



Ricerca di Sistema elettrico

Produzione di Dimetiletere (DME) attraverso idrogenazione catalitica diretta della CO₂ in un singolo stadio

Raffaele Pirone, Fabio Deorsola



**POLITECNICO
DI TORINO**

Dipartimento
di Scienza Applicata
e Tecnologia

PRODUZIONE DI DIMETILETERE (DME) ATTRAVERSO IDROGENAZIONE CATALITICA DIRETTA DELLA CO₂ IN UN SINGOLO STADIO

Raffaele Pirone, Fabio Deorsola (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio"

Progetto: Progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili"

Obiettivo: b.1 "Tecnologie di produzione di combustibile da CO₂ e H₂"

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra Enea e Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino per una attività di ricerca dal titolo "Produzione di dimetiletere (DME) attraverso idrogenazione catalitica diretta della CO₂ in un singolo stadio"

Responsabile scientifico ENEA: Ing Vincenzo Barbarossa

Responsabile scientifico POLITO: Prof. Raffaele Pirone

Indice

SOMMARIO.....	4
1 ANALISI TERMODINAMICA DEL SISTEMA REATTIVO.....	5
1.1 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA E DELLA PRESSIONE SULLA SINTESI DEL DME	5
2 STATO DELL'ARTE DEI CATALIZZATORI PER LA SINTESI DEL DME	7
3 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE	8
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE	12
4.1 TEST CATALITICI PRELIMINARI PER LA PRODUZIONE DI IDROCARBURI OSSIGENATI	12
4.2 ANALISI NH ₃ -TPD SU CAMPIONI ENEA	13
5 CONCLUSIONI.....	14
6 RIFERIMENTI	16
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16
APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	18

Sommario

Il processo di idrogenazione diretta della anidride carbonica a dimetiletere (DME) è stato studiato attraverso una analisi preliminare sia di tipo termodinamico che bibliografico, e quindi successivamente attraverso la caratterizzazione di sistemi catalitici di interesse per la reazione e test pilota di reazione in un set-up sperimentale in pressione. I risultati hanno mostrato che la resa a DME è una funzione decrescente della temperatura e crescente della pressione, come atteso, che dei ragionevoli valori di compromesso a pressioni dell'ordine di 20 bar siano quelli relativi ad alimentazione CO_2/H_2 stechiometrica e temperatura di 220 °C.

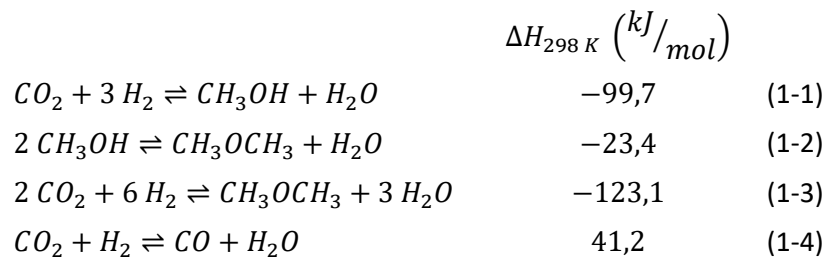
Dall'analisi di letteratura, si è osservato che la funzione catalitica nel processo debba essere duplice: da un lato deve possedere la capacità di favorire l'idrogenazione della CO_2 a metanolo (metalli di transizione, soprattutto Cu, dispersi su una serie di possibili promotori/supporti), dall'altra la disidratazione del metanolo stesso, attraverso l'uso di siti acidi (quali quelli di zeoliti in forma idrogeno). Le soluzioni proposte in letteratura passano prevalentemente attraverso l'uso di due sistemi catalitici differenti, anche se si fa sempre più strada l'idea di sviluppare sistemi bi-funzionali.

A questo scopo, sono state studiate le proprietà acide di alcuni materiali di tipo mesoporoso di potenziale interesse per il processo, mediante la tecnica TPD di ammoniaca, evidenziando come la concentrazione e la forza dei siti acidi sia fortemente dipendente dal metodo di preparazione del materiale. Questa fase di studio preliminare suggerisce le strade da seguire per il lavoro futuro.

Infine, il set-up di laboratorio già esistente e sviluppato per test di metanazione in pressione è stato utilizzato per effettuare i primi esperimenti pilota di idrogenazione di CO_2 in condizioni più favorevoli alla formazione di DME, ottenendo risultati incoraggianti su sistemi catalitici convenzionali ($\text{CuO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /zeolite di tipo FAU), preparati con il metodo della Solution Combustion Synthesis. Le modifiche da apportare all'impianto da laboratorio allo scopo di rendere possibile l'analisi anche dei prodotti condensabili (metanolo e DME) sono state progettate e pianificate, e sono attualmente in corso nei Laboratori del Politecnico di Torino.

1 Analisi termodinamica del sistema reattivo

Il processo in esame ha come obiettivo la riduzione dell'anidride carbonica a dimetiletere utilizzando idrogeno (1-3). La sintesi passa attraverso due step di reazione: la riduzione della CO_2 a metanolo (1-1) e la disidratazione del metanolo a dimetiletere (1-2). La somma delle due danno la reazione complessiva (1-3). Una delle principali reazioni indesiderate che possono avvenire è la Reverse Water Gas Shift (RWGS) (1-4).



Per il principio termodinamico di Le Chatelier condurre il processo a bassa temperatura e alta pressione sposterebbe l'equilibrio chimico della reazione desiderata (1-3) verso i prodotti. Inoltre la reazione indesiderata (1-4) a bassa temperatura risulta sfavorita e la pressione non ha effetto sul suo equilibrio.

L'obiettivo di questa prima fase del lavoro è capire ed individuare nel dettaglio quali siano le condizioni operative più favorevoli per la formazione di DME (dimetiletere), soprattutto in relazione alla possibile formazione di metano e metanolo.

1.1 Influenza della temperatura e della pressione sulla sintesi del DME

L'analisi termodinamica del sistema di reazione è stata condotta utilizzando il modello termodinamico Soave-Redlich-Kwong (SRK) per la stima delle proprietà ed il metodo della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs per la stima dell'equilibrio chimico. Si è studiata l'influenza sull'equilibrio chimico della temperatura (tra 180 e 380 °C) e della pressione (tra 10 e 50 bar) su una miscela reagente alimentata con rapporto $CO_2/H_2 = 3$. I risultati in termini di conversione della CO_2 attesa e conseguenti rese nei principali prodotti sono riportati nelle Figura 1.

In Figura 1 si può notare come per temperature inferiori a circa 230 °C la conversione dell'anidride carbonica decresca mentre per temperature superiori riprenda a crescere. Nella stessa figura si osserva anche l'effetto della pressione sulla conversione: essa aumenta all'aumentare della pressione per temperature inferiori a 230 °C circa e tende a non essere influenzata a temperature superiori. La ragione di questo andamento si trova nei grafici in cui si rappresenta la resa dei differenti prodotti di interesse in funzione della temperatura (Figura 2). Infatti le rese del metanolo e del DME sono maggiori a basse temperature (reazioni esotermiche) e alte pressioni (reazioni a diminuzione del numero di moli) mentre la RWGS (Reverse Water Gas Shift) è una reazione favorita a temperature più elevate (reazione endotermica) che non presenta variazione del numero di moli tra reagenti e prodotti e pertanto il suo decorso non è influenzato dalla pressione.

