



Ricerca di Sistema elettrico

Studio della reazione di disidratazione del metanolo per la produzione di dimetiletere

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi

STUDIO DELLA REAZIONE DI DISIDRATAZIONE DEL METANOLO PER LA PRODUZIONE DI DIMETILETERE (DME)

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi (ENEA)

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: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: tecnologie di produzione di combustibili da CO₂ e H₂

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IL DIMETILETERE (DME)	5
2.1 DME COME COMBUSTIBILE ALTERNATIVO	5
2.2 SINTESI DME	6
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	9
3.1 DISIDRATAZIONE DEL MeOH.....	9
3.2 APPARATO SPERIMENTALE	11
4 RISULTATI E DISCUSSIONE	12
4.1 PROCEDURA ANALITICA	12
4.2 ATTIVITÀ CATALITICA.....	13
5 CONCLUSIONI.....	17
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

La transizione verso l'utilizzo di combustibili a minore impatto ambientale è un processo probabilmente necessario, prima di arrivare a soluzioni ad emissioni zero, come i veicoli elettrici o ad idrogeno. Fra le possibili soluzioni alternative ai combustibili di origine fossile si possono annoverare il metanolo ed il dimetiletere (DME). Sia metanolo che DME sono ottenibili da CO₂ e H₂; è quindi notevole l'interesse verso processi che consentano il riciclaggio di CO₂ in questi prodotti.

Il DME è il prodotto della disidratazione del metanolo che a sua volta è ottenuto dalla idrogenazione di CO₂. La sintesi di DME può quindi essere condotta in due step separati, ma può anche avvenire in un unico stadio se si utilizzano gli opportuni catalizzatori. Lo stadio di sintesi del metanolo richiede l'impiego di elevate pressioni mentre la disidratazione avviene in condizioni molto più blande.

La nostra attività, per la prima annualità del Piano Triennale 2015/17, si è concentrata sullo studio della reazione di disidratazione di MeOH in condizioni di pressione atmosferica e nell'intervallo di temperatura fra 100 °C e 400 °C. La reazione avviene comunemente su catalizzatori acidi quali allumina e zeoliti. Lo studio riportato nel presente report riguarda l'uso dei catalizzatori usuali e di un gruppo di catalizzatori innovativi in cui una matrice inorganica è funzionalizzata con gruppi solfonici.

Dei nuovi catalizzatori è stata testata l'efficienza nei confronti della disidratazione del MeOH e sono state avviate le prime indagini sulla loro stabilità.

I risultati hanno evidenziato il positivo effetto della presenza dei gruppi solfonici su matrici debolmente acide come la silice, mentre per catalizzatori quali l'MCM-41 caratterizzati da elevato sviluppo superficiale quindi piccole dimensioni dei pori, è stata misurata una diminuzione della resa a seguito della solfonazione. L'introduzione dei gruppi solfonici ha però sempre comportato un aumento della selettività nei confronti del DME.

La possibilità infine di poter modulare la natura del gruppo solfonico introdotto sulla matrice inorganica, offre lo spunto per ulteriori approfondimenti che ci consentano di giungere ad un catalizzatore efficiente sia in termini di resa di reazione che di selettività oltre che stabile nel tempo.

1 Introduzione

L'aumento della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è il principale responsabile dell'effetto serra con la conseguente crescita della temperatura media sul pianeta. Per contenere l'aumento della temperatura a 2°C entro il 2030, come auspicato dai recenti accordi in ambito COP21, è necessario disporre di un vasto ventaglio di soluzioni che possano essere applicate nei vari casi. Se per i paesi sviluppati è p.e. importante l'aumento dell'efficienza energetica, per i paesi in via di sviluppo potrebbe essere necessario pensare a modelli diversi di approvvigionamento energetico. Come contributo alla ricerca di soluzioni innovative, i processi che considerano la CO₂ come *raw material* possono svolgere un importante ruolo. La utilizzazione della CO₂ è già una realtà se pensiamo all'EOR o all'impiego di questo gas nell'industria alimentare o al suo impiego nella sintesi dell'urea. Lo sviluppo di processi di *green chemistry*, che usano CO₂ come fonte di carbonio, è certamente da incentivare e fra i prodotti ottenibili, un ruolo assolutamente preminente lo hanno i combustibili.

La conversione di CO₂ a metano è ben documentata fin dai primi anni dello scorso secolo ed esiste una fiorente letteratura sull'argomento. Molto di quello che è stato fatto però considera la CO₂ o il CO contenuti nel *syngas* a sua volta ottenuto da gassificazione di carbone o dal *reforming* del metano. Più recenti sono invece gli interessi nella trasformazione di CO₂ proveniente da gassificazione di biomasse o da *flue gas* da impianti di potenza. Per questi ultimi, che rappresentano processi a zero emissione netta, resta aperto il problema della cattura e purificazione della CO₂ in maniera efficiente e sicura.

