



Ricerca di Sistema elettrico

VERSO LA SINTESI DIRETTA DEL DME DA MISCELE GASSOSE H₂/CO₂

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi

VERSO LA SINTESI DIRETTA DEL DME DA MISCELE GASOSE H₂/CO₂

Vincenzo Barbarossa (TERIN-PSU-ABI), Rosanna Viscardi (TERIN-PSU-ABI)
Aprile 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Progetto: Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: Power-to-Gas/Liquid: sviluppo e test di catalizzatori innovativi per la sintesi diretta di DME, e studio dei loro meccanismi di disattivazione

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 PARTE SPERIMENTALE.....	6
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
2.2.1 DISIDRATAZIONE DEL METANOLO.....	9
2.2.2 SINTESI DIRETTA DI DME DA H ₂ /CO ₂ GASSOSI.....	15
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

L'attività descritta nel presente Report è relativa allo studio di catalizzatori impiegati per la reazione di disidratazione del metanolo e di sistemi catalitici impiegati per la sintesi diretta del dimetiletere (DME). La reazione di disidratazione del metanolo è stata studiata sia per approfondire alcuni aspetti legati alla influenza dell'acidità sulla attività catalitica che per la natura propedeutica di questo studio alla sintesi diretta di DME. Sono stati studiati materiali silico-alluminati funzionalizzati con gruppi solfonici e ne sono state valutate le proprietà catalitiche in funzione del tipo di acidità superficiale – tipo Brønsted e tipo Lewis. E' stata valutata la sensibilità all'acqua ed ai lunghi tempi di lavoro. Il catalizzatore $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PhSO}_3\text{H}$ si è rivelato il migliore candidato all'impiego come componente acida nella formulazione di un idoneo sistema catalitico per la sintesi diretta del DME. Per questo tipo di sintesi, indagata inizialmente a pressioni relativamente basse, l'attività è iniziata con materiali commerciali associati a materiali innovativi. Un catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo è stato impiegato con un catalizzatore acido polimerico (Aquivion), in un sistema bifunzionale che lavora direttamente con miscela H_2/CO_2 . Le diverse temperature ottimali di esercizio, per i due diversi materiali, ci hanno indotto ad adottare una configurazione reattoristica che preservasse il più sensibile fra i due – l'Aquivion - dalla degradazione termica. I primi risultati, seppure in condizioni di pressione lontane da quelle ottimali, sono stati incoraggianti e richiedono ulteriori approfondimenti per giungere alla definizione di un efficiente sistema catalitico per la sintesi diretta del DME da miscele gassose H_2/CO_2 .

1 Introduzione

La letteratura sulla sintesi diretta del di-metil-etere (DME) da miscele H₂/CO₂ conferma chiaramente ciò che la semplice stechiometria della reazione suggerisce:



l'aumento della pressione favorisce la reazione.

I dati disponibili riportano processi che avvengono a pressione di almeno 50 bar e temperature normalmente comprese fra 200 °C e 300 °C.

Nell'attesa di poter disporre di un impianto sperimentale in grado di poter lavorare a pressione elevata, la nostra attività nella corrente annualità si è mossa su due binari:

- 1) Approfondimento di alcuni aspetti fondamentali della reazione di disidratazione del metanolo;
- 2) Avvio della sintesi diretta di DME da miscele gassose H₂/CO₂ in condizioni di pressione moderata, cioè intorno ai 10 bar.

Per la disidratazione del metanolo sono state studiate le caratteristiche di acidità superficiale di catalizzatori silico-alluminati funzionalizzati con gruppi solfonici che hanno già mostrato, nel corso dei precedenti studi, buone attività catalitiche [1, 2, 3]. Questi catalizzatori sono stati caratterizzati utilizzando numerose tecniche analitiche che ci hanno permesso di stabilire le relazioni fra attività catalitica e tipo di acidità superficiale.

Per la sintesi diretta del DME l'attività è stata iniziata utilizzando lo stesso apparato sperimentale usato per la disidratazione del metanolo. Per poter lavorare a pressioni di circa 10 bar sono state utilizzate linee di alimentazione gas interamente in acciaio inox. I catalizzatori usati sono stati sia di tipo commerciale che innovativi sviluppati in collaborazione con l'Università di Parma.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Parte sperimentale

La preparazione dei catalizzatori è stata curata dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Parma, cobeneficiario nel presente P. T. 2019/21; si rimanda perciò ai loro reports [4, 5] ed alla letteratura per i dettagli della sintesi [6, 7].

Per l'attività riferibile al punto 1 riportato nell'introduzione l'apparato sperimentale è quello riportato nei precedenti reports e lì si rimanda [2, 3]. La caratterizzazione del catalizzatore è stata eseguita mediante misure dell'area superficiale (BET); diffrazione a raggi X (Rigaku Miniflex con sergente Cu K α); analisi elementare (IPC-OES, Genesis-Spectro); analisi SEM (Zeiss EVO MA 15 equipaggiato con sonda EDS). Maggiori dettagli su sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori possono essere trovati in una nostra recente pubblicazione [8].

Per l'attività riferibile al punto 2 riportato nell'introduzione la necessità di lavorare in pressione ha richiesto la sostituzione delle linee di teflon con linee di acciaio inox e la rimozione della riserva di metanolo. Lo schema dell'impianto è quindi diventato più semplice e può essere schematizzato come nella successiva figura 1.

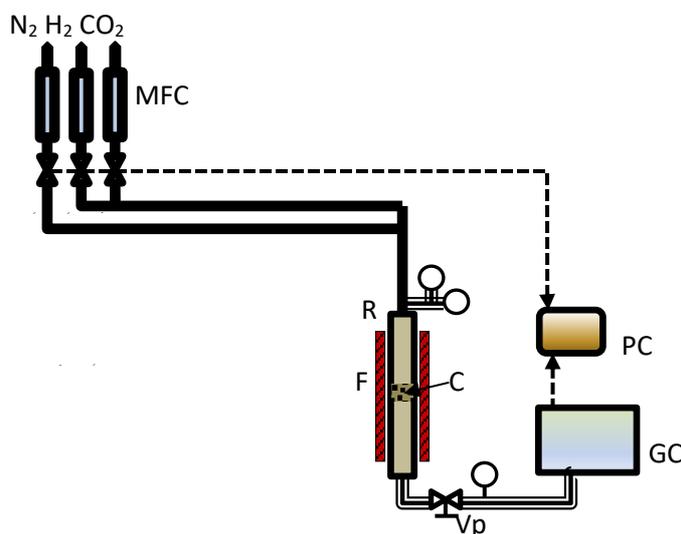


Fig. 1- Schema dell'impianto sperimentale: MFC=Flussimetri di massa; R=Reattore; F=Fornace; C=Catalizzatore; Vp=valvola regolatrice della pressione; GC=Gascromatografo

Ogni linea di gas è intercettabile da una valvola ON/OFF dopo il corrispondente flussimetro di massa (MFC 1, MFC 2, MFC 3). I flussimetri di massa (Bronkhorst) consentono di controllare e misurare i flussi in condizioni di pressione di lavoro fino a 100 bar. Il reattore in acciaio inox, inserito in un forno tubolare (Carbolite TZF), ha diametro di 4 mm e lunghezza di 50 cm e può quindi essere assimilato ad un reattore PFR. La massa di catalizzatore, dell'ordine di qualche centinaio di mg, viene posta al centro del reattore risultando quindi perfettamente isothermico. La valvola regolatrice Vp, posta all'uscita del reattore, permette il controllo della pressione fino ad un massimo di 20 bar. La linea dal reattore® al gascromatografo (GC) è riscaldata a 150 °C per evitare ogni possibile condensazione dei prodotti di reazione. Il gascromatografo (Thermo TRACE 1300) equipaggiato con colonna capillare (Restek Rt-U-BOND-30 m) ci consente di rivelare e misurare i principali prodotti della reazione (CH₃OCH₃, CH₃OH) oltre ad eventuali composti carboniosi (alcoli, idrocarburi, ...) che dovessero formarsi come sottoprodotti.

Dalle percentuali di CH₃OH e DME presenti nei prodotti di reazione si calcolano le rispettive rese e la conversione totale come segue:

$$Y_m = \% \text{ MeOH}_{\text{ in uscita}} / \% \text{ CO}_2_{\text{ iniziale}}$$

$$Y_d = \% \text{ DME}_{\text{ in uscita}} / \% \text{ CO}_2_{\text{ iniziale}}$$

$$\text{Conv.} = Y_m + Y_d$$

Il calcolo di Y_m e Y_d , così come riportato è valido per bassi valori della resa e nel nostro caso sono sempre applicabili perché i valori misurati nel corso di tutti i nostri esperimenti non hanno mai superati il 2 %.

