

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Галстян

“ ____ ” _____ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія
освітньо-професійної програми “Хімічні технології високомолекулярних сполук”

Тема: “Синтез альтернативного палива каталітичним перетворенням діоксиду вуглецю та водню”

Виконавець: студентка 2 курсу групи ХС-203М Клешня С.В. _____

Керівник: д.х.н., професор Білокопитов Ю.В. _____

Консультанти:

розділу “Охорона праці”: _____ Халмурадов Б.Д.

розділу “Охорона навколишнього середовища” _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А. Галстян

" _____ " _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Клешні Софії Володимирівни

1. Тема дипломної роботи: «Синтез альтернативного палива каталітичним перетворенням діоксиду вуглецю та водню» затверджена наказом ректора від 02.10.2020 №1897/шт.
2. Термін виконання роботи: з 3.09.2020 по 18.12.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи: діоксид вуглецю, гідрування, Cu-Zn-Al каталізатор.
4. Зміст роботи: Вступ; Огляд літературних джерел; Характеристика використаних матеріалів та реагентів. Методики досліджень; Дослідження термодинаміки процесу гідрування CO₂ у диметиловий етер; Експериментальна частина та обговорення одержаних результатів процесу гідрування CO₂ у диметиловий етер; Охорона праці; Охорона навколишнього середовища; Висновки; Список бібліографічних посилань використаних джерел
5. Перелік обов'язкового ілюстративного матеріалу: 40 рисунків.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми дипломної роботи. Проведення літературного дослідження за напрямом дипломної роботи	3.09.20 – 30.09.19	
2.	Підготовка, підбір та налаштування приладів та обладнання для проведення досліджень	1.10.20 – 12.10.20	
3.	Проведення експериментальних досліджень та опрацювання одержаних даних	13.10.20- 16.11.20	
4.	Узагальнення матеріалу, оформлення пояснювальної записки до дипломної роботи відповідно до «Положення про дипломні роботи випускників НАУ»	17.11.20 – 3.12.20	
5.	Підготування презентації та доповіді на засідання державної екзаменаційної комісії	4.12.20 – 18.12.20	

7. Консультація з окремих розділів:

Назва розділу	Консультант (посада, ПІБ)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	доц., к.м.н. Халмурадов Б. Д.		
Охорона навколишнього середовища	доц., к.ф-м.н. Гай А.Є.		

8. Дата видачі завдання: 3.09.2020 р.

Керівник дипломної роботи _____
(підпис керівника)

Завдання прийняв до виконання _____
(підпис випускника)

Білокопитов Ю.В.
(П.І.Б.)

Клешня С.В.
(П.І.Б.)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Синтез альтернативного палива каталітичним перетворенням діоксиду вуглецю та водню»: 90 ст., 9 табл., 40 рис.

Об'єкт дослідження: реакція гідрогенізації вуглекислого газу з метою одержання диметилового етеру.

Мета роботи: синтезувати та дослідити біфункціональний каталізатор для конверсії діоксиду вуглецю та водню у диметиловий етер

Методи дослідження: порівняльний аналіз, обробка літературних джерел, рентгенофлуорисцентна спектроскопія, дериватографічний аналіз, ІЧ-спектроскопія, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, хроматографічний аналіз, кінетичний метод.

Одержано біфункціональні каталізатори гідрогенізації діоксиду вуглецю в диметиловий етер на основі мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У і цеоліту НМFI, модифікованого оксидами алюмінію і цирконію.

Вивчено перебіг реакції гідрогенізації CO_2 в диметиловий етер і метанол на одержаних біфункціональних каталізаторах на каталітично-хроматографічній установці в залежності від температури в діапазоні 200 – 260 °С під тиском 1,0 МПа.

Встановлено, що за каталітичною активністю і селективністю найкращим серед одержаних біфункціональних каталізаторів є цирконійвмісний, що пояснюється збалансованою концентрацією кислотних центрів слабкої і середньої сили, рівномірно розподілених на поверхні, при модифікуванні цеоліту НМFI оксидом цирконію.

ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ, ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ, ДИМЕТИЛОВИЙ ЕТЕР, БІФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КАТАЛІЗАТОР, ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	11
1.1. Диметилловий етер, як перспективна сировина і паливо	12
1.2. Каталізатори гідрогенізації CO ₂ у диметилловий етер	14
1.3. Особливості приготування каталізатора.....	22
1.4. Висновки до першого розділу	27
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНИХ МАТЕРІАЛІВ І РЕАГЕНТІВ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	28
2.1. Характеристика використаних матеріалів та реагентів	28
2.2. Одержання дегідратууючого компонента біфункціональних каталізаторів синтезу диметиллового етеру	29
2.2.1. Методика одержання водневої форми цеоліту	29
2.2.2. Методика модифікування цеоліту HMFІ оксидами металів.....	30
2.3. Визначення складу компонентів каталізатора методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії.....	30
2.4. Дериватографічний аналіз.....	31
2.5. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту	31
2.6. Метод ІЧ-спектроскопії.....	32
2.7. Газохроматографічний аналіз вихідної сировини та продуктів реакції.....	33
2.8. Висновки до другого розділу	35
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ ГІДРУВАННЯ CO ₂ У ДИМЕТИЛЛОВИЙ ЕТЕР	36
3.1. Моделювання процесу гідрогенізації CO ₂ за допомогою програмного забезпечення Aspen HYSYS.....	36
3.2. Аналіз рівноважних параметрів процесу гідрогенізації CO ₂ у диметилловий етер.....	41

3.3 Висновки до третього розділу.....	43
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОЦЕСУ ГІДРУВАННЯ CO₂ У ДИМЕТИЛОВИЙ ЕТЕР.....	44
4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів	44
4.1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	44
4.1.2. Дериватографічний аналіз.....	45
4.1.3. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту	47
4.1.4. Метод ІЧ-спектроскопії	51
4.2. Експериментальне дослідження каталітичної конверсії CO ₂ і H ₂ у диметиловий етер	54
4.2.1. Опис лабораторної установки.....	54
4.2.2 Порядок роботи з програмним забезпеченням хроматографа.....	57
4.2.3. Регенерація каталізатора	61
4.2.4. Результати каталітичних досліджень	62
4.3. Висновки до четвертого розділу.....	66
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ	67
5.1. Вимоги безпеки до лабораторних приміщень.....	67
5.2. Техніка безпеки при використанні, зберіганні та транспортуванні стиснутих газів	68
5.3. Вибухонебезпечна зона робочого приміщення	70
5.4. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху газо-повітряної суміші... ..	71
5.4.1. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху воднево-повітряної суміші	72
5.4.2. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху ДМЕ-повітряної суміші ..	73
5.5. Висновки до п'ятого розділу.....	74
РОЗДІЛ 6. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	75
6.1. Синтез диметилового етера як метод утилізації CO ₂	76
6.2. Характеристика диметилового етеру	77
6.3. Вплив диметилового етеру на навколишнє середовище та організм людини..	77
6.4. Вплив CO ₂ на навколишнє середовище та організм людини	79

6.5. Методи знешкодження відходів оксидів вуглецю.....	80
6.6. Висновки до шостого розділу	83
ВИСНОВКИ.....	84
СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	85

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ДМЕ – диметилловий етер;

ДП – дизельне паливо;

РФС – рентгенівська флуоресцентна спектроскопія;

ТГ – термогравіметричний аналіз;

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія;

ПД – полум'яно-іонізаційний детектор;

ДТП – детектор по теплопровідності;

АЦП – аналогово-цифровий перетворювач;

ГПС – газоповітряна суміш.

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]. Зростання населення у світі, покращення добробуту, зміна харчових звичок також спричиняють збільшення тваринницьких ферм і підвищення викидів CO_2 .

Останні роки CO_2 розглядається як джерело вуглецю, альтернативне викопному. Майбутні перспективи скорочення емісії CO_2 включатимуть також розробку нових стратегій застосування 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 речовин 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.

Актуальність теми. Важливість пошуку шляхів зниження рівня шкідливих викидів незмінно зростає. Одним із найбільш перспективних методів, що дозволяють перетворювати відпрацьований продукт техногенного розвитку – CO₂, є його гідрогенізація в присутності гетерогенних каталізаторів з отриманням диметилового етеру (ДМЕ).

Мета і задачі дослідження. : синтезувати та дослідити біфункціональний каталізатор для конверсії діоксиду вуглецю та водню у диметиловий етер.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі основні задачі:

- провести літературний та патентний пошук з питань гідрування діоксиду вуглецю на гетерогенних каталізаторах;
- удосконалення лабораторно-експериментальної установки для здійснення каталітичних досліджень конверсії діоксиду вуглецю та водню в ДМЕ ;
- підбір умов перебігу реакції гідрогенізації діоксиду вуглецю;
- дослідження процесу синтезу ДМЕ на гетерогенному каталізаторі;
- провести розрахунок та обговорення одержаних експериментальних даних.

Об'єкт дослідження — процес синтезу ДМЕ шляхом гідрогенізації діоксиду вуглецю на гетерогенному каталізаторі.

Предмет дослідження — каталітичні та фізико-хімічні властивості гетерогенного каталізатора; механізм реакції одержання ДМЕ.

Методи дослідження: порівняльний аналіз, обробка літературних джерел, рентгенофлуорисцентна спектроскопія, дериватографічний аналіз, ІЧ-спектроскопія, низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту, хроматографічний аналіз, кінетичний метод.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, одержані в даній роботі можуть бути використані у промисловому виробництві ДМЕ з діоксиду вуглецю та водню.

Апробація отриманих результатів. Результати дипломної роботи оприлюднені на Науково-технічній конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених «ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ -2020».

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Діоксид вуглецю – це загальнодоступне джерело карбону, і створення технологій переробки його в цінні хімічні продукти є бажаним, оскільки це, по-перше, зменшить емісію CO_2 , а, по-друге, – допоможе знизити залежність хімічної промисловості від виснаження викопного палива. Гідрогенізація CO_2 – один із найбільш перспективних методів, що дозволяють перетворювати його в корисне паливо і хімікати [3-5]. Серед продуктів гідрогенізації CO_2 в оксигенати саме диметиловий етер можна розглядати як надійний вектор енергії майбутнього – замітник традиційного дизельного палива (ДП) – і як проміжний хімічний продукт при низьковуглецевих процесах.

На рис.1.1 показано колообіг CO_2 як джерела вуглецю в процесі одержання ДМЕ.

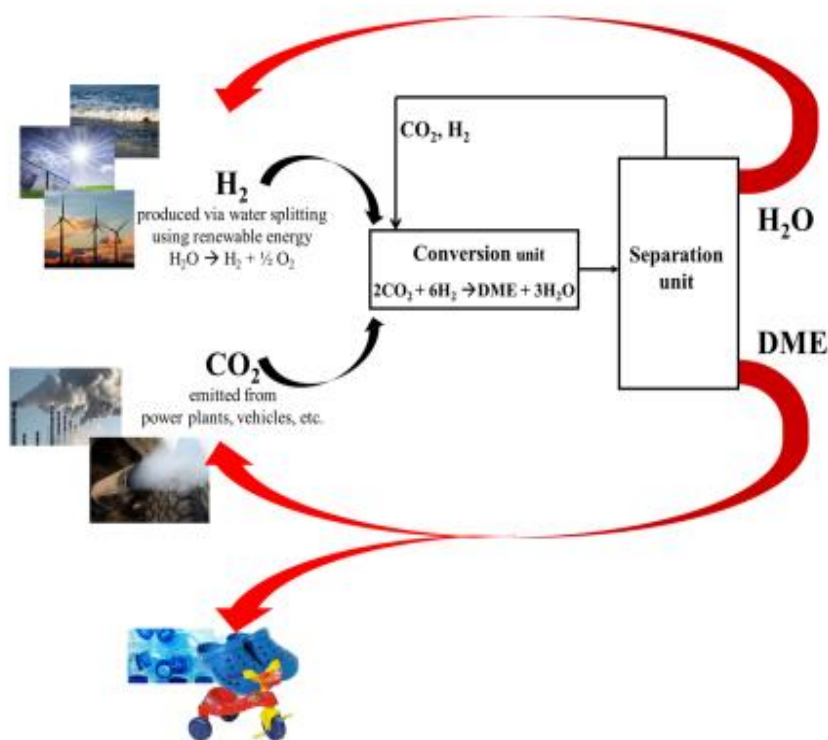


Рис.1.1. Принципова схема одержання ДМЕ з CO_2 і H_2 [6]

1.1. Диметиловий етер, як перспективна сировина і паливо

Диметиловий етер - це зріджений газ з характеристиками, аналогічними до зрідженого нафтового газу. ДМЕ вимагає тих же умов використання та зберігання, що і для зрідженого нафтового газу. Диметиловий етер є синтетичним паливом, для виробництва якого використовується така сировина: природний газ, вугілля, мазут, сира нафта, біомаса або відходи. Можливість виробництва ДМЕ з використанням біомаси або відходів робить це паливо дуже екологічним.

При атмосферних умовах 0,1МПа і 298К ДМЕ існує в газоподібній фазі, перехід ДМЕ з парової фази в рідку відбувається при тиску вище 0,5МПа та стандартній температурі навколишнього середовища. Хімічна формула диметилового етеру $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, у якій низьке співвідношення вуглецю і водню (С:Н). ДМЕ має більш високий вміст кисню в порівнянні з іншими викопними видами палива (34,8%) і не має прямого зв'язку з С-С. Енергія зв'язку С-О нижче, ніж енергія зв'язку С-Н. Таким чином, зв'язок С-О в ДМЕ руйнується легше, ніж С-Н зв'язок. Низька енергія зв'язку С-О, призводить до коротшої затримки запалювання і підвищеного цетанового числа ДМЕ, в порівнянні з іншими видами палива. Енергія зв'язку С-Н і С-О в ДМЕ складають 410,4 кДж/моль і 359,0 кДж/моль відповідно.

ДМЕ менш в'язкий і має меншу змащувальну здатність, ніж дизельне паливо. Газоподібний ДМЕ має більшу густину, ніж сухе повітря, в той час як густина рідкого ДМЕ становить 668 кг/м³ при нормальній температурі і тиску. ДМЕ значно відрізняється від звичайного дизеля густиною палива і характеристиками в'язкості. Низька густина і в'язкість ДМЕ призводять до витоків з резервуарів для зберігання палива, а також системи подачі від паливного бака до системи упорскування палива в двигунах. Фізичні та хімічні властивості ДМЕ і дизельного палива наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Порівняння фізичних і хімічних властивостей ДМЕ і дизельного палива

Властивість	ДМЕ	Дизельне паливо
Хімічна формула	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	–
Молярна маса, г/моль	46	170
Вміст кисню, %	34,8	0
Відношення С:Н	0,337	0,516
Цетанове число	55-66	40-50
Теплоутворююча здатність, МДж/кг	27,600	42,5
В'язкість, кПа	0,15	2
Густина, кг/м ³	660	831
Температура самоспалаху, К	508	523
Температура кипіння, К	248,1	450-643

Однак є недоліки використання ДМЕ для заміни дизельного палива. ДМЕ характеризується більш низькою в'язкістю в порівнянні з дизельним паливом, що може привести до витікання і зносу деталей. Крім того, ДМЕ має нижчу теплоутворюючу здатність (28,8 кДж/кг) в порівнянні з дизельним паливом (42,5 кДж/кг), і, незважаючи на більш високу енергоефективність при використанні ДМЕ, потрібно трохи більше палива вводити за цикл. Основні переваги і недоліки ДМЕ показані в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Переваги та недоліки застосування ДМЕ

Переваги	Недоліки
Високий вміст кисню – бездимне сгорання	Низька ентальпія горіння
Низька температура кипіння – швидке випаровування, при потраплянні ДМЕ у циліндр двигуна	Низька температура кипіння – вимагає використання системи під тиском для підтримки палива в рідкому стані
Високе цетанове число – хороше паливо для автоматичного запалювання	Низька теплоутворююча здатність – великі паливні баки
Низька токсичність вихлопних газів	Низька в'язкість – може привести до витікання і зносу деталей
Краща енергоефективність	Низький модуль пружності

1.2. 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 [7-8].

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 [6,9]. 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.

Класичний каталізатор конверсії синтез-газу в метанол – біфункціональний мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор, збагачений кислотним компонентом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), досліджено в реакції гідрування CO_2 в ДМЕ у порівнянні з перебігом реакції конверсії CO в ДМЕ за рівних умов (мольне співвідношення вихідних реагентів H_2/CO або $\text{H}_2/\text{CO}_2 \sim 4/1$) [10]. Кислотність каталізатора, визначена методом термопрограмованої десорбції аміаку при $150\text{ }^\circ\text{C}$, становила $0,03\text{ Ммоль}_{\text{NH}_3}/\text{Г}_{\text{кат}}$. Зазначається, що за температури $275\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 бар для суміші H_2/CO_2 вихід ДМЕ не перевищує 10%, а метанолу – 5 % (табл. 1.3), в той час, як для суміші H_2/CO ці цифри відповідають значенням 60% та 5 %, відповідно. Велика кількість води, що утворюється за реакцією (1.3), блокує активні кислотні центри $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, відповідальні за зневоднення метанолу. Підвищення температури реакції сприяє утворенню вуглеводнів.

Модифікуючи поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидами вольфраму WO_x , досліджено вплив концентрації W на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і розміру пор оксиду алюмінію на активність каталізатора $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ в реакції одностадійної конверсії CO_2 в ДМЕ (табл.1.3). Показано переваги середньо- і крупнопористої структури оксиду алюмінію (розмір пор 33 і 51 нм, відповідно), що містив 15 - 20 % W (моношарове покриття поверхні оксидом WO_3). Недоліком каталізатора виявилась досить висока селективність за CO та зменшення активності у часі [11].

При модифікації поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ невеликою кількістю TiO_2 (3%) , SiO_2 (2-3 %), Nb_2O_5 (10 %), 0.1 М розчином NH_4F , відзначається підвищення активності і зниження температури активації алюмооксидного каталізатора. Це пояснюється збільшенням питомої поверхні і концентрації кислотних центрів, відповідальних за дегідратацію метанолу, в модифікованому каталізаторі [12-16].

Для підвищення конверсії CO_2 в ДМЕ найчастіше, як дегідратуєчий компонент, замість $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ використовують цеоліти з різним типом каркасної структури. Вони мають вищу, ніж $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вологостійкість і містять на поверхні як Льюїсовські, так і Бренстедівські кислотні центри [17-20].

Ерефа зі співр. [19] каталітичну активність каталізатора $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2/1) порівнювали з $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$ (4/1), що містив цеоліт типу ZSM, в якому іони Na^+ частково були обмінені на іони H^+ , при різних співвідношеннях компонентів вихідної сировини H_2/CO_2 від 1/1 до 8/1. За температури 275 °C і тиску 4,0 МПа вихід і селективність за ДМЕ для цеолітвмісного каталізатора вдвічі перевищували відповідні дані для $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл.1.3). Найкращі результати отримані при співвідношенні $\text{H}_2/\text{CO}_2 > 6$: при співвідношенні $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 8/1$ на каталізаторі $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{NaHZSM-5}$ конверсія CO_2 становила 53,6%, вихід ДМЕ 36,8% і селективність за ДМЕ 72,2% без утворення вуглеводнів.

Синтезований методом співосадження нанокаталізатор $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ у суміші з цеолітом HZSM-5 в співвідношенні 2/1 досліджено в прямому синтезі ДМЕ з CO_2 і H_2 в діапазоні температур 210 – 250 °C, тисків 2 – 5 МПа при об'ємній швидкості подачі сировини 1000 – 10000 $\text{мл/Г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$. [20-21]. Найкращий результат – конверсія CO_2 30,9 %, вихід ДМЕ 21,2 %, вихід метанолу 5,9 % – отримано за умов: температура 250 °C, тиск 5,0 МПа, об'ємна швидкість подачі сировини 1000 $\text{мл/Г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$. (табл. 1.3).

Активність біфункціонального каталізатора, одним з компонентів якого є цеоліт, суттєво залежить від структурного типу обраного цеоліту, його пористості і кислотності. При порівнянні активності біфункціональних каталізаторів на основі цеолітів з різною системою каналів типу FER, MOR, MFI, які були одержані співосадженням оксидних компонентів в суспензії цеоліту, продуктивність за ДМЕ зменшувалась в ряду $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{FER} > \text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{MOR} > \text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{MFI}$ (табл.1.3) [22]. Це пояснюється зниженням однорідності розподілу компонентів оксидного каталізатора на поверхні цеоліту в цьому ряду. Також, досліджувані цеоліти мали різне значення силікатного модулю ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) і,

відповідно, різну силу і концентрацію кислотних центрів на поверхні. При порівнянні цеолітів одного типу з різним значенням силікатного модулю, активність в реакції дегідратації метанолу до ДМЕ зростала зі зменшенням силікатного модулю для цеолітів типу FER від 60 до 10, а для MFI – в ряду: MFI (25) < MFI (50) < MFI (15), що пояснюється як особливостями структури відповідного цеоліту, так і співвідношенням сильних і слабких кислотних центрів на його поверхні.

При дослідженні впливу кислотності цеолітів H-MFI (типу ZSM) зі значенням силікатного модулю в діапазоні 27–127 на їх активність, найкращі показники щодо перетворення CO₂, виходу ДМЕ та водостійкості каталізатора CuO-ZnO-ZrO₂/H-MFI, що містив 10 % цеоліту, було отримано при співвідношенні SiO₂/Al₂O₃ = 38 [23].

Промотування каталізатора CuO-ZnO-Al₂O₃ (Cu/Zn/Al=6:3:1) / HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 38) оксидом лантану La₂O₃ при оптимальному вмісті останнього 2 % від суми оксидів дозволяє за рівних умов синтезу підвищити конверсію CO₂ в 3,5 разів, а селективність за ДМЕ - в 4,5 рази (табл. 1.3), що пояснюється зменшенням розміру кристалітів CuO і поліпшенням розподілу активних центрів Cu на поверхні, а також зростанням інтенсивності сильних кислотних центрів каталізатора і інгібуванням оберненої реакції водяного газу за наявності промотора La₂O₃ в оптимальній концентрації [24].