Oltre al metano sono possibili altre soluzioni alternative ai combustibili di origine fossile e fra queste si possono annoverare il metanolo ed il dimetiletere (DME). Sia metanolo che DME sono ottenibili da CO₂/CO e H₂; è quindi notevole l'impatto che il riciclaggio di CO₂ in questi prodotti, potrebbe avere sull'economia mondiale.

Il metanolo, utilizzato come carburante in motori a benzina già dagli anni '60 del secolo scorso, è un composto di grandissimo interesse per la possibilità di essere trasformato in una grande varietà di prodotti, tra cui le olefine [1].

Il prodotto della disidratazione del metanolo, cioè il dimetiletere (DME), è invece idoneo a sostituire il gasolio nei motori diesel [2, 3]. Per il DME sono possibili altri impieghi che vanno dall'uso come gas domestico all'uso come sorgente di idrogeno per fuel cell [4, 5].

2 Il dimetiletere (DME)

2.1 DME come combustibile alternativo

Il dimetiletere, noto anche come metossimetano, avendo una formula chimica CH₃-O-CH₃, è l'etere più semplice. Il DME è un gas a temperatura ambiente e pressione atmosferica e può essere liquefatto a 6 atm a 25°C, consentendo così il suo stoccaggio e trasporto con piccole modifiche alle tecnologie già utilizzate per la distribuzione dell'LPG. Il DME è un composto organico volatile, non cancerogeno, non teratogeno, non mutageno e non tossico.

Esiste un notevole interesse verso l'utilizzo del DME come carburante, sia per le auto (dove potrebbe essere utilizzato in miscela con il GPL), sia per gli autocarri, dove è particolarmente adatto in quanto il suo numero di cetano è superiore a quello del gasolio (il numero di cetano è un indicatore del comportamento alla combustione: quanto più è alto, tanto più l'accensione è rapida e la combustione è completa).

Le potenzialità del DME risiedono nelle sue proprietà fisiche comparabili a quelle dei combustibili basati sul petrolio (es. LPG, propano e butano). Le proprietà fisiche del DME e degli altri combustibili comunemente utilizzati sono riportati nella Tabella 1.

Il punto di ignizione del DME è molto simile a quello del diesel. L'alto numero di cetano, il punto di ebollizione basso (-25°C), l'alto contenuto di ossigeno (35% in peso), le bassissime emissioni di particolato

(NO_x e CO) e l'assenza di emissioni di composti solforati, sono caratteristiche importanti per un combustibile che si candida a sostituire quelli attuali.

Tabella 1. Proprietà fisiche del DME e di altri combustibili alternativi

Property	Methane CH ₄	DME CH ₃ OCH ₃	MeOH CH ₃ OH	EtOH C ₂ H ₅ OH	Diesel -
Molar weight (g mol ⁻¹)	16.04	46.07	32.04	46.07	198.4
Carbon content (wt. %)	73.3	52.2	37.5	52.2	87
Hydrogen content (wt. %)	23.9	13.0	12.5	13.0	13
Oxygen content (wt. %)	0	34.8	50	34.8	0
Sulfur content (ppm)	7-25	0	0	0	~250
Boiling point (°C)	-162	-24.9	64	78	125-400
Density (g/cm ³)	0.00072	0.661	0.792	0.785	0.856
Air/fuel ratio	17.2	9.0	6.5	9.0	14.7
Auto-ignition temperature	540-560	235	350	420	250
Heat of vaporization (kJ/kg)	509	460	1103	900	600
Cetane number	-	>55	5	<15	40-55
Octane number	120	-	108	111	-
Heating value (MJ/kg)	49	28.8	21.3	26.8	42.5

2.2 Sintesi DME

Attualmente, il DME è prodotto dal Gas Naturale attraverso un processo industriale che comprende a) la generazione di syngas; b) la sintesi di metanolo; c) la disidratazione di metanolo a DME (sintesi indiretta). In prospettiva, molto attraente risulta l'integrazione degli stadi di sintesi del metanolo (b) e di disidratazione del metanolo (c), al fine di apportare un miglioramento globale nell'economia di processo (sintesi diretta) (Figura 1).