I catalizzatori usati in questo studio sono riportati nelle tre tabelle seguenti; le prime due relative ai catalizzatori per la disidratazione del metanolo, la terza relativa ai catalizzatori usati per la sintesi diretta del DME.

Tab.1 Proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori

Catalizzatori	D_p (nm)	D_a (nm)	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
SiO ₂	5.1	5.3	540	0.80
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.23-SiO ₂)	4.7	4.8	510	0.67
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.37-SiO ₂)	4.7	4.6	506	0.61
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.51-SiO ₂)	4.0	3.9	487	0.56
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.9	5.0	410	0.63
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H_0.25)	4.7	4.9	405	0.62
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H_0.79)	4.8	4.8	390	0.61
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PhSO ₃ H	4.5	4.7	371	0.55

Tab.2 Quantità di zolfo e acidità dei materiali

Catalizzatori	S Loading (mmol/g)	Acidità Bronsted (mmol H ⁺ /g)	
	EA	NaCl	TBAC
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PhSO ₃ H	0.88	0.90	0.88
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H_0.25)	0.25	0.25	0.25
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -PropSO ₃ H_0.79)	0.80	0.79	0.79
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.23-SiO ₂)	0.22	0.23	0.22
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.37-SiO ₂)	0.36	0.37	0.36
SiO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H (SO ₃ H0.51-SiO ₂)	0.51	0.51	0.49

Tab.3 Proprietà chimico fisiche dei catalizzatori

Catalizzatori	S_{BET} (m ² /g)	Acidità totale (mmol H ⁺ /g)
CBMS	90	
γ-Al ₂ O ₃	250	
Aquivion	98	1.5

Per permettere il confronto delle efficienze di catalizzatori diversi in diverse condizioni sperimentali si è introdotta una resa normalizzata alla quantità di catalizzatore ed al tempo di residenza, NY, definita al seguente modo:

$$NY = Y (\%) / m_c (\text{mg}) * \tau (\text{s})$$

$$\tau (\text{s}) = V_c (\text{cm}^3) / \varphi (\text{sccm}) * 60$$

Il volume del catalizzatore (V_c) è stato considerato coincidente col volume del reattore per i catalizzatori in forma polverulenta, aventi granulometria sub-micrometrica (CBMS, γ -Al₂O₃); per l'Aquivion, a causa della sua granulometria millimetrica si è arbitrariamente considerato un volume ridotto alla metà (grado di vuoto del 50 %).

2.2 Risultati e discussione

2.2.1 Disidratazione del metanolo

Come riportato nella precedente tabella 1 tutti i catalizzatori funzionalizzati hanno elevata area superficiale e mostrano struttura mesoporosa con analoga distribuzione del diametro medio dei pori. Nella serie di materiali a base di silice amorfa solfonata possiamo notare come all'aumentare del carico in acido solfonico si abbia una diminuzione dell'area superficiale come anche della dimensione media dei pori. Questi risultati indicano come i gruppi solfonici si posizionino tanto sulla superficie esterna quanto all'interno dei canali microporosi. L'aumento dei gruppi solfonici corrisponde ad un aumento della acidità di Brønsted. I materiali solfonati hanno mostrato ottima stabilità termica come verificato dalle indagini termogravimetriche. Per la silice funzionalizzata con gruppi propilsolfonici si hanno desorbimenti in tre diversi range di temperatura (Figura 2)

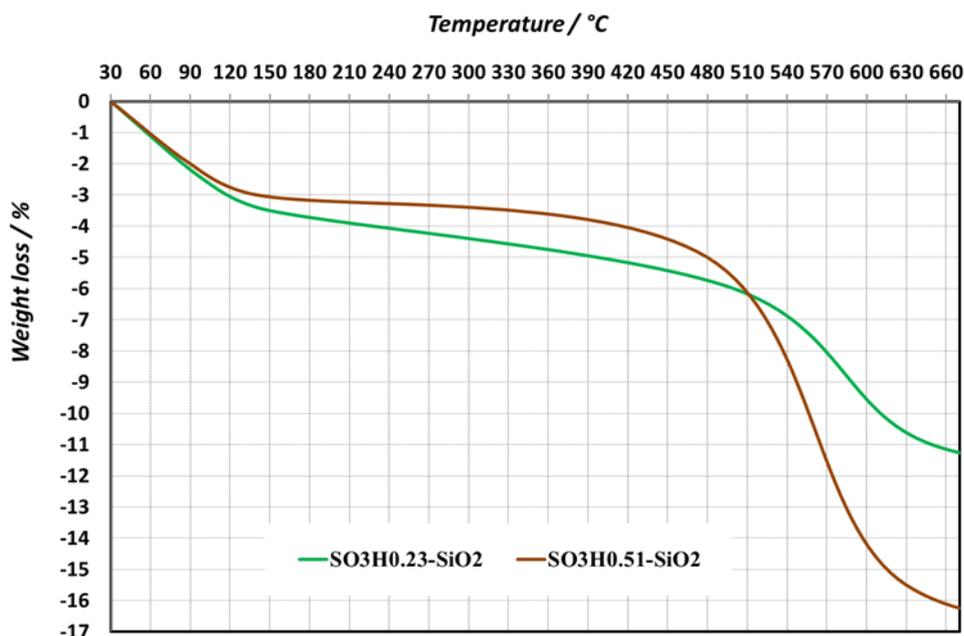


Fig. 2- TGA della silice funzionalizzata con gruppi propilsolfonici a differente acidità.

La piccola perdita di peso prima dei 100 °C è dovuta al desorbimento di acqua, la perdita di peso a 200-300 °C è attribuita alla decomposizione di gruppi mercaptopropilici, infine la perdita di peso fra 400 °C e 600 °C è dovuta alla decomposizione dei gruppi propilsolfonici. Al crescere dell'acidità si osserva un aumento della entità della perdita di peso (dal 6 % al 12 %) ed una leggera diminuzione della temperatura di decomposizione. Indipendentemente dalla acidità del materiale, tutti i catalizzatori solfonati mostrano grande stabilità alla temperatura di lavoro.

L'acidità del catalizzatore influenza invece grandemente le proprietà catalitiche, come riportato nella successiva figura 3.

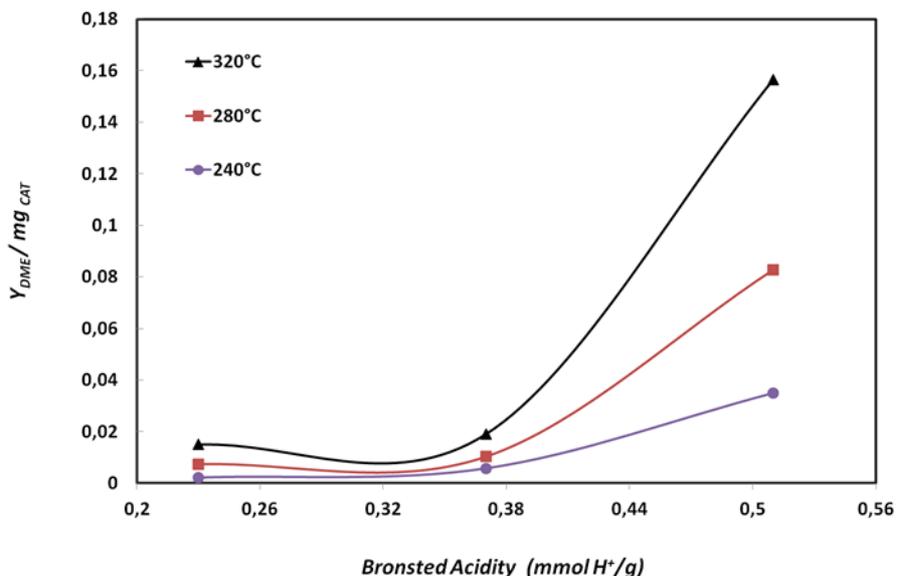


Fig. 3- Resa in DME in funzione della acidità totale per tre catalizzatori SiO₂-PropSO₃H con acidità variabile

La figura riporta la resa in DME in funzione della acidità totale per tre catalizzatori SiO₂-PropSO₃H con acidità variabile fra 0.23 e 0.51 mmoli H⁺/g a tre diverse temperature: 240 °C, 280 °C e 320 °C. I tre catalizzatori hanno area superficiale confrontabile, perciò l’aumento della resa in DME osservato all’aumentare della acidità è legato a quest’ultima proprietà. L’acidità del catalizzatore, ovvero la forza dei siti acidi e la loro distribuzione sulla superficie, hanno un importante ruolo sulla cinetica della reazione attraverso l’abilità dei gruppi propilsolfonici a riarrangiarsi attorno alla molecola di metanolo abbassando l’energia di attivazione della reazione di disidratazione [9]. La natura dei siti acidi, cioè tipo Brønsted o Lewis, ha anche un ruolo nell’attività catalitica giacchè diverse ipotesi sono state riportate circa il meccanismo di reazione che fanno intervenire siti superficiali di natura acida e basica, di Brønsted e di Lewis [10, 11]. Abbiamo allora introdotto catalizzatori a base di silice solfonata modificati con γ -allumina in cui il rapporto SiO₂/Al₂O₃ è uguale a 3.2. L’introduzione di γ -allumina, portatrice di acidità di tipo Lewis, ha un notevole effetto sulla conversione del metanolo a DME: come risulta chiaramente dalla figura 4 si nota uno spostamento verso le basse temperature.

