametroa da:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}^* \exp \left[ \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{548} \right) \right] \quad (16).$$

$\theta$  koefizientea ez da kontuan hartu metanolaren deshidratazio erreazioan, zeren erabilitako funtzio metaliko/funtzio azido erlazioa 2/1 izanik, urrats mugatzailea metanolaren sintesia baita, eta hala, funtzio azidoa soberan dago. Esperimentalki frogatu da erreazio-ingurunean dagoen urak erreazio-etapen abiadura inhibitzen duela prozesu honetan. Fase metalikoaren euskarrian ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gertatzen den ur-adsortzioak eraginak izan ditzake funtzio biko katalizatzailean.

3. eredua 2. ereduaren ekuazioez osatuta dago (10-11 eta 13-16 ekuazioez). Gainera, kontuan hartzen du metanola eratzeko  $\text{CO}_2$ -ren hidrogenazio erreazioaren zinetika:

$$r_{\text{MeOH}_{\text{CO}_2}} = k_5 \left[ f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5} \right] \theta \quad (17).$$

Eredu zinetikoaren ekuazio diferentzialak integratzeko, laugarren mailako Runge-Kutta metodoa erabili da. Parametro zinetikoak erregresio ez-linealaren bidez kalkulatu dira, Matlaben prestatutako programa erabiliz. Helburu-funtzioa hondar karratuen batura da. 1. taulan erakusten dira parametro zinetikoen eta estatistikoen balioak.

Eredu zinetikoa hipotesien egiaztapenaren bidez hautatu da, Fisherren  $F$  banaketa erabiliz. Prozedura honako hau da:  $F_{ij}$  parametroa ( $i$  eta  $j$  ereduaren karratuen batezbestekoen arteko erlazioa dena) eta  $F_c$  balio kritikoa alderatzen dira.  $F_c$  balioa eredu horien karratuen batezbestekoak kalkulatzeko erabilitako askatasun-graduei dagokie, % 95eko konfiantza tartearrekin (kasu honetan  $F_c = 1.08$ ). 1. Taulak erakusten ditu 1-2 eta 2-3 ereduaren alderaketei dagozkien  $F_{ij}$  balioak.

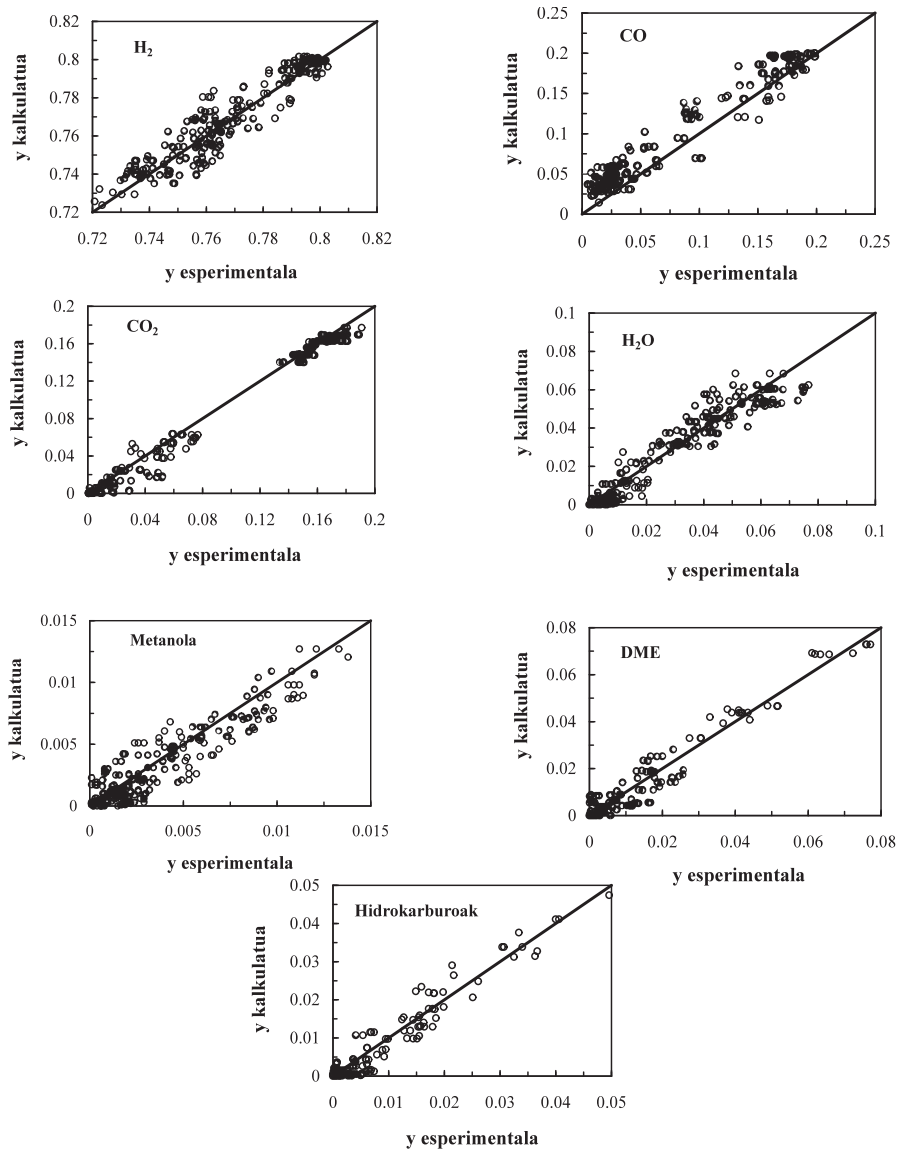
**1. taula.** 1, 2. eta 3. ereduari dagozkien doikuntza oneneko parametro zinetikoak, hondar karratuen batura ( $\Phi$ ) eta hondarren bariantza ( $\sigma^2$ ).