Dunque si distinguono due intervalli di temperatura:

1. Un intervallo a bassa temperatura in cui le reazioni di idrogenazione della CO_2 a metanolo e DME prevalgono sulla reazione di RWGS.
2. Un intervallo a più alta temperatura in cui prevale la reazione di RWGS.

Confrontando i risultati ottenuti delle simulazioni con dati ritrovati in letteratura si notano sostanzialmente andamenti qualitativi molto simili mentre sono diversi gli andamenti quantitativi. Infatti neanche tra gli

stessi articoli che trattano la termodinamica della sintesi del DME si trovano dati quantitativi confrontabili. Ad esempio a 5 MPa di pressione totale, 523 K di temperatura e miscela iniziale con rapporto $H_2/CO_2 = 3$ la resa all'equilibrio secondo Wen-Jie et al [1] è del 34 %, secondo Guangxin et al [2] del 18% mentre dalle simulazioni qui effettuate, la resa risulta essere del 26,6 % utilizzando tutti e tre i casi lo stesso modello termodinamico (SRK). Per contro, i risultati di questa analisi termodinamica che qui si presenta risultano in accordo con i risultati riportati da Frusteri et al [3].

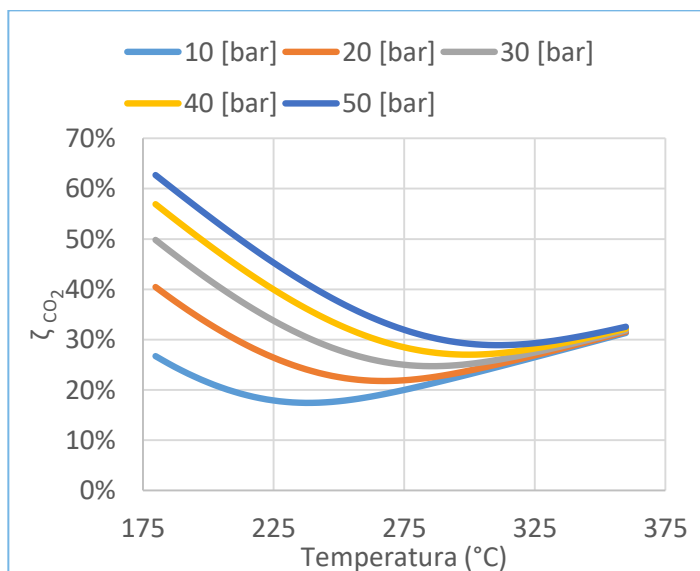


Figura 1: Conversione della CO₂ al variare della temperatura e pressione

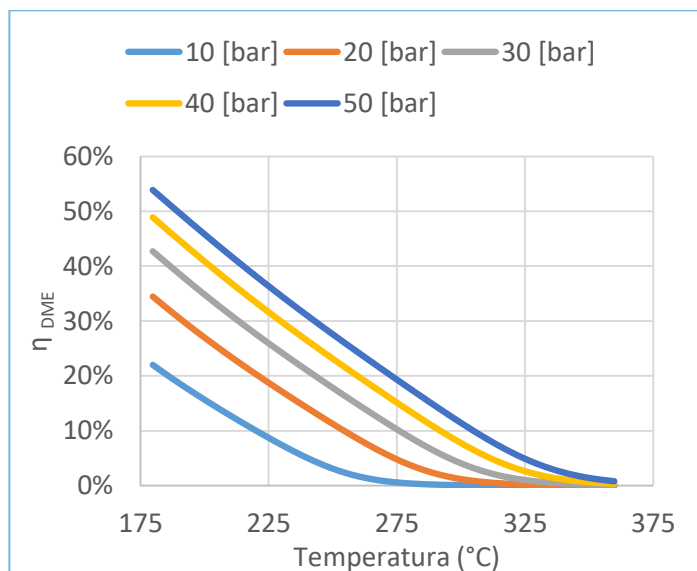


Figura 2: Resa a DME al variare della temperatura e pressione

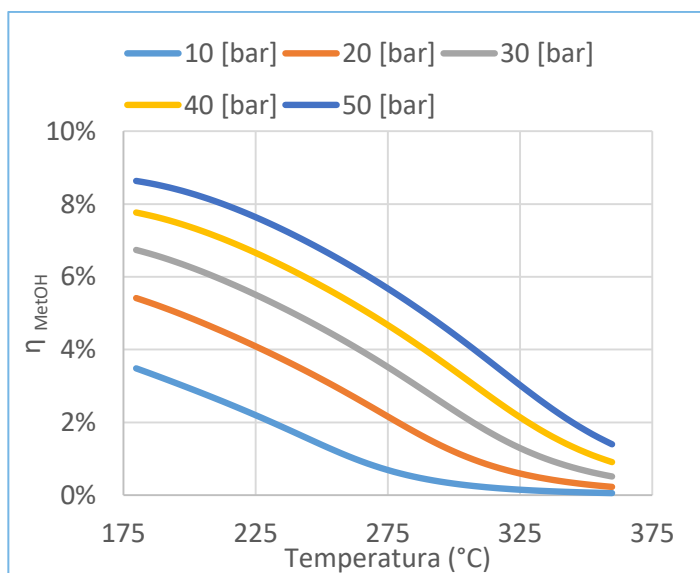


Figura 3: Resa a metanolo al variare della temperatura e pressione

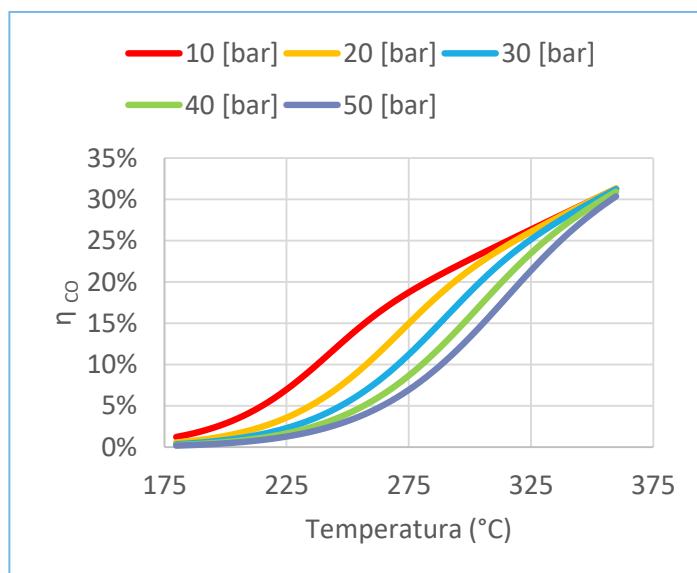


Figura 4: Resa a monossido di carbonio al variare della temperatura e pressione

2 Stato dell'arte dei catalizzatori per la sintesi del DME

Per la sintesi del dimetiletere mediante l'idrogenazione dell'anidride carbonica esistono due possibili strade percorribili:

1. Processo a due stadi in cui il primo stadio consiste nella sintesi del metanolo, su catalizzatori a base di metalli di transizione, a partire da CO_2 e H_2 e la successiva disidratazione del metanolo prodotto a DME, su catalizzatori acidi.
2. Processo ad un unico stadio condotto mediante l'utilizzo di un catalizzatore che abbia sia la funzionalità di idrogenazione della CO_2 a metanolo che quella acida per la disidratazione del metanolo a DME. Il principale vantaggio di quest'ultima soluzione sta nel minore vincolo termodinamico rispetto alla sintesi del metanolo.