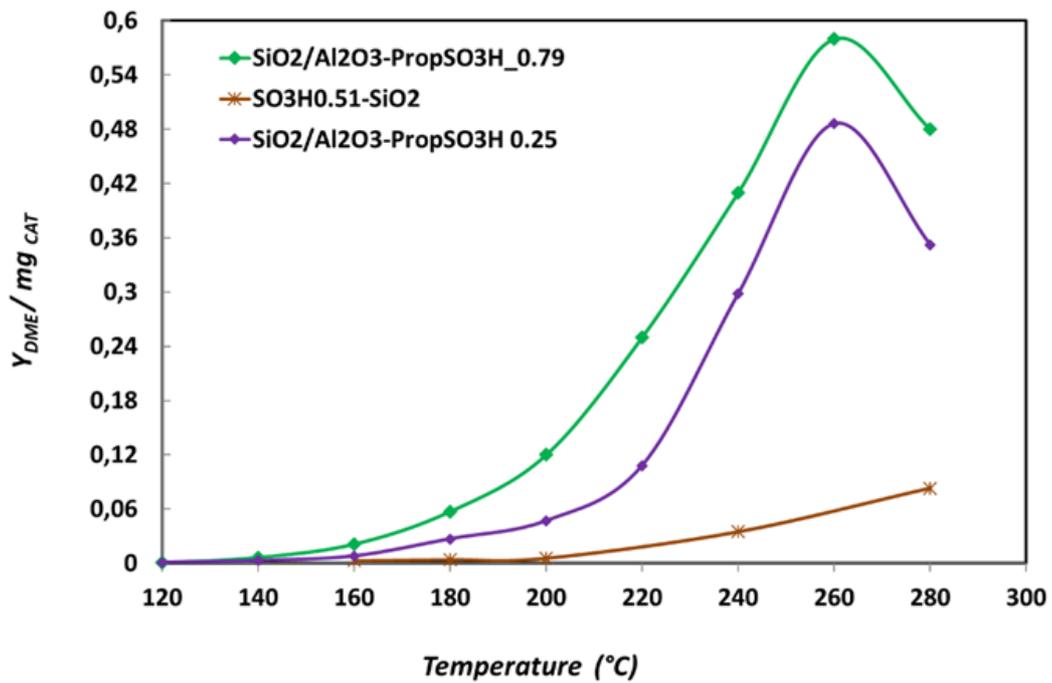


Fig. 4- Effetto della temperatura sulla resa in DME per i catalizzatori SO₃H0.51-SiO₂, SiO₂/Al₂O₃PropSO₃H_0.25 and SiO₂/Al₂O₃PropSO₃H_0.79.

I catalizzatori silicosolfonati modificati con allumina mostrano attività catalitica confrontabile o migliore della sola allumina, come riportato nella figura 5.

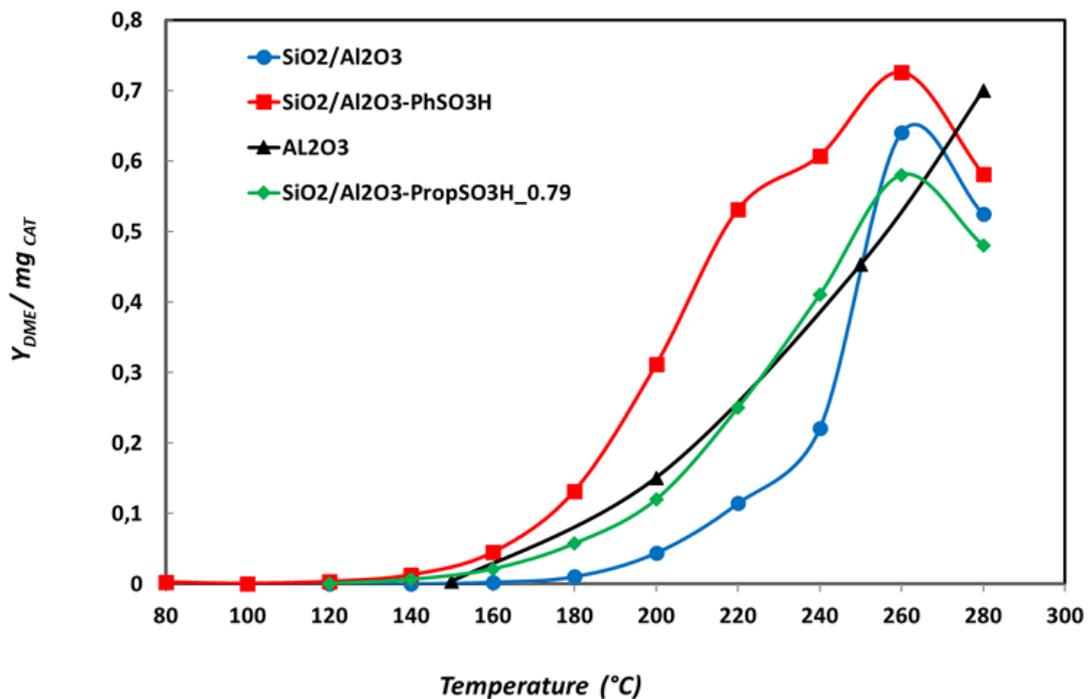


Fig. 5- Effetto della temperature sulla resa in DME per i catalizzatori SiO₂/Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃-PhSO₃H, SiO₂/Al₂O₃-PropSO₃H e γ-Al₂O₃.

Il risultato indica un possibile sinergismo fra siti acidi di Brønsted e di Lewis. La maggiore attività di $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PhSO}_3\text{H}$ rispetto a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PropilSO}_3\text{H}$ potrebbe essere dovuta alla maggiore acidità dell'acido benzensolfonico rispetto al propilsolfonico. Come si può notare dalla figura, per temperature superiori a 260 °C nel caso dei materiali silico e silicosolfonati si ha una riduzione dell'attività catalitica di disidratazione. Ciò è dovuto ad una riduzione della selettività della reazione; a temperature alte infatti iniziano a diventare importanti i percorsi di reazione che da metanolo portano ad idrocarburi. Nella successiva tabella 4, che riporta la distribuzione dei prodotti con la temperatura, si può notare come la selettività a DME si riduca e compaiano composti idrocarburici.

Tab. 4. Conversione del metanolo, selettività e rese DME a differenti temperature

Catalizzatori	Temperatura di reazione ^a (°C)	X_{MeOH} ^b (wt.%)	Selettività (wt. %) ^c		Y_{DME} ^d (%)
			DME	HCS	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	240	29	100	-	29
	260	86	98	2	84
	280	87	85	15	74
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PhSO}_3\text{H}$	240	83	100	-	83
	260	92	100	-	92
	280	90	95	5	86
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	240	61	100	-	61
	260	73	100	-	73
	280	89	100	-	89

^a Temperatura di reazione (°C)

^b Conversione del metanolo dopo 2 ore di reazione

^c Selettività del DME dopo 2 ore di reazione

^d Resa DME dopo 2 ore di reazione

La introduzione di siti acidi di tipo Brønsted migliora le prestazioni a più bassa temperatura, ma favorisce la formazione di idrocarburi a temperature elevate. Fra i due catalizzatori solfonati, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PhSO}_3\text{H}$ mostra prestazioni migliori. A riprova della stabilità verso la formazione di idrocarburi, i catalizzatori sono stati testati a 260 °C e 280 °C per 30 h di seguito mostrando una sostanziale costanza della resa di formazione di DME. I risultati sono riportati nella successiva figura 6.

