

Vov11ks

«Синтез альтернативного палива каталітичним перетворенням діоксиду
вуглецю та водню»

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. Каталізатори гідрогенізації CO₂ у диметиловий етер	4
2. Одержання дегідратуючого компонента біфункціональних каталізаторів синтезу диметилового етеру (ДМЕ)	5
2.1. Методика одержання водневої форми цеоліту.....	5
2.2. Методика модифікування цеоліту HMFІ оксидами металів.....	6
3. Дослідження термодинаміки процесу гідрування CO₂ у диметиловий етер	7
4. Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів процесу гідрування CO₂ у диметиловий етер	8
4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів.....	8
4.1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз	8
4.1.2. Дериватографічний аналіз	9
4.1.3. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту.....	11
4.1.4. Метод ІЧ-спектроскопії	14
4.2. Експериментальне дослідження каталітичної конверсії CO ₂ і H ₂ в ДМЕ .	18
4.2.1. Опис лабораторної установки.....	18
4.2.2. Регенерація каталізатора.....	21
4.2.3. Результати каталітичних досліджень	22
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

Діоксид вуглецю визнаний головним компонентом, який спричиняє глобальне потепління та зміни клімату на планеті. Викиди CO_2 утворюються практично в усіх промислових процесах, вихлопах від роботи котлів, транспортних засобів та електростанцій, зокрема тих, що працюють на вугіллі [1].

Останні роки CO_2 розглядається як джерело вуглецю, альтернативне викопному. Майбутні перспективи скорочення емісії CO_2 включатимуть також розробку нових стратегій використання діоксиду вуглецю в енергетиці і одержанні цінних хімічних речовин. Серед останніх особлива увага приділяється перетворенню CO_2 в диметилловий етер (ДМЕ) – екологічно чисте альтернативне дизельне паливо, а також проміжний продукт для виробництва деяких продуктів з доданою вартістю (бензин, ароматичні вуглеводні, олефіни), діетилсульфат, метилацетат [2]. Виробництво ДМЕ в світі за останні кілька років різко збільшується і сьогодні складає десятки мільйонів тонн. У таких країнах, як Швеція і Данія, громадський транспорт повністю переобладнаний на ДМЕ. Відповідно до прогнозів, приблизно через 15-20 років весь важкий і середній транспорт в більшості країн світу повністю перейде на ДМЕ.

На зміну технологіям одержання ДМЕ з метанолу приходять GTL-технології («газ в рідину») - синтез ДМЕ в одну стадію шляхом конверсії синтез-газу. Високі техніко-економічні показники прямого одержання ДМЕ з CO_2 і водню є підставою для розробки технології виробництва альтернативного синтетичного моторного палива шляхом гідрогенізації CO_2 в Україні.

Незважаючи на те, що протягом останніх років постійно зростає кількість публікацій з пошуку вискоєфективного біфункціонального каталізатора одностадійного процесу гідрування CO_2 до ДМЕ, який має як окиснювально-відновні, так і кислотні властивості, проблема досі не вирішена.

1. Каталізатори гідрогенізації CO₂ у диметиловий етер

Утворення ДМЕ шляхом гідрування CO₂ відбувається через утворення метанолу:



Сумарна реакція одержання диметилового етеру гідруванням CO₂ виглядає так:



Паралельно має місце обернена реакція водяного газу:



На відміну від процесів одержання метанолу і ДМЕ із синтез-газу, створення технологічного процесу гідрогенізації CO₂ в оксигенати зараз ще знаходиться в стадії розробки. Він може здійснюватись в дві стадії (перша – утворення метанолу, друга – дегідратація метанолу) або в одну – пряма гідрогенізація CO₂ в ДМЕ. Ефективність одностадійного процесу синтезу ДМЕ через метанол полягає в порушенні термодинамічної рівноваги синтезу метанолу (реакція 1.1) через поступове перетворення метанолу в ДМЕ за реакцією (1.2) зі зсувом рівноваги реакції (1.1) вправо [3-4].

Розроблено декілька технологій уловлювання та зберігання вуглекислого газу (CCS), деякі з яких вже працюють [1]. Оскільки за стехіометрією на отримання 1 молю ДМЕ витрачається велика кількість (шість молей) водню, процес одержання ДМЕ гідрогенізацією CO₂ є економічно доцільним у випадку використання дешевого джерела водню, наприклад, якщо водень одержують не з викопних джерел, а з поновлюваних джерел енергії [5-7]. Водень з поновлюваних джерел енергії отримують декількома способами: використанням сонячної енергії для електролізу води в паливних елементах або для розщеплення води методом фотоелектролізу; з процесів анаеробного бродіння та термохімічної переробки біомаси.

Каталізатор прямого перетворення CO_2 в ДМЕ має бути ефективним як в реакції утворення метанолу, так і в реакції його дегідратації, мінімізуючи вихід CO , що утворюється в зворотній реакції водяного газу (1.4), та вихід вуглеводнів як бічних продуктів. В таких процесах використовують біфункціональний каталізатор, який має окиснювально-відновну функцію, здатну гідрогенізувати CO_2 до спирту, і кислотну функцію, здатну перетворювати спирт в етер.

У даній роботі використовуються складні гібридні (біфункціональні) каталізатори, в яких один із компонентів виконує гідруючу функцію (гідрування CO_2 в метанол), а другий – дегідратуючу (дегідратація метанолу в ДМЕ). В якості гідруючого компонента використано промисловий мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор синтезу метанолу CHM-Y, а в якості дегідратуючого компонента – модифіковану добавками металів іонообмінну водневу форму цеоліта типу HMF1, що належить до класу пентасилів.

2. Одержання дегідратуючого компонента біфункціональних каталізаторів синтезу диметилового етеру (ДМЕ)

2.1. Методика одержання водневої форми цеоліту

У складі біфункціональних каталізаторів гідрогенізації оксидів вуглецю широко використовуються мезопористі цеоліти в Н-формі. Для переведення цеоліту ЦВМ з Na- в Н-форму йон Na^+ обмінювали на йон NH_4^+ , після чого отриману NH_4 – форму прожарювали. Методика йонного обміну цеоліту ЦВМ-898 типу MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$) полягала в наступному.

Порошок цеоліту ЦВМ пресували в таблетки під тиском 20,0 МПа, таблетки подрібнювали просіювали крізь сито і відбирали фракцію 0,5 – 1,0 мм. 10 г гранульованого цеоліту розміщали у шароподібній плоскодонній колбі ємністю ~ 500 мл, заливали 50 – 100 мл 3 N водного розчину NH_4NO_3 . Колбу

витримували на водяній бані ($t \sim 85 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) протягом 3 год. при постійному струшуванні, після чого воду декантували, цеоліт (10 г) протягом дня промивали 300 мл гарячої дистильованої води (порціями по 50 мл), витримуючи кожну операцію по 30 хвилин до відсутності аніонів NO_3^- в промивних водах (індикатор – 0,1 % розчин дифеніламіну в концентрованій сірчаній кислоті). Ступінь обміну, визначений за формаліновим методом, викладеним в [8], становив $94 \pm 5\%$.

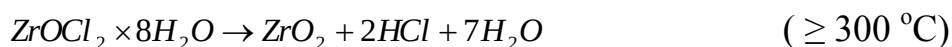
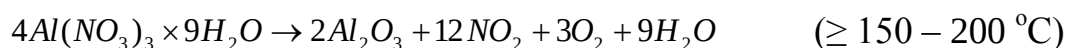
Обмінений гранульований Н-цеоліт просушували на паперовому фільтрі до повітряно-сухого стану, потім 3 години при $100 - 120^{\circ}\text{C}$, після чого переміщали в муфельну піч, поступово піднімали температуру до $580 - 600^{\circ}\text{C}$, за якої прожарювали при протягом 3-х годин.

Отриманий цеоліт НМFI як один із компонентів біфункціонального каталізатора в подальшому модифікували оксидами металів.

2.2. Методика модифікування цеоліту НМFI оксидами металів

Повітряно-сухий цеоліт НМFI дегідратували в муфельній печі при 380°C впродовж 3 год., охолоджували в сухому ексікаторі у закритому бюксі і рівномірно по краплинах додавали розраховану кількість 1,5 М водного розчину нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ або 0,6 М водного розчину цирконіл хлориду $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для одержання 5 %, мас. металу (Al або Zr) у розрахунку на масу цеоліту. Нанесені зразки сушили за кімнатної температури до повітряно-сухого стану, після чого розміщали у муфельній печі, поступово піднімали температуру до 450°C (1 год від 20 до 100°C , 1 год від 100 до 450°C) і прожарювали за цієї температури протягом 3 год.

При нагріванні за цієї температури солі розкладаються до оксидів:



В результаті одержано зразки НМFI/ Al_2O_3 та НМFI/ ZrO_2 – дегідратуючі компоненти біфункціонального каталізатора.

3. Дослідження термодинаміки процесу гідрування CO₂ у диметиловий етер

Для розрахунку термодинамічних параметрів, процес гідрогенізації CO₂ до ДМЕ було змодельовано за допомогою програмного забезпечення Aspen HYSYS.

Результати розрахунків рівноважного виходу ДМЕ і СО в реакції гідрування CO₂ наведено нижче на рис. 3.1, 3.2.