I catalizzatori più impiegati e studiati per la sintesi del metanolo (ed implicitamente anche per il DME) sono i catalizzatori a base rame su diversi supporti a base ossidi metallici (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO) [4]. In combinazione al rame possono essere utilizzati diversi promotori e alcuni di essi sono riportati in Tabella 1 insieme alla loro funzione.

Altri catalizzatori che mostrano attività catalitica nell'idrogenazione dell'anidride carbonica a metanolo sono l'argento, l'oro e l'ossido di indio (In_2O_3). Quest'ultimo risulta essere più attivo in determinate condizioni operativi, molto più selettivo e risulta avere una resistenza molto più elevata all'acqua rispetto ai catalizzatori a base di rame [5].

Tabella 1: Promotori per la sintesi del metanolo

PROMOTORE	FUNZIONE
ZrO_2	Stesse funzioni dell'allumina ma migliore resistenza all'acqua e migliore dispersione della specie attiva ([3])
ZnO	Supporto ad effetto inibitore di sinterizzazione delle particelle di Cu, spillover di $H_{(ad)}$ in determinate condizioni operative, aumento resistenza all'avvelenamento del Cu da parte dello zolfo [6] [7]
Al_2O_3	Supporto e inibitore di sinterizzazione della fase attiva [7]
SiO_2	Supporto e inibitore di sinterizzazione del catalizzatore
La_2O_3	Aumento della dispersione delle particelle di Cu, della riducibilità del catalizzatore e della forza dei siti acidi forti [8]
Ga_2O_3	Aumento della dispersione del Cu [9]
Cr_2O_3	Aumento della selettività, resistenza alla sinterizzazione e dell'attività del catalizzatore [9]
TiO_2	Aumenta le proprietà riducenti del catalizzatore [10]
MoO_3	Aumento dell'attività catalitica [4]
Pd	Aumento dell'attività catalitica a bassa temperatura [11]

I catalizzatori attivi per la disidratazione del metanolo sono i materiali che hanno caratteristiche superficiali acide come la $\gamma - Al_2O_3$ e le zeoliti HZSM-5 (ZSM-5 dopo scambio cationico con un protone H^+) e NaHZSM-5 (ZSM-5 dopo parziale scambio cationico con un protone H^+). Le zeoliti sono preferibili alla $\gamma - Al_2O_3$ perché quest'ultima si disattiva adsorbendo l'acqua presente nella miscela gassosa sui propri siti acidi mentre le zeoliti, essendo idrofobe, non ne risentono [4].

Bonura et al [12] hanno studiato diverse configurazioni del letto catalitico (letti separati, mono-letto e miscelazione fisica dei catalizzatori) con le migliori prestazioni ottenute dal reattore a letto miscelato.

I catalizzatori bifunzionali possono essere prodotti mediante due possibili strade:

1. Sintesi dei due catalizzatori in maniera separata l'uno dall'altro e successiva miscelazione meccanica [12] [13].
2. Precipitazione del catalizzatore per la produzione di metanolo in una sospensione di particelle di catalizzatore acido [3].

3 Descrizione dell'impianto sperimentale

L'impianto sperimentale (

Figura 5) che è utilizzato per le prove di idrogenazione catalitica della anidride carbonica in pressione è stato inizialmente concepito per lo studio della reazione di Sabatier per la produzione di metano sintetico a partire da CO_2 e H_2 ($T_{max} = 500\text{ }^{\circ}C$; $P_{max} = 30\text{ bar}$). I reagenti provengono da bombole di gas puri (H_2, CO_2, CH_4, CO, N_2) situate in un bombolaio all'esterno del laboratorio. I reagenti arrivano all'impianto attraverso linee ad alta pressione (circa 40 bar) che viene ridotta alla pressione di lavoro dei mass flow controller attraverso dei riduttori di alta pressione. La dosatura dei gas viene effettuata attraverso Mass Flow Controller che hanno le seguenti caratteristiche:

- $H_2 \rightarrow$ intervallo portate: 6 – 300 Nl/h ; $p_{max} = 30\text{ bar}$
- $CO_2 \rightarrow$ intervallo portate: 1,2 – 60 Nl/h ; $p_{max} = 30\text{ bar}$
- $CH_4 \rightarrow$ intervallo portate: 1,2 – 60 Nl/h ; $p_{max} = 30\text{ bar}$
- $CO \rightarrow$ intervallo portate: 1,2 – 60 Nl/h ; $p_{max} = 30\text{ bar}$
- $N_2 \rightarrow$ intervallo portate: 1,2 – 60 Nl/h ; $p_{max} = 30\text{ bar}$

Sulla linea di alimentazione dei gas è presente un sistema di tre valvole automatiche a 2-vie, tale da simulare una 4-vie, attraverso un controllo remoto, e che permette alla miscela gassosa di seguire due percorsi differenti. Nella fase in cui si è interessati all'analisi della miscela reagente, i gas vengono inviati direttamente all'analizzatore bypassando il reattore; nella fase di reazione, invece, i gas reagenti vengono inviati al reattore e successivamente al sistema di analisi. La selezione del passaggio viene effettuata mediante software, attraverso una logica che consente di effettuare il percorso desiderato.