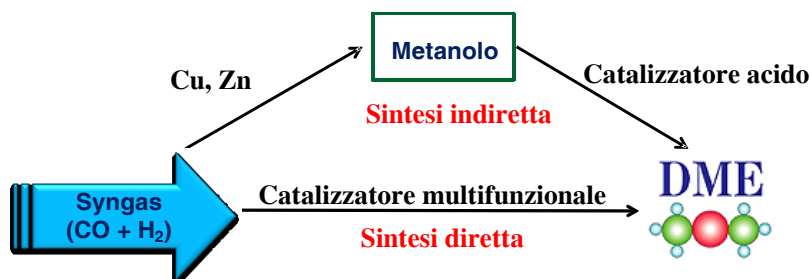


Figura 1. Processi sintetici per la produzione del DME

Nella Figura 2, che segue, è riportata la resa di conversione all'equilibrio per la trasformazione di H₂ e CO₂ in metanolo, alla pressione di 5 MPa; e la resa di conversione all'equilibrio per la disidratazione del metanolo in DME sempre a 5 MPa.

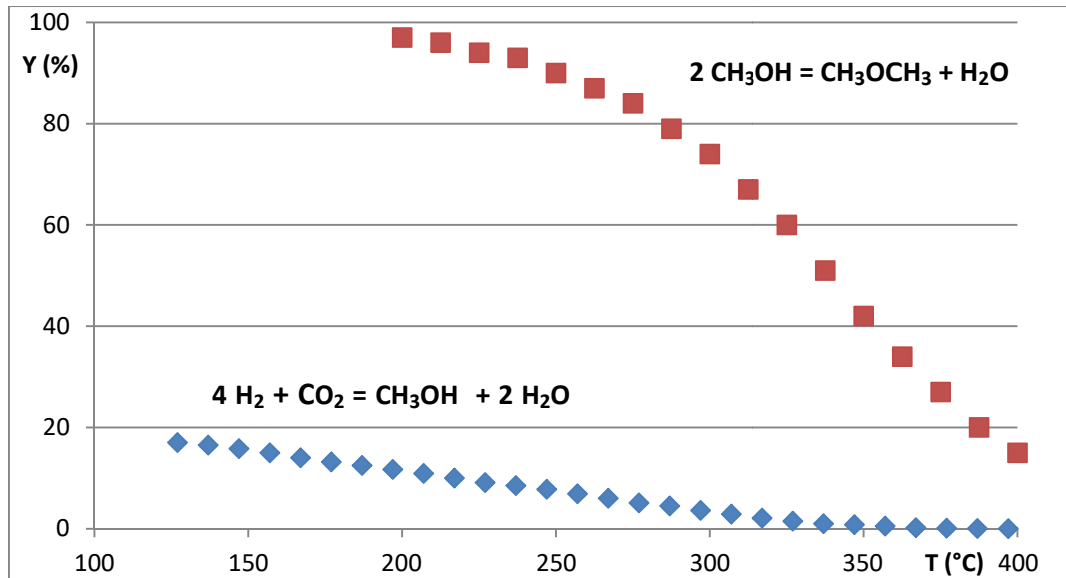


Figura 2. Resa termodinamica per la conversione di H₂ e CO₂ in MeOH e per la disidratazione di MeOH a DME, P = 5MPa

Nella Figura 3 si riporta invece l'equilibrio di conversione a metanolo e DME per un syngas in funzione della composizione del syngas [6].

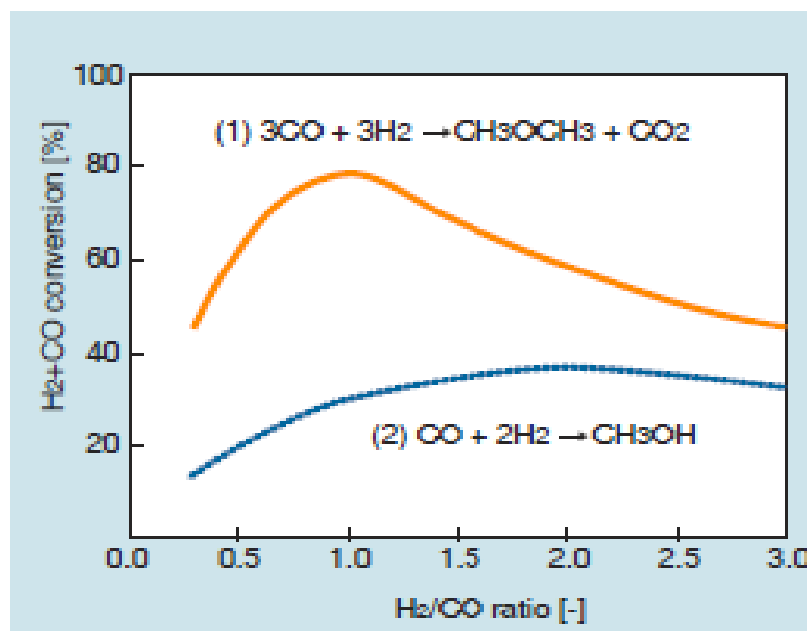
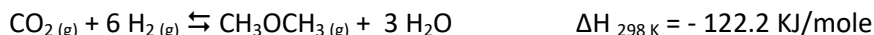


Figura 3. Equilibrio di conversione del gas di sintesi (280°C, 5 MPa) [6]

Le basse rese di DME derivanti dalla bassa conversione a metanolo possono essere superate ricorrendo alla sintesi diretta. Quest'ultimo processo riduce di molto i costi di produzione e rende economicamente proponibile la tecnologia.