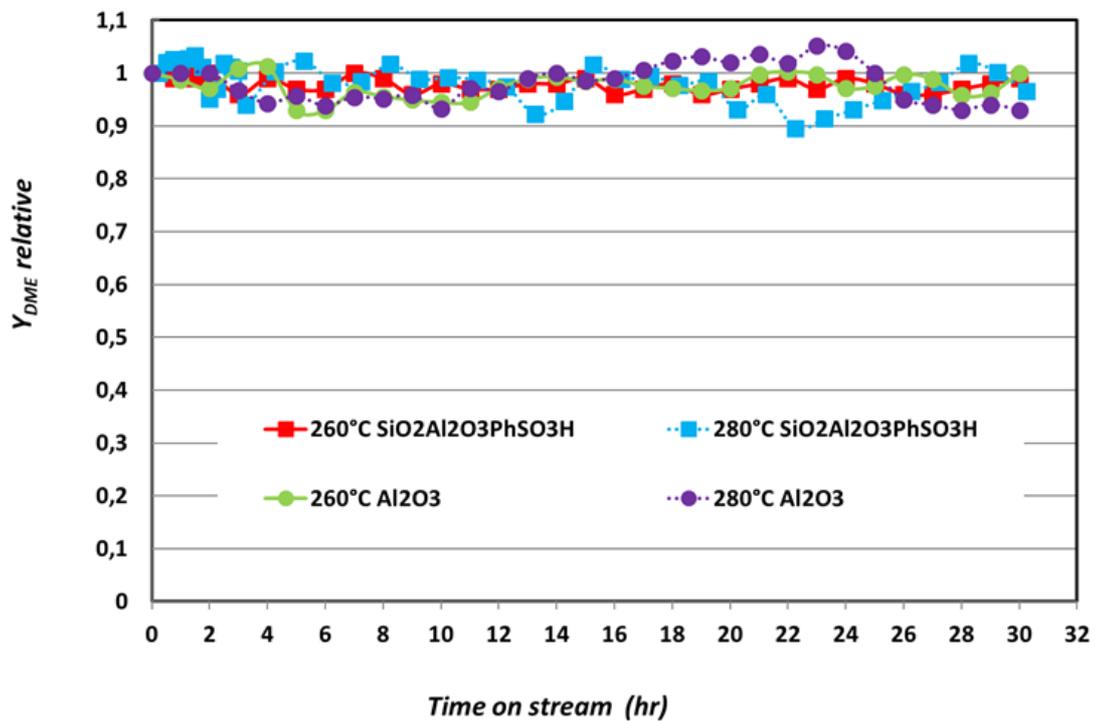


Fig.6- Resa relativa in DME dei catalizzatori SiO₂/Al₂O₃-PhSO₃H e γ -Al₂O₃ in funzione del tempo di reazione a 260°C e 280°C.

Nessun idrocarburo è stato rilevato per gascromatografia a 260 °C e solo deboli segnali sono stati trovati a 280 °C. L'analisi EDX sul catalizzatore dopo 30 h di esercizio a 280 °C conferma la presenza di piccole quantità di materiale carbonioso quantificabile intorno all' 1.7 %.

E' stato studiato infine l'effetto sulla conversione catalitica dovuto all'aggiunta di acqua alla miscela di alimentazione. E' noto infatti che l'acqua agisce come inibitore nella disidratazione del metanolo poiché compete per gli stessi siti attivi [12, 13]. La figura 7 mostra l'evoluzione della resa di conversione in DME, relativamente al suo valore iniziale, quando alla miscela reagente è aggiunta una pressione parziale di acqua pari a 3 Torr.

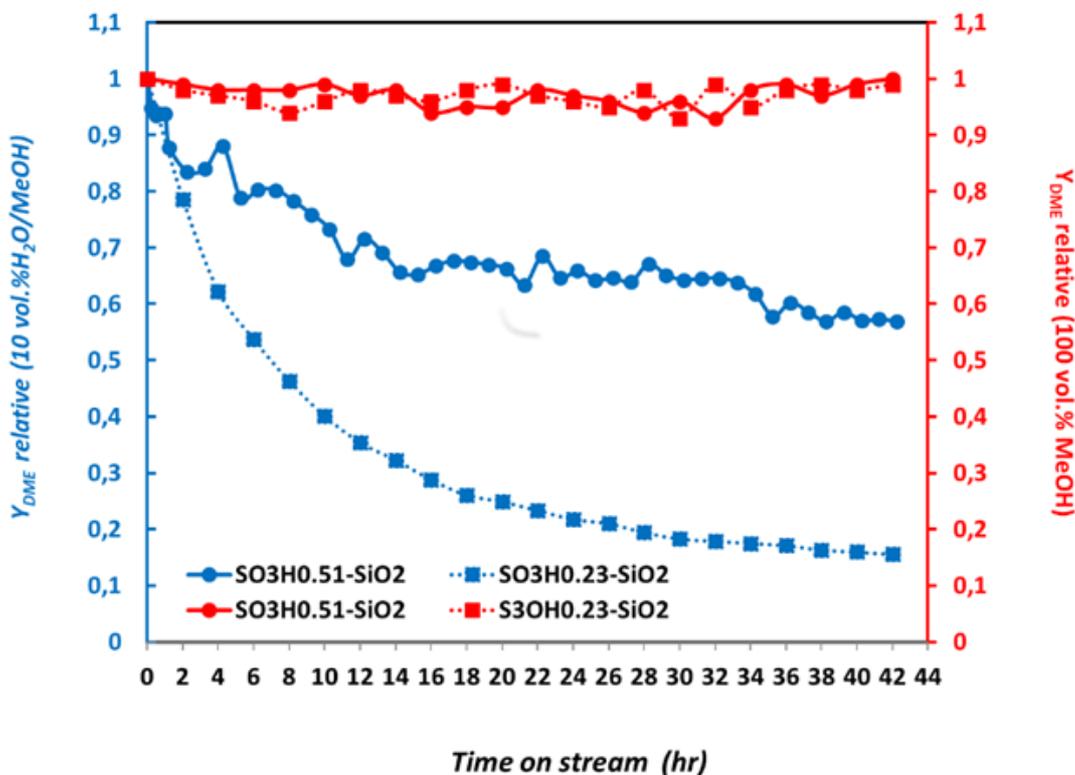


Fig. 7- Resa relativa in DME dei catalizzatori SO₃H0.51-SiO₂ and SO₃H0.23-SiO₂ (rosso: senza acqua, blu: con acqua) in funzione del tempo di reazione a 280°C.

Per i catalizzatori riportati, SiO₂-SO₃H ad acidità di 0.51 e 0.23 mmoli H⁺/g, si nota a 280 °C una riduzione dell'attività catalitica, più marcata per il catalizzatore a minore acidità. Una maggiore sensibilità all'acqua per il catalizzatore a minore acidità è dimostrata anche dalle misure termogravimetriche (vedi fig. 2) che mostrano una maggiore idrofilicità del catalizzatore meno acido. Anche con i catalizzatori silicoalluminati funzionalizzati si nota lo stesso effetto: aumenta l'acidità aumenta la idrofobicità e la stabilità nei confronti dell'acqua. La figura 8 mostra questo effetto su SiO₂/Al₂O₃-PhSO₃H rispetto a SiO₂/Al₂O₃ ed Al₂O₃ a 280 °C.

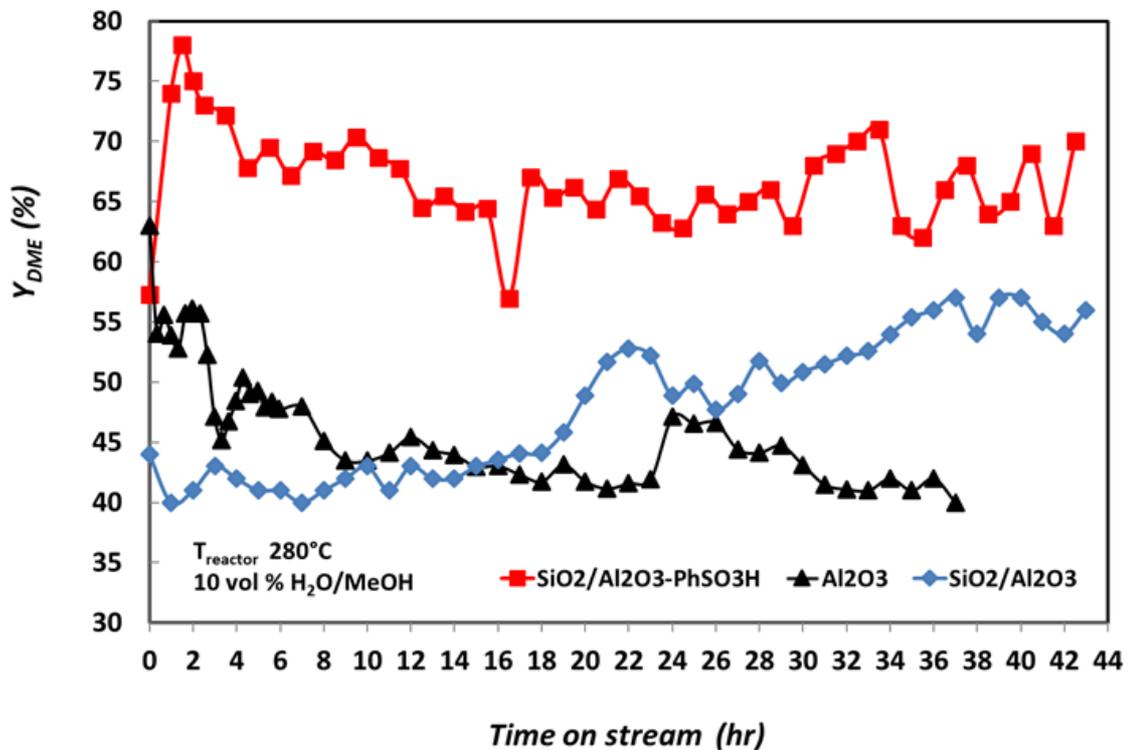


Fig. 8- Confronto dell'effetto dell'aggiunta dell'acqua sui catalizzatori γ -Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃ e SiO₂/Al₂O₃-PhSO₃H.