Parametro zinetiko eta estatistikoak	1. eredua	2. eredua	3. eredua
$k_1^*$ , mol <sub>MeOH</sub> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>-1</sup> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-3</sup>	(1,91 ± 0,05) 10 <sup>-6</sup>	(3,37 ± 0,04) 10 <sup>-6</sup>	(3,03 ± 0,08) 10 <sup>-6</sup>
$k_2^*$ , mol <sub>DME</sub> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>-1</sup> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-2</sup>	1,44 ± 0,04	1,57 ± 0,09	1,48 ± 0,03
$k_4^*$ , mol <sub>HC</sub> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>-1</sup> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-4</sup>	(2,04 ± 0,10) 10 <sup>-7</sup>	(2,81 ± 0,09) 10 <sup>-7</sup>	(2,69 ± 0,12) 10 <sup>-7</sup>
$k_5^*$ , mol <sub>MeOH</sub> (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>-1</sup> g <sub>kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-4</sup>	—	—	(1,02 ± 0,04) 10 <sup>-10</sup>
$E_1$ , kcal mol <sup>-1</sup>	11,30 ± 0,56	26,95 ± 0,64	23,46 ± 0,79
$E_2$ , kcal mol <sup>-1</sup>	80,64 ± 2,09	84,14 ± 1,88	85,12 ± 2,27
$E_4$ , kcal mol <sup>-1</sup>	15,92 ± 0,48	54,32 ± 1,72	49,08 ± 1,45
$E_5$ , kcal mol <sup>-1</sup>	—	—	1,04 ± 0,02
$K_{H_2O}^*$ , bar <sup>-1</sup>	—	1,04 ± 0,05	0,91 ± 0,05
$\Delta H_{H_2O}$ , kcal mol <sup>-1</sup>	—	65,99 ± 2,85	61,38 ± 2,11
$\Phi$	6,25	4,49	4,56
$\sigma^2$	2,71 · 10 <sup>-2</sup>	2,01 · 10 <sup>-2</sup>	1,96 · 10 <sup>-2</sup>
$F$ testa	$F_{12} = 1,39$		$F_{23} = 0,99$

\* 275 °C-an.

2. ereduaren doitzea 1. ereduarena baino nabarmenki hobea da, baina 3. ereduak 2. ereduaren doikuntza arinki hobetu baizik ez du egiten (hondar karratuen batezbestekoa arinki txikiagoa da). Ondorioz, metanola sortzen duen CO<sub>2</sub>-ren hidrogenazio erreakzioa (17. ekuazioa, 3. eredua) ez da interesgarria.  $F$  testak emaitza hori egiaztatzen du; izan ere, argi erakusten du parametro zinetiko berriak gehitzeak ez duela doikuntza nabarmen hobetzen.