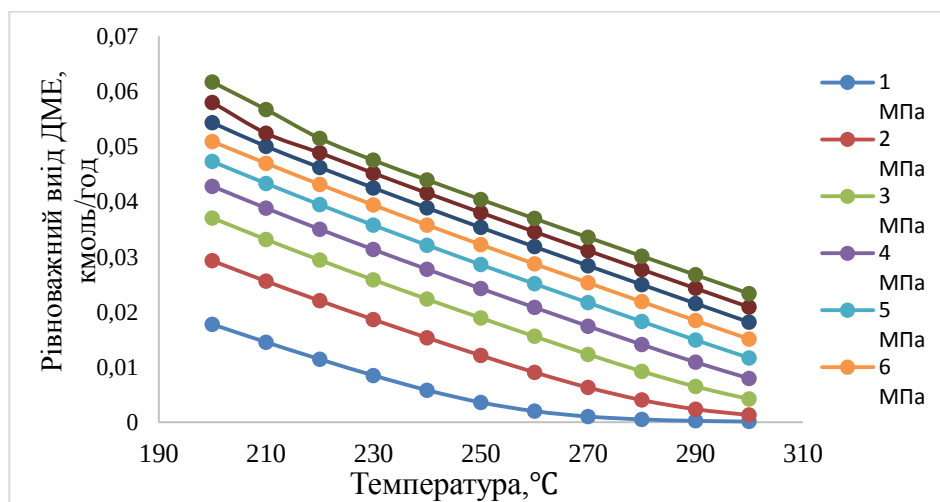


Рис. 3.1. Температурна залежність рівноважного виходу ДМЕ за різних значень тиску ($H_2 / CO_2 = 3,0$)

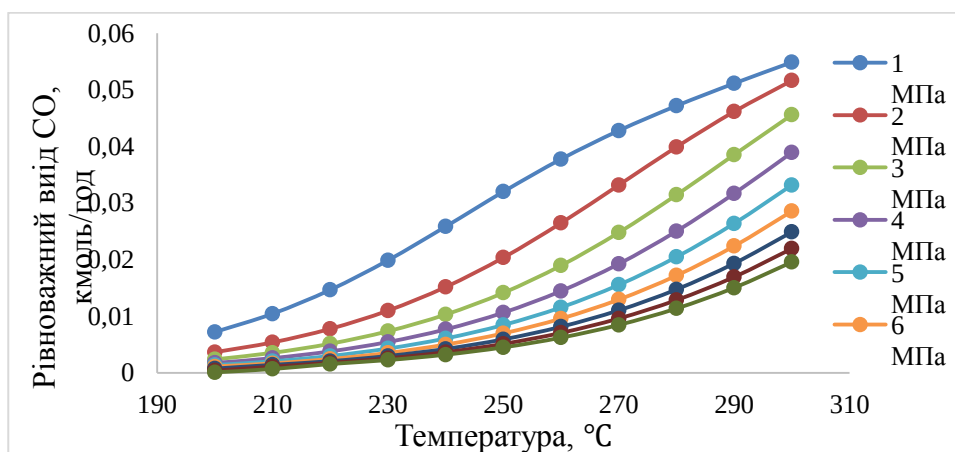


Рис. 3.2. Температурна залежність рівноважного виходу СО за різних тисків ($H_2 / CO_2 = 3,0$)

З рис. 3.1 видно, що і температура, і тиск мають значний вплив на рівноважну конверсію CO₂. Зі збільшенням температури рівноважний вихід ДМЕ зменшується, що відповідає екзотермічному ефекту реакції синтезу та

дегідратації метанолу. Рівноважний вихід CO, навпаки, зростає з температурою і падає з підвищенням тиску; ця залежність більш помітна в діапазоні температур 230 - 300 °C (рис. 3.2).

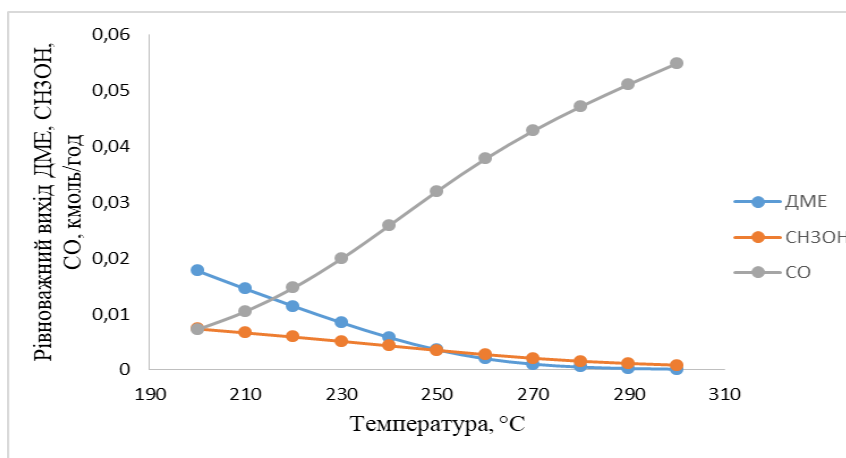


Рис. 3.3 Температурна залежність рівноважного виходу ДМЕ, СН₃ОН та СО за тиску 1 МПа

На рис 3.3 зображено температурну залежність рівноважного виходу продуктів реакції гідрогенізації CO₂ при тиску 1МПа. З графіка можна зробити висновок, що рівноважна конверсія CO₂ в ДМЕ вища, ніж в СН₃ОН.

4. Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів процесу гідрування CO₂ у диметилловий етер

4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів

4.1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Елементний аналіз зразків з метою контролю маси нанесених на цеоліт оксидів проводили методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (РФС) на приладі X-Supreme8000 Oxford Instruments за програмою аналізу мінералів. Результатами РФС досліджуваних зразків підтверджено введення оксидів Al₂O₃ та ZrO₂ внаслідок нанесення і розкладання відповідних солей до

складу цеоліту НМFI (табл. 4.1). Похибка у визначенні абсолютних значень вмісту оксидів пов'язана з вмістом у складі каталізаторів необміненого натрію та кристалічної води, що не фіксуються приладом.

В табл. 4.2 подано склад промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У за результатами РФС

Таблиця 4.1

Порівняння складу модифікованих цеолітних каталізаторах,
розрахованого за результатами синтезу та за даними РФС

Зразок	Вміст, %, мас., за результатами розрахунку маси зразка при синтезі					Вміст, %, мас., за результатами РФС				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al	ZrO ₂	Zr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al	ZrO ₂	Zr
НМFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 41)	95,36	3,94	2,08	–	–	96,18	3,67	1,63	–	–
НМFI/Al ₂ O ₃	83,14	12,81* (16,75**)	6,78* (8,87**)	–	–	88,92	7,12* (10,79**)	3,77* (5,71**)	–	–
НМFI/ZrO ₂	87,83	3,62	1,91	7,90	5,85	83,11	3,08	2,0	13,5 6	10,0 4

*-додано в процесі просочування (% мас.) **-сумарний вміст у зразку (% мас.)

Таблиця 4.2

Склад промислового мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У за
результатами РФС

Каталізатор	Вміст, %, мас.			Масове співвідношення CuO/ZnO
СНМ-У	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	
	61,5	32,1	5,3	1,91

4.1.2. Дериватографічний аналіз

Повноту розкладання нанесених солей до оксидів та термічну стійкість синтезованих зразків підтверджено за допомогою дериватографічного аналізу каталізаторів. Зразки каталізаторів (25 мг) досліджували в інтервалі температур 20–1000°C на дериватографі Linseis STA 1000 при нагріванні їх у повітрі зі швидкістю 10 град/хв. у порівнянні зі стандартним зразком α -Al₂O₃. На рис. 4.1 наведено результати термогравіметричного аналізу (ТГ) і диференційної

сканувальної калориметрії (ДСК) досліджуваних цеолітів. Спільною рисою для всіх цеолітних зразків є втрата маси (до 7 %) при нагріванні в діапазоні температур до 400 °С, який є типовим діапазоном десорбції води, що підтверджується ендотермічними ефектами на кривих ДСК. Для досліджених цеолітних зразків ця втрата маси була єдиним температурним ефектом: втрата маси за температур понад 400 °С була незначною, що підтверджує повне розкладання нанесених солей до оксидів та термічну стійкість синтезованих каталізаторів в дослідженому діапазоні температур.

На мідь-цинк-алюмооксидному каталізаторі СНМ-У спостерігалась також втрата маси в діапазоні температур до 400 °С не перевищувала 10 % (рис. 4.1(г)). Подальша втрата маси з температурою супроводжувалась екзотермічними ефектами на кривій ДСК, що пояснюється вигорянням домішок, присутніх у вихідних матеріалах. Загалом отримані дані підтверджують термічну стійкість синтезованих каталізаторів в досліджуваному діапазоні температур.