Come è evidente dalla figura, l'introduzione del gruppo solfonico risulta in un aumento della attività in presenza di acqua. L'ipotesi è che l'acqua agisca come rigeneratrice della superficie mediante rimozione del deposito carbonioso [14]. La quantità di carbonio misurata mediante EDX sulla superficie del catalizzatore dopo 40 h di esercizio risulta essere dello 0.9 %, quindi inferiore alla quantità misurata in assenza di acqua. La presenza di acqua agisce infine sulla trasformazione dell'acidità Lewis in acidità Brønsted come dimostrato dal fatto che per SiO₂/Al₂O₃-PhSO₃H l'acidità Brønsted sul catalizzatore fresco è 0.90 mmoli H⁺/g mentre sul catalizzatore che ha lavorato 40 h, il valore risulta essere 0.93 mmoli H⁺/g (vedi tab. 2). Lo stesso effetto può essere ipotizzato per il catalizzatore SiO₂/Al₂O₃, che mostra anch'esso un aumento della attività catalitica in presenza di acqua.

In conclusione il catalizzatore silico alluminato funzionalizzato con -PhSO₃H potrebbe essere un buon candidato come catalizzatore acido nella sintesi diretta del DME da H₂/CO₂ dove vengono formate 3 moli di acqua per mole di DME prodotto.

2.2.2 Sintesi diretta di DME da H₂/CO₂ gassosi

Per la sintesi diretta di DME da miscele gassose H₂/CO₂ bisogna usare un catalizzatore che sia in grado di formare metanolo e successivamente disidratarlo a DME. L'approccio finora adottato in prevalenza è stato quello di unire i due tipi di catalizzatori, o per semplice mescolamento fisico, o per "mescolamento chimico" utilizzando tecniche di preparazione che avvicinano i diversi siti attivi per i due tipi di reazione. La natura dei catalizzatori e le tecniche di preparazione sono molto varie ed è inutile, in questa sede, elencarli tutti [15]. In generale possiamo dire che un catalizzatore per la sintesi diretta del DME risponde alla formula: x Cu / y ZnO / w A.

Il rame è il metallo attivo per la idrogenazione di CO/CO₂ a CH₃OH [16], mentre ZnO ha la funzione di promotore catalitico migliorando la dispersione del metallo ed aumentando la sua accessibilità [17]. La specie A è la componente acida responsabile della disidratazione. Del metanolo. Molto spesso si usa allumina o zeoliti.

La nostra precedente attività e le considerazioni riportate nel precedente paragrafo 3.1 del presente Report, ci hanno permesso di individuare altre classi di catalizzatori acidi che possono efficientemente abbinarsi al Cu per la preparazione di sistemi catalitici ibridi innovativi, idonei alla sintesi diretta del DME. I catalizzatori silico e silico-alluminati funzionalizzati con gruppi solfonici e l'Aquivion hanno mostrato ottime capacità catalitiche e bassa sensibilità ai principali processi di deattivazione. I nostri catalizzatori sono infatti ben resistenti all'acqua, hanno ridotte capacità di formazione di composti carboniosi, hanno bassa o nulla incidenza di reazioni secondarie.

La principale limitazione al nostro studio è stata la pressione che non ha mai superato il valore di 11 bar. Per la sintesi del metanolo da H₂ e CO₂ gassosi abbiamo usato un catalizzatore commerciale *Copper Based Methanol Synthesis Catalyst* (Alpha-Aeser), che indicheremo nel seguito come CBMS. La figura 9 riporta la resa percentuale (fig. 9a) e la resa normalizzata (fig. 9b) in funzione della temperatura per tre diversi valori del rapporto H₂/CO₂. La pressione totale è di 11 bar.

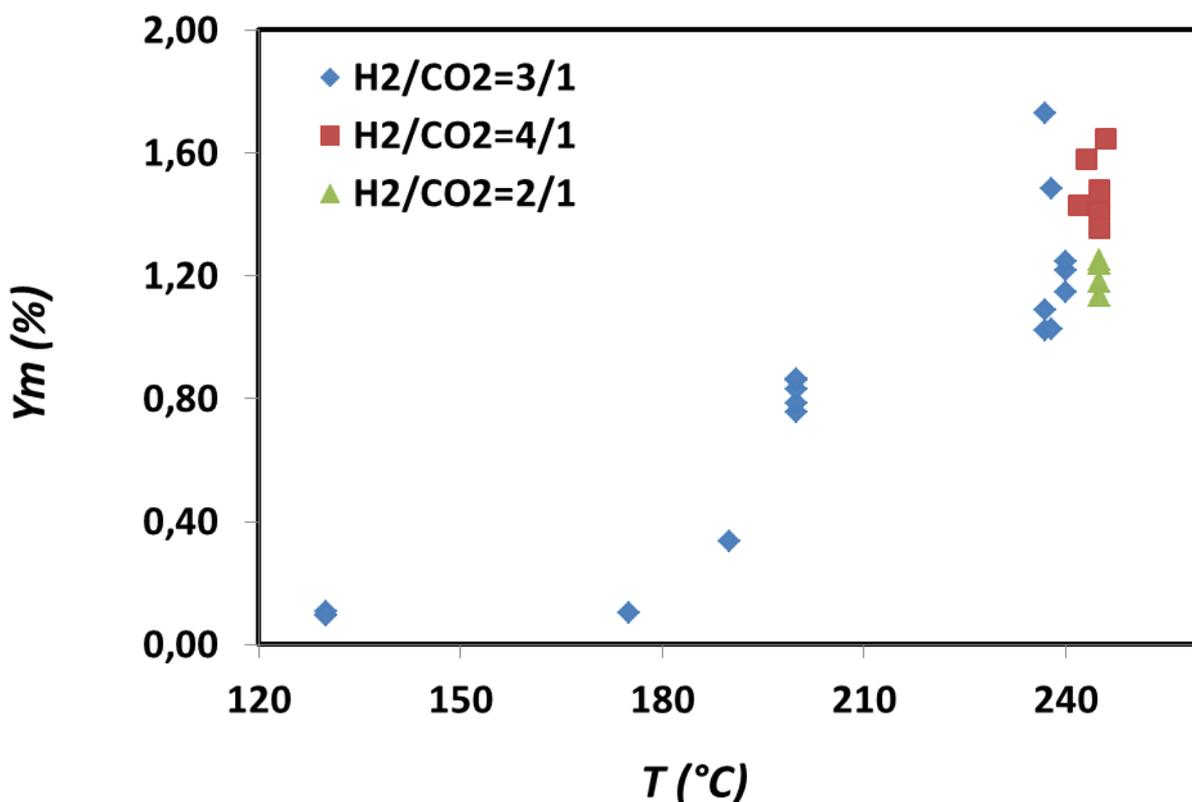


Fig. 9a- Resa percentuale in Metanolo a vari rapporti H₂/CO₂. Catalizzatore CBMS. P = 11 bar