При підвищенні вмісту Al₂O₃ у CuO-ZnO-Al₂O₃ каталізаторі від 30 до 80 % в розрахунку на вміст металів $[Al \cdot 100 / (Al + Cu + Zn)]$ підвищується кислотність, питома поверхня каталізатора і селективність за ДМЕ (без урахування CO) від 16,9 до 75,1 % (температура 250 °C, тиск 5,0 МПа). Розміщення в проточному реакторі послідовно з таким каталізатором з великим вмістом Al₂O₃ цеоліту FER сприяє підвищенню конверсії CO₂ та селективності за ДМЕ (до 90 %), а також утворенню деякої кількості метилацетату [25].

При порівнянні активності біфункціональних каталізаторів CuO-ZnO-Al₂O₃/SAPO-18 CuO-ZnO-ZrO₂/SAPO-18 та CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 (атомне співвідношення металів: 2:1:1,5), досліджено вплив співвідношення гідруючого і дегідратуючого компонентів каталізатора (від 1/1 до 1/10) на вихід і селективність за

ДМЕ. Найкращим виявився каталізатор $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{SAPO-18}$ зі співвідношенням металоксидного і цеолітного компонентів 2/1 (табл. 1.3), хоча вихід парафінів як бічних продуктів на каталізаторі $\text{CuO-ZnO-MnO/SAPO-18}$ був вдвічі нижчий, ніж на Zr-вмісному [26-27].

Як альтернативу оксидній складовій пропонується до складу каталізатора вводити наночастинки сплаву PdZn, що є активними каталізаторами гідрування CO_2 до метанолу [28-33]. Каталітичні показники змішаного каталізатора PdZn/ $\text{TiO}_2\text{-ZSM-5}$ (обидва компоненти змішані, розтерті у ступці, відібрана фракція 0,4-0,5 мм) за оптимальної температури синтезу (270°C) перевершували відповідні дані для нанесеного безпосередньо на поверхню цеоліту каталізатора PdZn/ZSM-5 (табл.1.3), і ця різниця приписана блокуванню кислотних центрів Бренстеда, відповідальних за дегідратацію метанолу на цеоліті з одночасним зниженням питомої поверхні каталізатора у другому випадку. Селективність за метаном як побічним продуктом не перевищувала 0,05 %.Каталізатор виявився стабільним у часі.

Таблиця 1.3

Гідрогенізація CO₂ у ДМЕ

N п/ п	Каталізатор	Спосіб синтезу каталізатора	T, °C	P, МПа	H ₂ /CO 2/N ₂	Об'єм на швидкіс ть, мл/Г _{кат} *Г од	Продук тивніст ь за ДМЕ, г Дме/ кг _{кат} * год	Селективність, %			Ступі нь перетв оренн я CO ₂ , %	Поси лання
								Мета нол	ДМЕ	СО		
1	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ- Al ₂ O ₃ (2/1)	Співосадження, змішування в суспензії	275	3,0	4/1/0	393		34,1 *	63,8 *	-	-	10
2	CuO-ZnO-ZrO ₂ /γ -Al ₂ O ₃ (1/2)	Співосадження/суміш	260	3,0	3/1/0	13000	71,7	20,8	8,6	70, 6	18,1	11
	CuO-ZnO-ZrO ₂ /γ -Al ₂ O ₃ -WO _x -15 (1/2)	Співосадження/просочування/суміш					134	16,9	15,3	67, 8	18,9	
3	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /γ - Al ₂ O ₃ (2/1)	Співосадження/мокра суміш	275	4,0	3/1/0	672	-	-	29	-	27,0	19
	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ / NaHZSM-5 (4/1)							-	65	-	34	
4	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ /HZSM-5 (2/1)	Співосадження/механічна суміш	250	5,0	3/1/0	6000	-	18,0	58,0	24	25,5	20
5	CuO-ZnO-ZrO ₂ /FER (2/1)	Співосадження на поверхні цеоліту /гібридні капсули	260	5,0	9/3/1	8800	-	12,8	55,7	31, 5	26	22
	CuO-ZnO- ZrO ₂ /MOR (2/1)							11,2	50,8	38, 0	23,2	
	CuO-ZnO-ZrO ₂ /MFI (2/1)							12,9	40,5	46, 6	21,3	
6	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ / HZSM-5 (2/1)	Співосадження/механічна суміш	250	3,0	3/1	3000	-	6,8	16	77, 2	11,7	24
	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ / HZSM-5 (2/1)						-	4,3	71,2	24, 6	43,8	

Продовження таблиці 1.3

7	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ /SAPO-18 (2/1)	Співосадження/гідротермальний синтез/механічна суміш	275	3,0	3/1/0 (CO ₂ /CO=1:1)	2200	-	-	82	-	-	26
	CuO – ZnO – MnO/SAPO-18 (2/1)							-	85	-	-	
	CuO – ZnO – ZrO ₂ /SAPO-18 (2/1)							-	87	-	-	
8	Нано-PdZn/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ (1/1)	Паропросочення/механічна суміш	270	2,0	3/1/1	3500	24,24	4,3	29,1	66,6	14	30
	Нано-PdZn/TiO ₂ +ZSM-5(30) - (1/1)							30,68	5,9	32,3	61,8	
	Нано-PdZn/ ZSM-5(30)	Паропросочення						25,02	4,2	30,4	65,4	
9	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ / HZSM-5 (9/1)	Співосадження/гідротермальний синтез/механічна суміш гранул	250	5,0	20/10/2/1H ₂ /CO/CO ₂ /Ar	-	-	57,29	40,51	-	58,0 (CO)	18
	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ / HZSM-5 (12/1)	Співосадження/гідротермальний синтез <i>in situ</i> з обертанням реактора / капсули ядро-оболонка						3,41	96,59	-	5,59 (CO)	
10	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -C _{нано} +HZSM-5	Співосадження в суспензії C _{нано} /механічна суміш з цеолітом	270	3,0	3/1/0	1800	-	22	26	52	23	20
	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -C _{нано} /HZSM-5 (нанокapsули ядро-оболонка)	Співосадження в суспензії/гідротермальний синтез <i>in situ</i> (з обертанням реактора)/капсули						28,0	48,4	23,6	48,3	
	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -C _{нано} / HZSM-5 (нанокapsули ядро-оболонка)	Співосадження в суспензії/гідротермальний синтез <i>in situ</i> (без обертання реактора) / капсули			36			35	29	47		

Продовження таблиці 1.3

11	CuO-ZnO-ZrO ₂ (2:1:1)+SAPO-11(1/2)	Співосадження/гідро гідротермальний синтез/механічна суміш	275	3,0	3/1 (H ₂ /(C O ₂ +C O)); CO ₂ /C O=1:2	3000	-	22	77	-	9,5 (CO _x)	21	
	CuO-ZnO-ZrO ₂ (2:1:1)/ SAPO-11, (1/2), капсула	Співосадження / гідротермальний синтез /адгезія силіказолу/ адгезія цеоліту (капсули ядро-оболонка)						17	81	-	11 (CO _x)		
12	CuO-ZnO-ZrO ₂ (60/30/10)/H-FER (10), (1/1)	Двошарове розташування гранул складових каталізатора в реакторі	260	3,0	9/3/1	8,8	-	395	13,0	25,0	62,0	18,0	31
		Механічна суміш (PM)						640	9,0	35,0	56,0	20,0	
		Гель-оксалатне співосадження на поверхні FER (капсули)						732	12,0	40,0	48,0	22,0	
13	CuO-ZnO-ZrO ₂ (60/30/10)/FER (20), (2/1)	Гель-оксалатне співосадження на поверхні частинок FER (капсули)	260	5,0	9/3/1	8,8	-	13	46	41	23,6	32	
		Просочення порошку FER прекурсорами каталізатора						18,5	54,5	27	6,6		
14	CuO-ZnO-ZrO ₂ (60/30/10)/ HZSM-5 (30), (1/1)	Гель-оксалатне співосадження на поверхні частинок FER (капсули ZZ-C)	240	3,0	9/3/1	9,0	-	33,12	-	-	-	13,5	33
		Гранули з подрібненої суміші компонентів (ZZ-G)						538,2	11,0	36,5	49,5	10,9	
		Двошарове розташування гранул складових каталізатора (ZZ-D)						662,4	12,4	37,2	50,4	13,8	
		Механічна суміш гранул (ZZ-M)						728,6	11,8	33,9	54,3	16,1	
*- в розрахунку на вихід органічних продуктів													

1.3. Особливості приготування каталізатора

Спосіб приготування каталізаторів прямого синтезу ДМЕ з CO_2 і H_2 суттєво впливає на ефективність процесу в цілому. Серед них привертає увагу одержання капсульного каталізатора (серцевина-оболонка) в якому серцевиною є відновлювальна, а оболонкою – кислотна складова біфункціонального каталізатора або навпаки. Одними з перших таку методику запропонували автори Yang зі співр. [18] при дослідженні процесу одержання ДМЕ із синтез-газу. Ядро каталізатора отримували шляхом оберненого оксалатного співосадження етанольних розчинів солей-прекурсорів металів. Отриманий гранульований каталізатор синтезу метанолу $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ розміщали в середовищі прекурсорів цеоліту і на поверхні металоксидного каталізатора формували цеолітну оболонку в процесі гідротермального синтезу останньої за умов обертання реактора синтезу. Запропонована капсульна конфігурація гранул каталізатора передбачає, що цеоліт виконує функції мембрани, крізь яку дифундують утворені на оксидах метанол і вода. Обертання реактора при формуванні капсул запобігало злипанню гранул каталізатора та сприяло цілісності цеолітної оболонки. Розмір ядра в капсулі такого каталізатора становив 1 мм, а товщина цеолітної оболонки ~ 1 мкм. Результати синтезу порівнювались з механічною сумішшю $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, розміщеною в реакторі у два шари. Незважаючи на те, що в присутності капсульного каталізатора селективність за ДМЕ майже в 2,5 рази перевищувала відповідні дані для сумішевого каталізатора аналогічного складу, розміщеному в реакторі у два шари, і становила 96,59 %, загальна конверсія CO була на порядок нижчою, ніж для сумішевого каталізатора (табл. 1.3). Такий результат пояснюється руйнацією цеолітної оболонки або комплексоутворенням металів оксидної складової каталізатора з компонентами прекурсорів цеоліту в процесі синтезу. Слід зазначити, що порівняння каталітичної активності композицій каталізатора за способом приготування є не дуже коректним, оскільки цеолітна складова в них суттєво розрізнялась значенням силікатного модулю ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ дорівнювало 32 для капсульного і 163 для сумішевого).

Про переваги одержаного аналогічним способом капсульного каталізатора в середовищі формування аморфного алюмосилікатного шару *in-situ* на поверхні CuO-ZnO-Al₂O₃ наголошується в роботі [34]. Zha зі співр. дослідили вплив різних осаджувачей прекурсора металоксидного каталітичного зерна (бікарбонат натрію, карбонат амонію, сечовина, оксалатна кислота) а також різних амінів (тетраметиламонійгидроксид, етилендіамін, н-бутиламін) як темплатних компонентів у складі прекурсору алюмосилікатної оболонки на активність синтезованого капсульного каталізатора ядро-оболонка. Найкращі результати отримано при використанні співосаджувача мочевины або оксалатної кислоти ти н-бутиламіну як темплата. За оптимальних умов синтезу – 266°C, 3,0 МПа, співвідношення H₂/CO₂=3/1 конверсія CO₂ становила 47,1 %, мас., вихід ДМЕ 19,9 – 20,1 %, мас., а селективність за ДМЕ 42,4 - 42,7 %, мас. Використання багатостінних нановуглецевих трубок як носіїв біфункціонального каталізатора підвищило загальну конверсію CO₂ на 5,6 %, а вихід ДМЕ лише на 3,% [35].

Нанокарбонові сфери використовують, як носій, нанесеного співосадженням мідь-цинк-алюмооксидного компонента, що виконував функції ядра капсульного каталізатора (CuO-ZnO-Al₂O₃/C_{нано}). Зовнішня цеолітна оболонка на поверхні цього ядра формувалась *in-situ* із золю прекурсорів цеоліту в процесі гідротермального синтезу з обертанням реактора для більш рівномірного покриття центрального ядра або без нього. Схематичне зображення такого капсульного каталізатора показано на рис. 1.2. Отриманий після прожарювання зразків капсульний каталізатор показав високі показники конверсії CO₂ з утворенням ДМЕ і метанолу як основних продуктів, гальмував подальшу дегідратацію ДМЕ до вуглеводнів і значно перевищив результати, отримані для механічної суміші гранул синтезованого аналогічним способом нанокаталізатора CuO-ZnO-Al₂O₃/C_{нано} з цеолітом HZSM-5 (табл. 1.3). Механізм реакції CO₂ і H₂ розглядався як дифузія реагентів крізь цеолітну мембрану на поверхню CuO – ZnO – Al₂O₃, утворення метанолу, десорбція і дифузія його в цеолітну мембрану (оболонку), на кислотних центрах якої відбувалась дегідратація метанолу з утворенням ДМЕ [36].

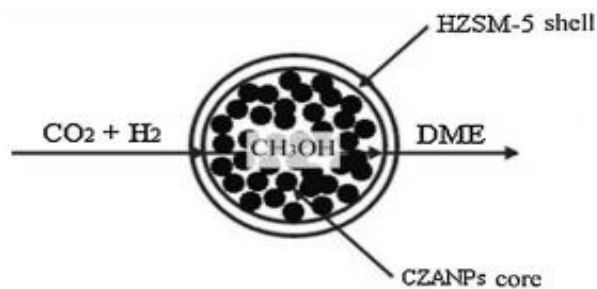


Рис. 1.2. Схематичне зображення капсульного каталізатора ядро (металоксидний компонент, сформований на поверхні вуглецевих наносфер) – оболонка (цеолітний компонент)

Інший спосіб капсулювання металоксидного каталізатора – диспергування його в середовищі силіказолію з подальшою адгезією на утвореному шарі силіказолію порошку цеоліту SAPO-11 (рис.1.3) показав менші переваги капсульного способу приготування біфункціонального каталізатора над фізичною сумішшю компонентів.

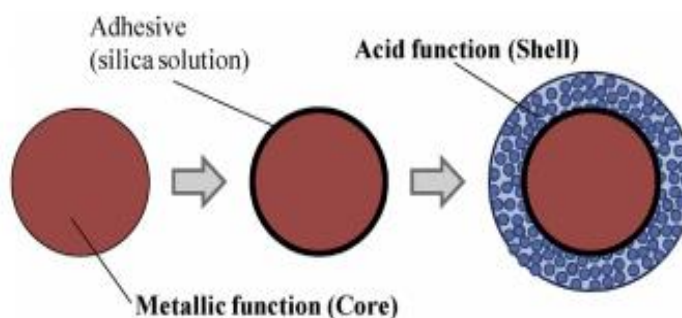


Рис. 1.3. Схема приготування біфункціонального каталізатора за методикою, запропонованою Sánchez-Contador і співр. [26, 37].

Ще в меншій мірі властивості гібридного каталізатора впливають на перебіг гідрування CO_2 в ДМЕ, якщо зовнішньою оболонкою капсули є металоксидний компонент каталізатора, отриманий, наприклад, в процесі оберненого гелюксалатного співосадження етанольних розчинів солей-прекурсорів на поверхні дрібнодисперсних частинок цеоліту. Конверсія CO_2 на одержаному за такою методикою капсульному каталізаторі CuO-ZnO-ZrO_2 /цеоліт MFI (9/1) ($\text{Cu/Zn/Zr} = 60/30/10$ at. %, розмір часток цеоліту <100 мкм) за рівних умов експерименту (240

°С, тиск 3,0 МПа, співвідношення $H_2/CO_2= 3/1$) становила 15,9% проти 15,4%, а вихід ДМЕ 6,1 % проти 5,8 % для механічної суміші гідруючого і дегідратуючого компонентів [23, 31,38].

В присутності капсульного каталізатора $CuO-ZnO-ZrO_2/H-FER(10)$ (співвідношення 1/1) з зовнішньою металоксидною оболонкою, за рівних умов експерименту конверсія CO_2 і селективність за ДМЕ лише на 10 %, а продуктивність за ДМЕ – на 13 % перевищували відповідні дані для рівномірної механічної суміші гранул окремо синтезованих складових біфункціонального каталізатора $CuO-ZnO-ZrO_2$ і $H-FER(10)$; в той же час пошарове розташування гранул складових біфункціонального каталізатора більш суттєво зменшувало його активність в синтезі ДМЕ (табл.1.3). Втім, на капсульному (гібридному) каталізаторі $CuO-ZnO-ZrO_2 / H-FER(20)$ (співвідношення 2/1), конверсія CO_2 в ДМЕ виявилась значно вищою, ніж для каталізатора відповідного складу, отриманого простим просоченням феррієрита $H-FER(20)$ відповідними солями-прекурсорами [39].

Схематичне зображення різних варіантів компаундування компонентів біфункціонального каталізатора подано на рис. 1.4 .

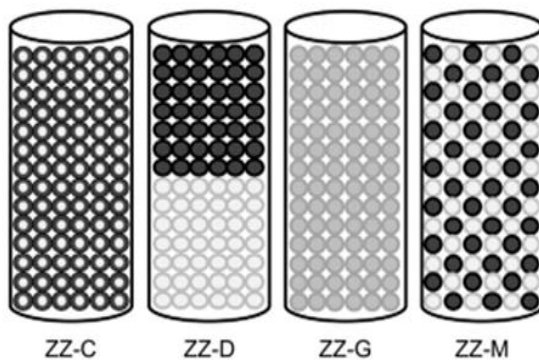


Рис. 1.4. Схематичне зображення різних варіантів комбінації компонентів біфункціонального каталізатора:

$ZZ-C$ – співсадженья прекурсорів металоксидного компоненту каталізатора на поверхні дрібнодисперсного цеоліту (капсули); $ZZ-D$ – пошарове розташування гранульованих компонентів каталізатора (перший, верхній- металоксидний; другий, нижній – цеолітний); $ZZ-G$ – ретельно подрібнена суміш гранульованих компонентів, спресована і сформована у сумісні гранули; $ZZ-M$ – однорідна фізична суміш окремо спресованих і гранульованих компонентів каталізатора

Активність таких каталізаторів змінюється в ряду: ZZ-M > ZZ-D > ZZ-G > ZZ-C (табл.1.3). Низька каталітична активність системи ZZ-C в синтезі ДМЕ пояснюється низькою концентрацією активних центрів середньої сили (18 %), високою – сильних (82 %) і відсутністю слабких кислотних центрів на поверхні біфункціонального каталізатора через можливий іонний обмін протонів цеоліту на метали відповідних солей на етапі їх співосадження з утворенням відновлювального компоненту каталізатора. Іонним обміном і частковим блокуванням мікропор цеоліту частинками металоксидного компоненту, що підтверджено інструментальними методами, пояснюється і невисока, у порівнянні з механічною сумішшю гранул, активність каталізатора ZZ-G, сформованого з ретельно подрібненої суміші складових каталізатора. Активність каталізатора ZZ-M пояснюється відсутністю порушення структури цеоліту і пришвидшенням явища масоперенесення між сусідніми металоксидними/кислотними центрами при рівномірному розподілі різних гранул в реакторі, що полегшує зміщення рівноваги цільової реакції в бік утворення ДМЕ з підвищенням конверсії CO₂ [39,40].

Перевагу каталізатора, отриманого простою сумішшю попередньо гранульованих металоксидного CuO-ZnO-Al₂O₃ і цеолітного (HZSM-5) компонентів перед одержаними сухим розтиранням цих компонентів або сумісним гранулювання їх порошків, отриманих з водної суспензії, підтвердили при дослідженні конверсії синтез-газу в ДМЕ, що автори також пояснюють протіканням іонообмінних процесів в цеоліті, зниженням його кислотності і блокуванням пор цеоліту в двох останніх випадках [40].

Таким чином, активність біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ з CO₂ і H₂ залежить не лише від його компонентного складу, а і від методики його приготування. В процесі останнього слід приділяти увагу збереженню пористої структури і активних центрів на поверхні каталізатора. Ідеальний біфункціональний каталізатор (мезопористий цеоліт) повинен містити оптимальне співвідношення металоксидного і кислотного компонентів зі збалансованою концентрацією кислотних центрів слабкої і середньої сили, рівномірно розподілених на поверхні. Подальші дослідження мають бути спрямовані в бік зниження утворення побічних

продуктів (вуглеводнів), яке зростає з температурою, підвищення стабільності у часі і використання мембранних систем для вилучення надлишку води з зони реакції.

1.4. Висновки до першого розділу

Наведено переваги використання ДМЕ, як альтернативного палива. Проведено літературний та патентний пошук з питань синтезу, дослідження та модифікації каталізаторів для процесу перетворення діоксиду вуглецю і водню у диметилловий етер.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНИХ МАТЕРІАЛІВ І РЕАГЕНТІВ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика використаних матеріалів та реагентів

У дослідження використовували гібридні оксидно-цеолітні каталізатори на основі промислового металоксидного каталізатора синтезу метанолу із синтез-газу СНМ-У (виробництво Сєверо-Донецьк, Україна) з масовою часткою оксидів: 50,0-56,0 % CuO; 24,0-28,0 % ZnO; 4,8-6,2 % Al₂O₃ та цеоліту NaЦВМ (NaMFI) складу Na₂O*Al₂O₃*41SiO₂*9H₂O (порошкоподібний, тип MFI, SiO₂/Al₂O₃=41, ТУ 38.102168-85, виробництво АТ “Сорбент”, Нижній Новгород (РФ); статична ємність за парами води – 0.07 см³/г, гептану – 0.18 см³/г.

Іонний обмін катіонів Na⁺ на Н⁺ здійснювався з використанням нітрату амонію NH₄NO₃, ч.д.а. (ГОСТ 22867–77). Для модифікування цеолітного компонента каталізатора оксидами металів обрано водорозчинні солі – 9-водний нітрат алюмінію Al(NO₃)₃*9H₂O, “ч” (ГОСТ 3757-75) та 8 – водний цирконіл хлористий ZrOCl₂*8H₂O, “ч” (ТУ 6-09-3677-74).

Реакційну суміш CO₂/H₂ готувалъ з використанням воденю технічного стисненого (99,99% – ДСТУ 2655-94) та вуглекислого газу CO₂ (99,9 % – ДСТУ 4817:2007). Для регенерації каталізатора до водню додавали аргон високої чистоти (99,993 % - ГОСТ 10157-79) у співвідношенні 1/9. Як газ-носій в хроматографічному аналізі використано гелій марки А(99,999 %, ТУ У 20.1 – 39 032- 768 – 001 – 20150) та азот високої чистоти (99,00 %, ГОСТ 9293-74).