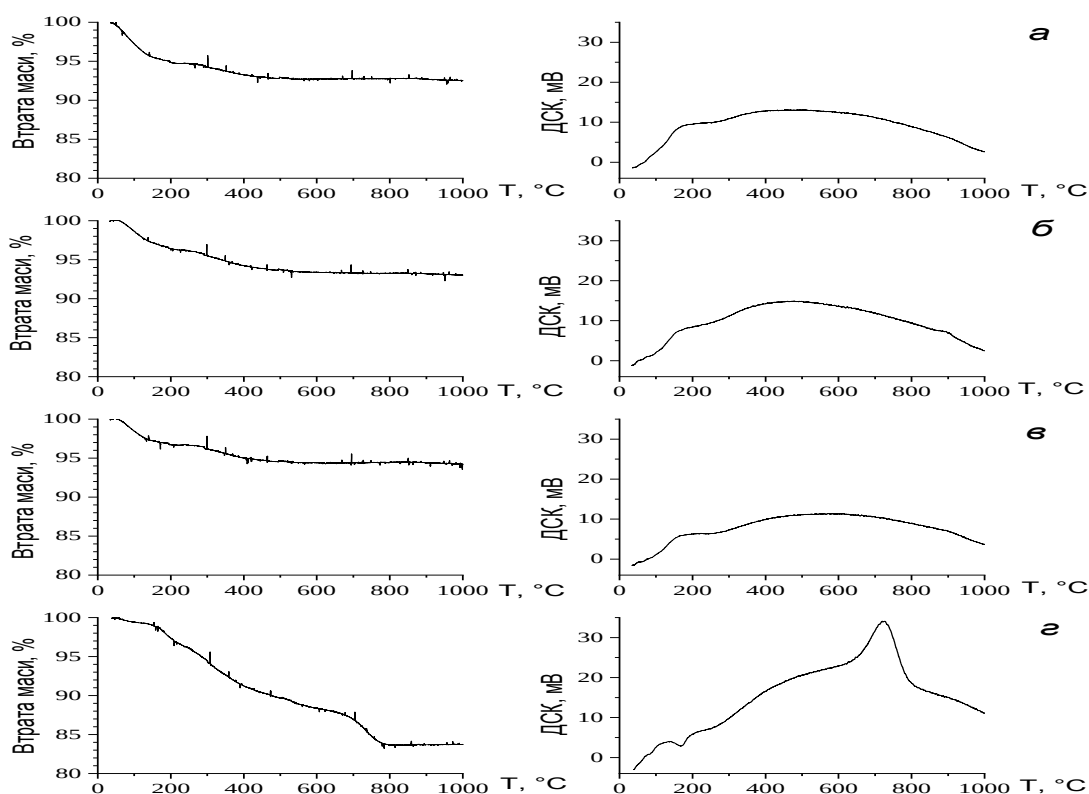


Рис. 4.1. Термограми каталізаторів HMF1 (а), HMF1/Al₂O₃ (б), HMF1/ZrO₂ (в) і СНМ-У (г)

4.1.3. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту

Ізотерми адсорбції/десорбції ($T = 77\text{ K}$) азоту для цеолітних каталізаторів реєстрували на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e[®] після дегідратації зразка у муфелі при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 год) з наступним вакуумуванням у приладі за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 год). Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVWin[™].

На рис. 4.2 наведено ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вихідного цеоліту HMFІ та синтезованих на його основі зразків каталізаторів та метанольного каталізатора CHM-У.

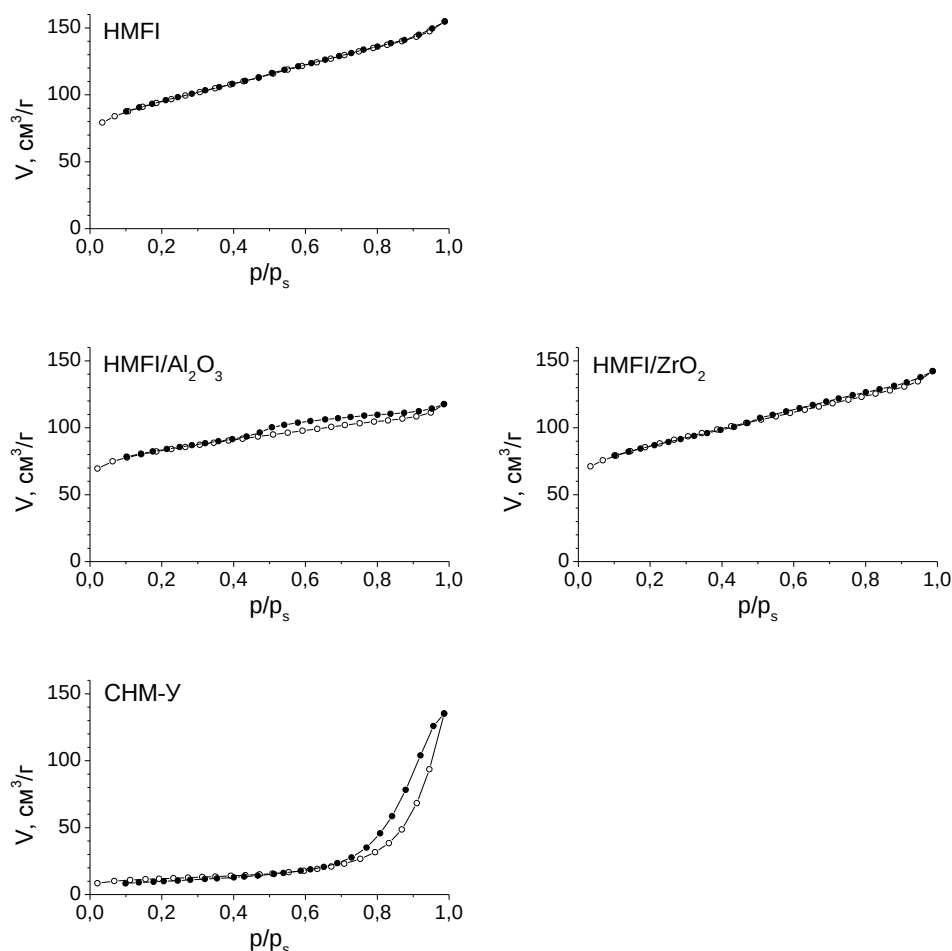


Рис. 4.2. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту вихідного HMFІ та модифікованих HMFІ/ Al_2O_3 , HMFІ/ ZrO_2 цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора CHM-У

В табл. 4.3 подано розраховані з отриманих ізотерм параметри пористої структури каталізаторів: питома площа поверхні за BET (S^{BET}); питома площа поверхні за t-методом S^t ; поверхня мікропор ($S^t_{micro} = S^{BET} - S^t$); об'єм мікропор V^t_{micro} ; сумарний об'єм пор V_{Σ} – за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,991$; середній розмір пор R , розрахований за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{BET}$ з припущенням про їх циліндричну форму; розподіл пор за розмірами R^{DFT} .

Таблиця 4.3.

Параметри пористої структури синтезованих каталізаторів

Зразок	S^{BET} , м ² /г	S^t , м ² /г	S^t_{micro} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V^t_{micro} , см ³ /г	V_{micro}/V_{Σ} , %	R^{DFT} , нм	R , нм
НМFI	344	34,2	310	0,239	0,175	73,2	0,974	1,391
НМFI/Al ₂ O ₃	295	19,0	276	0,182	0,142	78,0	0,705	1,234
НМFI/ZrO ₂	312	31,3	281	0,220	0,160	72,7	0,974	1,409

Гістерезис, що спостерігається на ізотермах модифікованих оксидами цеолітних зразків (рис. 7.14), вказує на наявність мезопор. Причина їх утворення, з огляду на відсутність гістерезису для вихідного зразку, полягає в модифікуванні оксидами. Це можливо через зрощування між собою мікрочастини цеолітів оксидами металів з утворенням додаткових мезопор. Для модифікованих каталізаторів відбувається незначне зниження S^{BET} та загального об'єму пор; ці зміни більш виражені для зразка НМFI/Al₂O₃. Доля мікропор і S^t залишились практично незмінними для НМFI/ZrO₂; для НМFI/Al₂O₃ доля мікропор зростає, а S^t – зменшується. Ймовірно, такі зміни відбуваються через звуження існуючих мезопор Al₂O₃, на що також вказує зменшення R та R^{DFT} (зразок НМFI/Al₂O₃, табл. 4.3).

Найбільш виражений гістерезис спостерігається на ізотермі металоксидного каталізатора, це вказує на те що каталізатор СНМ-У є мезопористим.

Аналіз отриманих результатів показує, що в результаті модифікування цеоліту НМFI алюмінієм або цирконієм синтезовані зразки залишаються

мікропористими ($V_{\text{micro}}/V_{\Sigma} = 73\text{-}78\%$), хоча показники питомої поверхні модифікованих зразків дещо зменшуються.

Структурно-адсорбційні дані досліджених зразків доповнює характеристика розподілу пор за розмірами (рис. 4.4, 4.5).