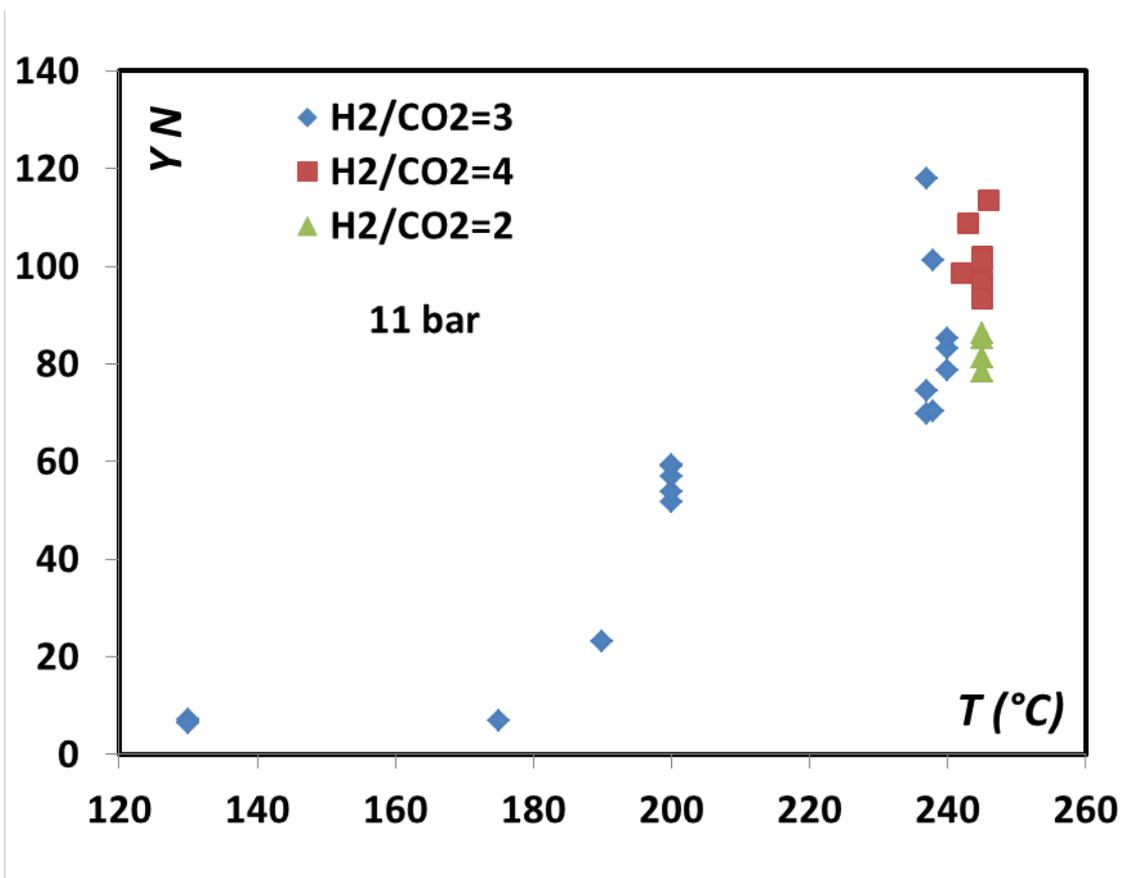


Fig. 9b- Resa normalizzata per Metanolo a vari rapporti H₂/CO₂. Catalizzatore CBMS

Si può notare come la resa percentuale resti inferiore al 2 % anche alla massima temperatura testata e come non si abbia un grande effetto del rapporto H₂/CO₂. A temperature superiori a 250 °C è da attendersi la comparsa di sottoprodotti carboniosi, oltre alla concomitanza della reazione di *Reverse Water Gas Shift* fra H₂ e CO₂.

Come primo step verso la sintesi diretta di DME è stata usata l'allumina come catalizzatore acido da aggiungere al CBMS. I due catalizzatori sono stati mescolati fisicamente in quantità equiponderali ed introdotti nel reattore. La massa catalitica di 214 mg risulta composta da 103 mg di CBMS e da 111 mg di γ -Al₂O₃; il rapporto H₂/CO₂ è stato fissato a quello stechiometrico (3/1) ed il flusso totale è stato fissato a 80 sccm (60 sccm H₂ + 20 sccm CO₂). Sono stati eseguiti due run sperimentali, uno a 190 °C e l'altro a 240 °C variando la pressione da 3 bar a 7 bar. I risultati sono riportati nella seguente figura 10.

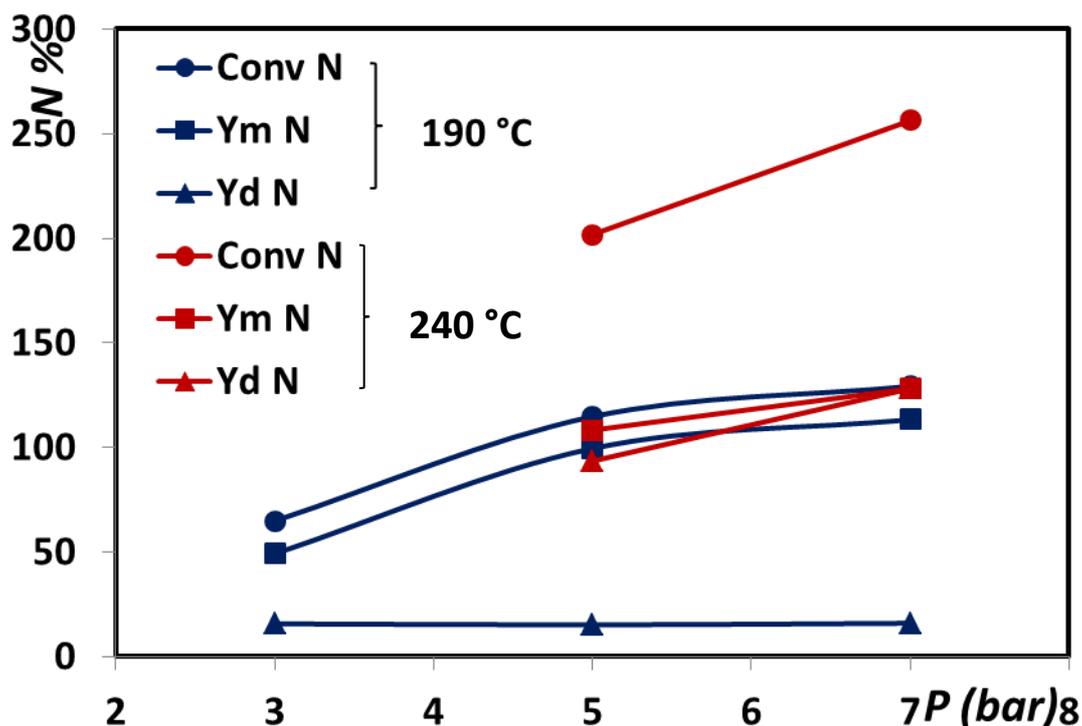


Fig. 10- Rese Normalizzate in metanolo (Ym N), DME (Yd N) e conversione (Conv N) per CBMS+ γ -Al₂O₃ miscelati

I valori di Ym N risultano poco sensibili alla temperatura, probabilmente perché la pressione molto bassa rende le rese di conversione troppo ridotte per apprezzare andamenti. Si può comunque osservare come Ym N sia superiore al valore ottenuto con solo CBMS (vedi fig. 9-b) nonostante la pressione sia inferiore: sembra quindi evidente l'effetto trainante della disidratazione. La resa in DME risente molto della temperatura ed aumenta notevolmente quando si passa da 190 °C a 240 °C. Ciò è atteso, considerato il comportamento della γ -allumina, così come riportato nei precedenti Report [1,2]. La conversione conseguentemente risulta maggiore a 240 °C che a 190 °C. Il catalizzatore composto CBMS/ γ -Al₂O₃ può essere preso come riferimento per gli altri catalizzatori.

Il primo catalizzatore per disidratazione, alternativo all'allumina, è stato l'Aquivon le cui caratteristiche sono state descritte in dettaglio nel Report relativo all'annualità 2017 [1]. Sono state fisicamente miscelate quantità equiponderali di CBMS ed Aquivon e poi è stato caricato il reattore. La massa catalitica di 142 mg è composta da 66.5 mg di CBMS e 75.5 mg di Aquivon; il rapporto H₂/CO₂ è stato fissato a 3/1 (60 sccm H₂ + 20 sccm CO₂). Sono stati eseguiti due run sperimentali a 190 °C e 240 °C variando la pressione da 3 bar a 7 bar, in analogia al caso precedente. I risultati sono riportati nella figura 11.