2.2. Одержання дегідратууючого компонента біфункціональних катализаторів синтезу диметилового етеру

2.2.1. Методика одержання водневої форми цеоліту

У складі біфункціональних катализаторів 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 ($t \sim 85 - 90^\circ\text{C}$) 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 [41], становив $94 \pm 5 \%$.

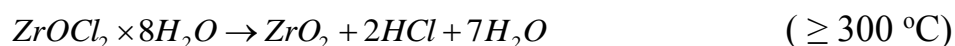
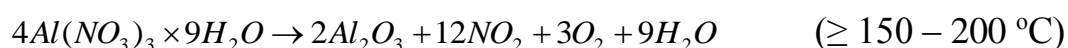
Обмінений гранульований Н-цеоліт просушували на паперовому фільтрі до повітряно-сухого стану, потім 3 години при $100 - 120^\circ\text{C}$, після чого переміщали в муфельну піч, поступово піднімали температуру до $580 - 600^\circ\text{C}$, за якої прожарювали при протягом 3-х годин.

Отриманий цеоліт НМFI як один із компонентів біфункціонального катализатора в подальшому модифікували осидами металів.

2.2.2. Методика модифікування цеоліту НМFI оксидами металів

Повітряно-сухий цеоліт НМFI дегідрували 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 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ або 0,6 М водного розчину цирконіл хлориду $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 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.

2.3. Визначення складу компонентів каталізатора методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії

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 (рис. 2.1)



Рис. 2.1. Рентгенофлуоресцентний аналізатор X-Supreme 8000 Oxford Instruments

Застосування аналізатора не потребує розробки спеціальних методик проведення аналізу [42].

2.4. 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 (рис 2.2) при нагріванні їх у повітрі зі швидкістю 10 град/хв. у порівнянні зі стандартним зразком $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Фіксували залежності: зміну маси зразка з ростом температури (термогравіметрична крива ТГ), різницю енергій, наданих зразку й еталону для досягнення однакової температури, як функцію температури (крива диференційної сканувальної калориметрії ДСК), а також зміну самої температури у часі.



Рис. 2.2. Дериватограф Linseis STA 1000

2.5. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту

Ізотерми адсорбції/десорбції ($T = 77 \text{ K}$) азоту для цеолітних каталізаторів реєстрували на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e[®] (рис.2.4) після дегідратації зразка у муфелі при 380 °C (3 год) з наступним вакуумуванням у приладі за температури 250 °C (1 год). Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAVin[™].



Рис.2.4. Аналізатор Quantachrome Autosorb NOVA 1200e®

За ізотермами розраховано такі параметри пористої структури каталізаторів: питому площу поверхні за BET (S^{BET}) – за допомогою багатоточкового методу BET; питому площу поверхні за t-методом S^t ; поверхню мікропор ($S^t_{\text{micro}} = S^{\text{BET}} - S^t$) і об'єм мікропор V^t_{micro} – t-методом, який застосовується у випадку, коли в зразку є мезо- і макропори разом із мікропорами; сумарний об'єм пор V_{Σ} – за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,991$; середній розмір пор R – із припущення про їх циліндричну форму за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$; розподіл пор за розмірами R^{DFT} – методом DFT.

2.6. Метод ІЧ-спектроскопії

ІЧ-спектри синтезованих зразків цеолітів записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі IRAffiniti-1s (Shimadzu) (рис.2.8) з приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR) Specac Quest GS 10801-B в області коливань цеолітної ґратки $400-1500 \text{ cm}^{-1}$. Наносили розтертий зразок на поверхню алмазної призми ATR-приставки та реєстрували спектр.



Рис. 2.8 ІЧ-Фур'є спектрометр IRAffiniti-1s (Shimadzu)

2.7. Газохроматографічний аналіз вихідної сировини та продуктів реакції

Газохроматографічний аналіз реагентів і продуктів реакції проводили на хроматографі ЛХМ-8М, змонтованому в одній установці з каталітичним реактором, з використанням детектора по теплопровідності для дослідження неорганічних газів (H_2 , CO , CO_2) і полум'яно-іонізаційного детектора для дослідження органічних продуктів реакції.

Пробу досліджуваної речовини подавали до хроматографічної колонки через калібровані петлі (1мл) за допомогою шестиходових кранів-дозаторів. Для дослідження легких газів застосовували колонку з нержавіючої сталі довжиною 2,0 м та внутрішнім діаметром 3 мм, наповнену адсорбентом: 7 % NiSO_4 на вугіллі СКТ. В ролі газу-носія використовували гелій, його витрати складали 15 мл/хв. Температуру детектора встановлювали: 100 °С, силу струму - 100 мА. Дослідження органічних продуктів реакції проводився на колонці з нержавіючої сталі довжиною 2,5 м та внутрішнім діаметром 3 мм, наповненій сорбентом: 20 % 1,2,3- трис – β – ціан-етоксипропан на хроматоні N-AW-HMDS зернистістю 0,16 – 0,20 меш. Оскільки об'єми для введення проби і хроматографічні колонки розташовані в одному реакторі, температура їх співпадала і становила 100 °С.

Обробку результатів дослідження для обох детекторів проводили використовуючи метод абсолютного градування, установка зображена на рис.2.9.

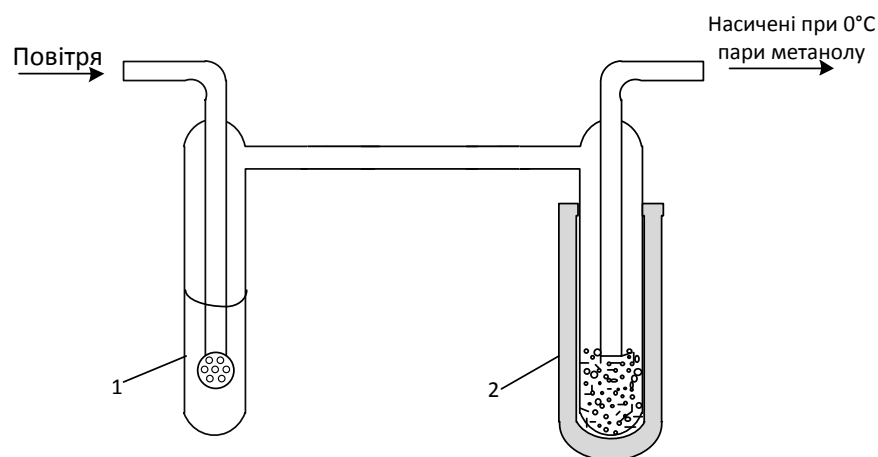


Рис.2.9. Схема установки для калібрування детектора за метанолом:

1 – ємність з метнолом, що витримується за кімнатної температури;

2 – ємність з подрібленим склом, розміщена у сосуді Дьюара з льодом, в якому насичені пари метанолу витримуються за температури 0°C.

Пари метанолу зі швидкістю 300 мл/год., яка співпадала зі швидкістю реакційної суміші в ході досліджень, пропускалися протягом 30 хв. через уловлювач з пористим склом, що витримувався 0 °С, та петлю для введення проби, після чого вводились в хроматограф для калібровки показань детектора. Кожен аналіз повторювали 5 разів.

При виконанні градування за метанолом у потоці реакційної суміші застосовано значення тиску парів метанолу при 0 °С за атмосферного тиску, відповідно до рівняння Антуана (2.1; 2.2):

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C} \quad (2.1),$$

де p – тиск насиченої пари в мм. рт. ст.,

t – температура, °С,

A, B, C – константи для відповідної речовини.

При температурі 0 °С: $A=7,87863, B = 1483,11, C=230$.

$$\lg P = 7,87863 - \frac{1473,1}{230 + 0} = 1,4738039 \quad (2.2)$$

$$p = 29,7717 \text{ мм.рт.ст.} = 0,03917 \text{ атм} \quad (2.3)$$

Відповідно до рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = nRT \quad (2.4)$$

де V – об'єм газу;

n – кількість молей речовини в цьому об'ємі;

p – тиск, атм,

T – абсолютна температура, К;

$R = 0,0820536 \text{ л*атм./моль*град*К}$ – універсальна газова стала.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{0,03917}{0,0820536 \times 273,1} = 0,001749 \text{ моль/м}^3 \quad (2.5)$$

Припускаючи, що метанол знаходиться в газовій фазі і враховуючи, що за нормальних умов ($t = 0$ °С, $P = 1$ атм.) мольний об'єм газу 22,4 л, мольна концентрація метанолу в потоці азоту (газу - носія) складає:

$$0,001749 * 22,4 * 100 = 3,92 \% \text{ CH}_3\text{OH}(\text{об'ємних або мольних}) \quad (2.6)$$

За відсутністю диметилового етеру мольні градуїровочні коефіцієнти для нього розраховувались відносно метанолу у відповідності з літературними даними, як $K_{\text{ДМЕ}} = 0,5 K_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

2.8. Висновки до другого розділу

Синтезовано водневу форму цеоліту, яку в подальшому модифіковано оксидами металів Al та Zr. Одержано біфункціональні каталізатори гідрогенізації CO_2 у ДМЕ і метанол на основі мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора CHM-U і модифікованого оксидами цеоліту HMF1. Досліджено фізико-хімічні властивості каталізаторів за допомогою таких інструментальних методів аналізу: рентгенофлуоресцентної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, дериватографії, низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту, газо-хроматографічного аналізу.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ ГІДРУВАННЯ CO₂ У ДИМЕТИЛОВИЙ ЕТЕР

3.1. Моделювання процесу гідрогенізації CO₂ за допомогою програмного забезпечення Aspen HYSYS.

Aspen HYSYS – це програмний пакет, призначенням якого є моделювання процесів у стаціонарному режимі, проектування хіміко-технологічних виробництв, контролю продуктивності обладнання, удосконалення технологій у процесах добування і переробки вуглеводнів і нафтопродуктів.

Програмний пакет Aspen HYSYS створений на основі надійних і перевірених методів розрахунку технологічних процесів. Головною перевагою HYSYS являються точні термодинамічні моделі. Застосування даних термодинамічних моделей програмою дозволяє розрахувати фізичні та транспортні властивості, фазову рівновагу з надвисокою точністю результатів. Програма включає в себе велику базу даних з можливістю додавання компонентів.

Моделювання нового процесу починають із створення нової розрахункової задачі. Обираємо компоненти та їх пакети властивостей, які будуть використовуватися у розрахунках (рис.3.1). При моделюванні процесу гідрування CO₂ до ДМЕ до Component List-1 додаємо такі речовини: H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₃OH, CH₃OCH₃.

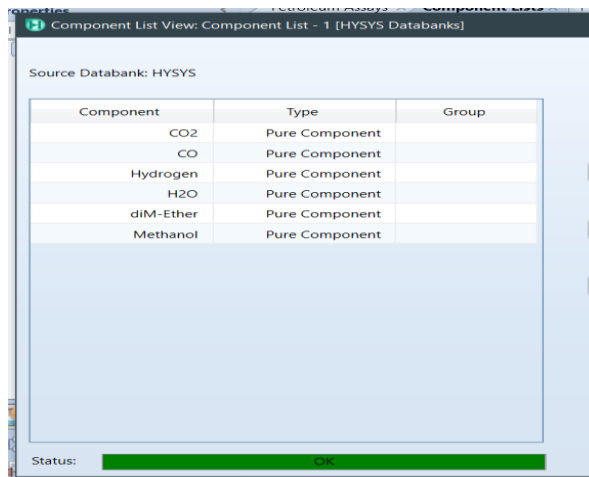


Рис. 3.1 Вибір компонентів для моделювання процесу гідрування CO₂ до ДМЕ

Після задання вихідних речовин, необхідно обрати термодинамічний пакет. Для моделювання даного процесу прийнято використовувати термодинамічний пакет Peng-Robinson. На рис. 3.2 програма показує, що з вибраними речовинами даний пакет сумісний і може використовуватись для розрахунків.

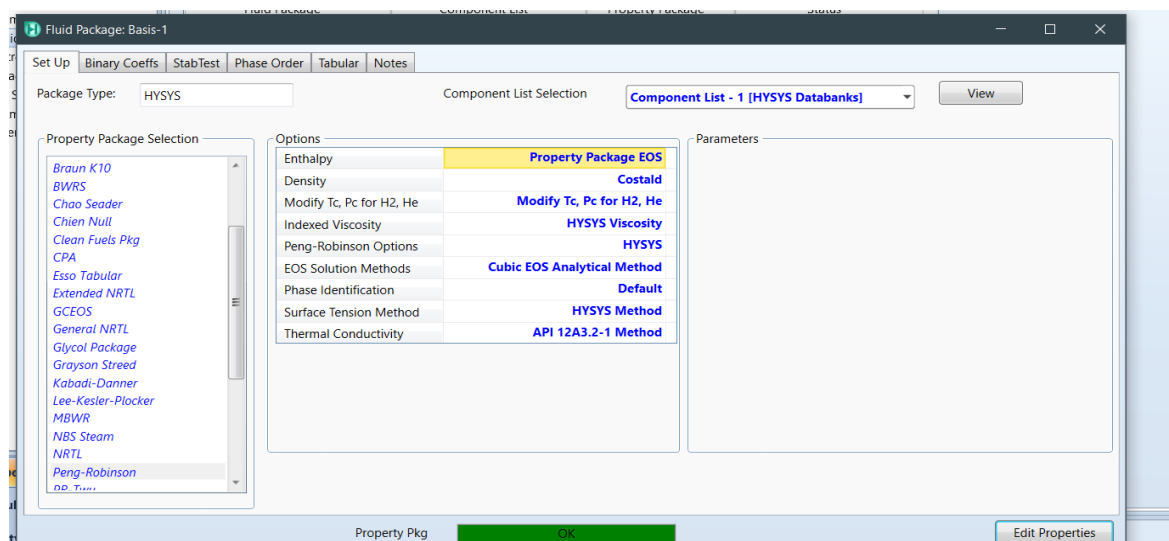


Рис. 3.2. Вибір термодинамічного пакету Peng-Robinson

Перед тим як зайти у середовище моделювання, необхідно задати рівноважні реакції гідрування CO₂ до ДМЕ (рис. 3.3). У Hysys представлені основні типи хімічних реакцій (проста, рівноважна, кінетична, конверсійна, гетерогенно каталітична). Для опису реакції у вкладці “Stoichiometry”, потрібно вказати:

- назву реакції – система задає назву реакції за замовчуванням, яку користувач може довільно змінити;
- компонент – вказується, як мінімум один реагент і один продукт реакції, молекулярна маса кожного компонента автоматично з'являється у відповідному полі;
- стехіометричний коефіцієнт – необхідно вказати для кожного компонента, реагенти мають від'ємний коефіцієнт, а продукти реакції – додатній.

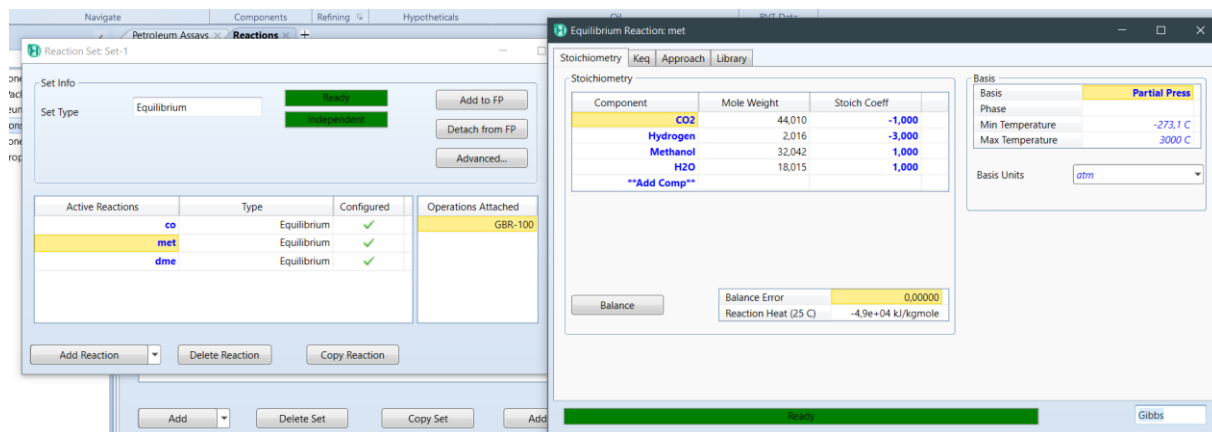


Рис. 3.3. Введення та опис рівноважних реакції процесу гідрування CO₂ до ДМЕ

У полі Basis на рис. 3.3 обираємо параметр, який буде використовуватися для розрахунку швидкості реакції. У нашому випадку швидкість реакції характеризується функцією від парціального тиску, тому з випадаючого списку вибираємо Partial Press, також задаємо одиниці вимірювання для базису – atm.

У вкладці “Keq” обираємо метод розрахунку логарифму константи рівноваги ln(Keq). Обираємо кнопку Gibbs Free Energy, у цьому випадку константа рівноваги розраховується на основі вільної енергії Гіббса ідеального газу, яка в свою чергу розраховується за допомогою коефіцієнтів доданих до бібліотеки Nysys (рис.3.4).

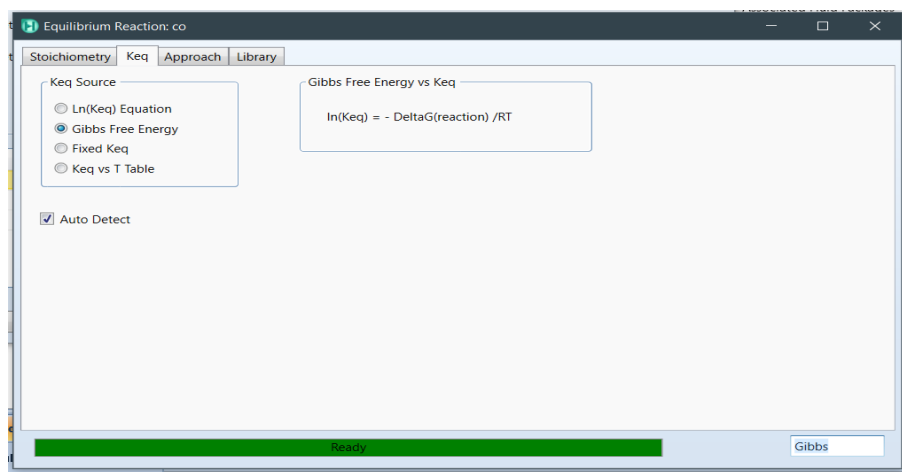


Рис. 3.4. Вибір методу розрахунку константи рівноваги

Створений пакет реакцій необхідно зв'язати з обраним термодинамічним пакетом Peng-Robinson.

Переходимо у розділ “Simulation”, складаємо технологічну схему яка зображена на рис. 3.5.

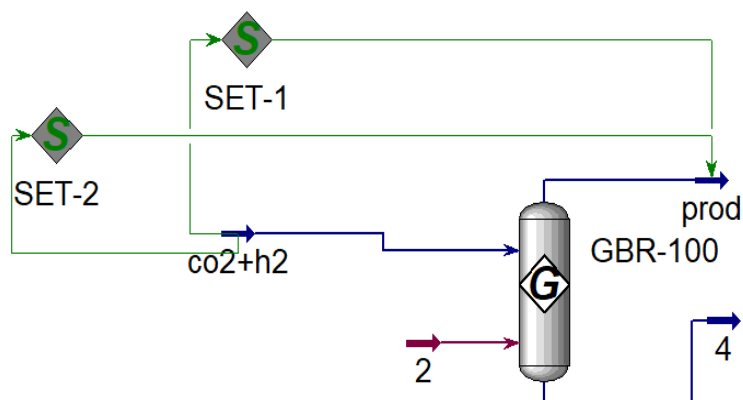


Рис. 3.5. Технологічна схема рівноважної реакції

Схема складається із реактора Гіббса і потоків живлення, серед яких вхідний потік – суміші H_2 і CO_2 мольним співвідношенням 3/1, два вихідних потоки, для рідкої і парової фази, а також енергетичний потік, завдяки якому ми можемо змінювати тип реакції (адіабатична, ізотермічна). У нашому випадку реакція ізотермічна, тобто температури вхідного і вихідних потоків однакові, для зв'язування цих температур використовуємо оператор SET.

У вікні реактора задаємо вхідні та вихідні потоки, вибираємо набір реакцій, які будуть у ньому протікати (рис. 3.6). Для потоків живлення необхідно задати витрату, склад, температуру і тиск.

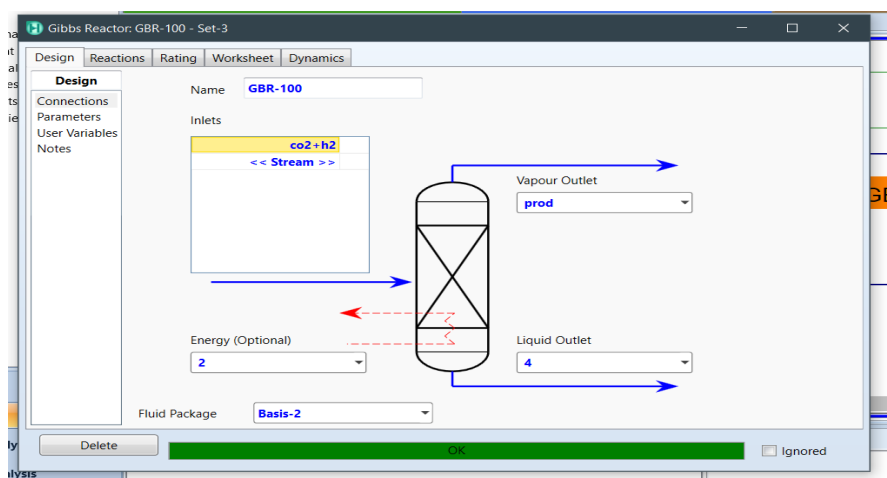


Рис. 3.6. Принципова схема матеріальних та енергетичних потоків реактора Гіббса

Проведення розрахунків проводиться у вкладці Case studies. Задаємо об'єкти та змінні, які будуть брати участь у розрахунковому дослідженні. На рис. 3.7 та рис. 3.8 обираємо залежні та незалежні змінні відповідно.