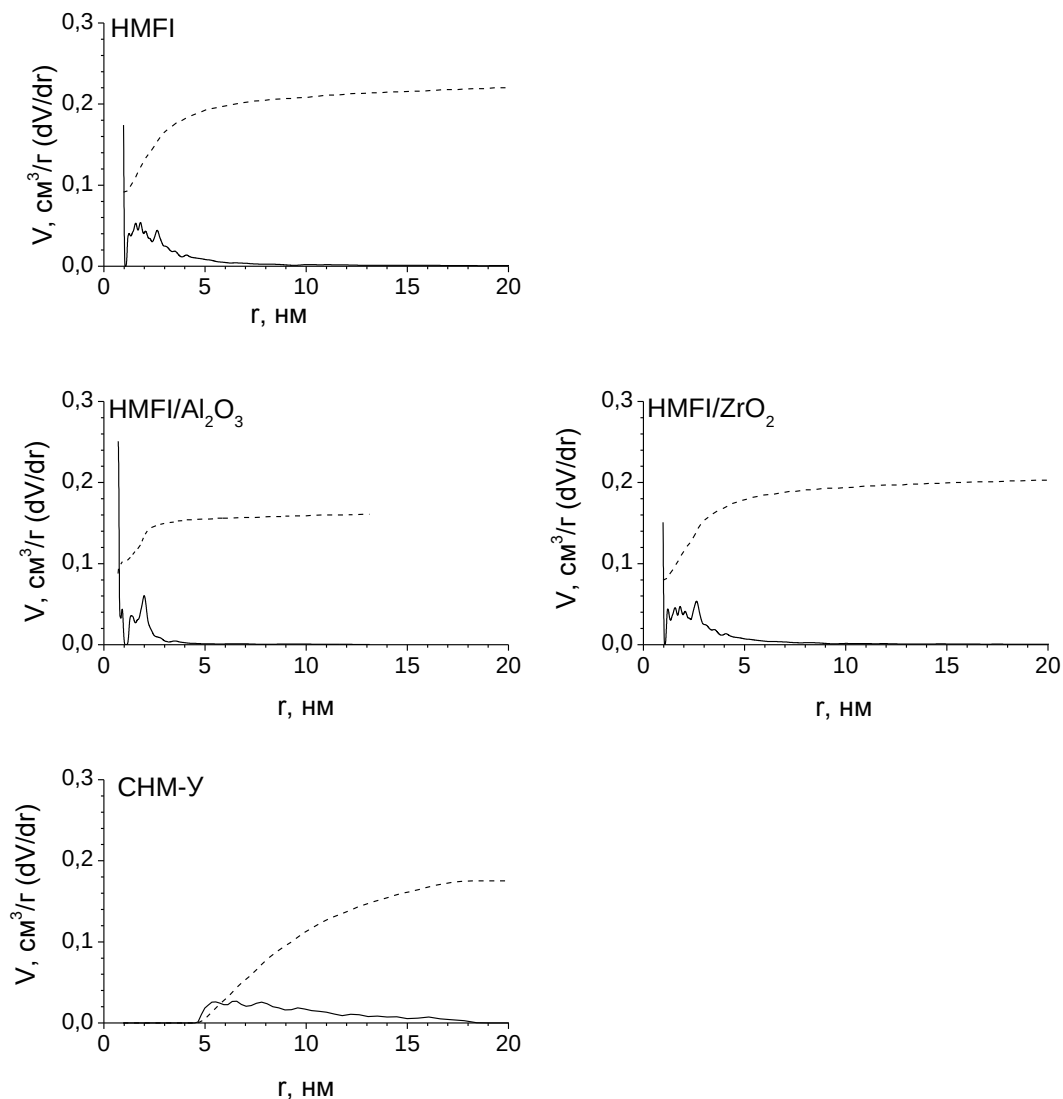


Рис.4.4. Розподіл пор за розмірами (DFT-метод) за даними адсорбції/десорбції азоту ($T = 77\text{ K}$) вихідного HMF1 та модифікованих HMF1/ Al_2O_3 , HMF1/ ZrO_2 цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора CHM-Y (V – штрихова лінія, dV/dr – суцільна лінія)

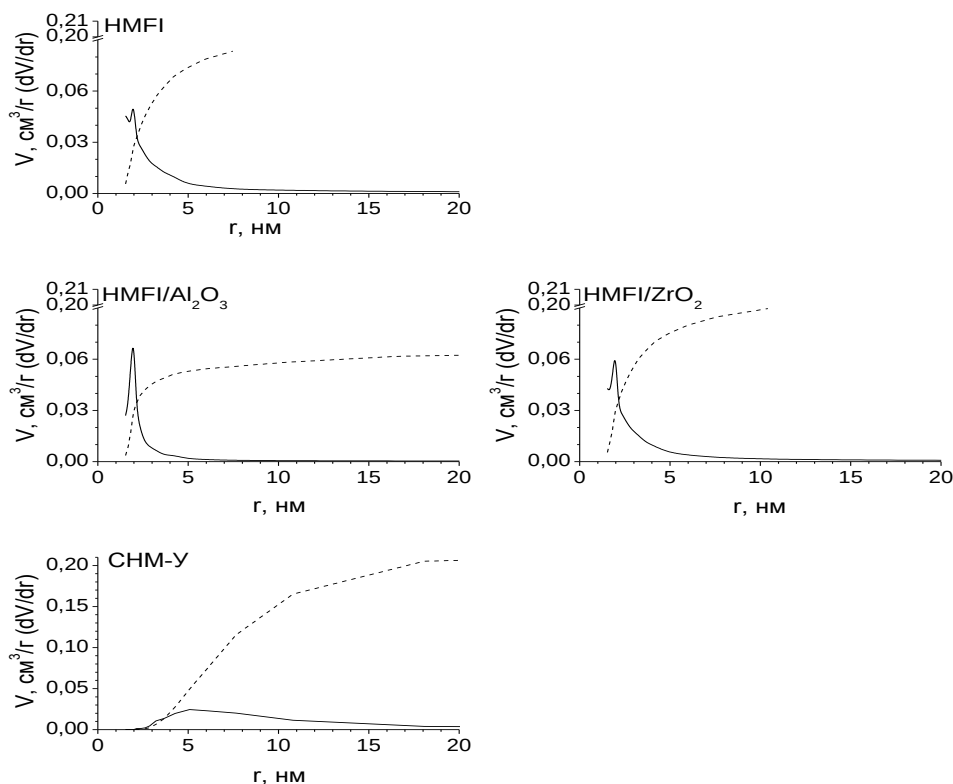


Рис. 4.5. Розподіл пор за розмірами (ВН-метод) за даними адсорбції/десорбції азоту ($T = 77$ К) вихідного НМФІ та модифікованих НМФІ/Al₂O₃, НМФІ/ZrO₂ цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора СНМ-У (V – штрихова лінія, dV/dr – суцільна лінія)

Основна частина пор цеолітних каталізаторів характеризується порами радіусом не більше 3 нм, а пори радіусом ~ 1 нм в них присутні в найбільшій кількості (рис. 4.4, 4.5). Для металоксидного каталізатора основна частина пор має радіус $5 \div 15$ нм, перевагу серед них мають пори радіусом $\sim 6,5$ нм.

Одержані дані свідчать про те, що цеолітні каталізатори під час синтезу зберігають мікропористу структуру з утворенням помірної кількості мезопор під час процедури модифікування оксидами металів. Мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор є мезопористим.

4.1.4. Метод ІЧ-спектроскопії

ІЧ-спектри синтезованих зразків цеолітів записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі IRAffiniti-1s (Shimadzu) з приставкою порушеного повного

внутрішнього відбиття (ATR) Specac Quest GS 10801-B в області коливань цеолітної ґратки $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Наносили розтертий зразок на поверхню алмазної призми ATR-приставки та реєстрували спектр.

Аналіз ІЧ-спектрів синтезованих цеолітних каталізаторів (рис. 4.6) показує збереження характерних для цеолітів типу MFI смуг поглинання:

- 450 , 800 та 1100 см^{-1} – типові для висококремнеземних матеріалів (спостерігалися для кремнезема та кварца) і відносяться, відповідно, до згинання, симетричного розтягування та асиметричного розтягування силікатних тетраедрів SiO_4 [9];
- 550 та 1225 см^{-1} – структурно чутливі, характерні для цеолітів з п'ятичленними кільцями; перша обумовлена подвійними п'ятичленними кільцями тетраедрів в каркасі, що містять дві паралельні грані майже плоских п'ятичленних кілець (подвійна п'ятичленна кільцева система), друга виникає внаслідок зовнішньої асиметричної вібрації розтягування (присутня в ІЧ-спектрах цеоліту ZSM-5 з чотирма ланцюгами п'ятичленних кілець, розташованих навколо двосхилої гвинтової осі). Зсув останньої частоти пов'язують з високим вмістом кремнезему [9];
- 1075 см^{-1} – внутрішнє симетричне розтягування тетраедрів [10].

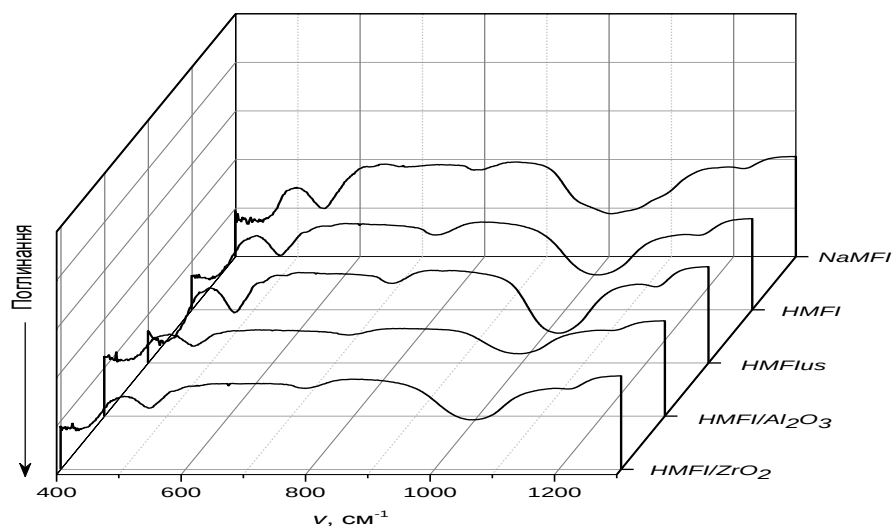


Рис. 4.6. ІЧ-спектри цеолітних зразків: NaMFI, HMFI, HMFI/Al₂O₃, та HMFI/ZrO₂

Згідно з літературними даними, за співвідношенням інтенсивностей смуг 550 і 450 cm^{-1} в ІЧ-спектрі цеоліту типу MFI можна оцінити збереження кристалічності синтезованих на його основі зразків. Відношення площ відповідних смуг $R^{550/450}$ (рис. 4.7, табл. 4.4) для каталізаторів синтезованих на основі цеоліту MFI зменшилось порівняно із вихідним NaMFI в незначній мірі.