Il processo diretto procede in un singolo reattore dove avviene la sintesi catalitica del metanolo e la sua disidratazione in-situ per formare il DME. Il principale vantaggio rispetto alla sintesi indiretta è il superamento dei limiti termodinamici dovuti alla sintesi del metanolo.

Sebbene esista un'ampia letteratura sulla fattibilità del processo sintetico del DME *via* syngas, pochi sono gli articoli scientifici riguardanti la sintesi del DME attraverso idrogenazione della CO₂:



In ogni caso, a prescindere dall'approccio sintetico adottato, sono sempre coinvolte 3 reazioni indipendenti nella sintesi del DME da miscele di CO₂/H₂:

Sintesi del metanolo (1)



Disidratazione del metanolo (2)



Reazione di spostamento del gas d'acqua (3)



I catalizzatori per la sintesi diretta di DME da CO₂ dovrebbero essere in grado di favorire le reazioni (1) e (2) ed inibire la formazione di CO mediante la RWGS (3). Tradizionalmente per la sintesi del metanolo si utilizzano catalizzatori a base di Cu e ZnO mentre per la disidratazione a DME vengono impiegati materiali acidi come l'allumina e le zeoliti. I catalizzatori per la sintesi diretta sommano i due precedenti componenti e realizzano la conversione di CO₂ in DME. Nella Tabella 2 sono illustrate le condizioni sperimentali tipiche per la sintesi diretta del DME [7].

Tabella 2. Condizioni sperimentali per la sintesi diretta di DME

Condizioni di reazioni	
Temperatura (°C)	240-280
Pressione (bar)	30-80
H ₂ /CO	0.5-2.0
Carico di catalizzatore (kg _{CAT} *h/kg*mol)	3.0-8.0

La temperatura viene mantenuta relativamente bassa per bloccare la RWGS, mentre come si può notare sono richieste pressioni elevate per favorire la formazione di MeOH.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività, prevista durante la prima annualità, è stata divisa in due fasi: i) disidratazione del metanolo, che procede a pressione atmosferica, da condurre presso i laboratori ENEA-Casaccia; ii) studio della reazione diretta, che richiede alte pressioni, condotto dal co-beneficiario Politecnico di Torino. Nel presente rapporto tecnico saranno riportati solo i risultati dello studio condotto in ENEA.

3.1 Disidratazione del MeOH

La disidratazione del MeOH a DME è una tipica reazione catalizzata dagli acidi. Questa reazione è stata studiata approfonditamente in varie condizioni sperimentali. A seconda del catalizzatore usato, la temperatura di reazione varia da 110°C a 370°C e la pressione da 1 bar a 20 bar (Tabella 3).

Tabella 3. Catalizzatori e condizioni sperimentali per la disidratazione del MeOH [8]

Feed composition	Catalyst	Temp. (°C)	Pressure (bar)
MeOH-water	γ -alumina	270-370	16
MeOH-N ₂	Clinoptilolite-zeolite	310-350	1
MeOH-water-N ₂	m-ZSM-5	220-320	10
MeOH-water	Sulphonic acid ion exchange resin	118-150	20
MeOH-water	Amberlyst-35	110-135	9
MeOH-He	Y and ZSM-5	180-310	1
MeOH-N ₂	H-mordenite	200-300	1
MeOH-N ₂	γ -alumina	140-230	10
MeOH-water	γ -alumina	290-360	2.1
MeOH	γ -alumina and HZSM-5	150-400	1

La disidratazione del MeOH può portare alla formazione di DME, olefine o idrocarburi a seconda del catalizzatore e della temperatura di reazione utilizzati. Un'elevata acidità del catalizzatore, Bronsted o Lewis, comporta una maggiore formazione di olefine o idrocarburi. Tali reazione inoltre sono accelerate e favorite a dispetto della formazione di DME a temperature superiori a 300°C.