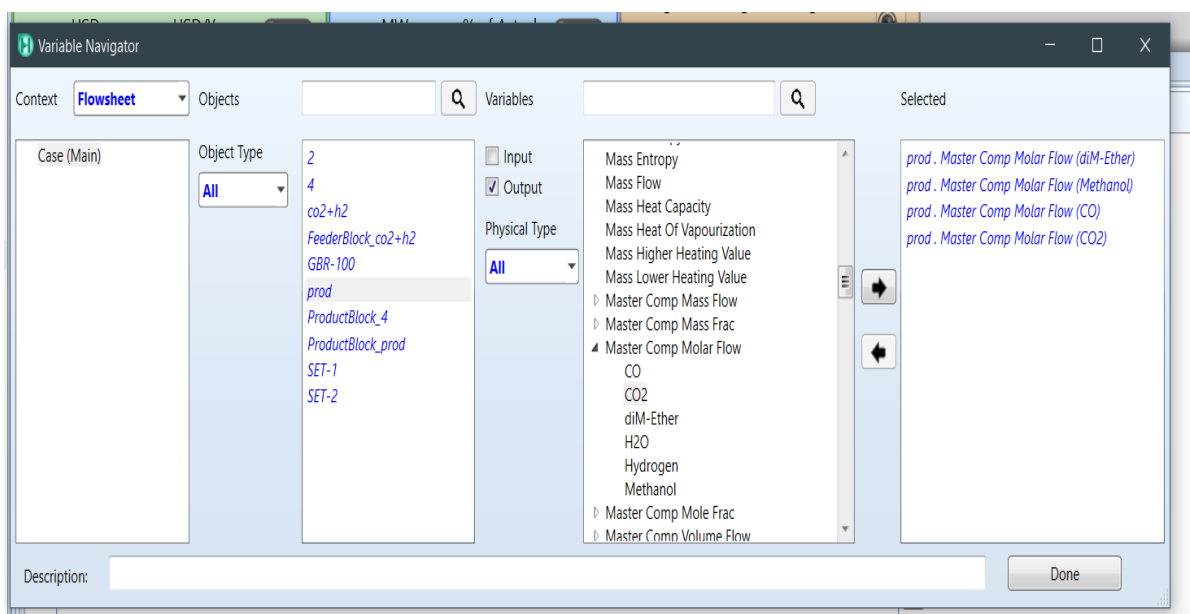


Рис. 3.7. Вибір залежних змінних

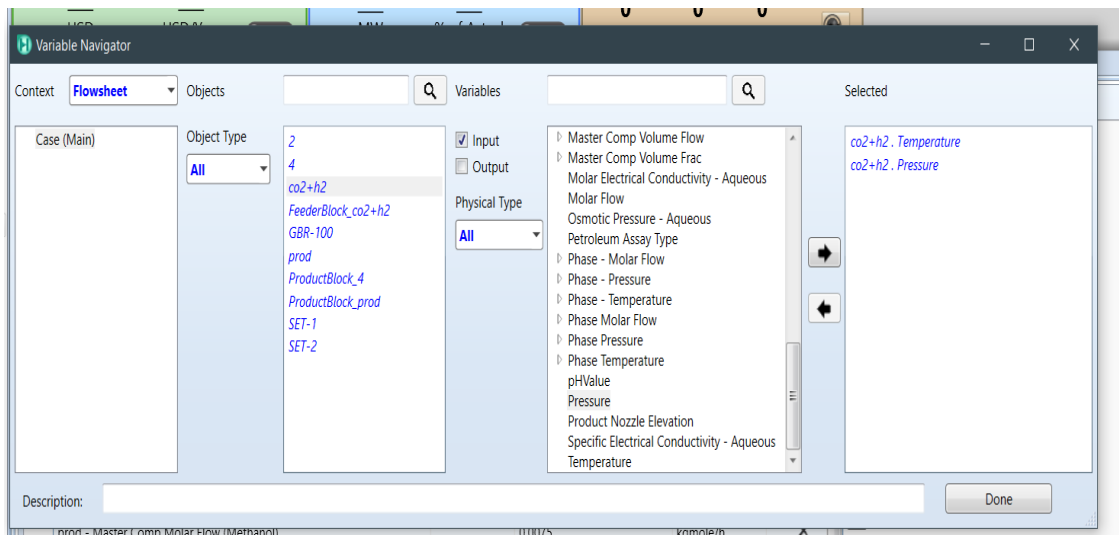


Рис. 3.8. Вибір незалежних змінних(темп і тиск)

Отримавши достатню кількість інформації, Hysys розраховує даний процес, результати розрахунів відображаються у вигляді компонентного складу вихідного потоку реактора в залежності від значень температури та тиску.

3.2. Аналіз рівноважних параметрів процесу гідрогенізації CO₂ у диметилловий етер

Результати розрахунків рівноважного виходу ДМЕ і СО в реакції гідрування CO₂ наведено нижче на рис. 3.9, 3.10.

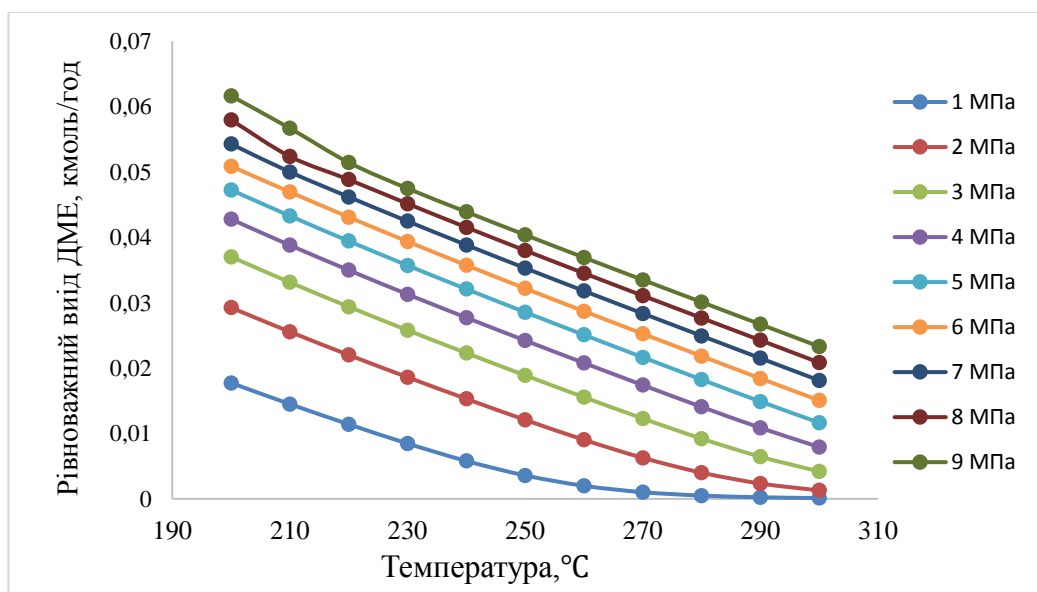


Рис. 3.9. Температурна залежність рівноважного виходу ДМЕ за різних значень тиску ($H_2 / CO_2 = 3,0$)

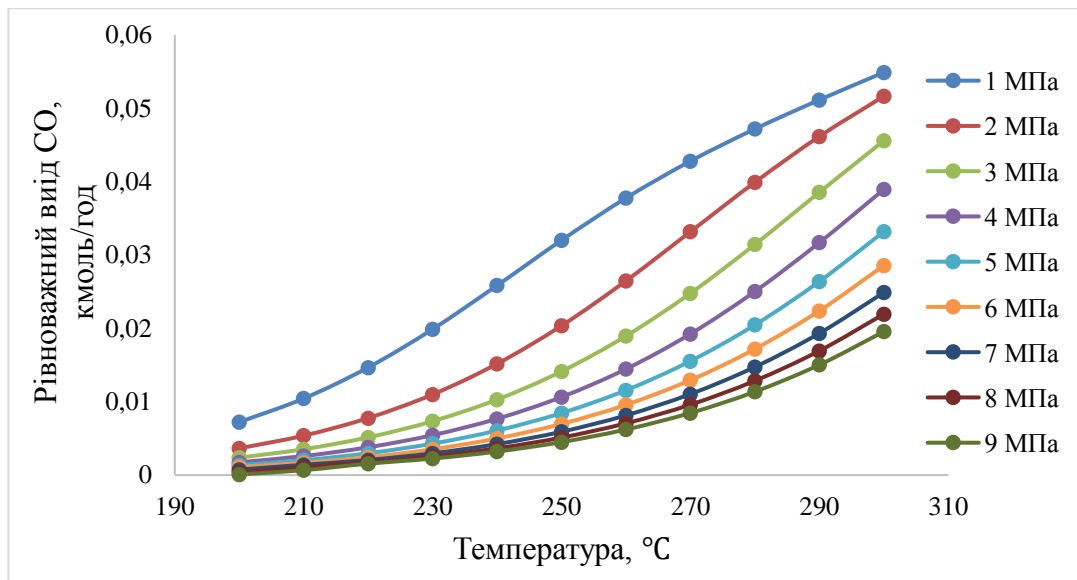


Рис. 3.9. Температурна залежність рівноважного виходу CO за різних тисків ($H_2/CO_2 = 3,0$)

З рис. 3.9 видно, що і температура, і тиск мають значний вплив на рівноважну конверсію CO_2 . 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. 3.10).

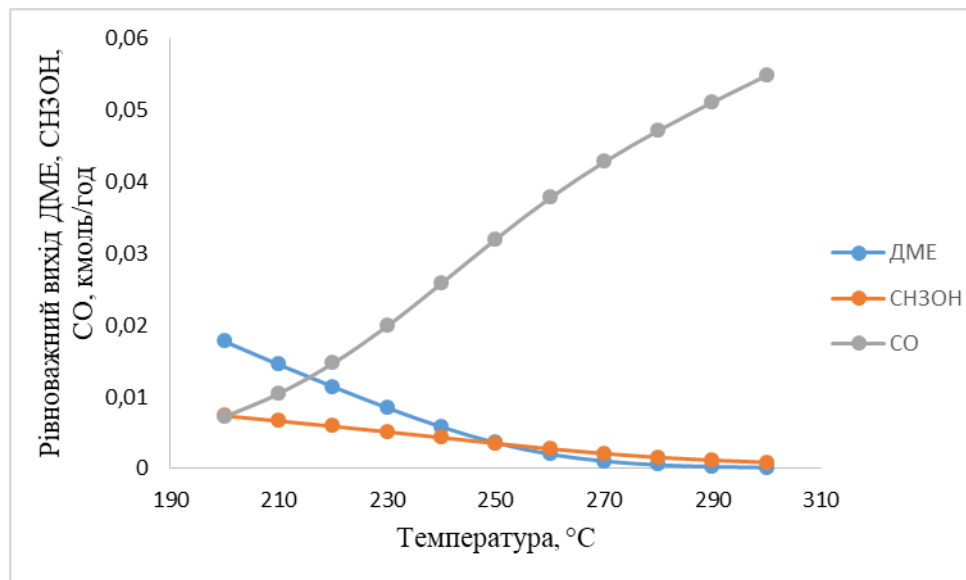


Рис. 3.12 Температурна залежність рівноважного виходу ДМЕ, CH_3OH та CO за тиску 1 Мпа

На рис 3.12 зображено температурну залежність рівноважного виходу продуктів реакції гідрогенізації CO_2 при тиску 1МПа. З графіка можна зробити висновок, що рівноважна конверсія CO_2 в ДМЕ вища, ніж в CH_3OH .

3.3 Висновки до третього розділу

За допомогою програмного забезпечення Aspen HYSYS змодельовано процес гідрогенізації CO_2 до ДМЕ. Аналіз рівноважних параметрів процесу свідчить, що ефективність процесу, вихід і селективність за ДМЕ зростає з тиском і зменшується з температурою. Тому оптимальними умовами проведення процесу є діапазон температур 200 - 260°C та тиск 1 Мпа.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОЦЕСУ ГІДРУВАННЯ CO₂ У ДИМЕТИЛОВИЙ ЕТЕР

В процесах гідрогенізації CO₂ в ДМЕ застосовують складні гібридні (біфункціональні) каталізатори, в яких один із компонентів виконує гідруючу функцію (гідрування CO₂ в метанол), а другий – дегідратуючу (дегідратація метанолу в ДМЕ). В роботі як гідруючий компонент використано промисловий мідь-цинк-алюмооксидний каталізатор синтезу метанолу СНМ-У, а як дегідратуючий компонент – модифіковану добавками металів іонообмінну водневу форму цеоліта типу НМFI, що відноситься до класу пентасилів. Модифікування цеолітного компонента проводилось методом просочування розчинами солей відповідних металів з подальшим прожарюванням зразків, про що згадується в розділі 2.2.

4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів

4.1.1. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Результатами рентгенофлуоресцентного аналізу 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
HMFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 41)	95,36	3,94	2,08	–	–	96,18	3,67	1,63	–	–
HMFI/Al ₂ O ₃	83,14	12,81* (16,75**)	6,78* (8,87**)	–	–	88,92	7,12* (10,79**)	3,77* (5,71**)	–	–
HMFI/ZrO ₂	87,83	3,62	1,91	7,90	5,85	83,11	3,08	2,0	13,56	10,04

* - 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
	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	
СНМ-У	61,5	32,1	5,3	1,91

4.1.2. Дериватографічний аналіз

Повноту розкладання нанесених солей до оксидів та термічну стійкість синтезованих цеолітних зразків та метанольного каталізатора СНМ-У підтверджено за допомогою дериватографічного аналізу каталізаторів. 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 вигоранням домішок, присутніх у вихідних матеріалах. Загалом отримані дані підтверджують термічну стійкість синтезованих каталізаторів в досліджуваному діапазоні температур.

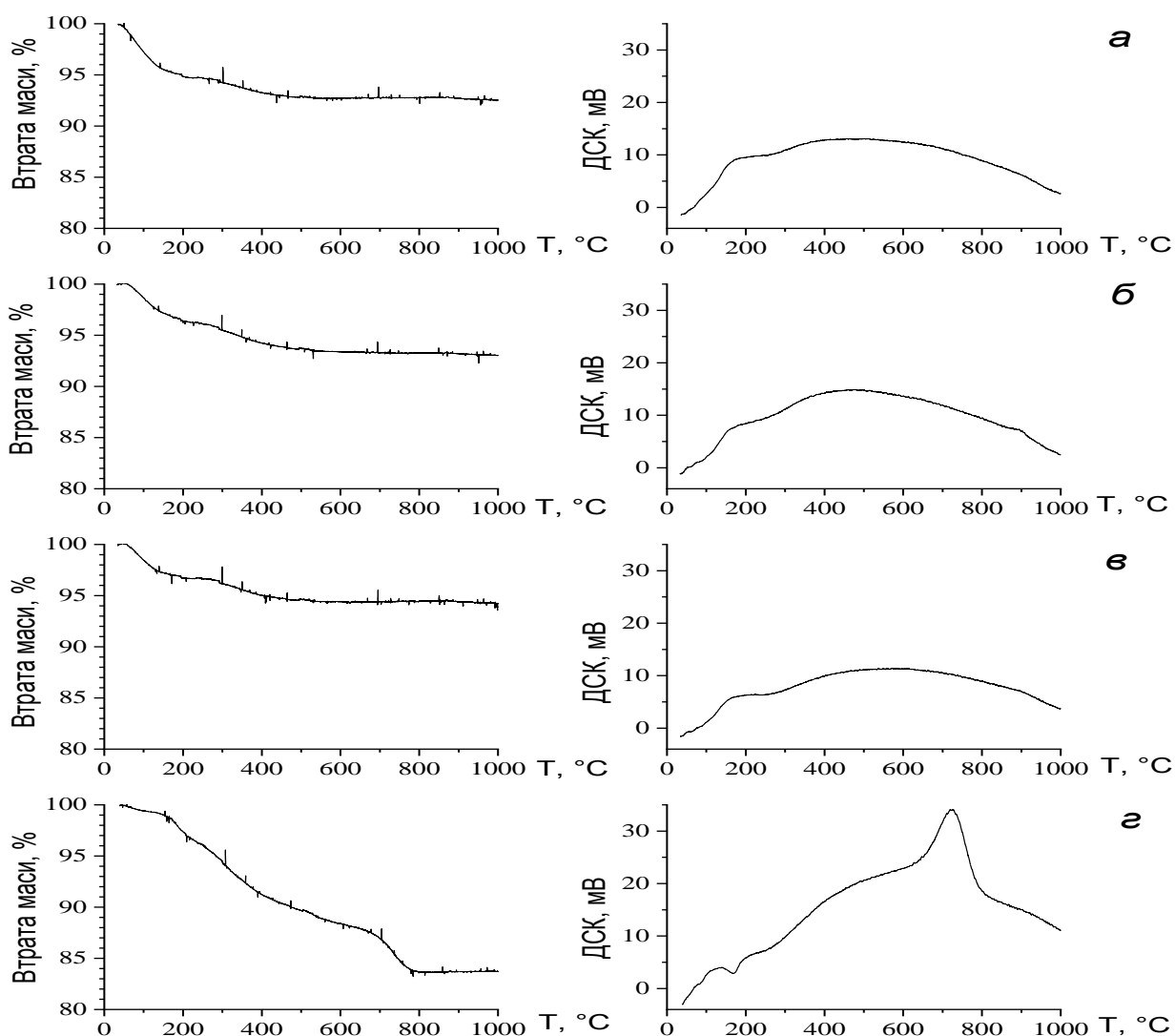


Рис. 4.1. Термограми каталізаторів HMFI (а), HMFI/Al₂O₃ (б), HMFI/ZrO₂ (в) і СНМ-У (г)

4.1.3. Низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту

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

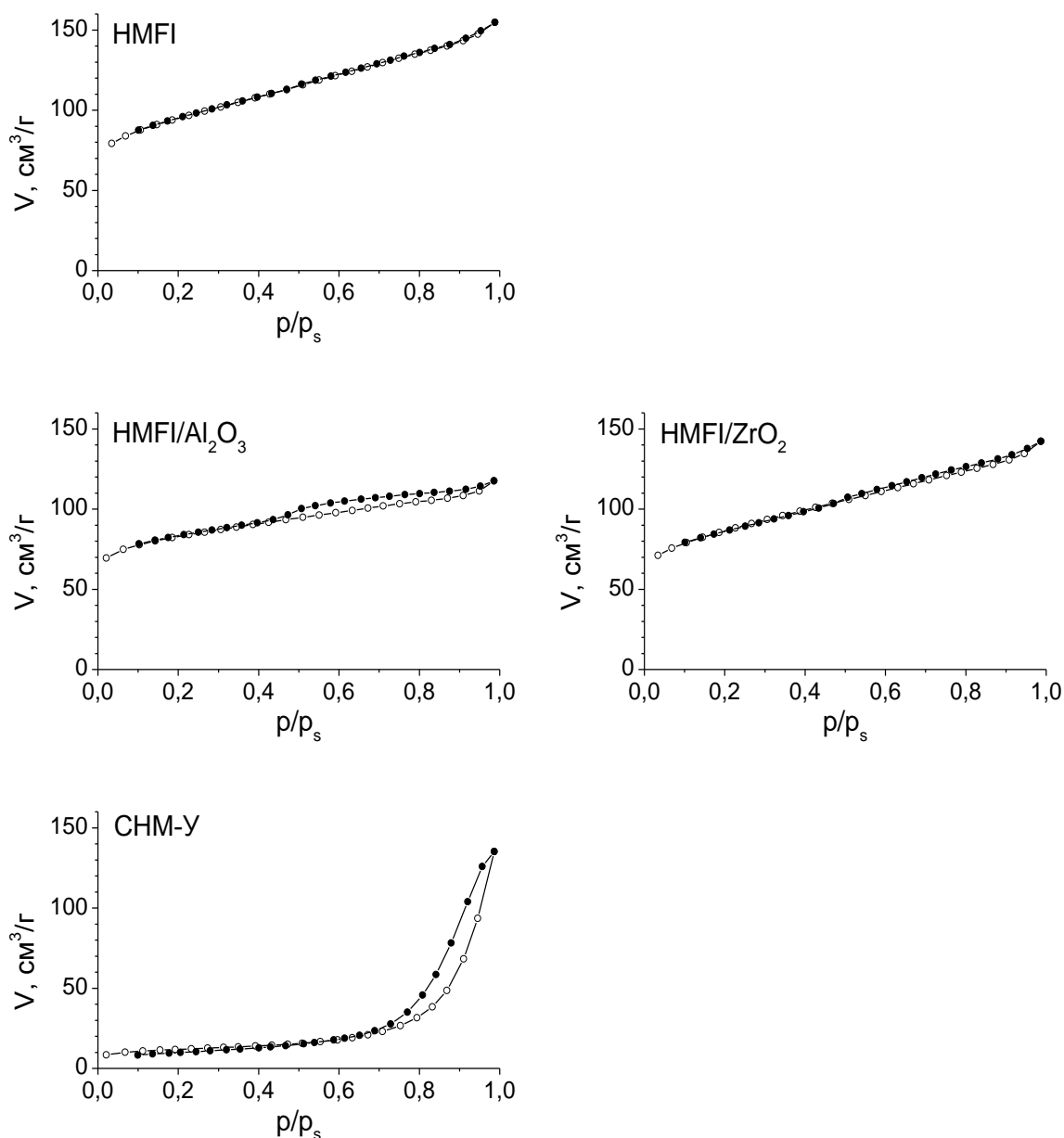


Рис. 4.2. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту вихідного НМФІ та модифікованих НМФІ/Al₂O₃, НМФІ/ZrO₂ цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора СНМ-У

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
HMFI	344	34,2	310	0,239	0,175	73,2	0,974	1,391
HMFI/Al ₂ O ₃	295	19,0	276	0,182	0,142	78,0	0,705	1,234
HMFI/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 HMFI/Al₂O₃. Доля мікропор і S_t залишились практично незмінними для HMFI/ZrO₂; для HMFI/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 HMFI/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 HMFI алюмінієм або цирконієм синтезовані зразки залишаються мікропористими ($V_{micro}/V_{\Sigma} = 73-78\%$), хоча показники питомої поверхні модифікованих зразків дещо зменшуються.