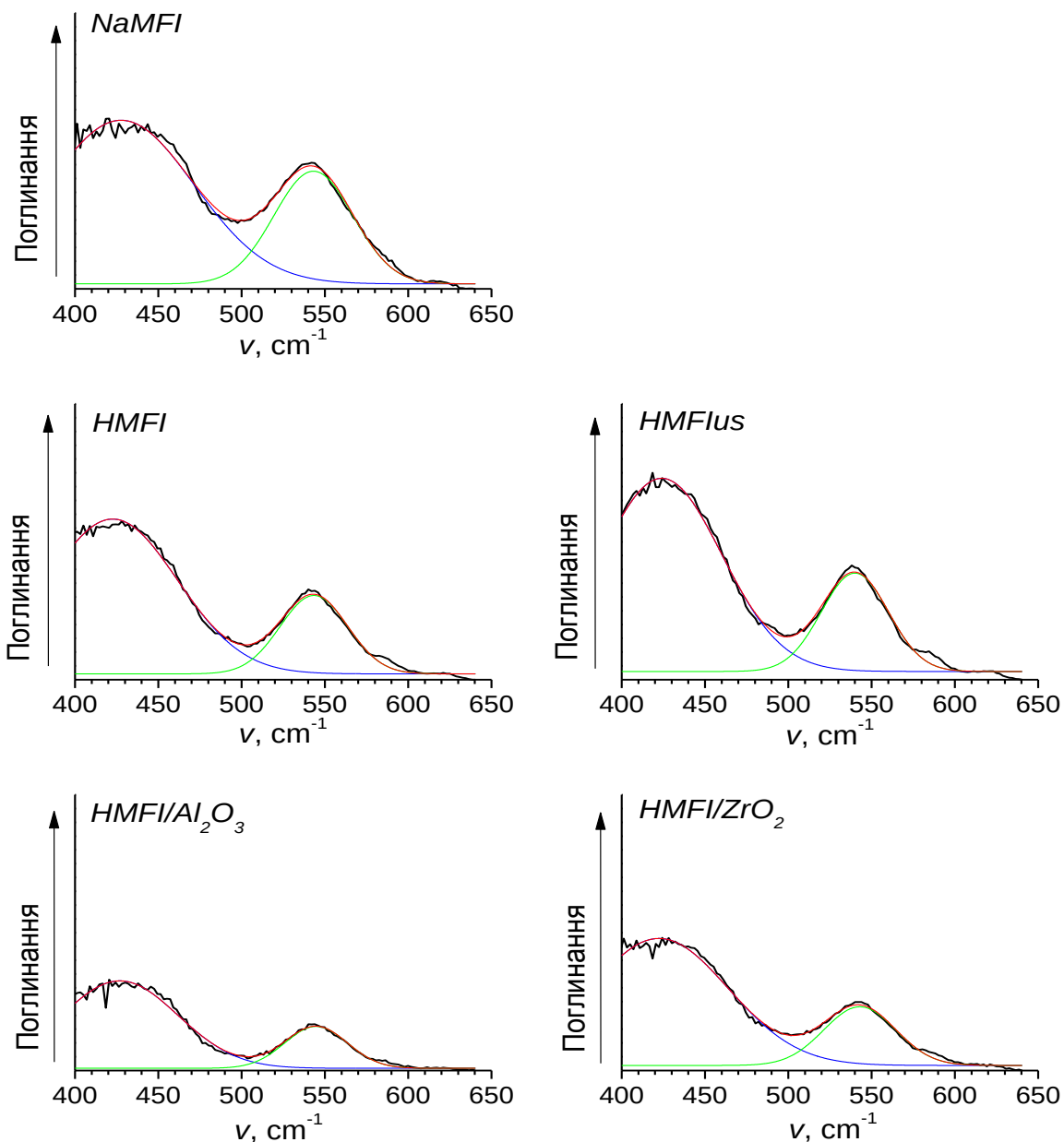


Рис. 4.7. Смуги поглинання 450 і 550 cm^{-1} в ІЧ-спектрі цеолітних зразків оброблені за допомогою функції Гауса

Таблиця 4.4

Співвідношення площ смуг поглинання 550 і 450 cm^{-1} в ІЧ спектрах цеолітних зразків, розраховані за допомогою функції Гауса.

Зразок	Площа смуги		$R^{550/450}$
	450 cm^{-1}	550 cm^{-1}	
NaMFI	6514	2429	0,37
HMFI	5472	1443	0,26
HMFI _{us}	6324	1803	0,29
HMFI/Al ₂ O ₃	2774	715	0,26
HMFI/ZrO ₂	4794	1152	0,24

Отже, в процесі синтезу каталізаторів на основі цеоліту типу MFI, який передбачав модифікування основи алюмінієм або цирконієм, зберігається кристалічність, характерна для цеоліта даного типу.

На рис. 4.8 представлено ІЧ - спектри промислового (СНМ-У) і механообробленого (СНМ-У_{us}) мідь-цинк-алюмооксидних каталізаторів.

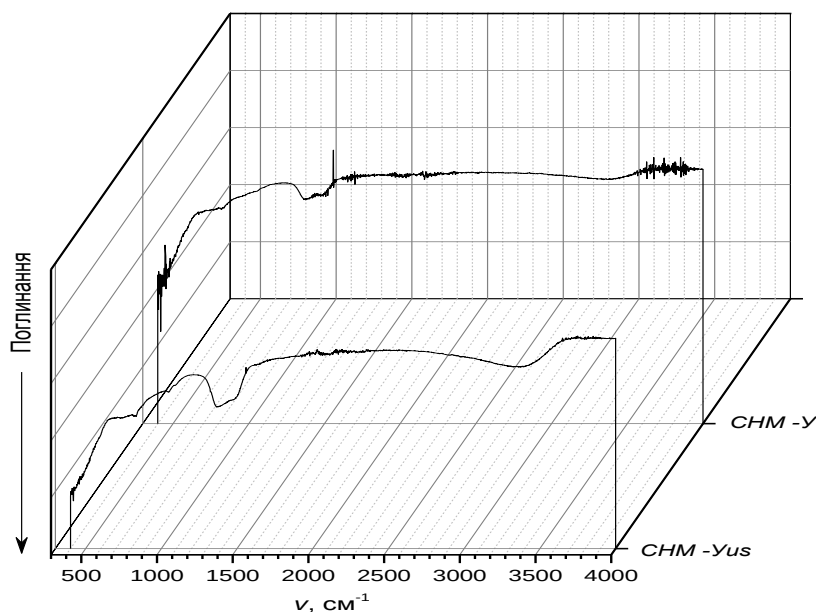


Рис. 4.8. ІЧ - спектри промислового (СНМ-У) і механообробленого (СНМ-У_{us}) мідь-цинк-алюмооксидних каталізаторів

Як видно з отриманих результатів, спектри мають подібний характер, що вказує на відсутність змін в зразку СНМ-У після подрібнення ультразвуком.

4.2. Експериментальне дослідження каталітичної конверсії CO_2 і H_2 в ДМЕ

4.2.1. Опис лабораторної установки

Дослідження каталітичної конверсії CO_2 і H_2 в ДМЕ проводилось на каталітично-хроматографічній лабораторній установці. (рис. 4.9).

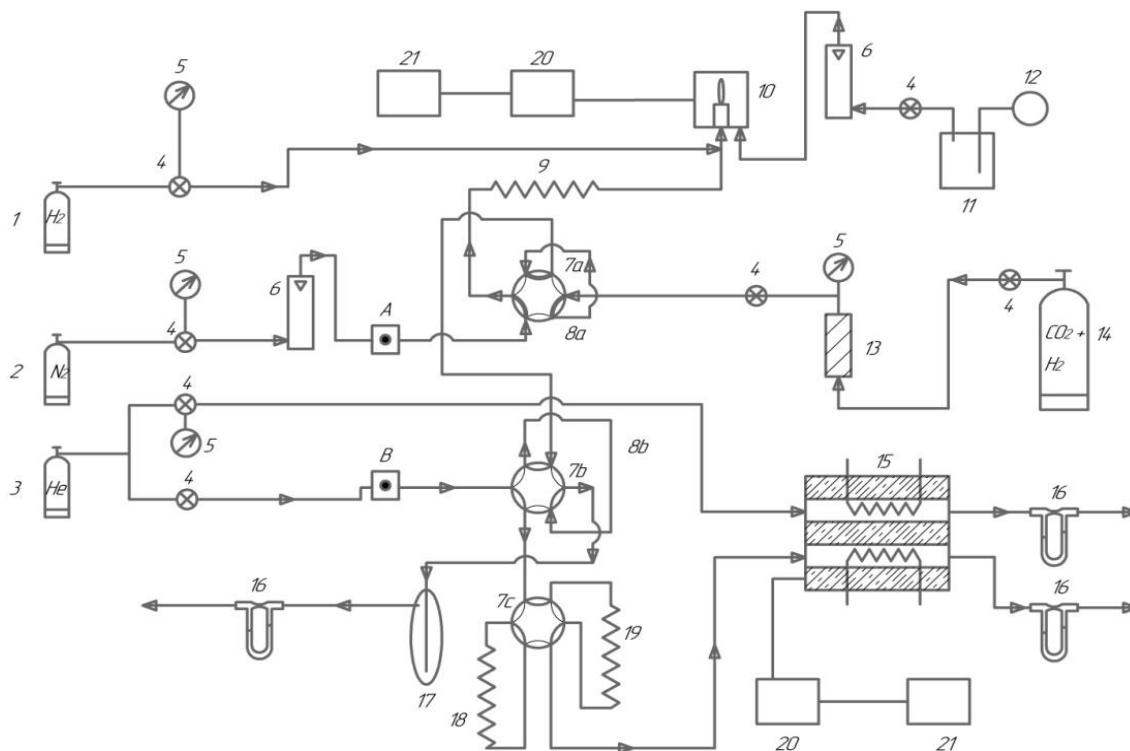


Рис. 4.9. Схема каталітично-хроматографічної лабораторної установки для дослідження конверсії CO_2 і H_2 в диметилловий етер:

1, 2, 3 – балони з H_2 , N_2 і He , відповідно; 4 – регулятори тиску; 5 – манометри, 11, 6 – ротаметри; 7 (а, б, с) – шестиходові крани; 8 (а, б) – петлі для відбору проби; 9 – хроматографічна колонка для аналізу органічних сполук; 10 – полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД); 11 – ресивер, 12 – компресор; 13 – трубчастий реактор з каталізатором; 14 – балон з реакційною сумішшю CO_2/H_2 ; 15 – катарометр; 16 – реометри; 17 – скляна пастка; 18, 19 – хроматографічні колонки з адсорбентом для аналізу легких газів; 20 – підсилювач сигналу детектора; 21 – потенціометр; А, В – випарник хроматографа (для введення проби шприцом)

Каталізатор масою 6 г завантажували в трубчастий проточний реактор 13. Суміш газів водню та діоксиду вуглецю з мольним співвідношенням H_2/CO_2 3,67/1 подавали в реактор знизу вгору. Швидкість потоку сировини: 300 мл/год. Каталітичний процес проводили в діапазоні температур 200 – 260 °C під тиском 1,0 МПа. Тиск в системі створювався реакційною сумішшю.

Для початку роботи на каталітичній установці, необхідно подати гази в систему з балонів: відкрити головки балонів; викрутити вентилі на редукторах і виставити вихідний тиск. Пінником перевірити герметичність з'єднань на балоні та редукторі. Після цього необхідно включити електрику на стіні (тумблер підняти вгору)

Газові потоки

Потік **II** – азот – проходить через редуктор низького тиску 4, на якому ручкою виставляється потік азоту за ротаметром 6, що розташований на передній панелі хроматографа. Манометр 5 показує тиск азоту в системі на лінії хроматографічної колонки для аналізу метанолу і інших органічних сполук (детектор іонізаційно-полум'яний ДІП). Після ротаметра 6 газ поступає у випарник-пробовідбірник в камеру **A**, в яку пробу можна подавати шприцом, у і далі поступає в кран-дозатор **7(a)**, що знаходиться в термостаті хроматографа (колонок). Кран-дозатор 7 має два положення: в першому положенні (суцільна лінія на рисунку) газ азот безпосередньо подається на хроматографічну колонку **9**, розміщену в термостаті. Після переключення крану-дозатора **7(a)** в друге положення (пунктирна лінія на малюнку) азот підхоплює пробу, що містилася в каліброваному об'ємі петлі **8(a)**, і проба подається на хроматографічну колонку **9** для аналізу органічних речовин, які детектуються детектором ДІП (**10**). До детектора ДІП по лінії **I** з водневого балону через редуктор низького тиску подається водень. Швидкість поданого водню контролюється манометром 5 (тиск створюється капілярною трубкою, що скручена у вигляді пружини). За значенням тиску оцінюють швидкість потоку водню (0,5 – 0,7 атм.). Повітря подається з компресора **12**, в скляний ресивер **11**. Після ресивера повітря

поступає на регулятор тиску **4**, потім на ротаметр **6**, яким контролюють його витрати.

Гелій подається по лінії **III** подається на два регулятори витрат **4**, ручки регулювання розташовані на передній панелі хроматографа. Регулятор **4** (зверху на малюнку) – створює потік в порівняльну комірку катарометра **15**, потік контролюється реометром **16**; Регулятор **4** (внизу на малюнку)– створює потік, який поступає через випарник-пробовідбірник (камера **Б** справа, в яку пробу можна подавати шприцом) на шестиходовий кран-дозатор **7(b)**, з'єднаний з каліброваною петлею **8(b)** для відбору легких газів (CO , CO_2 , H_2 , CH_4). Кран-дозатор **7(b)** має два положення: в першому положенні (суцільна лінія на рисунку) газ безпосередньо подається на кран **7(c)**, який спрямовує потік на хроматографічні колонки **18** або **19**. Після переключення крану-дозатора **7(b)** в друге положення (пунктирна лінія на малюнку) гелій підхоплює пробу, що містилася в каліброваному об'ємі **8(b)**, і проба подається на аналіз газів на хроматографічну колонку **18** або **19**, які витримуються за температури 0°C в сосуді Дьюара. Хроматографічну колонку для аналізу газів обирають краном **7(c)**: положення **1** – аналіз CO_2 на силікагелі, положення **2** – аналіз CO на молекулярних ситах $\text{NaX } 5\text{A}$. Непрацююча колонка є замкнута на себе без доступу до атмосфери, але, оскільки He може замінюватись повітрям, то перш, ніж подавати дозу на колонку, треба почекати деякий час для виходу повітря перед пуском проби.

Після хроматографічної колонки (**18** або **19**) проба поступає в робочу комірку катарометра **15**. Швидкість потоку гелію вимірюється реометром **16**.

Реакційна суміш $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/3$ міститься в водневому балоні **14**. До балону під'єднаний редуктор **4**, яким встановлюється тиск в реакторі **13**. Величину тиску в реакторі оцінюють за манометром **5**, що розташований на кришці хроматографа. Продукти реакції в проміжках між аналізами поступають на кран-дозатор **7(a)**, проходять через калібрований об'єм петлі **8(a)** і поступають через кран-дозатор **7(b)** в петлю **8(b)**, а далі через скляну пастку **17** на реометр **16** і по трубці на вулицю.

Аналіз продуктів реакції

1. Органічні сполуки

Здійснюють на хроматографічній колонці **9** з ДП. Для проведення аналізу кран **7(a)** перемикають на введення дози. Газ-носіє азот вимиває з петлі **8(a)** дозу продуктів реакції і подає на колонку **9**, а потім на ДП.

2. Легкі гази

Аналіз проводять по чергово переключенням крану **7(c)** для вибору необхідної колонки **18** або **19**, які містять, відповідно, силікагель (CO₂) і цеоліт (CO). При обраному аналізі необхідно витримати певний час для видалення ймовірного повітря, що змінило гелій, а після того подати краном **7(b)** дозу продуктів реакції. Отже, подача доз для аналізу робиться двічі переключенням крану **7(b)** в різні положення.

Для вимірювання хроматографічного сигналу та автоматизації обробки хроматографічної інформації використовували програмно-апаратний комплекс. Комплекс складається з двох зв'язаних між собою функціональних модулів: аналогового-цифровий перетворювач (блок АЦП) та програма обробки хроматографічної інформації "Chrom". Для подачі хроматографічного сигналу на блок АЦП, блок необхідно з'єднати з аналоговими виходами детекторів. Блок АЦП приймає аналоговий сигнал, перетворює його у цифровий код і передає на персональний комп'ютер. Програма обробки, встановлена на персональному комп'ютері, дає можливість візуально спостерігати за хроматограмою, обробляти її математичними методами та зберігати результати дослідження.

4.2.2. Регенерація каталізатора

Перед початком дослідження проводили регенерацію оксидної складової сумішевого каталізатора при атмосферному тиску в потоці суміші газів H₂/Ar (10% H₂) швидкістю 300 мл/год із поступовим збільшенням температури до 150 °C на 40–50°C/год., залишали 1,5 години за цієї температури, потім

продовжували регенерацію збільшуючи температуру каталізатора до 260 °С зі швидкістю 20–30 °С/год. При цій температурі каталізатор залишали на 3-х години, після чого температуру реактора встановлювали на 50 °С, заміняли суміш газів H_2/Ar на реакційну суміш H_2/CO_2 , надавали системі тиск 1,0 МПа і в атмосфері H_2/CO_2 витримували ніч.

4.2.3. Результати каталітичних досліджень

Хроматографічні сигнали детекторів ПД та ДПТ реєстрували за допомогою програмно-апаратного комплексу, на рис. 4.10 та 4.11 зображені типові хроматограми для цих детекторів.