I principali catalizzatori usati sono allumina e zeoliti che presentano però alcune criticità. L'allumina ha una selettività migliore verso il DME a causa dell'assenza di forti siti acidi di Brønsted presenti invece sulle zeoliti. Il maggiore ostacolo però al suo utilizzo è rappresentato dalla scarsa stabilità idrotermica in quanto la presenza di acqua conduce ad una rapida disattivazione del catalizzatore. Inoltre, anche le alte temperature richieste per la sintesi diretta del DME potrebbero rappresentare un ulteriore problema per questo materiale. Le zeoliti, in particolare le zeoliti HZSM-5, che hanno proprietà idrofobiche e siti di Brønsted moderatamente acidi sono più attive e stabili per la disidratazione del MeOH ma si disattivano rapidamente a causa della formazione/deposizione di specie carboniose (fouling). Molto usate sono anche le resine scambiatrici nella loro forma acida (p.e. Amberlite); in questo caso la criticità maggiore deriva dalla termolabilità. La disidratazione del metanolo è dunque una reazione fortemente influenzata dalla natura dei siti acidi (Brønsted o Lewis) e dalla loro forza acida. Quindi un attento controllo delle proprietà acide è necessario per lo sviluppo di un buon catalizzatore capace di sintetizzare DME dal metanolo con alta attività catalitica, selettività e stabilità.

Acidi di Brønsted e Lewis in fase omogenea sono i catalizzatori più frequentemente utilizzati in catalisi. Purtroppo, il loro utilizzo pone molti problemi a livello economico e ambientale. Infatti, quando si utilizzano gli acidi di Lewis, sono necessari grandi quantità e sono richiesti numerosi step di work-up. Inoltre, essendo richieste più delle quantità stechiometriche, grandi quantità di anioni sono rilasciate nel mezzo acquoso con la necessità quindi di neutralizzare l'ambiente di reazione. Quindi è utile avere un catalizzatore solido acido che possa essere filtrato e riutilizzato.

La nostra attività sperimentale, oltre che utilizzare i classici catalizzatori (allumina, silice, zeoliti) si è focalizzata sullo studio di una nuova classe di catalizzatori acidi non convenzionali in cui un supporto inorganico amorfo come SiO_2 oppure mesoporoso come l'MCM-41, è funzionalizzato con una funzione acida solfonica. I vantaggi di questa classe di catalizzatori sono la loro elevata area superficiale, le idonee caratteristiche acide e l'elevata resistenza termica. Sono inoltre materiali economici, facili da maneggiare e da riciclare e godono della modularità nella sintesi cosicché le loro proprietà acide e steriche possono essere adattate alle necessità richieste.

Generalmente, il supporto gioca un ruolo molto importante nell'attività catalitica della reazione. La silice utilizzata come supporto negli acidi solfonici ha una struttura non ordinata con canali irregolari ed una larga distribuzione delle dimensioni dei pori. Questo materiale ha il vantaggio di essere facilmente disponibile ed economicamente vantaggioso. Comunque, a causa delle irregolarità delle dimensioni dei pori, la fase attiva del catalizzatore può penetrare nei pori più piccoli durante l'ancoraggio e quindi, risultare non facilmente accessibile ai reagenti.

Gli (Alluminio)silicati mesoporosi presentano interessanti proprietà catalitiche. Questi materiali sono sintetizzati con l'aiuto di micelle come surfattanti. I materiali M41S, tra i quali l'MCM-41 è il più noto, possiedono dei canali uniformi con diametri che hanno dimensioni tra 1.5 e 10 nm.

La famiglia M41S è composta da tre tipi di materiali che hanno un'area superficiale molto alta (spesso più di $700 \text{ m}^2/\text{g}$) e che differiscono per l'orientamento spaziale:

- MCM-41 con arrangiamento mono-dimensionale dei canali esagonali;
- MCM-48 con orientamento tridimensionale dei canali cubici;
- MCM-50 con un organizzazione lamellare, ma molto stabile dei canali.

L' MCM-41 è il materiale più studiato della famiglia dell'M41S in quanto elevati valori dell'area superficiale e del volume dei pori unito al vantaggio pratico nell'ancoraggio della fase attiva al supporto. Si ottiene così un catalizzatore in cui:

- i reagenti e i prodotti possono facilmente diffondere e raggiungere i siti cataliticamente attivi;
- la fase attiva può essere contenuta nei mesopori;
- si possono ottenere siti attivi ben distribuiti e che non interagiscono tra di loro.

Sia la silice amorfa che l'MCM-41 puramente siliceo non hanno un'acidità apprezzabile, ma l'acidità può essere introdotta attraverso l'incorporazione di ioni metallici come alluminio, titanio e zirconio nella sua struttura [9]. Un altro metodo alternativo per introdurre l'acidità sul supporto siliceo è la funzionalizzazione dei gruppi idrossilici presenti in superficie con silani contenenti gruppi acidi. Infatti i catalizzatori testati durante questa attività sperimentale rientrano in questo approccio sintetico. I nostri catalizzatori sono stati forniti dal prof. Maggi dell'Università di Parma e la descrizione dettagliata della sintesi di questi materiali (Figura 4) è riportata ampiamente nel lavoro di tesi dal titolo "Supported sulfonic acids: solid catalysts for batch and continuous flow synthetic processes" presentata dal dr. Piscopo dell'Università di Parma.