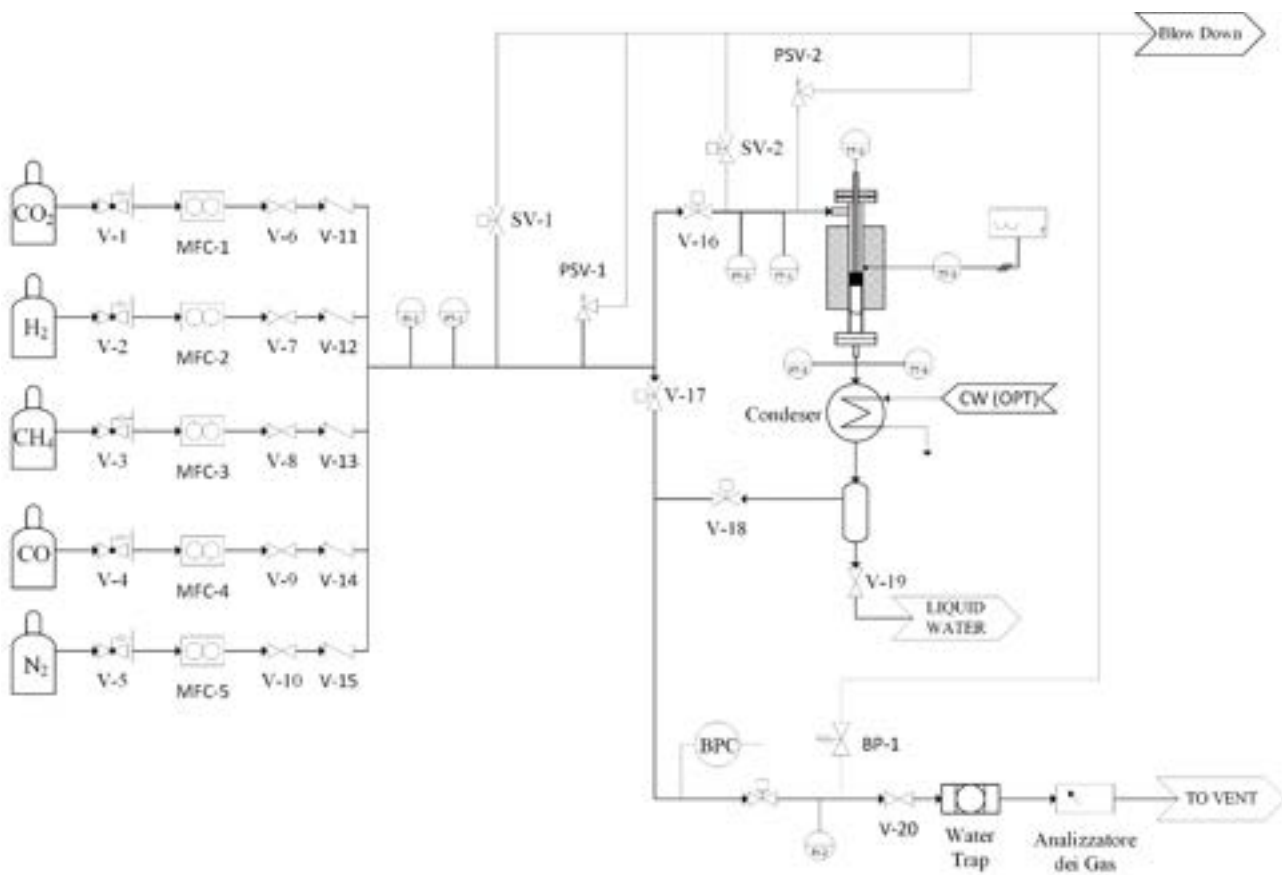


Figura 5: Schema dell'impianto sperimentale per la metanazione

Il reattore (Figura 6) è composto da un tubo di acciaio inox Aisi 316 con diametro esterno da 10 mm e interno da 8 mm; le due estremità sono flangiate con flange CF con guarnizione in rame ricotto. Il reattore viene posizionato verticalmente, con ingresso della miscela reagente nella parte superiore. Nella parte centrale del reattore, per una altezza di circa 300 mm, viene messo il riscaldamento tramite resistenze ceramiche con isolamento termico (mantello riscaldante). Il controllo della temperatura di reazione viene effettuato mediante l'ausilio di un controllore con logica PID. Il controllore acquisisce la temperatura rilevata attraverso una termocoppia di tipo K, posta trasversalmente rispetto al mantello riscaldante e a contatto con la parete esterna del reattore, e implementa la sua azione di controllo sulla potenza elettrica fornita alle resistenze del mantello. La temperatura massima di lavoro è di 500 °C. Sulla parte alta del reattore è installato un tubo del diametro esterno da 1/8" per l'inserimento di una termocoppia di misura della temperatura effettiva di reazione nel letto catalitico.

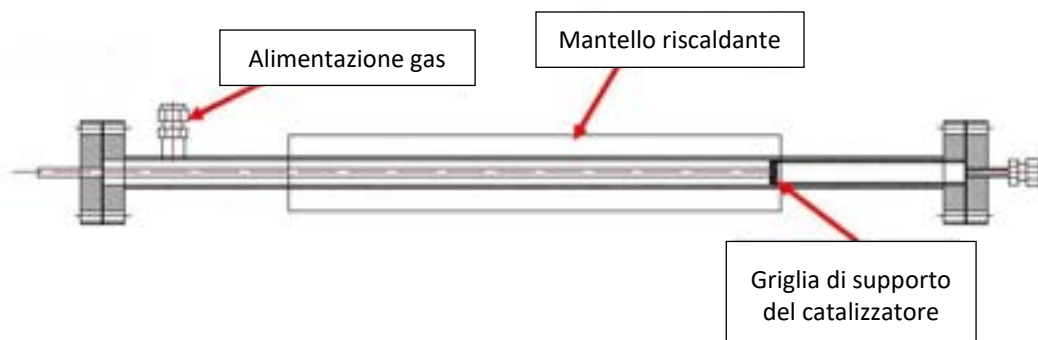


Figura 6: Schema di massima del reattore

Il reattore viene posto all'interno di un rack nel quale sono presenti altri componenti quali:

- valvole automatiche (SV1, SV2, V16, V17, V18);
- valvole manuali (V1, ..., V10, V19, V20);
- trasduttori di pressione (PT1...PT3);
- trasmettitori di temperatura (TT1...TT4);
- tubazioni di collegamento in acciaio inox con diametro 6 mm;
- valvole di sicurezza (PSV1, PSV2);
- regolatore di pressione elettronico (BPC-1);
- valvola di sfioro meccanica (BP-1).

Ancora all'interno del rack, e immediatamente a valle del reattore, è posto un condensatore e un raccoglitore delle condense certificati PED. Questi hanno la funzione di condensare e raccogliere l'acqua prodotta dalla reazione impedendo che la stessa possa giungere al sistema di analisi, interferendo sulle misure e/o danneggiandolo lo strumento.

A valle del sistema a 4 vie vi è il controllore di pressione, che consente di regolare la pressione a monte indipendentemente dalla portata volumetrica che lo attraversa. Le sezioni dell'impianto a valle del controllore di pressione sono, dunque, a pressione pressoché atmosferica.

A valle del controllore di pressione si ha un analizzatore (EMERSON) dotato di tre canali a infrarosso (nD-IR) per la misura delle concentrazioni di CO, CO₂ e CH₄, di un canale a termococonducibilità (TCD) per la misura della concentrazione di H₂ e di un canale paramagnetico per la misura di O₂. L'analizzatore è dotato di cavo ethernet e di interfaccia grafica per la visualizzazione e l'acquisizione dei risultati.

Per quanto riguarda la parte elettrica/elettronica, è presente un quadro elettrico in carpenteria metallica (di dimensioni 600x1800x400 e con alimentazione a 230 Volt).

Tutto il sistema viene gestito da un software, realizzato su PC, in grado di impostare le portate dei vari gas componenti la miscela reagente, di aprire e chiudere le valvole, di ricevere i dati dai vari sensori dell'impianto e di esportare i dati sul file esterno. Il PLC di gestione è un Siemens S7.