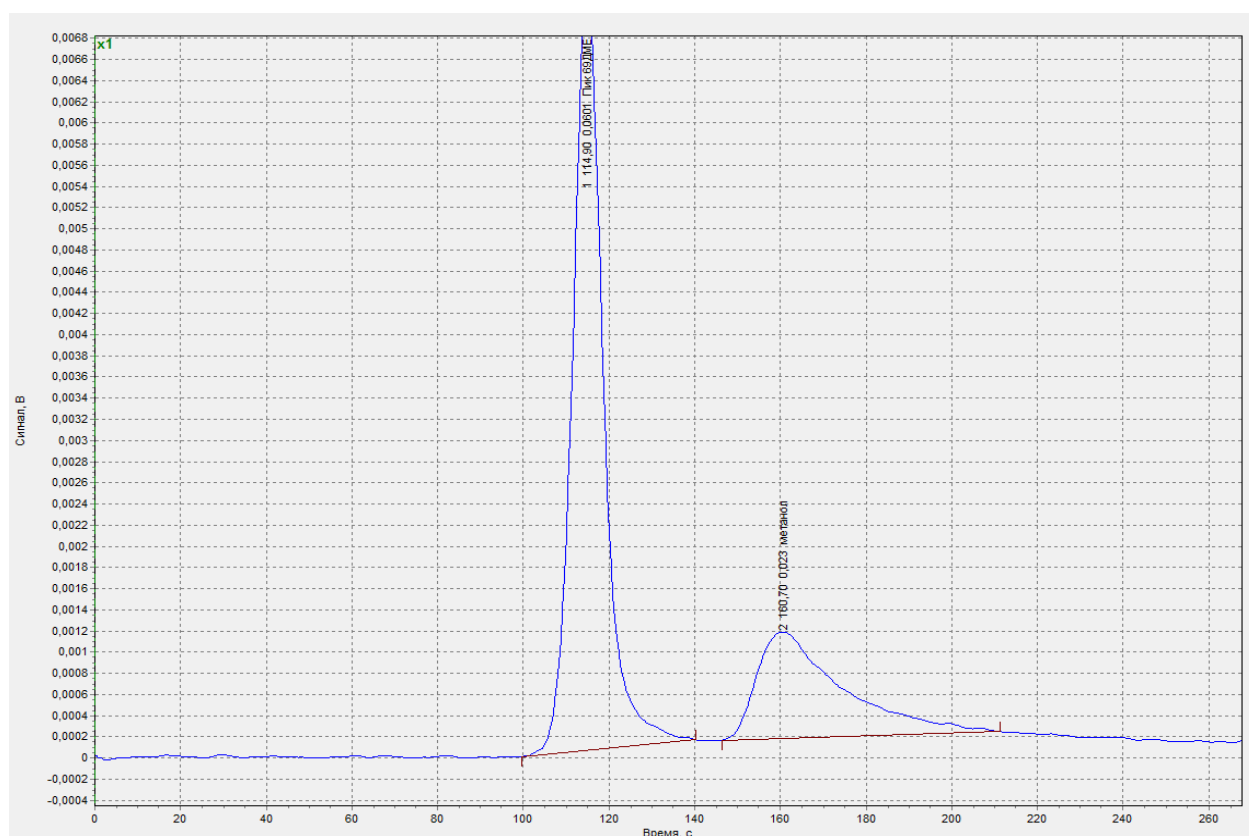


Рис. 4.10. Типова хроматограма розділення цільових продуктів з використанням ПД на колонці заповненій 1,2,3- трис – β – ціан-етоксипропан / хроматон N-AW-HMDS

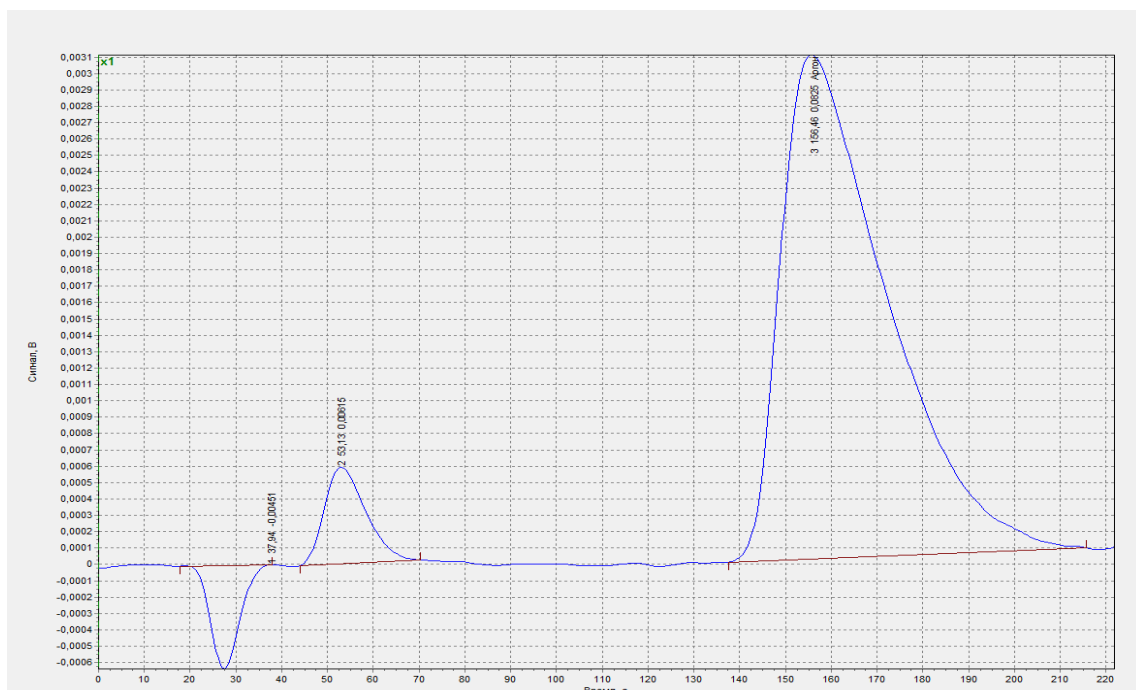


Рис. 4.11. Типова хроматограма розділення компонентів легких газів з використанням ДТП на колонці заповненій 7% NiSO_4 / СКТ

Результати випробувань одержаних біфункціональних каталізаторів в реакції гідрогенізації CO_2 до диметилового етеру і метанолу представлені на рис. 4.12, 4.13, 4.14 на яких подана температурна залежність виходу продуктів реакції, селективності та загальної конверсії CO_2 .