Hortaz, 2. eredua da orekatuena, sinpletasunaren eta emaitza esperimentalak doitzearen ikuspuntutik. Sinpletasuna interesgarria da ondorengo ikerketak egiterako orduan. Izan ere, eredu hori katalizatzailearen desaktibazioarako ekuazio zinetikoarekin konbinatuko da. 1-3 irudietan erkatzen dira (H<sub>2</sub> + CO) elikadurari dagozkion emaitza esperimentalak eta 2. ereduaren bidez kalkulaturako etekinak (DME, metanola eta hidrokarburoena, hurrenez hurren). 4-6 irudietan alderaketa bera erakusten da, (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) elikadura erabiliz. Aipatzekoa da ereduaren doitze egokia. 7. irudian ager-



**7. irudia.** Konposatuen frakzio molarren balio esperimentalen eta 2. ereduaren bidez kalkulaturakoaren arteko doikuntza.

tzen dira konposatu bakoitzaren frakzio molarraren balio esperimental guztiak eta 2. ereduarekin kalkulaturakoak.

#### 4. ONDORIOAK

Eredu zinetiko bat proposatu da, honako erreakzio hauek barne hartuta: metanolaren sintesia, DMEren deshidratazioa, lurrin/gas trukaketa, eta hidrokarburoen eraketa. Eredu horrek egokiro deskribatzen ditu erreakzio-ingurune ko konposatu kontzentrazioak, eragiketa-baldintzen tarte zabalean, eta sintesi-gasa eta (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) elikadura erabiliz. Gainera, eredu hori garatu da metanolaren sintesia urrats mugatzailea bilakatzeko duen katalizatzailearen funtzio metaliko/funtzio azido erlazioa erabiliz. Ereduak erreakzio-ingurunean dagoen ura kontuan hartzen du, urak efektu inhibitzailea baitauka metanolaren eta hidrokarburoen sintesi-urratsetan. Egiaztatu da CO<sub>2</sub>-ren hidrogenazio bidez gertatzen den metanolaren sintesi-urratsak eredu zinetikoan garrantzi txikia duela. Izan ere, erreakzio hori kontuan izanik, doikuntza ez da nabarmen hobetzen, eta zailagoa da eredu ebazteko eta errektorearen diseinuan erabiltzeko unean.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] KAJITANI S. eta CHEN Z. 2003. «Fundamental research on next generation fuel (dimethyl ether) engines». *Journal of Scientific & Industrial Research* **62**, 133-144.
- [2] SONG F.; TAN Y. eta HAN Y. 2012. «Dimethyl ether synthesis from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures over CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>». *Proceedings – Annual International Pittsburgh Coal Conference* **29**, 2408-2415.
- [3] 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 CO<sub>2</sub>». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 6518-6530.
- [4] LIM H.-W.; PARK M.-J.; KANG S.-H.; CHAE H.-J.; BAE J.W. eta JUN K.-W. 2009. «Modeling of the kinetics for methanol synthesis using CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation». *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**, 10448-10455.
- [5] WANG Z.; DIAO J.; WANG J. eta JIN Y. 2001. «Study on synergy effect in dimethyl ether synthesis from syngas». *Chinese Journal of Chemical Engineering* **9**, 412-416.
- [6] SIERRA I.; ATEKA A. eta EREÑA J. 2013. «Dimetil eterraren sintesia CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erabiliz. Eragiketa-baldintzen eragina». *EKAIA* **26**, 167-187.
- [7] EREÑA J.; GAROÑA R.; ARANDES J.M.; AGUAYO A.T. eta BILBAO J. 2005. «Direct synthesis of dimethyl ether from (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) feeds. Effect of feed composition». *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **3**, A44.

- [8] WANG L.; QI Y.; WEI Y.; FANG D.; MENG S. eta LIU Z. 2006. «Research on the acidity of the double-function catalyst for DME synthesis from syngas». *Catalysis Letters* **106**, 61-66.
- [9] LEE S.B.; CHO W.; PARK D.K. eta YOON E.S. 2006. «Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis». *Korean Journal of Chemical Engineering* **23**, 522-530.
- [10] LU W.Z.; TENG L.H. eta XIAO W.D. 2004. «Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor». *Chemical Engineering Science* **59**, 5455-5464.
- [11] 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hybrid catalysts». *Applied Catalysis A: General* **147**, 23-33.