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

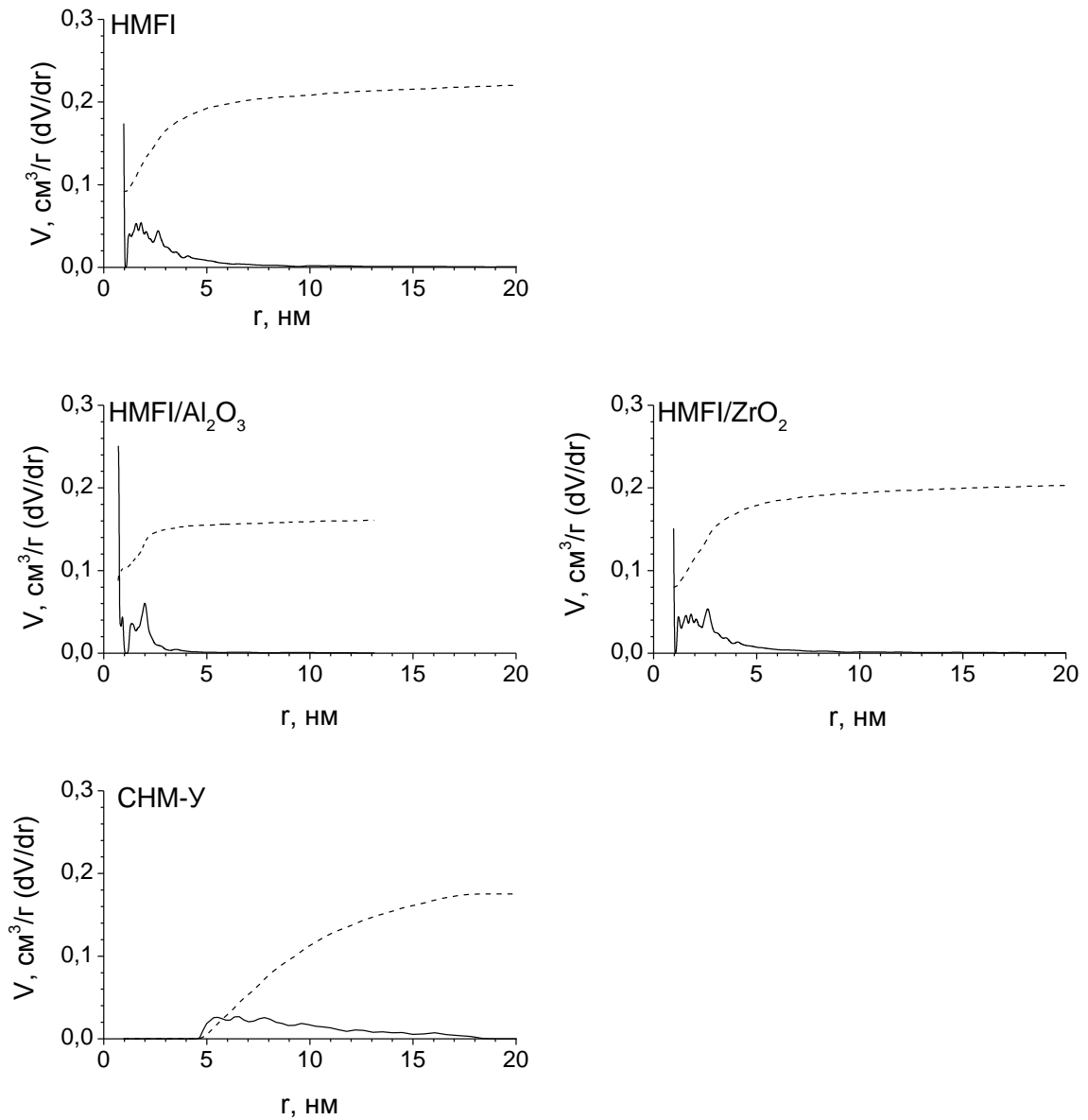


Рис.4.4. Розподіл пор за розмірами (DFT-метод) за даними адсорбції/десорбції азоту ($T = 77 \text{ K}$) вихідного HMF1 та модифікованих HMF1/ Al_2O_3 , HMF1/ ZrO_2 цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора CHM-Y (V – штрихова лінія, dV/dr – суцільна лінія)

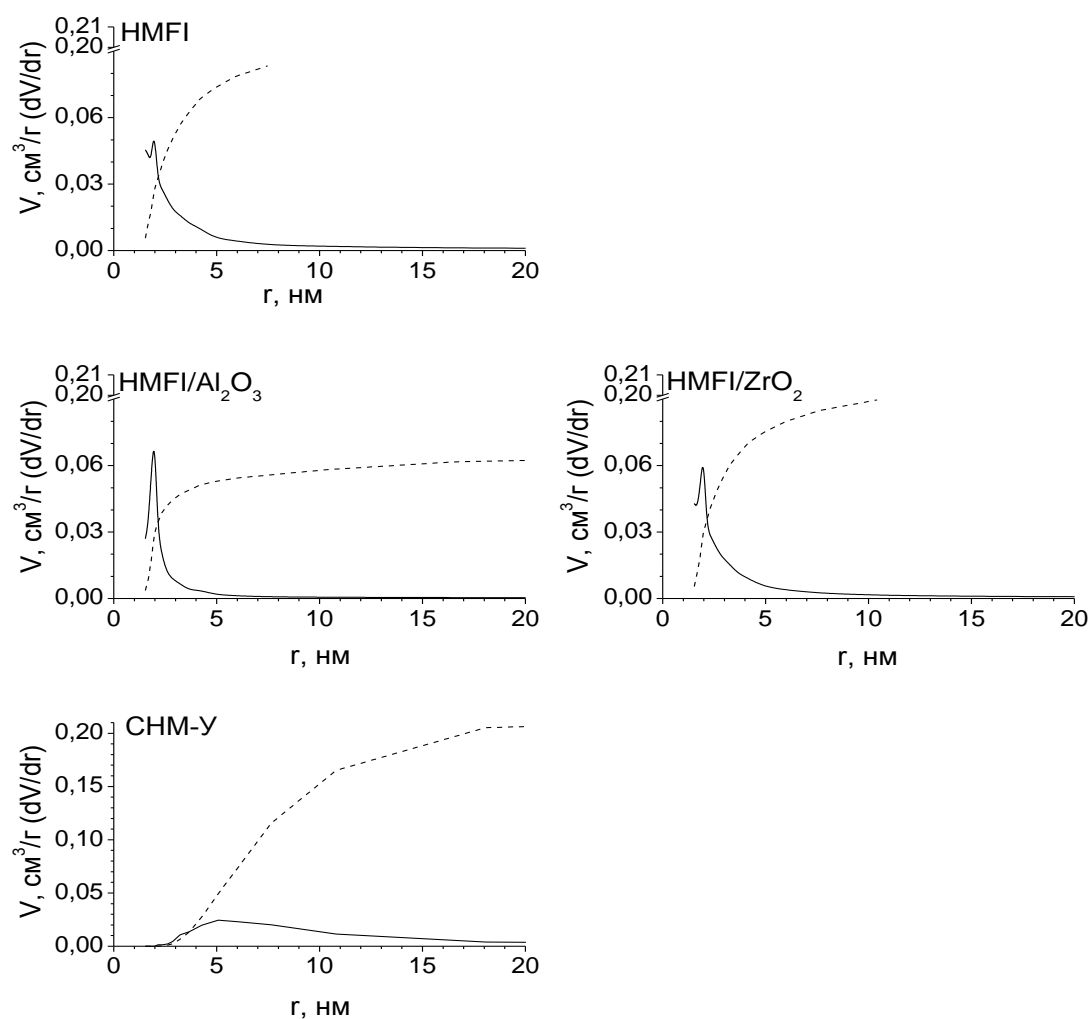


Рис. 4.5. Розподіл пор за розмірами (ВН-метод) за даними адсорбції/десорбції азоту ($T = 77 \text{ K}$) вихідного HMF1 та модифікованих HMF1/Al₂O₃, HMF1/ZrO₂ цеолітних каталізаторів, а також металоксидного каталізатора CHM-Y (V – штрихова лінія, dV/dr – суцільна лінія)

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

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

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

- 450, 800 та 1100 cm^{-1} – типові для висококремнеземних матеріалів (спостерігалися для кремнезема та кварца) і відносяться, відповідно, до згинання, симетричного розтягування та асиметричного розтягування силікатних тетраедрів SiO_4 [43];
- 550 та 1225 cm^{-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 [43];
- 1075 cm^{-1} – внутрішнє симетричне розтягування тетраедрів [44].

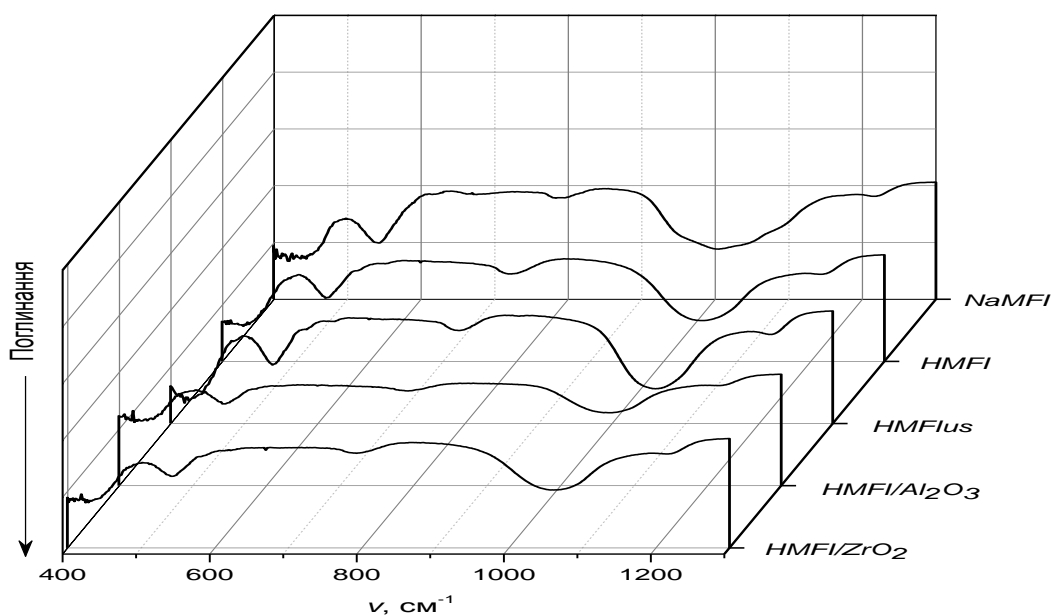


Рис. 4.6. ІЧ-спектри цеолітних зразків: NaMFI, HMFI, HMFI/Al₂O₃, та HMFI/ZrO₂

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.

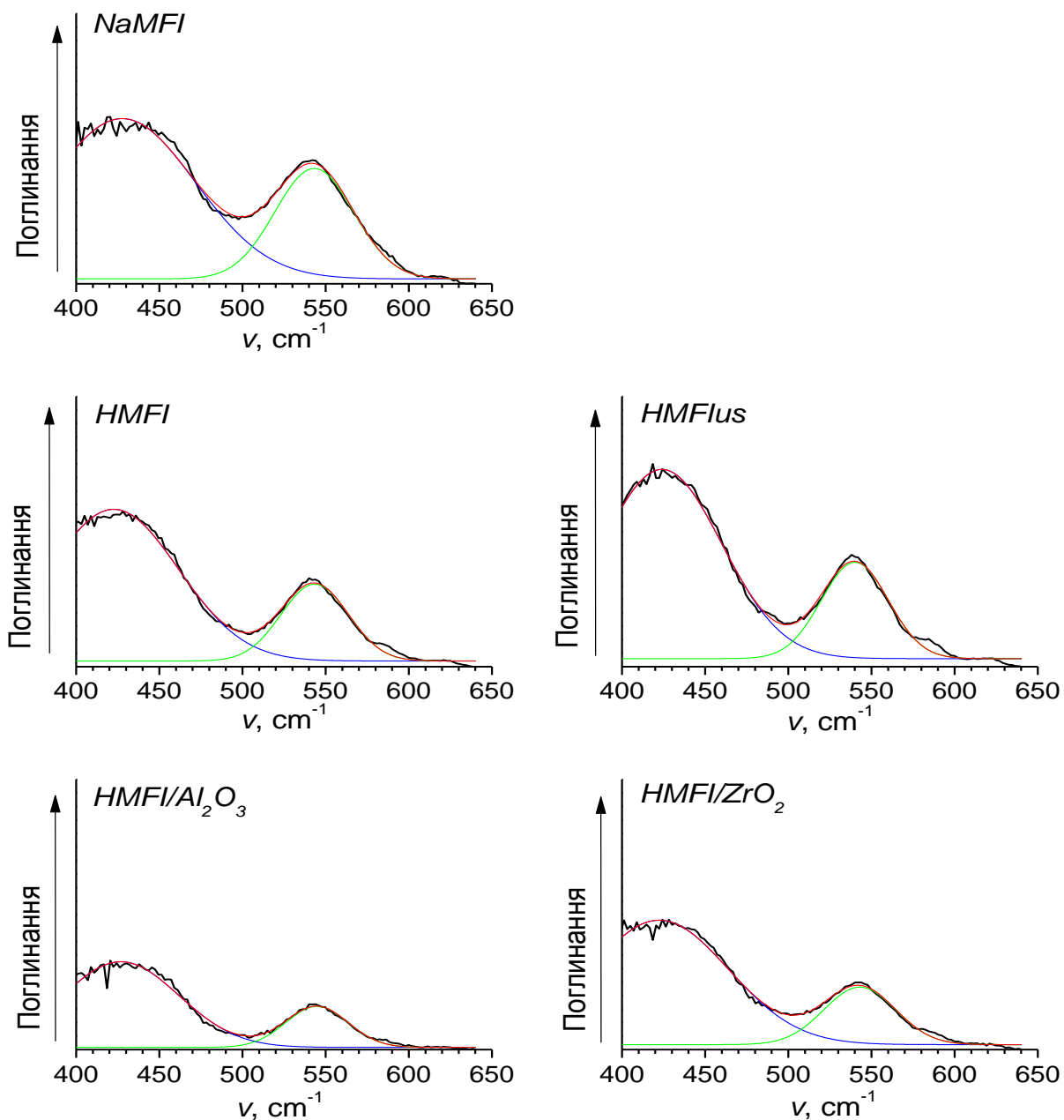


Рис. 4.7. Смуги поглинання 450 і 550 cm^{-1} в ІЧ-спектрі цеолітних зразків оброблені за допомогою функції Гауса

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.

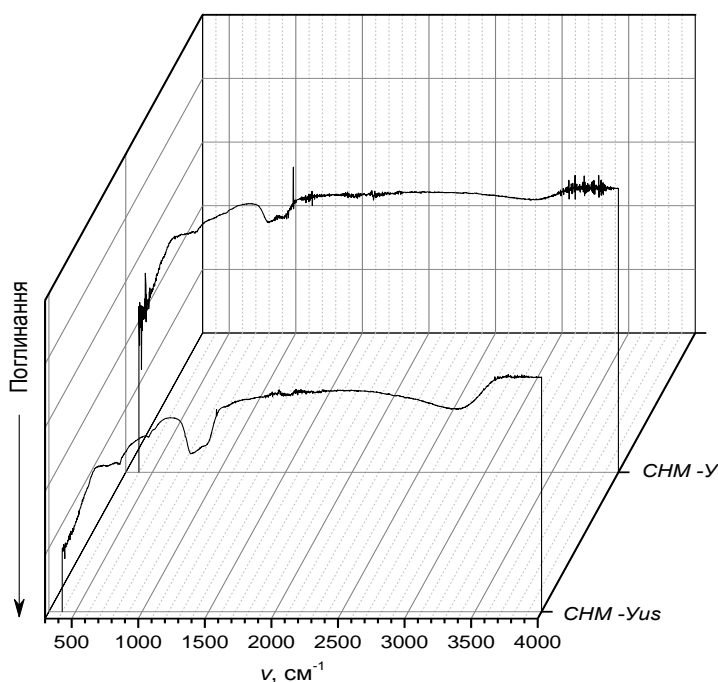


Рис. 4.8. ІЧ - спектри промислового (СНМ-У) і механообробленого (СНМ-У_{us}) мідь-цинк-алюмооксидних каталізаторів

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

4.2. Експериментальне дослідження каталітичної конверсії CO_2 і H_2 у диметилловий етер

4.2.1. Опис лабораторної установки

Дослідження каталітичної конверсії CO_2 і H_2 в ДМЕ проводилось на каталітично-хроматографічній лабораторній установці. (рис. 4.6).

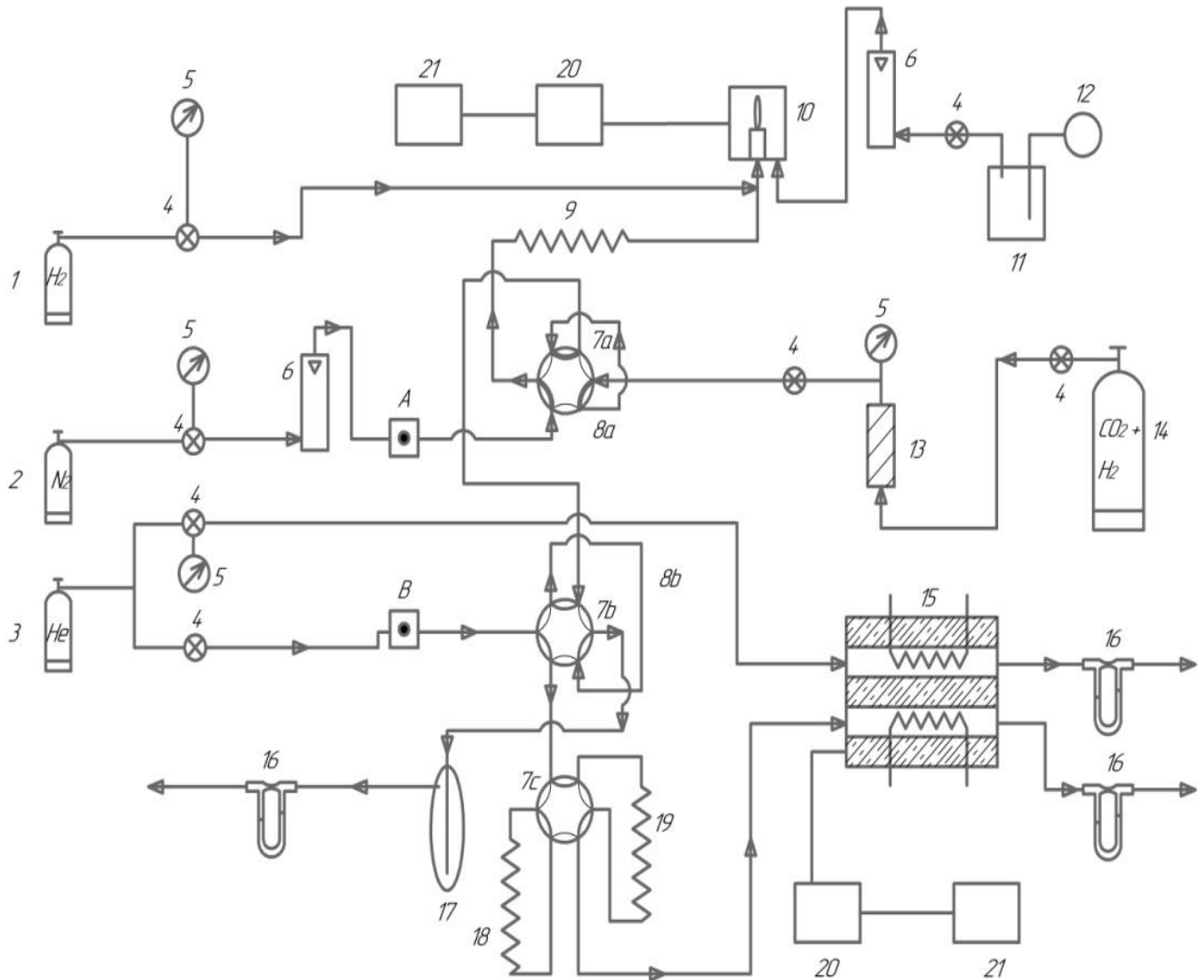


Рис. 4.6. Схема каталітично-хроматографічної лабораторної установки для дослідження конверсії CO_2 і H_2 в диметилловий етер:

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 °С 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, CO₂, H₂, CH₄). 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 °С в сосуді Дьюара. Хроматографічну колонку для аналізу газів обирають краном **7(c)**: положення **1** – аналіз CO₂ на силікагелі, положення **2** – аналіз CO на молекулярних ситах NaX 5A. Непрацююча колонка є замкнута на себе без доступу до атмосфери, але, оскільки Не 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 CO₂/H₂ = 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 ДПП. Для проведення аналізу кран **7(a)** перемикають на введення дози. Газ-носій азот вимиває з петлі **8(a)** дозу продуктів реакції і подає на колонку **9**, а потім на ДПП.

2. Легкі гази

Аналіз проводять по черговою 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 замінило 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.

4.2.2 Порядок роботи з програмним забезпеченням хроматографа

Для вимірювання хроматографічного сигналу та автоматизації обробки хроматографічної інформації, установку модернізовано програмно-апаратним комплексом. Комплекс складається з двох зв'язаних між собою функціональних модулів: аналогово-цифровий перетворювач (блок АЦП) та програма обробки хроматографічної інформації "Chrom". 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.

Для початку роботи з комплексом, необхідно блок АЦП підключити до аналогових виходів детекторів та з'єднати його через USB порт з комп'ютером, а потім запустити програму за правилами операційної системи Microsoft Windows.

Після запуску програма автоматично проводить з'єднання інформаційного каналу прийому / передачі даних між комп'ютером і комплексом, що відповідає команді меню «Режим / З'єднання» (рис. 4.7). Дана команда працює як перемикач, встановлюючи або відключаючи зв'язок. Іконка в меню зліва від команди інформує про поточний стан з'єднання. Якщо з'єднання виконано правильно, то на екрані монітора не з'являється ніяких повідомлень і система готова до роботи.