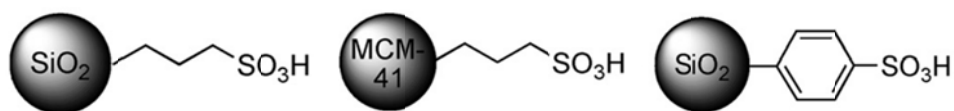


Figura 4. Catalizzatori testati per la disidratazione del MeOH

Schematicamente i catalizzatori sono costituiti da unità propil solfoniche o benzen solfoniche ancorate su supporto inorganico quale SiO_2 o MCM-41 (Figura 4).

Gli acidi solfonici sono composti organici che esibiscono una forza acida comparabile a quella degli acidi solforici e benzensolfonici. Siccome è appurato che la conversione del MeOH a DME dipende dal numero di siti acidi mentre la selettività a DME dalla forza acida, questa nuova classe di catalizzatori potrebbe essere utilmente impiegata per questa reazione.

3.2 Apparato sperimentale

In letteratura la reazione è stata condotta in diversi tipi di reattori come lo slurry, reattore a letto fluido, a letto fisso e a flusso tubolare [10]. Lo schema dell'impianto realizzato e utilizzato è riportato nella Figura 5 e possiamo suddividerlo in tre blocchi principali: il sistema di alimentazione (B1), il reattore (B2) ed il sistema analitico (B3).

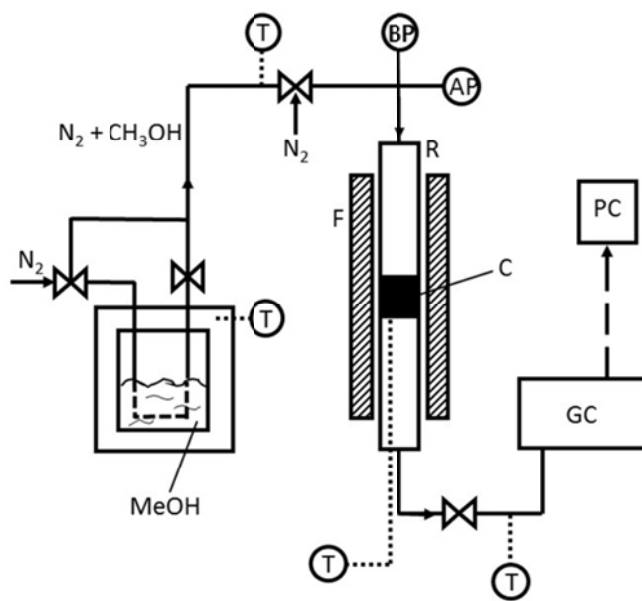


Figura 5. Schema dell'impianto sperimentale per la reazione di disidratazione del metanolo a DME.

Termocoppia (T), manometro a bassa pressione (BP), manometro ad alta pressione (AP), reattore (R), fornace tubolare (F), catalizzatore (C), gascromatografo (GC)

Il metanolo liquido è contenuto in un bubbler di acciaio inox controllato in temperatura; un gas di trasporto – N_2 – viene fatto gorgogliare nel metanolo e la miscela gassosa N_2+MeOH è inviata al reattore (R); un flusso addizionale di azoto può essere aggiunto prima dell'ingresso al reattore. I flussi di N_2 sono controllati e misurati da flussimetri di massa (MKS). Il reattore è un cilindro di acciaio inox di lunghezza pari a 50 cm e di diametro interno di 0,4 cm (questo permette di trascurare la diffusione radiale e considerare il reattore come un Plug Flow Reactor); il reattore è alloggiato in una fornace tubolare (F) (Carbolite TFZ). Nella zona mediana del reattore, dove è garantita l'uniformità della temperatura ($\pm 2,5$ °C), è posizionato il catalizzatore (C). Due manometri, uno di bassa pressione (BP) ed uno di alta pressione (AT) permettono la lettura della pressione di reazione rispettivamente fino a 1000 torr e 9 bar. I prodotti di reazione, in uscita dal reattore, vengono analizzati da un gascromatografo (GC) (Thermo TRACE 1300) equipaggiato con colonna capillare Rt-U-BOND – 30 m (RESTEK) e rivelatore FID (Flame Ionization Detector) particolarmente indicato per i composti ossigenati e gli idrocarburi. Tutte le linee di immissione dei reagenti e di raccolta dei prodotti di reazione sono riscaldate a 120 °C per evitare la condensazione di acqua e alcol. La temperatura di reazione è letta con una termocoppia (T3) a diretto contatto col catalizzatore.