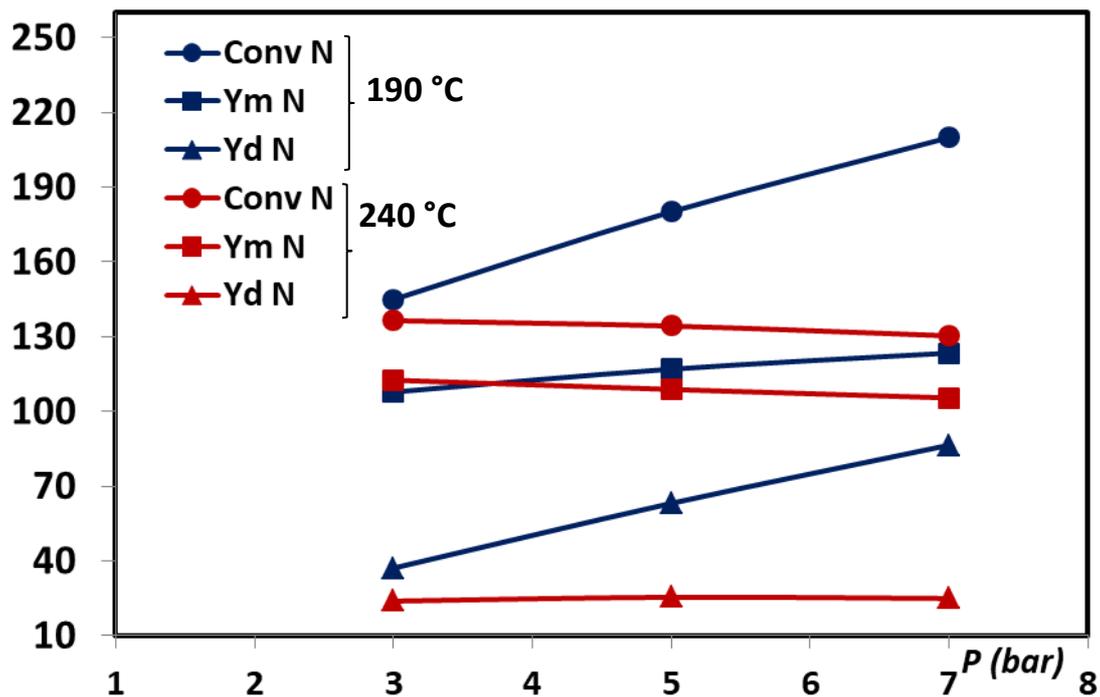


Fig. 11- Rese Normalizzate in metanolo (Ym N), DME (Yd N) e conversione (Conv N) per CBMS + Aquivion miscelati

Possiamo osservare come il comportamento di questa nuova miscela catalitica sia confrontabile con quella CBMS/ γ -Al₂O₃ quando la temperatura è di 190 °C limitatamente a Ym N ed alla conversione. La resa in DME (Yd N) risulta nettamente superiore con l'Aquivion così come atteso visto che quest'ultimo è molto più efficiente dell'allumina a basse temperature. Quando la temperatura viene portata a 240 °C, come nel caso dell'allumina non si registra una grossa variazione con la pressione per Ym, ma si osserva un netto calo di Yd con conseguente riduzione della conversione. Tale comportamento è atteso in quanto l'Aquivion, a causa della sua natura polimerica, risulta sensibile alla temperatura e 190 °C possiamo considerarla come temperatura limite per il suo utilizzo. A 240 °C sono sicuramente attivi processi di degradazione come il sintering delle particelle catalitiche. Infatti la stessa miscela catalitica è stata successivamente testata alla pressione di 7 bar nell'intervallo di temperatura 90-190 °C. Come è evidente dai dati riportati in figura 12, l'Aquivion è irreversibilmente degradato, la resa in DME risulta molto bassa e la conversione coincide praticamente con Ym.

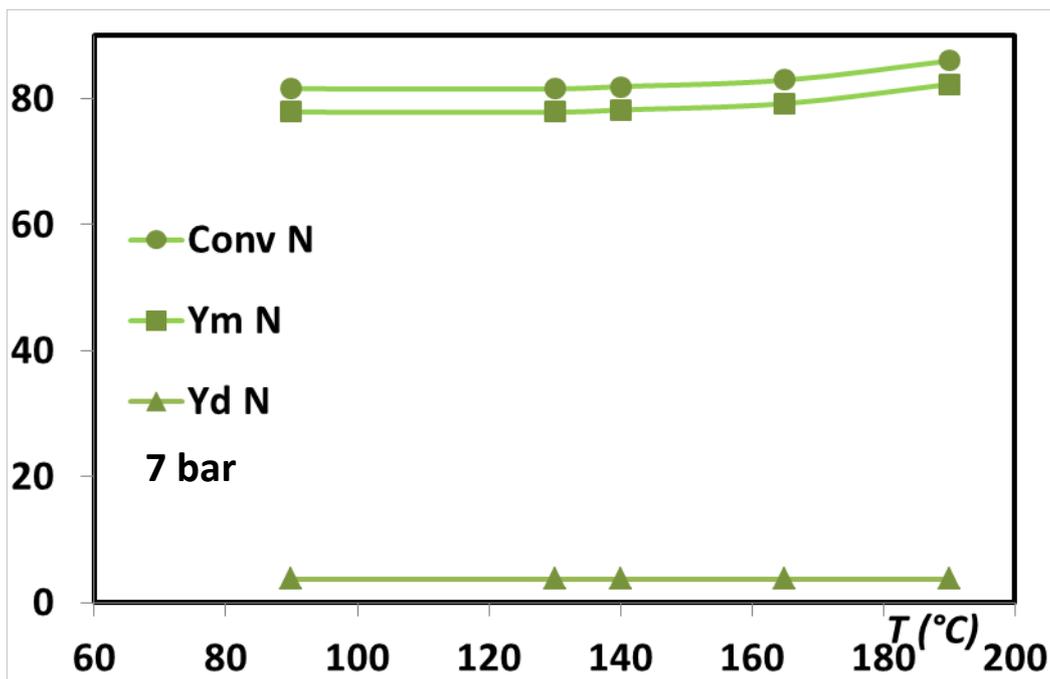


Fig. 12- Rese Normalizzate in metanolo (Ym N), DME (YD) e conversione (Conv N) per CBMS + Aquivion miscelati

Questi risultati pongono l'attenzione sulla necessità di adottare nuove soluzioni reattoristiche per permettere a due catalizzatori con temperature di esercizio molto diverse fra loro, di lavorare entrambi in condizioni ottimali. La soluzione più semplice è stata quella di separare le masse dei due catalizzatori e posizionarle all'interno dello stesso reattore ma in zone diverse della fornace. Poiché la temperatura all'interno della fornace ha un profilo secondo lo schema riportato nella figura 13, posizionando il CBMS al centro della fornace e l'Aquivion a 3-4 cm dal suo bordo inferiore si riesce mantenere contemporaneamente il primo catalizzatore p.e. a 240 °C ed il secondo a 130 °C.

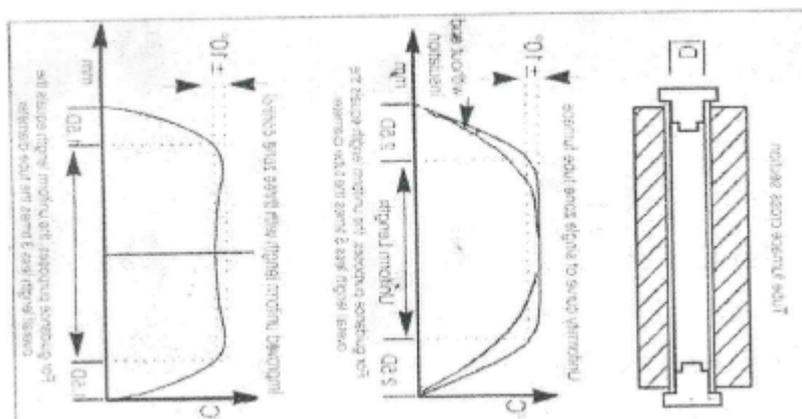


Fig. 13- Distribuzione della temperatura all'interno della fornace (da catalogo Tersid S.r.L.)

Con questa configurazione, la sintesi di DME resta ancora sintesi diretta, nel senso che non c'è raccolta del metanolo che viene poi disidratato, anche se vengono usati due catalizzatori diversi fisicamente separati. Il nostro obiettivo finale è sviluppare un unico catalizzatore che riesca efficientemente a produrre metanolo e disidratarlo, ma in attesa di questo, la soluzione adottata può essere considerata un buon compromesso.

Sono stati quindi eseguiti tre run sperimentali a diverse temperature variando la pressione fra 5 bar e 7 bar. Il catalizzatore è costituito da 152 mg di CBMS e da 87 mg di Aquivion separati fra loro e posti in due zone diverse della fornace in maniera da avere tre coppie di temperature diverse per i due catalizzatori: 165-123 °C; 190-145 °C; 215-165 °C; la prima temperatura si riferisce al CBMS e la seconda all'Aquivion. I risultati sperimentali sono riportati di seguito nella figura 14.