Per poter operare in modalità metanolo/DME l'impianto attuale necessita di una serie di modifiche. Dall'analisi termodinamica delle possibili miscele prodotte in uscita dal reattore si può notare che vengono prodotti notevoli quantitativi di condensabili (acqua soprattutto ma anche metanolo; e lo stesso DME al di sopra di certe concentrazioni, può in parte condensare nelle condizioni di analisi). Si rende necessario quindi, l'adozione di accorgimenti atti ad evitare la condensazione dei vapori e un sistema di analisi in grado di gestire tali miscele.

In

Figura 7 sono rappresentate la serie di modifiche in via di realizzazione.

1. Riscaldamento della tubazione in uscita dal reattore fino al punto di laminazione e prelievo da parte del sistema di analisi. Il sistema di riscaldamento dovrà essere previsto con controllore di temperatura che misura la temperatura della tubazione.
2. Valvola di laminazione riscaldata (riduttore di pressione riscaldato) in modo da compensare l'eventuale riduzione di temperatura provocato dalla laminazione. Il tratto a bassa pressione è necessario perché i sistemi di analisi dei gas prelevano generalmente a pressione quasi atmosferica o poco superiore. Inoltre lo si terrà in basso flusso in modo da avere
3. Analitica della miscela prodotta con tubazione o capillare riscaldato dal punto di prelievo (Gas Cromatografo).
4. Raccoglitore di condensa con valvola di scarico sul ramo del prelievo.
5. Rotametro per il controllo della portata nel ramo a bassa pressione.

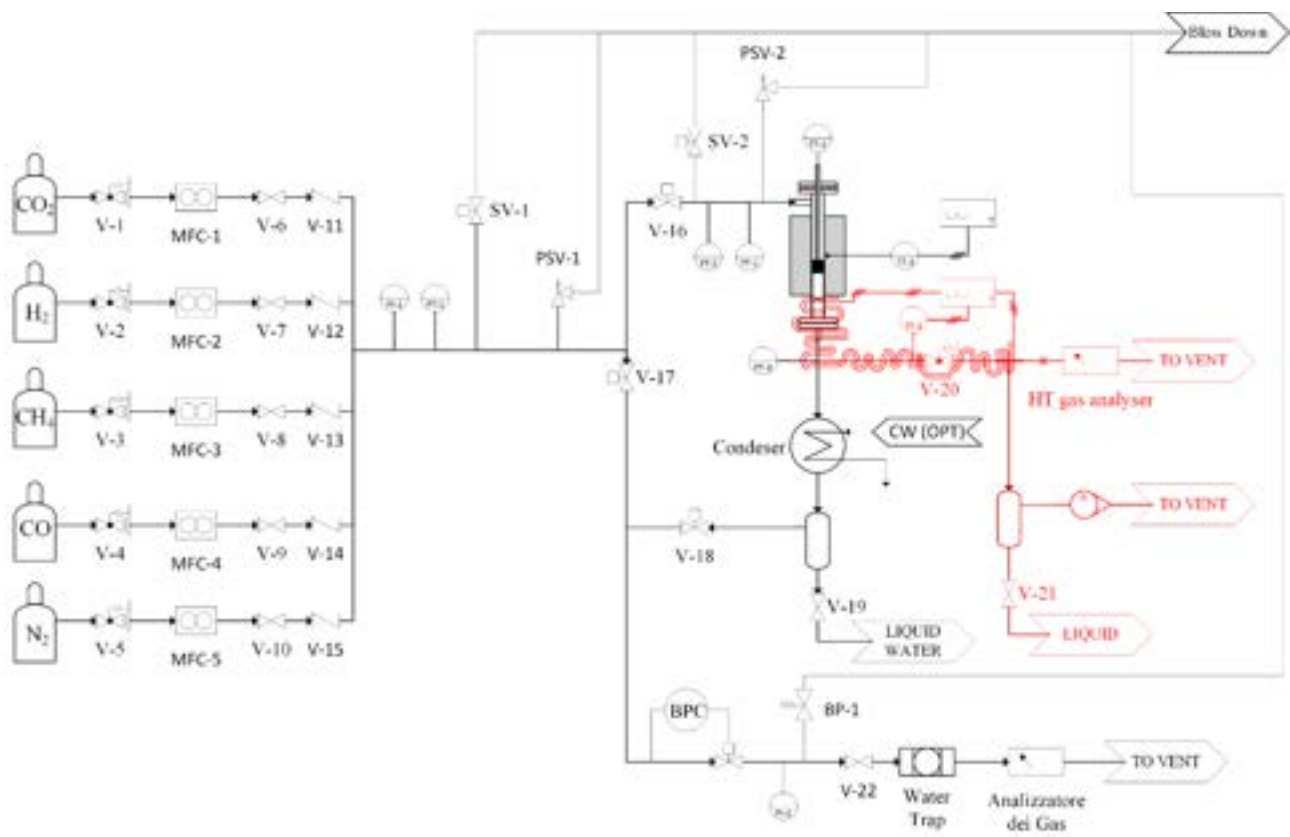


Figura 7: Modifiche all'impianto in via di realizzazione

4 Attività sperimentale

L'attività sperimentale si è estrinsecata in due differenti linee, la prima tesa alla messa a punto dell'impianto di testing dell'attività catalitica nelle reazioni in esame e l'altra a fornire elementi di collaborazione con ENEA su sistemi catalitici innovativi e promettenti, in questa prima fase caratterizzati presso POLITO mediante analisi TPD (Desorbimento a Temperatura Programmata) utilizzando la NH_3 come molecola sonda.

4.1 Test catalitici preliminari per la produzione di idrocarburi ossigenati

E' stato scelto un tipico catalizzatore bifunzionale per la sintesi del DME ($CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3/zeolite$) per condurre i test preliminari di reazione.

Il catalizzatore Cu-Zn, tipicamente sintetizzato per produrre il metanolo è stato preparato attraverso la tecnica della Solution Combustion Synthesis (SCS) utilizzando urea in eccesso come combustibile. La composizione desiderata del catalizzatore ha un rapporto in peso $CuO/ZnO/Al_2O_3 = 3/6/1$ con l'aggiunta del 10% w.b. di ZrO_2 ; le quantità di precursori necessarie sono riassunte in Tabella 2.

La suddetta composizione è risultata essere la migliore dai dati riportati da Zhao et al [14]. Il materiale ottenuto è stato pellettizzato, frantumato e setacciato in maniera da ottenere delle particelle di dimensioni comprese tra 250 e 500 micrometri.

Tabella 2: Ricetta catalizzatore

Reagente	Formula	Quantità (g)
Nitrato di alluminio	$Al(NO_3)_3$	3,30
Nitrato di zirconio	$Zr(NO_3)_4$	0,84
Nitrato di zinco	$Zn(NO_3)_2$	9,93
Nitrato rameico	$Cu(NO_3)_2$	4,13
Urea	CH_4N_2O	5,95

L'agente disidratante scelto è stata la zeolite Faujasite BCR-704 fornita da Sigma-Aldrich sotto forma di pellet. Anche in questo caso la zeolite è stata frantumata e setacciata per ottenere il taglio desiderato.