I valori dei principali parametri sperimentali usati sono riportati nella seguente Tabella 4:

Tabella 4. Parametri sperimentali per i test catalitici

Temperatura reazione (°C)	Pressione (atm)	Flusso di N ₂ (mL/min)	Flusso MeOH(g) (mL/min)
100-450	1	10	0.9-1.7

4 Risultati e discussione

4.1 Procedura analitica

Le prime fasi dell'attività sono state dedicate al testing dell'apparato ed alla definizione delle procedure di alimentazione del metanolo gassoso. Dopo la valutazione di diverse soluzioni sperimentali si è deciso di adottare il sistema del gorgogliamento di N₂ nel bubbler termostato. Questa soluzione assicura un più accurato controllo della quantità di metanolo inviato al reattore, anche se è limitata dai bassi valori di flusso ottenibile. La misura della quantità di metanolo gassoso inviata è stata effettuata in tre modi diversi:

- i) Per differenza fra i flussi in uscita ed in entrata al bubbler;
- ii) Condensazione del metanolo gassoso per lunghi periodi di flussaggio e pesando l'alcool raccolto;
- iii) Misurando l'aumento di pressione in un volume costante in un certo intervallo di tempo quando si flussa solo N₂ (a flusso noto) e flussando N₂+MeOH

Queste misure hanno permesso di valutare i seguenti flussi di metanolo in funzione della temperatura, quando il flusso di azoto al bubbler è di 10 sccm:

T MeOH (°C)	F MeOH (sccm)
20	0.88
30	1.50
40	1.75

Un'altra importante fase è stata la ricerca e la definizione delle migliori condizioni analitiche che permettessero la misura gascromatografica del metanolo e del DME. L'analisi della letteratura ed una numerosa serie di prove sperimentali, ci hanno permesso di definire le condizioni analitiche in cui sono stati acquisiti tutti i dati gascromatografici riportati nella presente relazione:

Colona capillare: Rt-U-BOND 30 m

Rivelatore FID – TCD: 250 °C; H₂ 5 mL/min, Aria 350 mL/min

Gas di trasporto: He flusso costante 15 mL/min

T_{forno}: Rampa da 100 °C a 140 °C (20 °C/min)

La linearità del segnale gascromatografico contro il flusso di metanolo inviato, ci ha consentito di tarare il nostro apparato e di scegliere accuratamente, variando la temperatura del bubbler, flussi di metanolo compresi fra 0.88 sccm e 1.75 sccm.

Nelle condizioni analitiche riportate prima si ottiene una buona separazione dei picchi relativi ai vari componenti della nostra miscela di reazione. I tempi di ritenzione dei componenti principali sono riportati nella seguente tabella:

Componente	Tr (minuti)
Metano	0.7
Etano	0.74
Propano/propene	0.85
DME	1
MeOH	1.2
Et-O-Me	1.28
DEE	1.8
EtOH	2.1

4.2 Attività catalitica

I catalizzatori studiati, con le loro principali caratteristiche, sono riportati nella tabella 5:

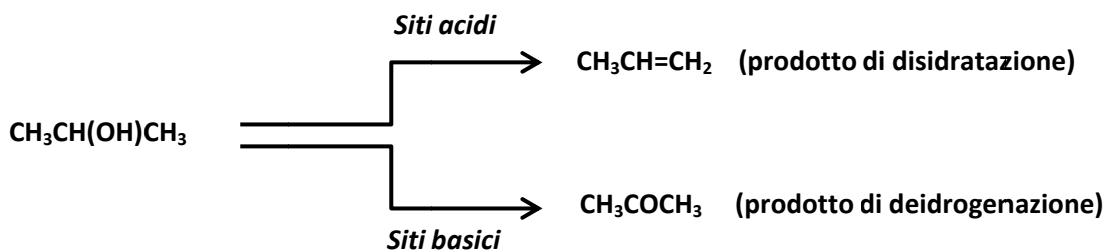
Tabella 5. Proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori testati

Catalizzatore	Area Superf. iciale (m ² /g)	Acidità (m _{eq} H ⁺ /g)
SiO ₂ amorfa	200	-
γ-Al ₂ O ₃	250	-
MCM-41	970	-
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	510	0.23
MCM-41-(CH ₂) ₃ -SO ₃ H	970	2.53
SiO ₂ -(C ₆ H ₄)-SO ₃ H	445	0.65

I vari catalizzatori sono alloggiati nella zona centrale del reattore metallico per assicurare una temperatura uniforme su tutto il letto catalitico. Tipicamente la lunghezza del letto catalitico è di 10 mm e il diametro della sezione utile è di 4.8 mm; il volume di catalizzatore risulta pertanto essere 0.19 cm³. Le quantità di catalizzatori impiegati sono comprese tra 50 mg e 300 mg.