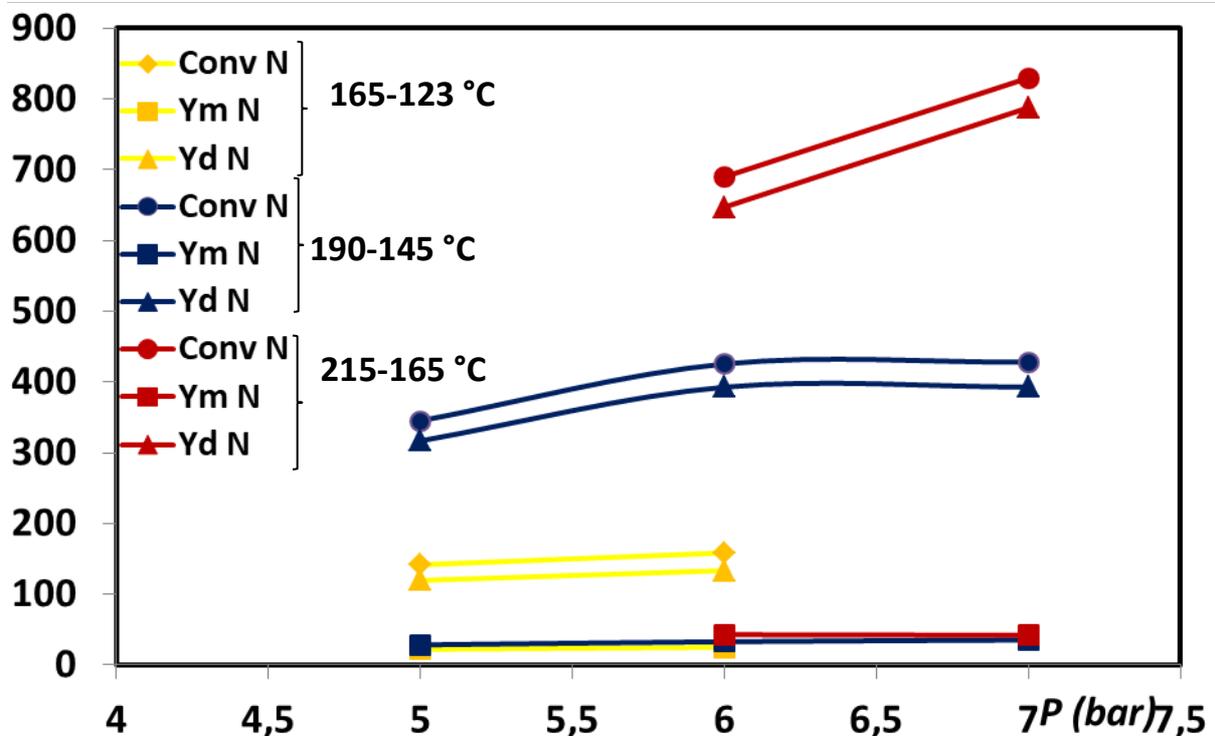


Fig. 14- Rese Normalizzate in metanolo (Ym N), DME (Yd N) e conversione (Conv N) per CBMS + Aquivion separati

Si nota subito come la conversione totale quasi coincida con la resa in DME a tutte le temperature ed a tutte le pressioni; infatti in tutti i vasi la resa Yd è superiore a Ym. La resa Ym e la conversione sono nettamente superiori al caso di CBMS ed Aquivion mescolati insieme (fig. 11), ma anche superiori al caso CBMS/ γ -Al₂O₃ (fig. 10) che è il nostro riferimento.

In conclusione l'Aquivion si è dimostrato un ottimo catalizzatore per la disidratazione del metanolo anche in associazione al CBMS.

I catalizzatori riportati nella prima parte di questo Report saranno anch'essi testati con CBMS e saranno quindi in grado di proporre due soluzioni che probabilmente si adatteranno a due intervalli diversi di temperatura.

Più a lungo termine il nostro obiettivo resta lo sviluppo di un singolo catalizzatore capace di effettuare la sintesi diretta di DME da miscele gassose H_2/CO_2 .

3 Conclusioni

Lo studio sui catalizzatori silico e silico-alluminati funzionalizzati, attivi nella disidratazione del metanolo, hanno messo in evidenza il ruolo della acidità superficiale del materiale in termini di densità dei siti e natura della acidità. La introduzione di siti acidi di tipo Brønsted migliora le prestazioni a più bassa temperatura, ma favorisce la formazione di idrocarburi a temperature elevate. Fra i due catalizzatori solfonati, $SiO_2/Al_2O_3-PhSO_3H$ mostra prestazioni migliori. L'introduzione dei gruppi acidi solfonici migliora le sensibilità del catalizzatore alla presenza dell'acqua.

Per la sintesi diretta di DME, il catalizzatore commerciale CBMS è stato usato in congiunzione con l'Aquivion in una configurazione che permette ad entrambi i catalizzatori di lavorare nell'intervallo di temperatura ottimale per ognuno di loro. In queste condizioni sono stati ottenuti risultati migliori di quelli avuti con la miscela catalitica di riferimento $CBMS+\gamma-Al_2O_3$. Tutte le prove sono state effettuate alla pressione massima di 11 bar.

Il lavoro in futuro dovrà necessariamente andare verso pressioni maggiori, in un apparato sperimentale in grado di raggiungere almeno 60 bar.

Saranno testati in quelle condizioni sia l'Aquivion che i catalizzatori solfonati e si studierà lo sviluppo di un singolo catalizzatore capace di effettuare la sintesi diretta di DME da miscele gassose H_2/CO_2 .

4 Riferimenti bibliografici

- (1) V. Barbarossa, R. Viscardi, "Messa a punto di un processo di conversione catalitica di miscele gassose CO_2/H_2 in dimetiletere (DME)", *Report RdS/2017/215*
- (2) V. Barbarossa, R. Viscardi, "Studio della reazione di disidratazione del metanolo per la produzione di dimetiletere (DME)", *Report RdS/PAR/2015/229*.
- (3) V. Barbarossa, R. Viscardi e F. Pancrazzi, "Disidratazione del metanolo a DME su materiali silicoalluminati", *Report RdS/PTR/2019*
- (4) R. Maggi, G. Maestri, "Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori solidi funzionalizzati con gruppi solfonici per la produzione di DME da disidratazione di metanolo", *Report RdS/2016/204*
- (5) R. Maggi, G. Maestri, "Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori bifunzionali metallo/ossido metallico/funzione solfonica per la disidratazione di metanolo e dimetiletere e per la sintesi di dimetiletere da miscele gassose CO_2/H_2 ", *Report RdS/2017/216*
- (6) C. G. Piscopo, S. Buhler, G. Sartori, R. Maggi, "Supported sulfonic acids: reusable catalysts for more sustainable oxidative coupling of xanthene-like compounds with nucleophiles", *Catalysis Science & Technology* **2012**, 2, 2449-2452. doi: 10.1039/C2CY20428B
- (7) R. Maggi, N. R. Shiju, V. Santacroce, G. Maestri, F. Bigi, G. Rothenberg, "Silica-supported sulfonic acids as recyclable catalyst for esterification of levulinic acid with stoichiometric amounts of alcohols", *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2173–2180 doi: 10.3762/bjoc.12.207

- (8) R. Viscardi, V. Barbarossa, D. Mirabile Gattia, R. Maggi, G. Maestri, F. Pancrazzi, "Effect of surface acidity on the catalytic activity and deactivation of supported sulfonic acids during dehydration of methanol to DME", *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 16810-16820 doi: 10.1039/d0nj00229a
- (9) V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo and A. Santagata, "Kinetic parameter estimation for methanol dehydration to dimethyl ether over sulfonic and polymeric acid catalysts", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2020**, *95*, 1739–1747, DOI: 10.1002/jctb.6372
- (10) H. Knözinger, K. Kochloefl, W. Meye, "Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina", *J. Catal.* **1973**, *28*, 69-75. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90180-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90180-2)
- (11) K. Bandiera, C. Naccache, "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres", *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 139-148. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83297-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83297-2)
- (12) M. Xu, G.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", *Appl.Catal. A* **1997**, *149*, 289-301. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00275-X)
- (13) F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, F. "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina", *Fuel* **2008**, *87*, 2967 - 2971. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.025>
- (14) V. Barbarossa, R. Viscardi, R., Maestri, R. Maggi, E. Paris, "Sulfonated catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether (DME)", *Material Research Bulletin* **2019**, *113*, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.018>
- (15) E. Millàn, N. Mota, R. Guil-Lopez, J. Garcia Fierro and R. M. Navarro, "Direct synthesis of DME from syngas on bifunctional hybrid catalysts based on supported $H_3PW_{12}O_{40}$ and Cu-ZnO(Al): effect of heteropolyacid loading on hybrid structure and catalytic activity", *Catalysts* **2020**, *10*,1071; doi:10.3390/catal10091071
- (16) M. Behrens, et al. "The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts" *Science* **2012**, *336*, 893-897
- (17) J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, "In situ investigation of structural changes in Cu/ZnO catalysts", *J. Catal.* **2000**, *194*, 452-460

4 Riferimenti bibliografici

I riferimenti bibliografici devono essere richiamati nel testo con numeri progressivi tra parentesi quadre e riportati a fine testo con il seguente formato:

1. A. Autore, B. Autore, "Titolo dell'articolo", Rivista o Libro, n. volume (anno), pp. iniziale-finale. Nel caso di libri seguono Editore, Luogo di pubblicazione.

Nel caso di contributi a convegni:

1. A. Autore, "Titolo del contributo", titolo degli atti, data e luogo del convegno, editore, anno di pubblicazione, pp. iniziale-finale.

5 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.