I due catalizzatori sono stati miscelati meccanicamente con un rapporto in massa 1/1. Una quantità pari a 1,89 g del catalizzatore così ottenuto è stata caricata nel reattore dell'impianto descritto nella sezione precedente. Il catalizzatore è stato attivato a una temperatura di 280 °C con una portata da 20 NI/h contenente 20% H_2 e 80% di N_2 per 5 ore.

La serie di test di attività catalitica è stata effettuata ad una temperatura pari a 260 °C e una pressione totale 20 bar assoluti, variando la velocità spaziale del gas reagente. In Figura 8 vengono riportate la conversione dell'anidride carbonica e la resa a ossigenati (metanolo e DME indistinguibili l'uno dall'altro con l'attuale setup sperimentale) al variare della space velocity.

Come si può notare, le conversioni ottenuti sono piuttosto basse a causa del range di tempi di permanenza scelto troppo piccolo per la reazione desiderata. Tuttavia, si osservano selettività molto interessanti, prossime al 70% rispetto alla miscela metanolo-DME, segnale del fatto che il catalizzatore appaia NON selettivo verso la formazione di metano (misurato con selettività attorno al 30%).

Il programma di attività futuro prevede la sintesi, la caratterizzazione e il testing di diversi catalizzatori (in parte derivanti dall'accordo di collaborazione con ENEA), effettuata una volta che il setup sperimentale sarà modificato come descritto nella sezione precedente in modo da consentire un'analisi più accurata della miscela gassosa prodotta.

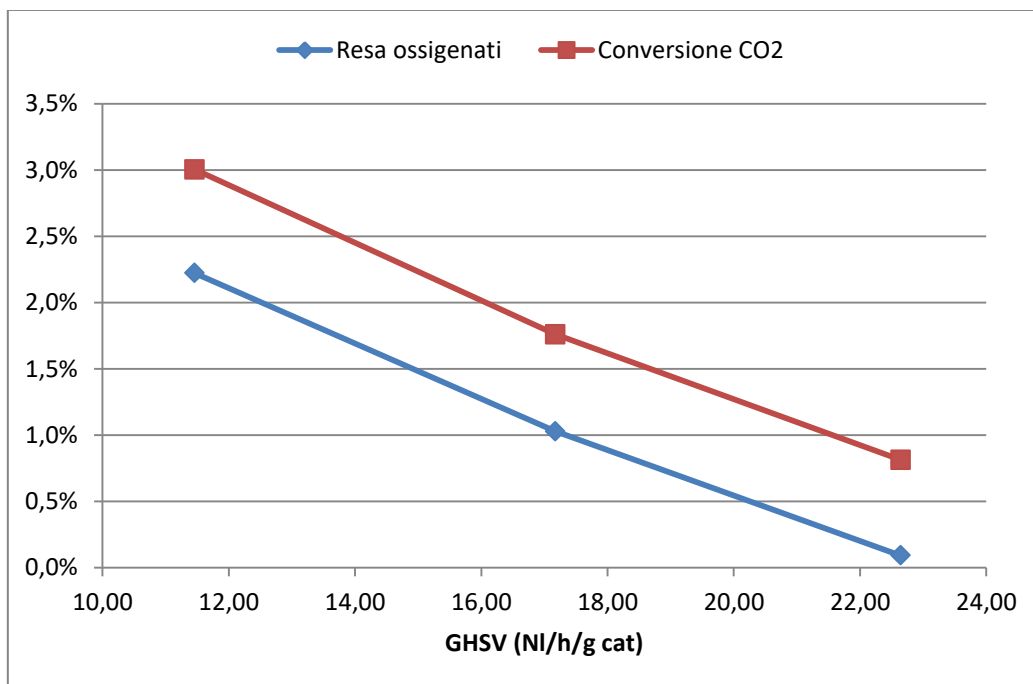

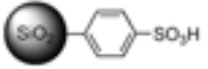



Figura 8: Risultati dell'attività catalitica al variare della Space Velocity (260 °C, 20 bara)

4.2 Analisi NH₃-TPD su campioni ENEA

È stata effettuata un'analisi di adsorbimento e desorbimento in programmata di temperatura (Temperature Programmed Desorption, TPD) di ammoniaca NH₃ su catalizzatori inviati da ENEA allo scopo di caratterizzare le proprietà acide delle superfici, che dall'analisi illustrata nel paragrafo precedente sembrano giocare un ruolo importante nella sintesi del DME. I catalizzatori analizzati sono stati acidi solfonici supportati su silice con differenti proprietà, in particolare silice pirogenica (o fumata) commerciale e silice mesoporosa ordinata, del tipo MCM41, drogata con Al (Sigma-Aldrich). I supporti sono stati funzionalizzati con acidi solfonici, in particolare acido propilsolfonico e acido fenilsolfonico, come dettagliato in Tabella 3.

Tabella 3: Catalizzatori testati a base acidi solfonici

Catalizzatore	Supporto	Gruppo funzionale	NH ₃ [μmol/g]
Sample1	MCM41	-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H 	8,36·10 ⁻²
Sample2	SiO ₂	-(C ₆ H ₄)-SO ₃ H 	6,63·10 ⁻²
Sample3	SiO ₂	-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H 	7,22·10 ⁻²
Sample6	SiO ₂ commerciale	-	2,75·10 ⁻¹
Sample7	MCM41 drogato con Al	-	3,15

Le prove sono state condotte in uno strumento ThermoQuest TPD/R/O 1100. In ogni esperimento, circa 200 mg di campione è stato trattato per 30 minuti in azoto, poi in un flusso di elio a 500 °C per un'ora seguito da raffreddamento fino a 100 °C. L'adsorbimento di ammoniaca è stato effettuato con un flusso di ammoniaca al 2 vol% in He a 100 °C per 1 h. L'ammoniaca fisisorbita è stata eliminata tramite flusso di elio a temperatura ambiente per 1 h. Il desorbimento dell'ammoniaca chemisorbita è stato condotto in flusso di elio in un intervallo di temperatura tra 25 e 500 °C e una rampa di riscaldamento di 5 °C/min. La quantità di

ammoniaca adsorbita è stata calcolata tramite integrazione dei picchi della curva dopo opportuna calibrazione con quantità certificata di ammoniaca.

Le curve di desorbimento in funzione della temperatura per i campioni descritti in Tabella 3 sono illustrate in Figura 9. Dall'integrazione dei picchi di desorbimento, sono stati calcolati i valori di ammoniaca chemisorbita, riportati in Tabella 3. Come è possibile notare, il supporto MCM41 presenta un valore di ammoniaca adsorbita più elevato rispetto alla silice pirogenica, dovuto al drogaggio con alluminio. I catalizzatori funzionalizzati con acidi solfonici presentano tutti valori di ammoniaca adsorbita inferiori di uno o due ordini di grandezza rispetto ai supporti. Questa evidenza non ha trovato riscontro nella letteratura e sarà oggetto di ulteriori indagini.