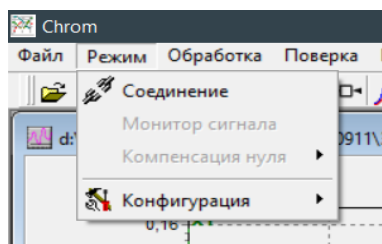


Рис.4.7. З'єднання інформаційного каналу прийому/передачі даних

Перед початком кожного аналізу рекомендується проводити компенсацію нуля, використовуючи команду «Прилад / Компенсація нуля» (рис.4.8). Дана операція служить для визначення зміщення рівня сигналу детектора щодо «нульової лінії». Програма дозволяє компенсувати це зміщення перед початком вимірювання. При цьому старт кожного вимірювання буде включати в себе етап компенсації, після завершення якого на екрані монітора з'явиться запрошення ввести пробу і запустити процес реєстрації хроматограми.

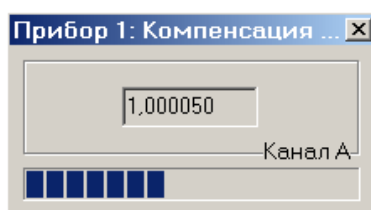




Рис. 4.8. Компенсація нуля підсилувача

Старт кожного вимірювання буде включати в себе етап компенсації, після завершення якого на екрані монітора з'явиться запрошення ввести пробу і запустити процес запису хроматограми.

Для початку хроматографічного аналізу використовують команду «Прилад / Старт» (клавіша F9), або кнопку  на панелі інструментів. Введення проби

оператором проводиться тільки після появи відповідного запрошення. Початок вимірювання настає після натискання клавіші Enter або кнопки «Старт».

Команда «Прилад / Стоп» (клавіші Alt+F9) або кнопка  завершує вимір. В процесі вимірювання на екрані динамічно відображається хроматограма.

Кожна хроматограма містить в собі набір параметрів, що описують умови, в яких проводилася реєстрація даної хроматограми. В тому числі, дата проведення вимірювання, ім'я оператора, ідентифікатор проби (на підставі якого вибираються параметри обробки хроматограми), інформація про пробу, прилад на якому проводилося вимірювання, тип детектора, параметри приладу, а також довільні зауваження, необхідні для правильної обробки результатів аналізу. Команда меню «Файл / Інформація» відкриває вікно, що відображає ці параметри для активного вікна хроматограми. Деякі з цих параметрів можна відкоригувати, якщо вони були неправильно введені перед початком реєстрації даної хроматограми.

Для обробки отриманої хроматограми використовують команди доступні в меню Обробка (і також мають ярлики на панелі інструментів). Попередня обробка хроматограми починається із згладжування і видалення різких пульсацій сигналу, які викликані різними факторами. Цю дію проводять за допомогою ярлика Фільтрувати викиди на панелі інструментів (рис. 4.9).

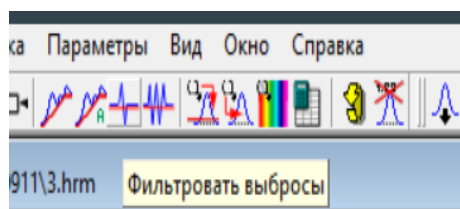



Рис. 4.9. Згладжування шумової доріжки вимірювального каналу

Кнопкою  на панелі інструментів проводять редагування нульової лінії в ручному режимі (рис.4.10). При виборі даної команди програма переходить в режим вибору «нульових» точок. Оператор наводить курсор миші (який набуває вигляду вертикальної лінії) на точки хроматограми, які він вважає, належать «нульовій лінії», і натискає ліву кнопку миші. Після розстановки всіх точок необхідно підтвердити або скасувати виконання прив'язки.

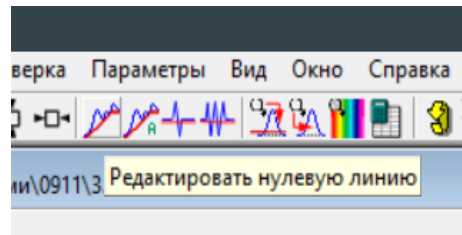



Рис. 4.10. Редагування «нульової лінії»

Програма має набір процедур, які дозволяють здійснювати пошук піків на хроматограмі в ручному режимі. Ці команди знаходяться в меню «Обработка / Ручная разметка пиков». Кнопка , яка знаходиться на панелі інструментів, дає можливість визначити на хроматограмі пік від дотичної (рис. 4.11). Для цього необхідно вибрати ліву і праву межі піку, використовуючи ліву кнопку миші. В даному випадку площа піку буде розрахована від дотичної, тобто від лінії що з'єднує ліву і праву межу піку.

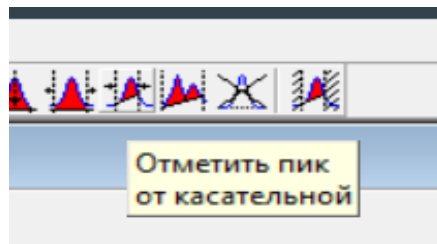



Рис. 4.11. Визначення піків на хроматограмі

Далі проводять ідентифікацію піків, на основі складеної оператором таблиці компонентів «Параметры / Компоненты». При збереженні хроматограми в файл, також зберігаються і результати ідентифікації. Таким чином, при подальшому завантаженні хроматограми, немає необхідності в повторній ідентифікації.

Команда «Вказать компонент» , дозволяє користувачеві вручну привласнити найменування обраного на хроматограмі піку виходячи з переліку компонентів в таблиці. При виборі цієї команди програма переходить в режим вказівки піку. Оператор наводить курсор на один з піків хроматограми і натискає ліву кнопку миші. Після цього на екрані з'явиться діалог вибору компонента (рис.4.12). У верхній частині цього діалогу вказані параметри обраного піку, а в нижній - список компонентів з таблиці компонентів.

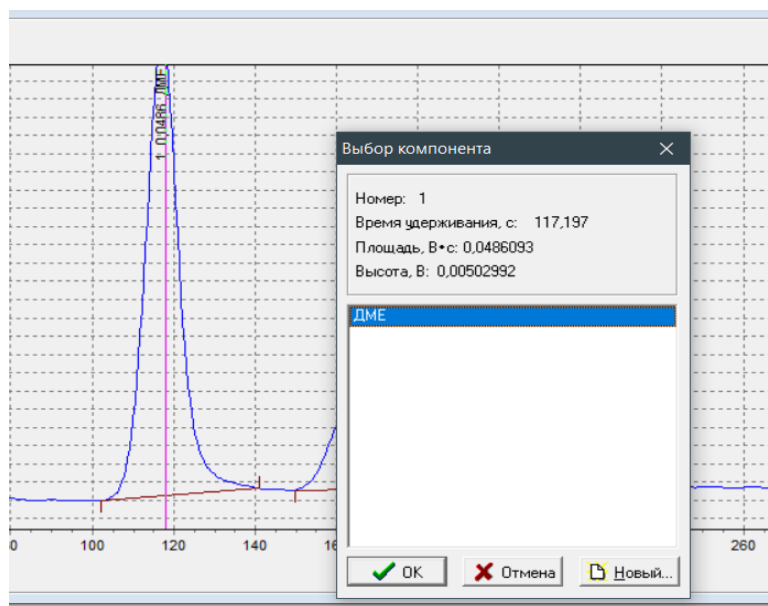



Рис.4.12. Вікно вибору компонента

Якщо потрібний компонент не був введений в таблицю компонентів, то використовують кнопку «Новий» для введення нового компонента. Далі можна вибирати наступний пік і т.д. Коли всі необхідні піки відзначені, необхідно вийти з режиму вказівки піків.

Команда «Кількісний розрахунок»  на панелі інструментів, дозволяє провести розрахунок величин концентрацій компонентів за хроматографічними піками, відповідно до обраної раніше методикою розрахунку. Дана команда виводить на екран результати у вигляді таблиці.

Якщо виникає необхідність повернути хроматограму до її початкового вигляду, то застосовують команду «Обробка / Відновити оригінал».

Щоб зберегти отриману хроматограму використовують команду меню «Файл / Зберегти».

4.2.3. Регенерація каталізатора

Перед початком дослідження проводили регенерацію оксидної складової сумішевого каталізатора при атмосферному тиску в потоці суміші газів H_2/Ar (10% H_2) швидкістю 300 мл/год із поступовому 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 H₂/Ar на реакційну суміш H₂/CO₂, надавали системі тиск 1,0 МПа і в атмосфері H₂/CO₂ витримували ніч.

4.2.4. Результати каталітичних досліджень

Хроматографічні сигнали детекторів ПД та ДПТ реєстрували за допомогою програмно-апаратного комплексу, на рис. 4.7 та 4.8 зображені типові хроматограми для цих детекторів.

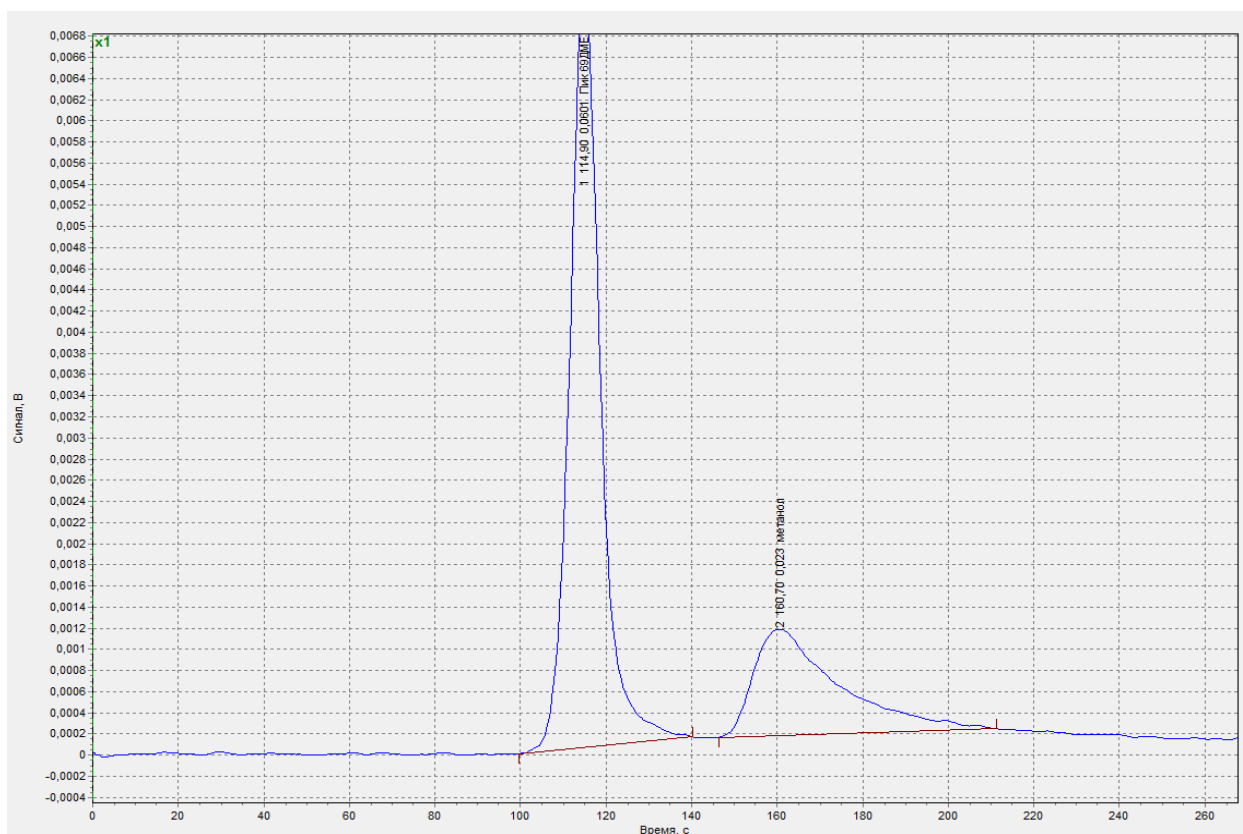


Рис. 4.13. Типова хроматограма розділення цільових продуктів з використанням ПД на колонці заповненій 1,2,3- трис – β – ціан-етоксипропан / хроматон N-AW-HMDS

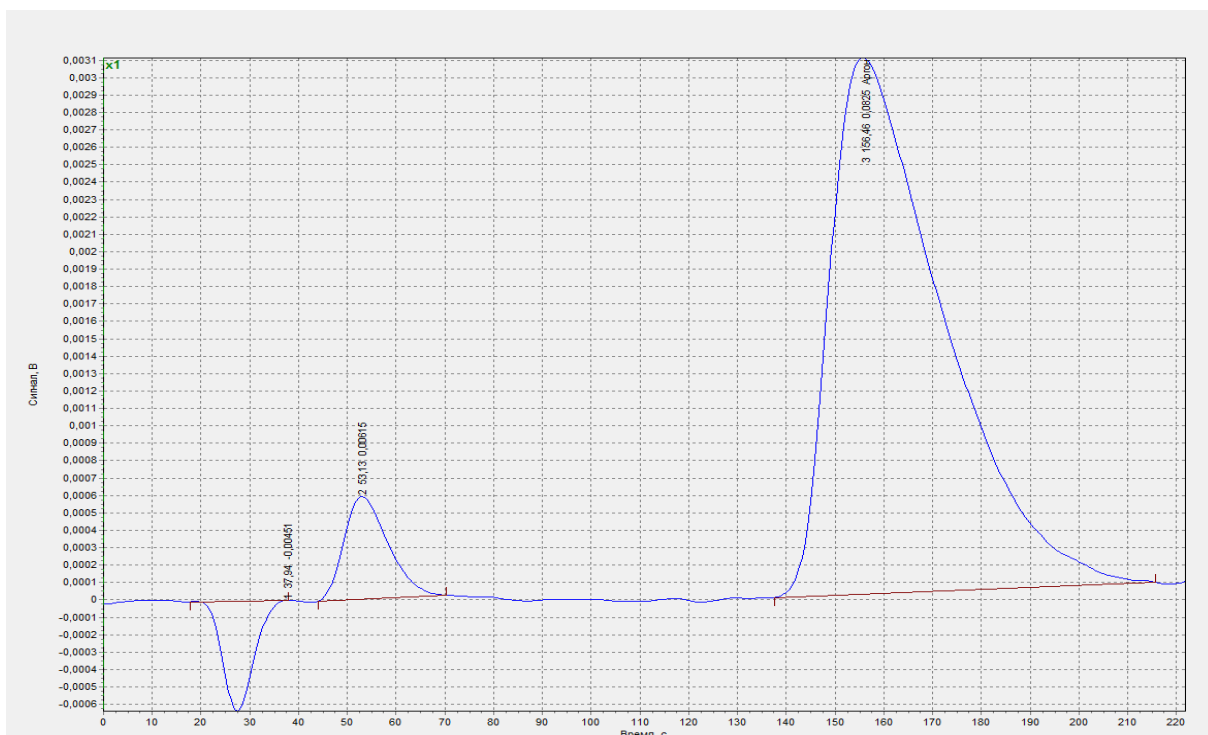


Рис. 4.14. Типова хроматограма розділення компонентів легких газів з використанням ДТП на колонці заповненій 7% NiSO₄ / СКТ

Результати випробувань одержаних біфункціональних каталізаторів в реакції гідрогенізації CO₂ до диметилового етеру і метанолу представлені на рис. 4.9, 4.10, 4.11 на яких подана температурна залежність виходу продуктів реакції, селективності та загальної конверсії CO₂.

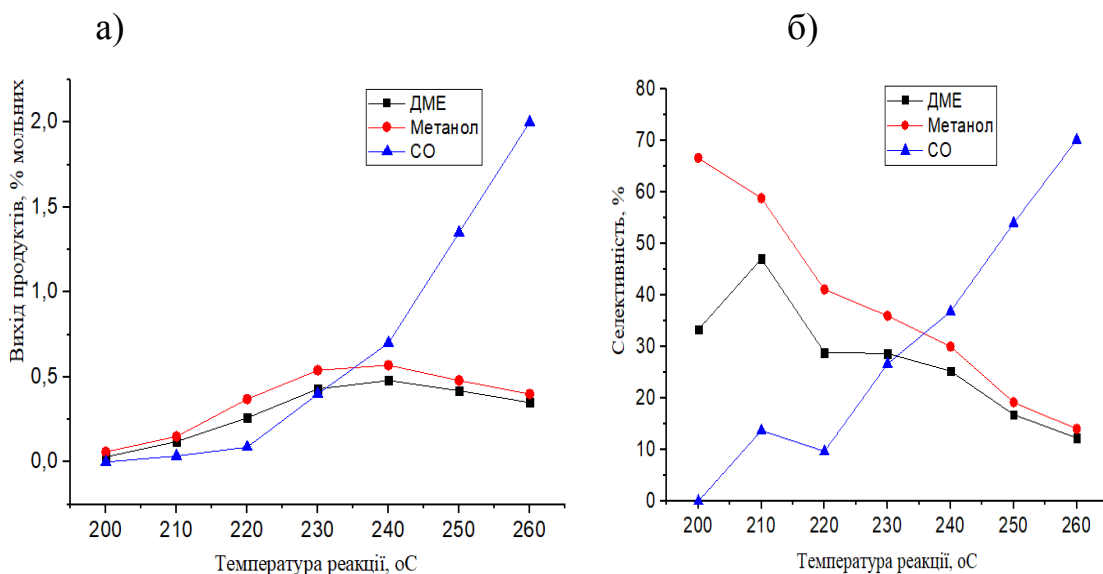


Рис.4.15. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-U/HMF1

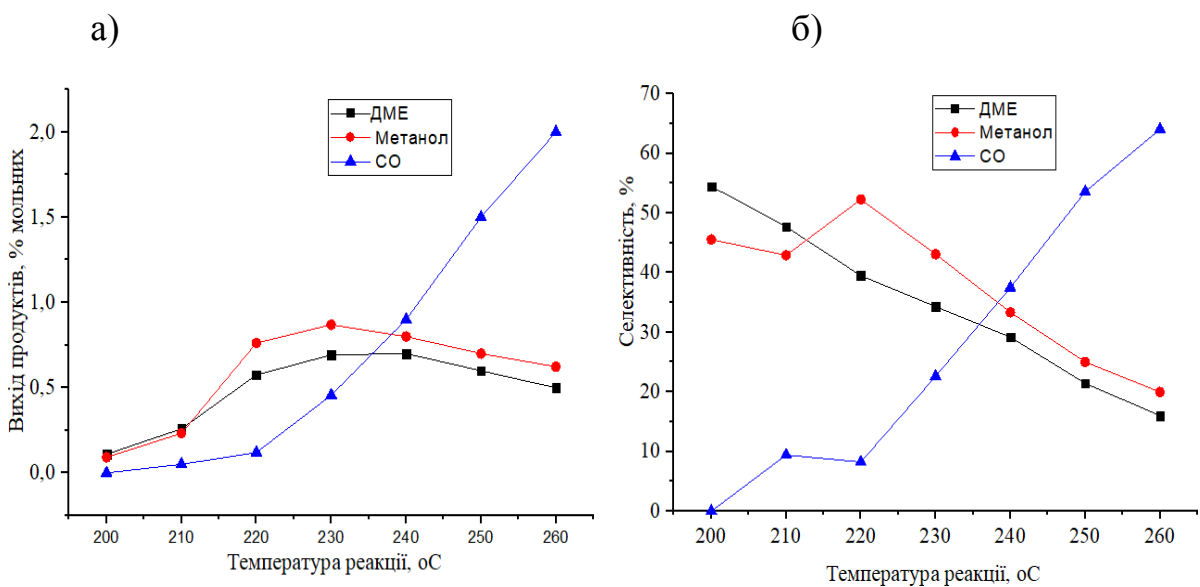


Рис.4.16. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-Y/HMFI/Al₂O₃

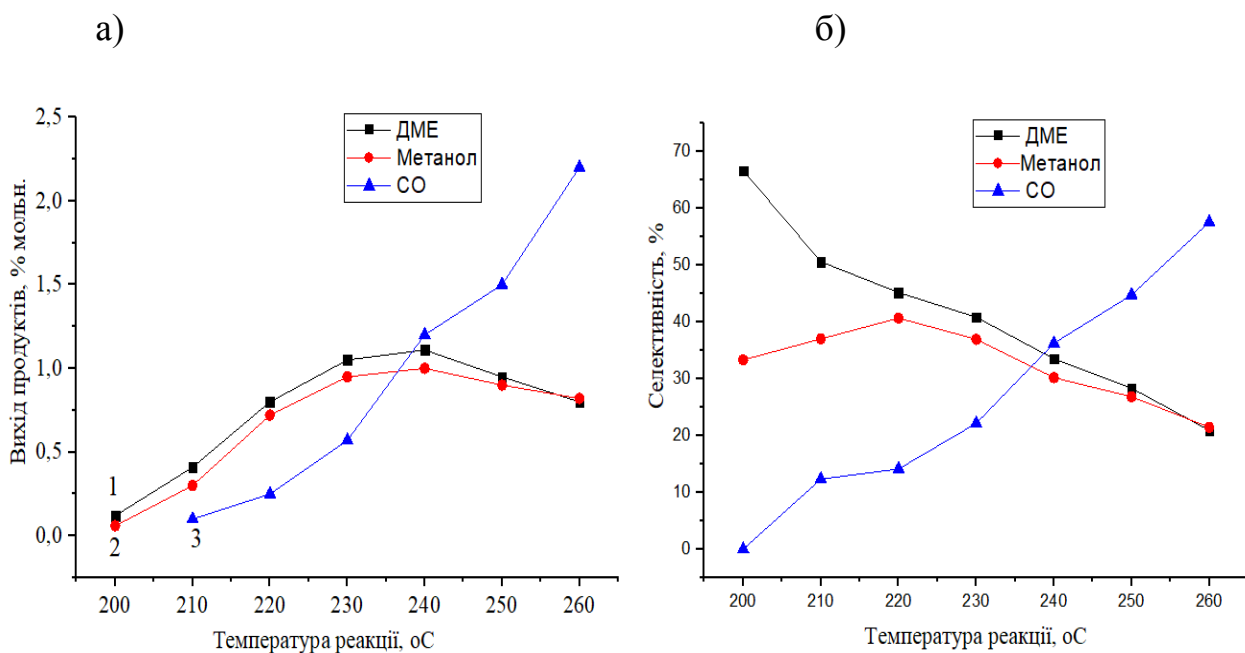


Рис 4.17. Температурна залежність виходу продуктів реакції (а) і селективності (б) для каталізатора CHM-Y/HMFI/ZrO₂

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 °С, майже не змінюється в діапазоні 230 – 250 °С, після чого зменшується. Така тенденція спостерігається для всіх досліджуваних катализаторів, що пов'язано, ймовірно, з властивостями окисно-відновного мідь-цинк-алюмооксидного компонента, вміст якого у складі катализатора 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 катализаторів в гідрогенізації CO_2 до диметилового етеру, як і загальна конверсія CO_2 (рис. 4.10), зростає в ряду: СНМ-У/НМFI – $\text{СНМ-У/НМFI/Al}_2\text{O}_3$ – СНМ-У/НМFI/ZrO_2 . В цьому ж ряду зростає і селективність процесу за ДМЕ, хоча для катализаторів СНМ-У/НМFI і $\text{СНМ-У/НМFI/Al}_2\text{O}_3$ селективність за метанолом майже за всіх температур перевищує селективність за диметилловим етером. На цирконійвмісних катализаторах спостерігаємо обернену картину: селективність за ДМЕ вища за метанол. Ці результати можна пояснити оптимальним співвідношенням металоксидного і кислотного компонентів катализатора зі збалансованою концентрацією кислотних центрів слабкої і середньої сили, рівномірно розподілених на поверхні при модифікуванні цеоліта НМFI оксидом цирконію.