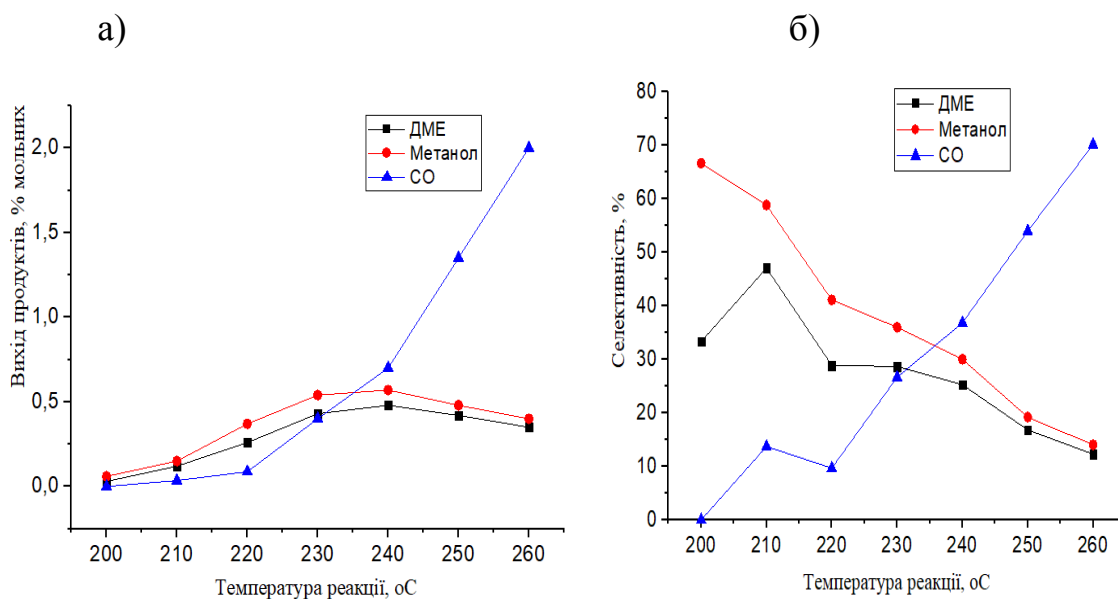


Рис.4.12. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-U/HMF1

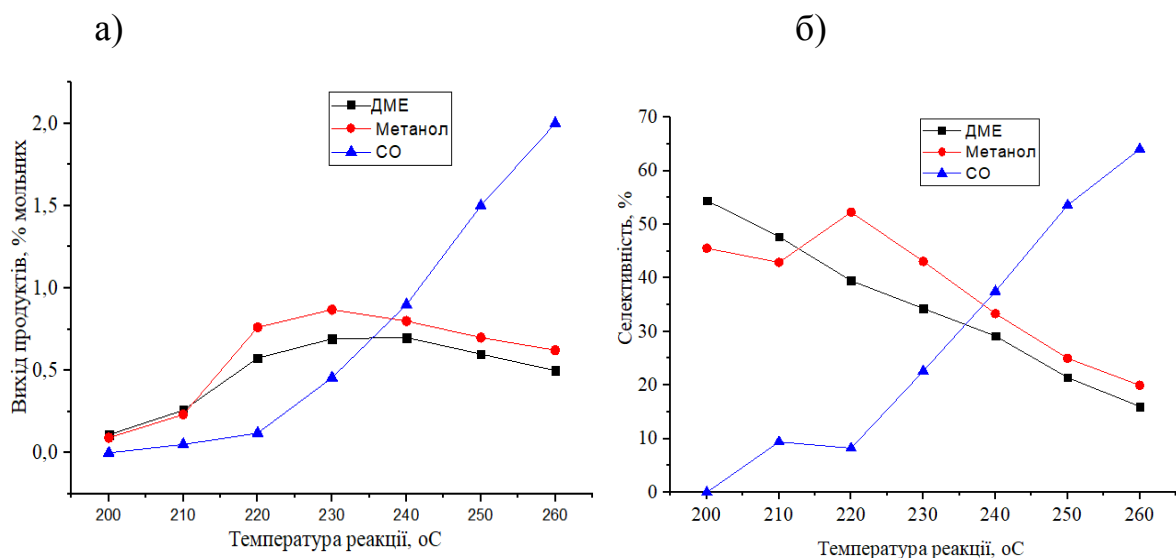


Рис.4.13. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-Y/HMFI/Al₂O₃

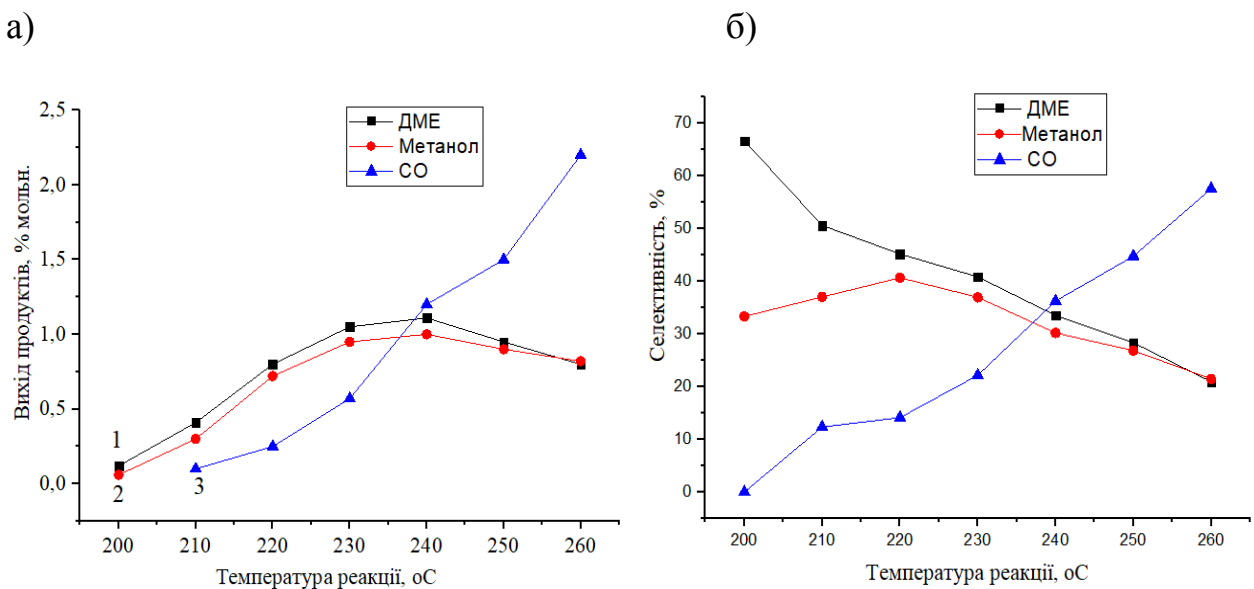


Рис 4.14. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-Y/HMFI/ZrO₂

Цільові продукти – диметилловий етер і метанол – утворені за реакціями 1.1 і 1.2, відповідно; побічний продукт – монооксид вуглецю утворений за обереною реакцією водяного газу 1.4. Як свідчать наведені дані, вихід цільових продуктів реакції (диметилового етеру і метанолу) з температурою реакції поступово зростають до 230 °C, майже не змінюється в діапазоні 230 – 250 °C, після чого зменшується. Така тенденція спостерігається для всіх досліджуваних каталізаторів, що пов'язано, ймовірно, з властивостями окисно-відновного

мідь-цинк-алюмооксидного компонента, вміст якого у складі каталізатора не змінюється.

Селективність процесу за ДМЕ і метанолом, як правило, падає з температурою, а вихід і селективність за СО зростають. Останнє зумовлено суттєвим підвищенням швидкості оберненої реакції водяного газу (1.4) з підвищенням температури.

Активність каталізаторів в гідрогенізації CO_2 до диметилового етеру, як і загальна конверсія CO_2 (рис. 4.15), зростає в ряду: CHM-U/HMFI – $\text{CHM-U/HMFI/Al}_2\text{O}_3$ – CHM-U/HMFI/ZrO_2 . В цьому ж ряду зростає і селективність процесу за ДМЕ, хоча для каталізаторів CHM-U/HMFI і $\text{CHM-U/HMFI/Al}_2\text{O}_3$ селективність за метанолом майже за всіх температур перевищує селективність за диметиловим етером. На цирконійвмісних каталізаторах спостерігаємо обернену картину: селективність за ДМЕ вища за метанол. Ці результати можна пояснити оптимальним співвідношенням металоксидного і кислотного компонентів каталізатора зі збалансованою концентрацією кислотних центрів слабкої і середньої сили, рівномірно розподілених на поверхні при модифікуванні цеоліта HMFI оксидом цирконію.

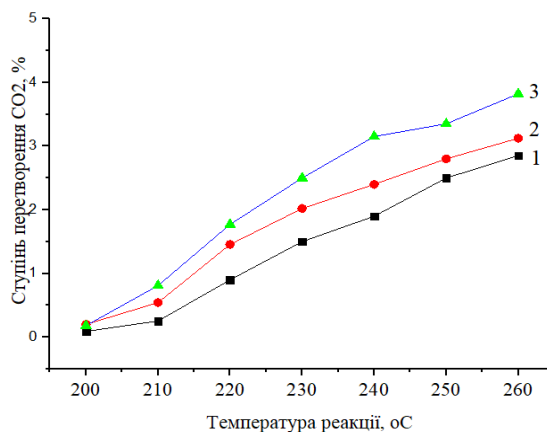


Рис. 4.15. Температурна залежність ступеня перетворення CO_2 в присутності досліджуваних каталізаторів: 1 - CHM-U/HMFI ; 2 – $\text{CHM-U/HMFI/Al}_2\text{O}_3$; 3 – CHM-U/HMFI/ZrO_2 (тиск 1,0 МПа, швидкість потоку вихідної сировини: 300 мл/год)

Таким чином, найкращим серед одержаних каталізаторів гідрогенізації CO_2 в диметиловий етер виявився CHM-U/HMFI/ZrO_2 .

ВИСНОВКИ

1. Одержано біфункціональні каталізатори гідрогенізації діоксиду вуглецю диметиловий етер і метанол на основі мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора CHM-Y цеоліту HMF1, модифікованого оксидами алюмінію і цирконію.

2. За допомогою програмного забезпечення Aspen HYSYS змодельовано процес гідрогенізації CO₂ до ДМЕ. Аналіз рівноважних параметрів процесу свідчить, що ефективність процесу та вихід ДМЕ зростає з тиском і зменшується з температурою. Тому оптимальними умовами проведення процесу є діапазон температур 200 - 260°C та тиск 1 Мпа.

3. Досліджено склад і фізико-хімічні властивості модифікованих зразків, у порівнянні з вихідними, методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, дериватографії, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту і показано, що модифікування цеоліту дещо підвищує мезопористість цеолітного компонента, але не змінює його кристалічну структуру.

4. Досліджено перебіг реакції гідрогенізації CO₂ в диметиловий етер і метанол на одержаних біфункціональних каталізаторах на каталітично-хроматографічній установці.

5. Встановлено, що за каталітичною активністю і селективністю найкращим серед одержаних біфункціональних каталізаторів є цирконійвмісний.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. De Conik H.; Benson S.M. Carbon Dioxide Capture and Storage: Issues and Prospects. *Annual Review of Environment and Resources*. 2014, v.39, p.243–270. doi:10.1146/annurev-environ-032112-09522.
2. Olah G.A. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angewandte Chemst. International Edition*. 2005, 44, 2636–2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>.
3. Erena J, Sierra I, Aguayo AT. Ateka A., Olazar M., Bilbao J. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from ($H_2 + CO_2$) by considering catalyst deactivation. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol.174, № 2–3, pp. 660 – 667. DOI:10.1016/j.cej.2011.09.067
4. Jia G, Tan Y, Han Y. A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO_2 Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol.45, №3, pp. 1152–1159. DOI:10.1021/ie050499b
5. Catizzzone E., Bonura G., Migliori M., Frusteri F., Giordano G. CO_2 Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules*, 2018, 23, pp.31 - 59; doi:10.3390/molecules23010031
6. Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon J, Kapteijn, F. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO_2 Hydrogenation Processes. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14), pp. 9804–9838. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00816
7. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, № 27, pp. 326–354. doi:10.1016/j.jcou.2018.08.005
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Кн. 2. Изд. 3-е, перераб. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.

9. Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1989. 44. P.147-154.
10. Kulkarni S.B., Shiralkar V.P., Kotasthane A.N. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites // ZEOLITES. 1982. V 2. P. 313-318.