La funzionalizzazione dei supporti tramite acidi solfonici ha confermato, indipendentemente dal valore assoluto di ammoniaca adsorbita, l'incremento del carattere acido dei catalizzatori, con il campione 2 (SiO_2 funzionalizzato con acido fenilsolfonico) che presenta un maggiore contenuto di siti acidi forti (picchi ad alta temperatura) dovuto alla presenza dell'anello aromatico nella catena del gruppo funzionale. Viceversa, il campione 1 (MCM41 funzionalizzato con acido propilsolfonico) presenta un elevato contenuto di siti acidi deboli (picco a bassa temperatura), rispecchiando il carattere mostrato dal solo supporto, con preponderanza di siti acidi deboli. Il campione 3 presenta un comportamento intermedio, con presenza di siti acidi sia deboli sia forti.

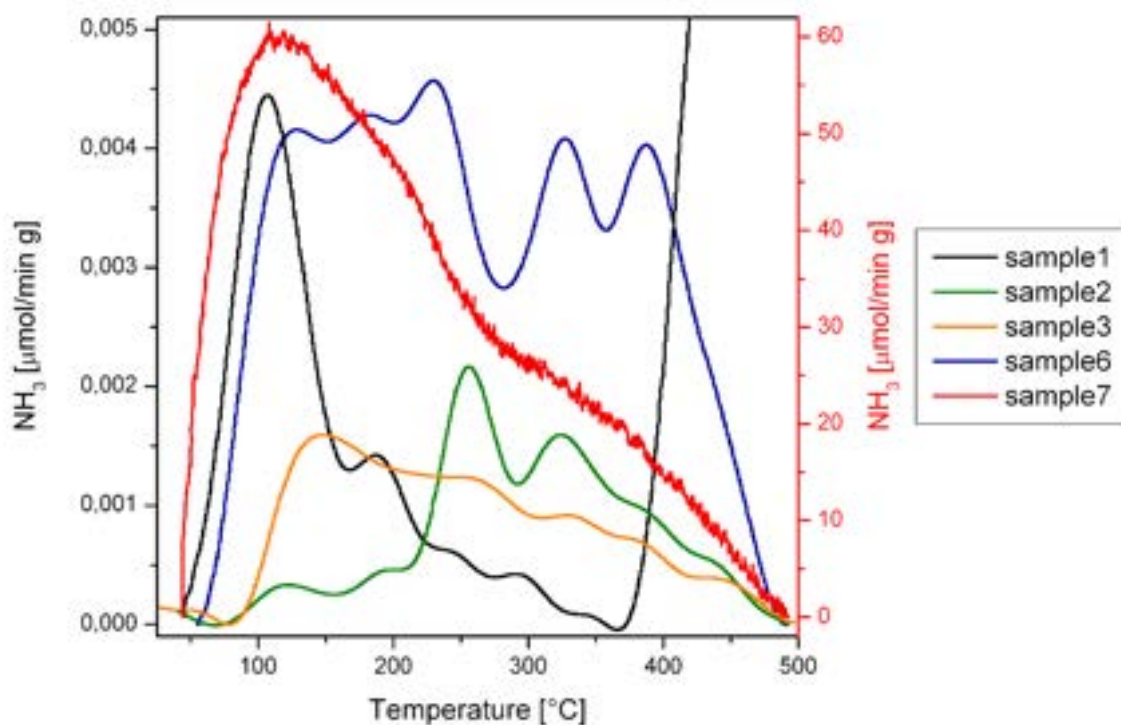


Figura 9: Curve di desorbimento di ammoniaca al variare della temperatura (NH₃-TPD)

5 Conclusioni

È stato condotto uno studio a carattere preliminare sul processo catalitico di idrogenazione diretta della anidride carbonica a dimetiletere (DME). I risultati dell'analisi termodinamica del sistema reattivo hanno mostrato che la resa a DME è una funzione decrescente della temperatura e crescente della pressione, essendo il processo basato su una reazione esotermica caratterizzata dalla diminuzione del numero di molecole di prodotti, rispetto ai reagenti. Nelle condizioni operative approcciabili nel set-up sperimentale

messo a punto (T compresa tra RT e 550 °C, e P compresa tra 1 e 35 bar), sono stati individuati ragionevoli valori di compromesso per le condizioni operative attorno a valori di pressione dell'ordine di 20 bar e temperatura di 200-250 °C.

L'analisi di letteratura ha messo in evidenza che la funzione catalitica nel processo debba essere duplice: da un lato si deve accelerare la cinetica di idrogenazione della CO₂ a metanolo (con metalli di transizione, soprattutto Cu, dispersi su una serie di possibili promotori/supporti, quali SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, ZnO, oppure con metalli nobili quali Au, Ag e In), dall'altra deve essere promossa la disidratazione del metanolo stesso per formare DME, attraverso l'uso di catalizzatori con funzioni acide (per esempio, zeoliti in forma idrogeno quali la H-ZSM-5).

Il set-up sperimentale a disposizione per l'indagine di laboratorio sul processo era già esistente, sebbene concepito per l'esecuzione di test catalitici in pressione per la reazione di Sabatier (metanazione). Sono state quindi progettate e pianificate una serie di modifiche da apportare all'impianto da laboratorio sostanzialmente tese a rendere possibile l'analisi anche dei prodotti condensabili (metanolo e DME). Questo tipo di interventi sono attualmente in corso nei Laboratori del Politecnico di Torino.

L'attività sperimentale condotta è stata di tipo duplice. Da un lato, il set-up di laboratorio esistente è stato utilizzato per effettuare i primi esperimenti pilota di idrogenazione di CO₂ in condizioni più favorevoli alla formazione di DME, ottenendo risultati incoraggianti su sistemi catalitici convenzionali (CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃/zeolite di tipo FAU), preparati con il metodo della Solution Combustion Synthesis. Dall'altro, sono state studiate le proprietà acide di alcuni materiali di tipo mesoporoso di potenziale interesse per il processo, mediante la tecnica TPD di ammoniaca, evidenziando come la concentrazione e la forza dei siti acidi sia fortemente dipendente dal metodo di preparazione del materiale.

Questa fase di studio preliminare suggerisce le strade da seguire per il lavoro futuro. È allo studio la preparazione di materiali innovativi a carattere catalitico bi-funzionale, sviluppati in collaborazione con il centro ENEA di Casaccia, le cui proprietà acide saranno caratterizzate mediante tecnica TPD di ammoniaca e le cui proprietà catalitiche saranno studiate nelle condizioni operative qui individuate (200-250 °C e 20-30 bar di pressione) per la reazione di idrogenazione di CO₂ a DME.