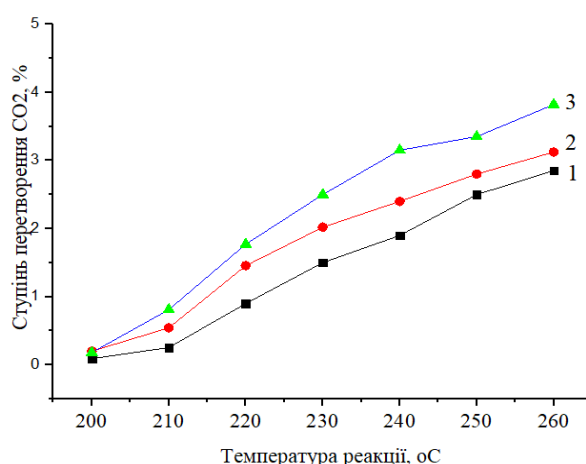


Рис. 4.18. Температурна залежність ступеня перетворення CO_2 в присутності досліджуваних катализаторів: 1 - СНМ-У/НМFI ; 2 – $\text{СНМ-У/НМFI/Al}_2\text{O}_3$; 3 – СНМ-У/НМFI/ZrO_2 (тиск 1,0 МПа, швидкість потоку вихідної сировини: 300 мл/год)

Таким чином, найкращим серед одержаних каталізаторів гідрогенізації CO₂ в диметилловий етер виявився CHM-Y/HMFI/ZrO₂m.

4.3. Висновки до четвертого розділу

Проведено аналіз результатів дослідження складу та фізико-хімічних властивостей модифікованих зразків каталізатора. Підтверджено введення оксидів Al₂O₃ та ZrO₂ до складу цеоліту HMFI, термічну стійкість синтезованих зразків, збереження мікропористої структури з утворенням помірної кількості мезопор під час процедури модифікування оксидами металів. Модифіковані зразки цеолітів були використані у складі біфункціональних каталізаторів в дослідженні гідрогенізації CO₂ до ДМЕ на каталітично-хроматографічній лабораторній установці. Встановлено, що за каталітичною активністю і селективністю найкращим серед одержаних біфункціональних каталізаторів є цирконійвмісний.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ

Одним із міжнародних прав людини є право на працю і не просто на працю, а на безпечну працю. На перше місце завжди ставиться право на життя як найважливіше право, без забезпечення якого стає безглуздою постановка питання про дотримання решти прав і свобод. Проте дотримання лише одного права на життя є недостатнім для повноцінного існування та розвитку особистості в суспільстві.

Ряд всесвітніх і регіональних міжнародних організацій займаються різними аспектами міждержавного співробітництва в галузі прав людини. Серед всесвітніх можна назвати Організація об'єднаних націй, Всесвітня організація охорони здоров'я, Міжнародна організація праці, Міжнародна організація з стандартизації.

5.1. Вимоги безпеки до лабораторних приміщень

Відповідно до СНиП 11-90-81 хімічні лабораторії відносяться до категорії В – пожежонебезпечне виробництво. Згідно з Правилами улаштування електроустановок (ПУЕ), приміщення хімічних лабораторій відносяться до класу В-16, так як роботи навіть з горючими і вибухонебезпечними речовинами ведуть у витяжних шафах або під витяжними зонтами, без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних приладів.

Хімічні лабораторії необхідно розташовувати в окремих будівлях, у спеціальних прибудовах до виробничої будівлі або на верхніх поверхах виробничої будівлі, ізолювано від інших приміщень. Ступінь вогнестійкості будівель повинна бути не нижче третьої. Стіни і стелі хімічної лабораторії забарвлюють фарбами, які запобігають адсорбції отруйних речовин і дозволяють проводити їх чистку, миття або дегазацію. Підлоги і поверхні робочих столів рекомендується виконувати з негорючих або важкогорючих антикорозійних матеріалів. До робочих столів

повинні бути підведені холодна й гаряча вода, газ, постійний і змінний струм, стиснене повітря. У кожній хімічній лабораторії повинна бути передбачена можливість відключення подачі газу, води та електроенергії. Крани та рубильники закритого типу встановлюють поза робочих приміщень у легко доступних місцях. Всі приміщення хімічної лабораторії повинні бути обов'язково обладнані загальнообмінною припливно-витяжною вентиляцією, витяжними шафами, а при необхідності – місцевими відсмоктувачами від робочих стендів.

У кожній лабораторії є перелік речовин, роботу з якими обов'язково виконують у витяжних шафах. При роботі з кислотами і лугами приміщення повинні бути обладнані спеціальними гідрантами (кранами, фонтанчиками, шлангами) для тривалого промивання струменем води уражених ділянок шкіри або очей [45].

5.2. Техніка безпеки при використанні, зберіганні та транспортуванні стиснутих газів

Гази в їх стиснутому стані й особливо стиснене повітря є майже незамінними для сучасної хімічної промисловості. Під стислими газами розуміють гази з манометричним тиском вище 14,7 Па або рідини, що мають тиск пари вище 29,4 Па.

На хімічних підприємствах зазвичай використовують ацетилен, аміак, бутан, вуглекислий газ, хлор, хлордифторметан, хлорметан, хлоретан, хлортетрафторетан, циклопропан, гелій, етилен, водень, хлористий водень, метан, метиламін, неон, азот, двоокис азоту, кисень, фосген, пропан, пропилен, сірчаний ангідрид.

Всі вище перелічені гази становлять небезпеку дратівного, задушливого або високо токсичного респіраторного характеру, а в стислому стані вони можуть бути також займистими та вибуховими речовинами. Більшість країн передбачає стандартну систему колірного кодування, за допомогою якої різні кольорові смуги або ярлики наносяться на газові балони з метою вказівки типу небезпеки, яка може виникнути. Зокрема, отруйним газам, таким як синільна кислота, дають спеціальні маркування [46].

Залежно від характеристик газу, він може бути введений в контейнер або циліндр в рідкій формі або просто як газ під високим тиском. Щоб перетворити газ в рідину, необхідно охолодити його нижче критичної температури і піддати його дії відповідного тиску. Чим більше температура знижується в порівнянні з критичною температурою, тим менший тиск потрібно.

Коли вибирається приміщення для експлуатації, заповнення, зберігання стиснених газів слід взяти до уваги безпеку як самого приміщення, так і оточуючого середовища та сусідніх приміщень. Виробничі приміщення з насосним обладнанням повинні бути розміщені у вогнестійких будівлях з дахами легкої конструкції. Двері та інші закриті приміщення повинні відкриватися назовні будівлі. Приміщення повинні добре вентилуватися, робоча система освітлення мати захищені від вогню електричні перемикачі. Слід вжити заходів для забезпечення вільного пересування персоналу в приміщеннях для цілей заповнення, перевірки, відправки та експлуатації ємностей газів. Повинні бути передбачені виходи безпеки.

Стиснуті гази можуть зберігатися на відкритих площадках тільки в тому випадку, якщо вони добре захищені від опадів і прямих сонячних променів. Місця зберігання повинні бути розташовані на безпечній відстані від основних виробничих споруд й адміністративних будівель.

При транспортуванні і розподілі контейнерів слід вжити заходів обережності, щоб не пошкодити клапани й з'єднання. Повинні бути вжиті спеціальні запобіжні заходи для запобігання падінню циліндрів з транспортних засобів, грубого використання, надмірних ударів або місцевої напруги, для запобігання надмірного переміщення рідин у великих резервуарах. Кожний транспортний засіб має бути обладнаний вогнегасником і струмопровідною смугою для заземлення статичної електрики й мати чіткий напис "Займісті рідини". Вихлопні труби повинні мати пристрій контролю вогню, а двигуни під час завантаження і розвантаження 130 мають бути вимкнені. Гранична швидкість цих транспортних засобів повинна бути строго обмежена.

Головні небезпеки при використанні стислих газів виникають через їх надмірний тиск і токсичні та займісті властивості. Загальні заходи безпеки

полягають в тому, щоб забезпечити використання обладнання тільки з тими газами, для яких воно було розроблене, і щоб стислі гази не використовувалися для будь-якої мети, крім тієї, на яку їх використання було дозволено.

Всі шланги та інше обладнання повинні бути високої якості і повинні часто оглядатися. Використання зворотних клапанів повинно бути забезпечено скрізь, де необхідно. Всі шлангові з'єднання повинні бути у хорошому стані, стики не повинні бути виконані шляхом різьбових з'єднань, які неточно відповідають один одному. У разі ацетилену і горючих газів повинен використовуватися червоний шланг; для кисню шланг повинен бути чорним. Рекомендується, щоб для всіх займистих газів, гвинтові з'єднання були з лівою різьбою, а у випадку всіх інших газів вони повинні бути з правим різьбленням. Шланги ніколи не повинні підмінятися.

Стиснуте повітря широко використовується в хімічній галузі. При монтажі трубопроводів та їх захисті від фізичних пошкоджень повинні бути вжиті заходи обережності. Шланги й кріпильні пристосування повинні підтримуватися в доброму стані і регулярно оглядатися. Піднесення шланга зі стисненим повітрям або струменя до відкритого порізу або рани, через яку повітря може проникнути в тканини або в кров, є особливо небезпечним; слід вжити запобіжних заходів проти усіх форм безвідповідальної поведінки, при яких струмінь стисненого повітря міг би увійти в контакт з будь-якими отворами на тілі (результат якого може бути смертельним). Існує додаткова небезпека, коли струмені стисненого повітря використовуються для очищення частин машин або робочих місць (відскочені частки можуть викликати травмування). Тому необхідно передбачити заходи обережності проти таких небезпек.

5.3. Вибухонебезпечна зона робочого приміщення

Вибухонебезпечна зона, згідно з - це приміщення або обмежений простір у приміщенні, в якій є можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші, в межах до 5 м по горизонталі і вертикалі від апарата.

Вибухонебезпечні зони поділяються на наступні шість класів:

- В-I – це зони, розташовані у приміщеннях, в яких виділяються горючі гази або пари легкозаймистих речовин, що можуть утворити з повітрям вибухонебезпечні суміші за нормального режиму роботи;
- В-Ia - зони, в яких за нормальної експлуатації вибухонебезпечні суміші горючих газів або парів легкозаймистих речовин не утворюються з повітрям, а можливі тільки при аваріях або несправності,
- В-Iб - те ж, що і В-Ia, але відрізняється однією з наступних особливостей:
 - горючі гази в цих зонах мають нижню концентраційну межу займання (15 % і більше) і різкий запах.
 - приміщення виробництв, пов'язаних з обігом газоподібного водню, в яких за технологією виключена можливість утворення вибухонебезпечної суміші, в об'ємі, що перевищує 5 % вільного об'єму приміщення, мають вибухонебезпечну зону тільки у верхній частині приміщення;
- В-Iг - простір біля зовнішніх установок, що містять горючі гази або ЛЗР наземних чи підземних резервуарів з ЛЗР або горючими газами тощо;
- В-II - зони в приміщеннях, в яких виділяються горючі пил та волокна, що переходять у завислий стан, та здатні утворювати з повітрям вибухонебезпечні суміші за нормального режиму роботи;
- В-IIa - зони, в яких небезпечні стани класу В-II можливі тільки при аваріях і несправності.

5.4. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху газо-повітряної суміші

У процесі гідрування діоксиду вуглецю до диметилового етеру вибухонебезпечними речовинами є водень та пари одержаного етеру. Вуглекислий газ є негорючою речовиною. Для проведення цього процесу необхідно розрахувати зону надзвичайної ситуації при вибуху газоповітряної суміші (ГПС).

Надмірний тиск вибуху ГПС визначається за формулою:

$$\Delta P_{\max} = (P_{\max} - P_0) \frac{100M \cdot z}{c_{\text{стх}} \cdot V_{\text{во}} \cdot \rho_{\text{П(Г)}} \cdot \varphi}, \quad (5.1)$$

де P_{\max} — максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС у замкненому просторі, кПа;

P_0 — початковий тиск у приміщенні, кПа;

M — маса ГПС, що потрапила у приміщення в наслідок аварії, кг;

z — коефіцієнт участі пальної речовини у вибуху в приміщенні;

$V_{\text{во}}$ — вільний об'єм приміщення, м³;

$\rho_{\text{П(Г)}}$ — густина пари (газу) при P_0 , кг/м³, визначається залежністю:

$$\rho_{\text{П(Г)}} = \frac{12,15 \cdot M_p}{t_n + 273}, \quad (5.2)$$

де M_p — молярна маса речовини, г/моль;

t_n — температура повітря в приміщенні, °С;

φ — коефіцієнт негерметичності приміщення і неадіабатичності процесу горіння;

$C_{\text{стх}}$ — стехіометрична концентрація газів чи пари, визначається за формулою:

$$C_{\text{стх}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta}, \quad (5.3)$$

де β — стехіометричний коефіцієнт кисню у рівнянні реакції горіння, дорівнює:

$$\beta = n_c + \frac{n_n - n_{\Gamma}}{4} - \frac{n_o}{2}, \quad (5.4)$$

де n_c , n_n , n_o , n_{Γ} — кількість атомів С, Н, О та галогенів у молекулі [47].

5.4.1. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху воднево-повітряної суміші

Стехіометричний коефіцієнт кисню у рівнянні реакції горіння водню розраховуємо за рівнянням (5.4):

$$\beta = \frac{2}{4} = 0,5.$$

Стехіометричну концентрацію водню визначаємо за формулою (5.3):

$$C_{смх} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 0,5} = 29,2.$$

Густину водню за P_o визначаємо за рівнянням (5.2):

$$\rho_{п(г)} = \frac{12,15 \cdot 2}{20 + 273} = 0,2 \text{ кг/м}^3.$$

Максимальна маса водню, що може спричинити аварію становить 0,007 кг, вільний об'єм приміщення – 176 м³, а z має значення 1 (тільки для водню). Тоді надмірний тиск вибуху воднево-повітряної суміші за формулою (5.1) становить:

$$\Delta P_{max} = (730 - 101) \frac{100 \cdot 0,007 \cdot 1}{29,2 \cdot 176 \cdot 0,2 \cdot 3} = 0,14 \text{ кПа}.$$

Тобто, вибух такої кількості водню буде безпечним для людини.

5.4.2. Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибуху ДМЕ-повітряної суміші

Стехіометричний коефіцієнт кисню у рівнянні реакції горіння парів ДМЕ розраховуємо за рівнянням (5.4):

$$\beta = 1 + \frac{6}{4} + \frac{1}{2} = 3.$$

Стехіометричну концентрацію парів ДМЕ визначаємо за формулою (5.3):

$$C_{смх} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 3} = 6,44.$$

Густину парів ДМЕ за P_o визначаємо за рівнянням (5.2):

$$\rho_{п(г)} = \frac{12,15 \cdot 22}{20 + 273} = 0,91 \text{ кг/м}^3.$$

Максимальна маса парів ДМЕ, що може спричинити аварію становить 0,00086 кг. Вільний об'єм приміщення – 176 м³, а z має значення 0,3 (як для легкозаймистої речовини). Тоді надмірний тиск вибуху ДМЕ-повітряної суміші за формулою (5.1) становить:

$$\Delta P_{\max} = (620 - 101) \frac{100 \cdot 0,3 \cdot 0,00086}{6,44 \cdot 176 \cdot 0,91 \cdot 3} = 0,003 \text{ кПа.}$$

Тобто, вибух такої кількості парів ДМЕ буде безпечним для людини.

5.5. Висновки до п'ятого розділу

У процесі гідрування діоксиду вуглецю до диметилового етеру, водень та пари одержаного спирту є вибухонебезпечними речовинами. На основі теоретичних відомостей встановлено, що робоче приміщення такого процесу відноситься до вибухонебезпечної зони класу В-Іб.

Розраховано зону надзвичайної ситуації при вибуху воднево-повітряної суміші та ДМЕ-повітряної суміші. Базуючись на цих розрахунках встановлено, що вибухи такої кількості речовин, що застосовуються у процесі, повинні бути безпечними для людини.

РОЗДІЛ 6

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Промислове виробництво є одним з обов'язкових умов нормальної життєдіяльності сучасного суспільства. Діяльність людини в ХХІ столітті стала визначальним фактором впливу на природу не лише в позитивному, але і в негативному плані. Збільшення виробничих потужностей на підприємстві і зростання випуску продукції призводять до підвищення кількості споживаних ресурсів - а значить, до збільшення шкідливих викидів у довкілля. Реальність така, що за економічний розвиток доводиться розплачуватися знищенням флори, фауни і величезних територій.

Через велику кількість технологічних процесів хімічної промисловості, її викиди ліквідувати найважче. Хімічні та нафтохімічні підприємства випускають великий спектр продукції для задоволення потреб усіх галузей промисловості, сільського господарства і населення. Різноманіття продукції, технологій, що застосовуються і видів сировини надає широкий спектр забруднювачів атмосферного повітря, водних басейнів та ґрунтів. Деякі викиди, скиди та відходи виробництв характеризуються істотними об'ємами і великою токсичністю. В окремих населених пунктах вплив підприємств хімічного комплексу на навколишнє середовище є домінуючим.

Найпоширенішими є викиди діоксиду сірки, оксидів азоту та оксидів вуглецю, які, в основному, пов'язані з роботою ТЕС і котелень, що входять до складу підприємств комплексу. Крім того, для виробництв хімії та нафтохімії характерними є викиди металевої ртуті, які складають близько половини загального об'єму відходів цієї речовини промисловістю; а також оксиду ванадію (V) і шестивалентного хрому, що відносяться до речовин I класу небезпеки

Сьогодні надзвичайно актуальним стає забезпечення максимально можливого захисту навколишнього середовища від промислових об'єктів, які, споживаючи величезну кількість природних ресурсів, є потужними джерелами забруднення.

6.1. Синтез диметилового етера як метод утилізації CO₂

Важливою проблемою нашого століття є глобальне потепління. Відомо, що воно спричинене викидом парникових газів, пов'язаних з діяльністю людини. Зокрема, це зумовлено економічним розвитком людства та зростанням кількості населення. Ці фактори призвели до збільшення концентрації в атмосфері шести парникових газів – вуглекислого газу (CO₂), метану (CH₄), оксиду азоту (N₂O), гідрофторвуглецевих сполук (ГФВ), перфторвуглецевих сполук (ПФВ) та гексафториду сірки (SF₆).

Діоксид вуглецю визнаний головним компонентом, відповідальним за парниковий ефект, який спричиняє глобальне потепління та зміни клімату на планеті. Викиди CO₂, що утворюються практично в усіх хімічних промислових процесах, вихлопах електростанцій, цементних та пивоварних заводів досі раціонально не утилізуються у промисловому масштабі.

Орієнтовні розрахунки показують, що приблизно 5 – 10 % від загального об'єму викидів CO₂ може бути використано для виробництва палив та хімічних речовин, що на порядок перевищує теперішнє використання CO₂ у світі. Розвиток технологій утилізації двооксиду карбону в останні роки пов'язаний з дослідженням реакцій гідрування CO₂ з утворенням кисневмісних сполук та вуглеводнів. До таких процесів, зокрема, належить синтез метанолу, диметилового етеру, етанолу, мурашиної кислоти, вуглеводнів та ін. Серед останніх особлива увага приділяється перетворенню CO₂ в диметиловий етер – екологічно чисте альтернативне дизельне паливо, а також проміжний продукт для виробництва деяких продуктів з доданою вартістю (бензин, ароматичні вуглеводні, олефіни), діетилсульфат, метилацетат. Перспективність DME як надійного альтернативного палива для дизельних двигунів з низьким рівнем викидів NO_x, SO_x та твердих часток, яке може бути отримане у великих масштабах шляхом гідрогенізації CO₂, було продемонстровано вперше у 1995 році спільними дослідницькими зусиллями компаній Haldor Topsøe (Данія), Amoco (США), та Navistar International Corporation (США). Виробництво DME в світі за останні кілька років різко зросло і сьогодні складає десятки мільйонів тонн.

У таких країнах, як Швеція і Данія, громадський транспорт повністю переведений на ДМЕ. Згідно з прогнозами аналітиків, через 15-20 років весь важкий і середній транспорт в світі повністю перейде на ДМЕ. Високі техніко-економічні показники прямого одержання ДМЕ з CO₂ і водню є підставою для розробки технології виробництва альтернативного синтетичного моторного палива шляхом гідрогенізації CO₂ в Україні [48].

6.2. Характеристика диметилового етеру

Диметиловий етер (метиловий етер, метоксиметан, деревний етер), як хімічну речовину одержали порівняно давно й вивчили достатньо добре. Донедавна його використовували в парфумерії як пропелент, замінюючи шкідливі гази (заборонений фреон тощо) та як холодоагент і розчинник.

За нормальних умов це газ без кольору, майже не має запаху, хімічно інертний. В рідкому стані ДМЕ нагадує воду, має хімічну формулу CH₃-O-CH₃; густина за температури 20°C - 2,091 кг/м³; температури: кипіння - мінус 23,65°C, спалаху в закритому тиглі - мінус 41,1°C , самозаймання в повітрі - 350°C. ДМЕ характеризується коротким напівперіодом існування в тропосфері (менше одного дня), не надходить у стратосферу, повністю розкладається на воду та діоксид вуглецю, нетоксичний, неканцерогенний, немутагенний. Розчинний у метиловому і етиловому спирті.