6 Riferimenti

- An, X., Zuo, Y.-Z., Zhang, Q., Wang, D.-z., & Wang, J.-F. (2008). Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on a CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47*, 6547–6554.
- Bonura, G., Cordaro, M., Spadaro, L., Cannilla, C., Arena, F., & Frusteri, F. (2013). Hybrid Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *140-141*, 16–24.
- Frusteri, F., Cordaro, F., Cannilla, C., & Bonura, G. (2015). Multifunctionality of Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, *162*, 57-65.
- Gao, W., Wang, H., Wang, Y., Guo, W., & Jua, M. (2013). Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Journal of Rare Earths*, *31(5)*, 470-475.
- Guangxin, J., Yisheng, T., & Yizhuo, H. (2006). A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO₂ Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*, 1152-1159.
- Ki-Won, J., Rao, R. K., Jung, M.-H., & Lee, K.-W. (1998). The CO₂ Hydrogenation towards a mixture of methanol and dimethyl ether: investigation of hybrid catalysts. *Bulletin Korean Chemical Society*, *19(4)*, 466-470.
- Martin, O., Mart, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., . . . Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, *55(21)*, 6261-6265.
- Spencer, M. S. (1998). Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts. *Catalysis Letters*, *50*, 37-40.
- Spencer, M. S. (1999). The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, *8*, 259-266.
- Sun, K., Lu, W., Wang, M., & Xu, X. (2004). Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Communications*, *5*, 367–370.
- Wang, S., Mao, D., Guo, X., Wu, G., & Lu, G. (2009). Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Catalysis Communications*, *10*, 1367–1370.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Go, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical society reviews*, *40*, 3703–3727.
- Wen-Jie, S., Ki-Won, J., Ho-Suk, C., & Kyu-Wan, L. (2000). Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *17(2)*, 210-217.
- Zhao, Y., Chen, J., & Zhang, J. (2007). Effects of ZrO₂ on the Performance of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*(16), 389–392.

7 Abbreviazioni ed acronimi

DME	_____	dimetiletere
MCM-41	_____	Mobil Composition of Matter No. 41
PLC	_____	Programmable Logic Controller
RWGS	_____	Reverse Water Gas Shift
SCS	_____	Solution Combustion Synthesis
SRK	_____	Soave-Redlich-Kwong

TPD _____ Temperature Programmed Desorption

ZSM-5 _____ Zeolite Socony Mobil-5

Appendice: Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Il gruppo di ricerca “Catalytic Reaction Engineering for Sustainable Technologies” (CREST) del Politecnico di Torino, Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia, include 10 membri accademici e 20 ricercatori a contratto, tra cui 9 studenti di Dottorato, con competenze differenti e complementari (ingegneria chimica e biochimica, chimica industriale, scienza della catalisi e scienza dei materiali).

Obiettivo generale del gruppo di Ricerca è lo studio di processi chimici innovativi che perseguano il fine di sviluppare un modello di società più sostenibile. Lo strumento si estrinseca in cinque tipologie di approccio (sezioni del gruppo):

1. la bioraffineria, ovvero lo sfruttamento di biomasse al fine di produrre combustibili o prodotti chimici ad alto valore aggiunto di derivazione rinnovabile
2. i processi innovativi per l'energia e la protezione dell'ambiente, quali il re-impiego e la valorizzazione dei rifiuti, il contenimento dell'impatto ambientale dei processi convenzionali e i processi catalitici per applicazioni in ambito energetico e ambientale
3. il monitoraggio della qualità e della sicurezza dei prodotti dell'industria agroalimentare
4. le tecnologie che impiegano risorse rinnovabili per la mitigazione delle emissioni di CO₂ e la sua valorizzazione impiegandola come materia prima per la produzione di altri prodotti chimici e/o combustibili.

I processi di bioraffineria (sezione 1) hanno come obiettivo la valorizzazione delle biomasse di origine lignocellulosica o animale attraverso la produzione di monomeri a valore aggiunto o di combustibili gassosi. Le linee di ricerca attive sono: i) Aqueous Phase Reforming (APR) di composti organici diluiti in soluzione acquosa, per la produzione di H₂ rinnovabile; ii) reforming autotermico di biogas per la produzione di H₂; iii) valorizzazione della lignina attraverso processi catalitici ossidativi e non; iv) metodi biologici ed enzimatici per la conversione di scarti lignocellulosici; v) idrogenazione selettiva di zuccheri esosi e pentosi; vi) conversione di grassi animali e vegetali in combustibile; vii) Life Cycle Assessment (LCA).

I processi chimici e catalitici per l'energia e la protezione dell'ambiente (sezione 2) tendono allo sviluppo di catalizzatori per l'abbattimento di inquinanti, allo studio di processi di sfruttamento/valorizzazione/re-impiego dei rifiuti, al contenimento dell'impatto ambientale dei processi di produzione e alla ricerca fondamentale su catalizzatori eterogenei, foto-catalizzatori ed elettro-catalizzatori. In quest'ambito, sono attive le tematiche di: i) trattamento catalitico delle emissioni in ambito automotive; ii) abbattimento catalitico degli ossidi di azoto; iii) processi catalitici omogenei ed eterogenei in fase liquida; iv) sistemi catalitici multifunzionali; v) fotocatalisi per l'abbattimento di inquinanti; vi) lubrificanti innovativi per applicazioni automotive; vii) metodi di riuso di scarti della filiera agroalimentare; viii) trattamenti ossidativi avanzati catalitici ed elettrochimici per la produzione di energia rinnovabile e purificazione delle acque.

La missione dei processi sostenibili per l'agroindustria (sezione 3) è lo studio di processi e tecnologie sostenibili per il monitoraggio della qualità e della sicurezza dei prodotti dell'industria agroalimentare, attraverso le attività di: i) qualità e sicurezza di prodotti agroalimentari attraverso il monitoraggio di indicatori; ii) monitoraggio di processi e di prodotti mediante tecniche non distruttive; iii) sintesi di molecole a valore aggiunto per l'industria agroalimentare, iv) foodomica: qualità, autenticità, sicurezza di prodotti agroalimentari mediante lo studio olistico dei metaboliti caratterizzanti le matrici alimentari sia come prodotto finito che durante il processo produttivo; v) nutri-metabolomica: studio delle interazioni metaboliche alimento – uomo (animale) per la verifica di claims alimentari o per il miglioramento delle pratiche alimentari; vi) messa a punto e applicazione e di tools chemiometrici per l'automazione di processi di analisi dati spettroscopici inserita nel contesto del monitoraggio e controllo dei processi produttivi o di trasformazione alimentare.

La mitigazione e valorizzazione della CO₂ verso una economia low-carbon (sezione 4) ha come scopo lo sviluppo di tecnologie e processi innovativi e sostenibili che impiegano risorse rinnovabili per la riduzione e valorizzazione della CO₂ attraverso la conversione della CO₂ a prodotti con elevato valore aggiunto come combustibili o composti chimici (es. syngas, metanolo, DME, metano, etc) e bioplastiche (es. PHA) e la riqualificazione dei suoli. Questo si attua nelle attività di: i) studio di sistemi foto/elettro-catalitici multifunzionali che integrano riduzione della CO₂ con processi ossidativi avanzati; ii) produzione di

combustibili solari attraverso la fotosintesi artificiale; iii) processi biologici anaerobici o elettrochimici di conversione di CO₂ e syngas in bio-plastiche o bio-metano; iv) processi catalitici termochimici (es. power to fuel); v) approcci sostenibili per la riqualificazione di suoli desertici con l'uso di materia organica di scarto; vi) modellazione e simulazione di processi; vii) Life Cycle Assessment (LCA).