6.3. Вплив диметилового етеру на навколишнє середовище та організм людини

Диметиловий етер – екологічне, ефективне альтернативне паливо для використання в дизельному двигуні. На відміну від звичайного дизеля, який випускається із невідновлюваної сирової нафти, ДМЕ можна виробляти із використанням відновлюваних продуктів: комунальних відходів, біомаси (лісові

продукти та відходи тваринного походження), целюлозно-паперові відходи, вугілля тощо.

Переваги ДМЕ перед звичайним дизелем включають зменшення викидів оксидів нітрогену, вуглеводнів, тверді частинки та оксиду вуглецю. Крім того, кисень, який міститься у молекулі, перешкоджає утворенню сажі в процесах спалювання ДМЕ. Двигуни, які працюють при спалюванні ДМЕ, виробляють менше твердих частинок (0,026%) в порівнянні з іншими видами палива (дизельне паливо (0,51%), біодизельне паливо (0,52%) та зріджений природний газ (0,30%)). Це означає, що такі двигуни не потребують сажевого фільтру в системі подальшої обробки.

Кількість викидів CO в результаті згорання ДМЕ нижче, у порівнянні з використанням дизельного палива. Причина цього в тому, що ДМЕ має низький рівень відношення атомів вуглецю до атомів водню в молекулах та високий вміст кисню.

Використовуючи ДМЕ як паливо, отримуємо значне зниження шуму при згорянні. ДМЕ також може бути використаний як добавка до звичайного нафтового палива, а також до біодизеля. Додавання ДМЕ до іншого типу палива також демонструє значне зниження викидів шкідливих сполук в атмосферу порівняно з нафтовим паливом [49].

Диметиловий етер малонебезпечна речовина. За ступенем впливу на організм володіє дратівливою, шкірно-резорбтивною, сенсibiliзуючою дією. Має наркотичну дію, подразнює шкіру, слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів. При отруєнні спостерігається слабкість, сонливість, головний біль, запаморочення, почервоніння обличчя, задуха, порушення координації рухів і зору, нудота. При вдиханні високих концентрацій - втрата свідомості.

У високих концентраціях пригнічує дихальний та судинний центр (порушує легеневу вентиляцію). Крім того, контакт шкіри з рідиною ДМЕ може спричинити заморожування шкірного покриву і важке обмороження. ГДК в повітрі робочої зони становить 200 мг / м .

6.4. Вплив CO₂ на навколишнє середовище та організм людини

В атмосфері нашої планети близько 0,04% CO₂ (це приблизно 400 ppm), а позначку в 400 ppm вуглекислий газ переступив тільки восени 2016 року. Вчені пов'язують зростання рівня CO₂ в атмосфері з індустріалізацією: в середині XVIII століття, перед промисловим переворотом, він становив близько 270 ppm [50].

Незважаючи на низький процентний вміст діоксиду вуглецю в атмосфері, він має великий вплив на клімат планети. Вуглекислий газ - один з парникових газів. Він поглинає і утримує інфрачервоне випромінювання з поверхні Землі, що в кінцевому результаті сприяє підвищенню температури на планеті. Цей процес називається парниковим ефектом, без нього температура на земній кулі була б приблизно на 30°C нижче.

Зростання рівня CO₂ в атмосфері Землі веде до посилення парникового ефекту, а той, у свою чергу - до незворотних змін клімату. Вже зараз можна спостерігати танення льодовиків. Наприклад, знаменита сніжна шапка Кіліманджаро зменшилася за останні 100 років на 80%.

Вуглекислий газ нетоксичний, але при вдиханні його підвищених концентрацій в повітрі по впливу на живі організми його відносять до задушливих газів. За ГОСТом (ГОСТ 8050-85) вуглекислота відноситься до IV класу небезпеки.

Незначні підвищення концентрації, до 0,2-0,4% (2000-4000 ppm), в приміщеннях призводять до розвитку у людей сонливості і слабкості.

Небезпечними для здоров'я концентраціями вважаються концентрації близько 7-10%, при яких розвиваються симптоми задухи, які проявляються у вигляді головного болю, запаморочення, розлад слуху і у втраті свідомості (симптоми, схожі з симптомами висотної хвороби), ці симптоми розвиваються, в залежності від концентрації, протягом часу від кількох хвилин до однієї години.

Для приміщень нормальним є рівень CO₂ близько 600 ppm (частин на мільйон). Підвищені концентрації вуглекислого газу знижують когнітивні здібності людей. Вже при 1200 ppm розширюються кровоносні судини в мозку, знижується активність нейронів і зменшується обсяг комунікації між частинами мозку.

При вдиханні повітря з дуже високими концентраціями газу смерть настає дуже швидко від задухи, викликаного гіпоксією.

Незважаючи на те, що навіть концентрація 5-7% CO₂ в повітрі не смертельна, але при концентрації 0,1% (такий зміст вуглекислого газу іноді спостерігається в повітрі мегаполісів), люди починають відчувати слабкість, сонливість. Це показує, що навіть при високому рівні кисню, велика концентрація CO₂ істотно впливає на самопочуття людини [51].

У таблиці 6.1 показано, як кількість CO₂ у повітрі впливає на організм людини.

Таблиця 6.1

Вплив рівня CO₂ у повітрі на організм людини

Рівень CO ₂ , ppm	Фізіологічні прояви
380-400	Ідеальний для здоров'я і гарного самопочуття людини
400-600	Допустима якість повітря; рекомендована для дитячих кімнат, шкіл, садків
600-1000	З'являються скарги на якість повітря; у людей, які хворіють астмою можуть статись приступи
>1000	Загальна слабкість, головний біль; падає концентрація уваги, може призвести до негативних змін у крові, викликає проблеми з дихальною та кровоносною системами

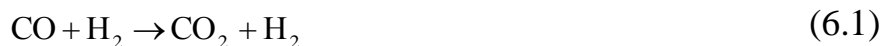
6.5. Методи знешкодження відходів оксидів вуглецю

Оксид вуглецю (II) – високотоксичний газ. ГДК_{CO}=20мг/м³. Це газ без кольору та запаху. Отруююча дія CO заснована на тому, що з гемоглобіном він утворює стійку білкову сполуку, яка блокує кисень крові та перешкоджає кисневому обміну в організмі. Сщ також є тканинною отрутою.

Джерела забруднення атмосфери чадним газом – це аміачні установки, установки з газифікації рідкого та твердого палива, содові підприємства та ін. Враховуючи, що розчинність CO у різних розчинниках невелика, методи очищення

газів від СО заснованні на окисненні СО до СО₂ та наступному поглинанні останнього.

Якщо вміст СО у газі великий, як, наприклад, у синтез-газі після конверсії метану водяною парою, то доцільно перетворювати СО у СО₂ шляхом конверсії з водяною парою:



Цей процес каталітичний. Підвищення температури несприятливо впливає на рівновагу реакції. Для збільшення продуктивності процес здійснюють при підвищеному тиску.

Процес метанування використовується, якщо вміст СО у газі не більше 2%. При цьому залишковий вміст СО не перевищує 0,001%.

В основі процесу лежить реакція:

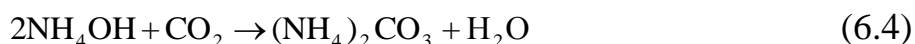


Для тонкого та повного очищення газів від СО використовують абсорбція мідно-аміачними розчинами. Найчастіше використовують розчин формиату (ацетату та карбонату) міді.

В абсорбері проходять наступні реакції:



Розчин має слабколужний характер, тому одночасно поглинається СО₂.



Абсорбцію здійснюють під тиском до 30МПа і при температурі близько 0°C. Десорбцію проводять під атмосферним тиском і при температурі 80°C.

Додавання до аміачного розчину метанолу, етанолу, гліцерину та етиленгліколю збільшує абсорбційну здатність розчину, що дозволяє знизити тиск.

Очистка рідким азотом здійснюється при $t = -190^\circ\text{C}$ та тискові 2,0-2,6 МПа. Застосування більш високих температур пов'язане із збільшенням витрати абсорбенту та можливістю надмірного збагачення газу, що промивається, азотом

(більше 25% об. N₂). Залишковий вміст CO 0,002-0,004%. Для забезпечення безпечної праці газ перед промиванням каталітично очищають від оксидів азоту та ацетилену.

Оксид вуглецю (IV) – відносно малотоксичний газ. Проте при збільшенні його концентрації вище 3% він негативно впливає на організм людини: зростає частота дихання, з’являється головний біль, підвищується кров’яний тиск. Подальше збільшення концентрації CO₂ призводить до втрати свідомості. Вміст CO₂ в атмосфері складає 0,03% і його концентрація зростає. Дуже великим забруднення атмосфери CO₂ є хімічна промисловість: азотнокислотні установки, содове виробництво та інші.

Абсорбція водою є одним з найбільш розповсюджених методів уловлювання CO₂. При збільшенні тиску розчинність CO₂ збільшується. Очищення проводять під тиском 2,5-3,0 МПа.

У таблиці 6.1 наведені основні переваги та недоліки водного очищення газів від CO₂.

Таблиця 6.2

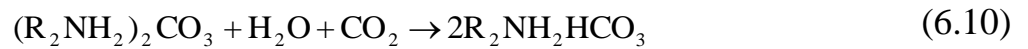
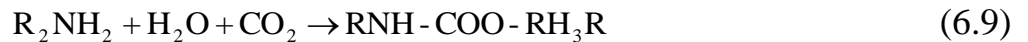
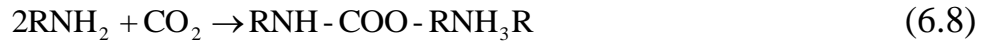
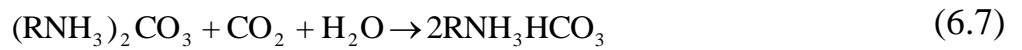
Переваги та недоліки водного очищення газів від CO₂

Переваги	Недоліки
Простота обладнання	Великі втрати газу при підвищенні тиску
Низька енергомісткість	Максимальна поглинальна здатність води: 8кг CO ₂ на 100 кг води
Низька вартість розчинника	Витрати енергії на перекачування водного розчину
В атмосферу не викидаються токсичні речовини	Недостатня чистота CO ₂ що виділяється

Найбільш розповсюджений спосіб поглинання CO₂ розчинами етанол амінів. Використовують моно-, ді- та триетаноламіни.

При поглинанні проходять наступні реакції:





Частіше використовують розчин моноетаноламіну. Він має низьку вартість, легко регенерується. Але моноетаноламін вступає в необоротну взаємодію з CO_2 . Якщо є великий відсоток CO_2 , використовують диетаноламін. Окрім того, моноетаноламін має відносно високий тиск пари.

Ефективним поглиначем CO_2 є й метанол. При зниженні його температури та підвищенні тиску в системі поглинальна здатність різко підвищується.

Використання цеолітів є теж ефективним методом очищення газів від CO_2 . Для очищення від CO_2 використовують цеоліт типу СаА. цей тип цеоліту зберігає свою стабільність при багатоцикловій експлуатації в слабкокислому середовищі [52].

6.6. Висновки до шостого розділу

Викиди діоксиду вуглецю утворюються практично в усіх промислових процесах, вихлопах від роботи котлів, транспортних засобів та електростанцій, зокрема тих, що працюють на вугіллі. Зростання населення у світі, покращення добробуту, зміна харчових звичок також спричиняють збільшення тваринницьких ферм і підвищення викидів CO_2 . З іншого боку, 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.

З екологічної точки зору одержання диметилового етеру гідруванням діоксиду вуглецю є позитивним процесом. Це пояснюється тим, що сировиною для нього є один з найголовніших парникових газів (CO_2), утилізація якого є однією з важливих проблем сьогодення.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний та патентний пошук з питань синтезу, дослідження та модифікації каталізаторів для процесу перетворення діоксиду вуглецю і водню у диметилловий етер.

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. Одержано біфункціональні каталізатори гідрогенізації діоксиду вуглецю в диметилловий етер і метанол на основі мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора СНМ-У і цеоліту НМFI, модифікованого оксидами алюмінію і цирконію.

4. 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.

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

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

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ 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. Li J., Wang L., Cao Y. et al. Recent advances on the reduction of CO₂ to important C₂+ oxygenated chemicals and fuels // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2018. V.26, № 11. P. 2266–2279
4. Olajire A.A. Recent progress on the nanoparticles-assisted greenhouse carbon dioxide conversion processes. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, № 24, pp. 522–547. doi:10.1016/j.jcou.2018.02.012
5. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, № 27, pp. 326–354. doi:10.1016/j.jcou.2018.08.005
6. Catizzone E., Bonura G., Migliori M., Frusteri F., Giordano G. CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules*, 2018, 23, pp.31 - 59; doi:10.3390/molecules23010031
7. Erena J, Sierra I, Aguayo AT, Ateka A., Olazar M., Bilbao J. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂ + CO₂) by considering catalyst deactivation. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol.174, № 2–3, pp. 660 – 667. DOI:10.1016/j.cej.2011.09.067
8. Jia G, Tan Y, Han Y. A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO₂ Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol.45, №3, pp. 1152–1159. DOI:10.1021/ie050499b
9. 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 CO₂

Hydrogenation Processes. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14), pp. 9804–9838. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00816

10. Aguayo A.T., Erena J., Mier D., Arandes J. M., Olazar M., Bilbao J. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol.46, pp. 5522-5530. DOI:10.1021/ie070269s

11. Suwannapichat, Y., Numpilai, T., Chanlek, N., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., Witoon, T. Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over novel hybrid catalysts containing a Cu ZnO ZrO₂ catalyst admixed with WO_x /Al₂O₃ catalysts: Effects of pore size of Al₂O₃ support and W loading content. *Energy Conversion and Management*, 2018, vol.159, pp.20–29. doi:10.1016/j.enconman.2018.01.016

12. Khaleel, A. Titanium-doped alumina for catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether at relatively low temperatures. *Fuel* 2011, 90, 2422–2427.

13. Mollavalli, M.; Yaripour, F.; Mohammadi-Jam, S.; Atashi, H. Relationship between surface acidity and activity of solid-acid catalysts in vapour phase dehydration of methanol. *Fuel Process. Technol.* 2009, 90, 1093–1098.

14. Yaripour, F.; Shariatinia, Z.; Sahebdehfar, S.; Irandoukht, A. The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ-alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design. *Fuel* 2015, 139, 40–50.

15. Liu, D.; Yao, C.; Zhang, J.; Fan, D.; Chen, D. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified γ-Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2011, 90, 1738–1742.

16. Xia, J.; Mao, D.; Zhang, B.; Chen, Q.; Zhang, Y.; Tang, Y. Catalytic properties of fluorinated alumina for the production of dimethyl ether. *Catal. Commun.* 2006, 7, 362–366.

17. Ayodele O.B. Eliminating reverse water gas shift reaction in CO₂ hydrogenation to primary oxygenates over MFI-type zeolite supported Cu/ZnO nanocatalysts *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, vol.20, pp. 368–377. doi:10.1016/j.jcou.2017.06.015

18. Yang, G., Tsubaki, N., Shamoto, J., Yoneyama, Y., & Zhang, Y. Confinement Effect and Synergistic Function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ Capsule Catalyst for One-Step Controlled Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23), 8129–8136. doi:10.1021/ja101882a
19. Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J. M., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. Direct Synthesis of Dimethyl Ether From (H₂+CO) and (H₂+CO₂) Feeds. Effect of Feed Composition. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2005, vol.3 (1), pp. doi:10.2202/1542-6580.1295
20. An X., Zuo Y-Z., Zhang Q., Wang D., & Wang J.-F. Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on a CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, pp. 6547–6554. DOI: 10.1021/ie800777t
21. Sánchez-Contador M., Ateka A., Aguayo A.T., Bilbao J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO₂ over a core-shell structured CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 2018, vol.179, pp. 258–268. DOI:10.1016/j.fuproc.2018.07.009
22. Frusteri, F.; Migliori, M.; Cannilla, C.; Frusteri, L.; Catizzone, E.; Aloise, A.; Giordano, G.; Bonura, G. Direct CO₂ -to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *Journal of CO₂ Utilization*. 2017, 18, 353–361. doi:10.1016/j.jcou.2017.01.030
23. Frusteri, F., Bonura, G., Cannilla, C., Drago Ferrante, G., Aloise, A., Catizzone, E., Migliori M., Giordano, G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177, 522–531. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.032.
24. Gao W., Wang H., Wang Y., Guo W., Jia M. Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(5), 470–476. doi:10.1016/s1002-0721(12)60305-6
25. Jeong C., Kim J., Kim J-H., Lee S., Bae J.W., Suh Y.-W. Direct Conversion of CO₂ into Dimethyl Ether over Al₂O₃/Cu/ZnO Catalysts Prepared by Sequential Precipitation. *Catalysts* 2019, 9, 524; doi:10.3390/catal9060524

26. Ateka A., Sierra I., Ereña J. et al. Performance of CuO–ZnO–ZrO₂ and CuO–ZnO–MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂ // Fuel Process. Technol. 2016. V.152. P. 34-45.
27. Ateka, A., Ereña, J., Sánchez-Contador, M., Perez-Uriarte, P., Bilbao, J., & Aguayo, A. Capability of the Direct Dimethyl Ether Synthesis Process for the Conversion of Carbon Dioxide. Applied Sciences, 2018, 8(5), 677. doi:10.3390/app8050677.
28. Bahruji, H.; Bowker, M.; Jones, W.; Hayward, J.; Ruiz Esquius, J.; Morgan, D. J.; Hutchings, G. J. PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI). Faraday Discussions, 2017, 197, 309–324.
29. Bahruji, H.; Esquius, J. R.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Armstrong, R. D.; Jones, W. Solvent Free Synthesis of PdZn/TiO₂. Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol. Topics in Catalysis, 2018, 61 (3), 144–153.
30. Bahruji, H., Armstrong, R. D., Ruiz Esquius, J., Jones, W., Bowker, M., & Hutchings, G. J. Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether over Brønsted Acidic PdZn Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(20), 6821–6829. doi:10.1021/acs.iecr.8b00230
31. Catizzone E., Bonura G., Migliori M., Braccio G, Frusteri F., Giordano G. The Effect of Zeolite Features on Catalytic Performances of CuZnZr/Zeolite Hybrid Catalysts in One-pot CO₂-to-DME Hydrogenation. TECNICA ITALIANA-Italian Journal of Engineering Science. 2019, Vol. 63, No. 2-4, pp. 257-262 DOI: <https://doi.org/10.18280/ti-ijes.632-420>
32. Chen, W.-H.; Lin, B.-J.; Lee, H.-M.; Huang, M.-H. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. Applied Energy, 2012, 98, 92–101. doi:10.1016/j.apenergy.2012.02.082
33. Stiefel, M.; Ahmad, R.; Arnold, U.; Döring, M. Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions. Fuel Processing Technology. 2011, 92 (8), 1466–1474. doi:10.1016/j.fuproc.2011.03.007
34. Zha, F., Ding, J., Chang, Y., Ding, J., Wang, J., & Ma, J. Cu–Zn–Al Oxide Cores Packed by Metal-Doped Amorphous Silica–Alumina Membrane for Catalyzing the

Hydrogenation of Carbon Dioxide to Dimethyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(1), 345–352. doi:10.1021/ie202090f

35. Zha, F., Tian, H., Yan, J., & Chang, Y. Multi-walled carbon nanotubes as catalyst promoter for dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Surface Science*, 285, 945–951. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.150

36. Liu R., Tian H., Yang A. Zha F., Ding J., Chang Y. Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO–ZnO–Al₂O₃ nanoparticles for catalyzing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 345, pp. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.125>

37. Sánchez-Contador, M., Ateka, A., Ibáñez, M., Bilbao, J., & Aguayo, A. T. (2019). Influence of the operating conditions on the behavior and deactivation of a CuO ZnO ZrO₂@SAPO-11 core-shell-like catalyst in the direct synthesis of DME. *Renewable Energy*. doi:10.1016/j.renene.2019.01.093

38. Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F., Frusteri, F. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Catalysis Today*, 2013, 228, 51–57. doi:10.1016/j.cattod.2013.11.017

39. Bonura, G., Cannilla, C., Frusteri, L., Mezzapica, A., & Frusteri, F. DME production by CO₂ hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts. *Catalysis Today*, 2016, 281, pp. 337–344. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.057

40. García-Trenco., A.; Vidal-Moya, A.; Martínez, A. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction. *Catalysis Today*. 2012, 179, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.034>

41. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Кн. 2. Изд. 3-е, перераб. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.

42. Черноруков Н.Г. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.

43. 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.
44. 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.
45. Крюковська О.А., Левчук К.О. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей) під редакцією к.т.н., доцента Толока А.О.: Навч. посібник. – 2011. – 230 с.
46. Катренко Л.А., Кіт Ю.В., Пістун І. П. Охорона праці. Курс лекцій. Практикум: Навч. посіб. – Суми: Університетська книга, 2009. – 540 с.
47. Халмурадов Б. Д. Цивільна безпека: Навчальний посібник/Б. Д. Халмурадов, В.О. Михайлюк. – Київ: Центр учбової літератури., 2008.– 158 с
48. Zhou, P.; Wang, M. Carbon dioxide emissions allocation: A review. Ecological Economics, 2016, v. 125, p.47–59.
49. Dimethyl ether (DME) as potential environmental friendly fuel / Patrycja Makoś, Edyta Słupek, Joanna Sobczak та ін.]. // E3S Web of Conferences. – 2019. – №116.
50. Шам П. И. Влияние углекислого газа атмосферы земли на потепление климата / П. И. Шам. // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2003. – №13.
51. Мансуров Р.Ш., Гурин М.А., Рубель Е.В. Влияние концентрации углекислого газа на организм человека // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2017. No 8(41).
52. Методичні рекомендації до вивчення дисципліни “Технологія знешкодження і утилізація газових і твердих відходів у неорганічних виробництвах” для студентів спеціальності 7.05130101 – “Хімічні технології неорганічних речовин” хіміко-технологічного факультету / Уклад.: О.М.Синюшкін, Ю.В.Князев – К.: НТУУ “КПІ”, 2010.-84с.