Come ci si attende, la funzionalizzazione del supporto con il gruppo solfonico comporta un aumento dell'acidità. Inoltre anche la natura della catena idrocarburica incide sulla forza acida del catalizzatore.

Poiché nei vari meccanismi proposti, come riportato in letteratura [11, 12, 13], si fa riferimento sia a siti acidi che basici presenti sulla superficie del catalizzatore, seguendo il suggerimento di Campelo et al. [14], è stata verificata la natura della superficie catalitica mediante reazione di disidratazione/deidrogenazione con isopropanolo. Infatti su siti acidi l'isopropanolo per disidratazione dà il propene; mentre su siti basici l'isopropanolo per deidrogenazione dà l'acetone secondo il seguente schema:



Dall'analisi dei cromatogrammi si nota una elevata propensione dell'isopropanolo a disidratarsi su MCM-41-(CH₂)₃SO₃H già a 125 °C: si ottiene infatti solo propilene senza alcuna traccia del prodotto di

deidrogenazione. Questo catalizzatore si conferma quindi fortemente acido con una acidità totalmente Brönsted.

Quando l'isopropanolo è inviato su silice si notano invece i picchi tanto del propene che dell'acetone confermando la natura sia acida che basica della superficie di SiO₂.

Una prima valutazione dell'attività catalitica dei vari catalizzatori può essere espressa in termini di resa di conversione cioè *moli DME prodotto/moli MeOH inviate*.

Nella Figura 6 è riportata la resa di conversione, dei materiali testati per la reazione di disidratazione del metanolo nell'intervallo di temperatura 100 °C – 400 °C. La Figura 3a riporta la resa per i tre tipi di catalizzatori utilizzati: allumina, silice e zeolite (MCM-41). La Figura 3b riporta la resa di conversione per due catalizzatori costituiti da silice funzionalizzata con due diversi gruppi solfonici (propil-solfonico e fenil-solfonico). La Figura 3c è relativa ad una zeolite funzionalizzata con un gruppo propil-solfonico.

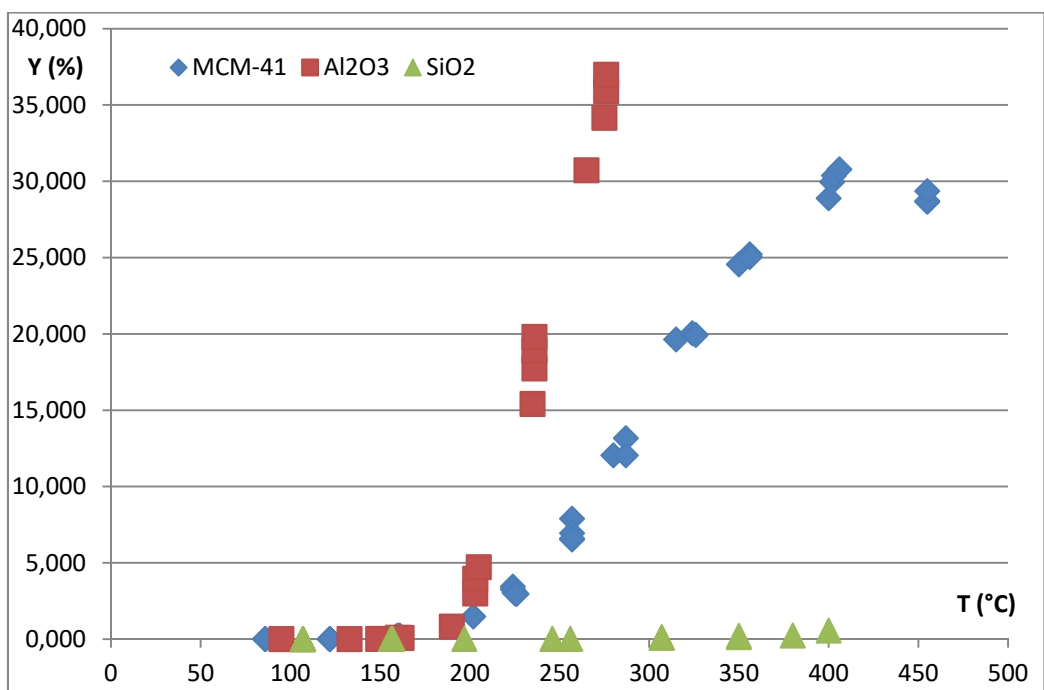


Figura 3a. Resa di reazione in funzione della temperatura per tre catalizzatori diversi

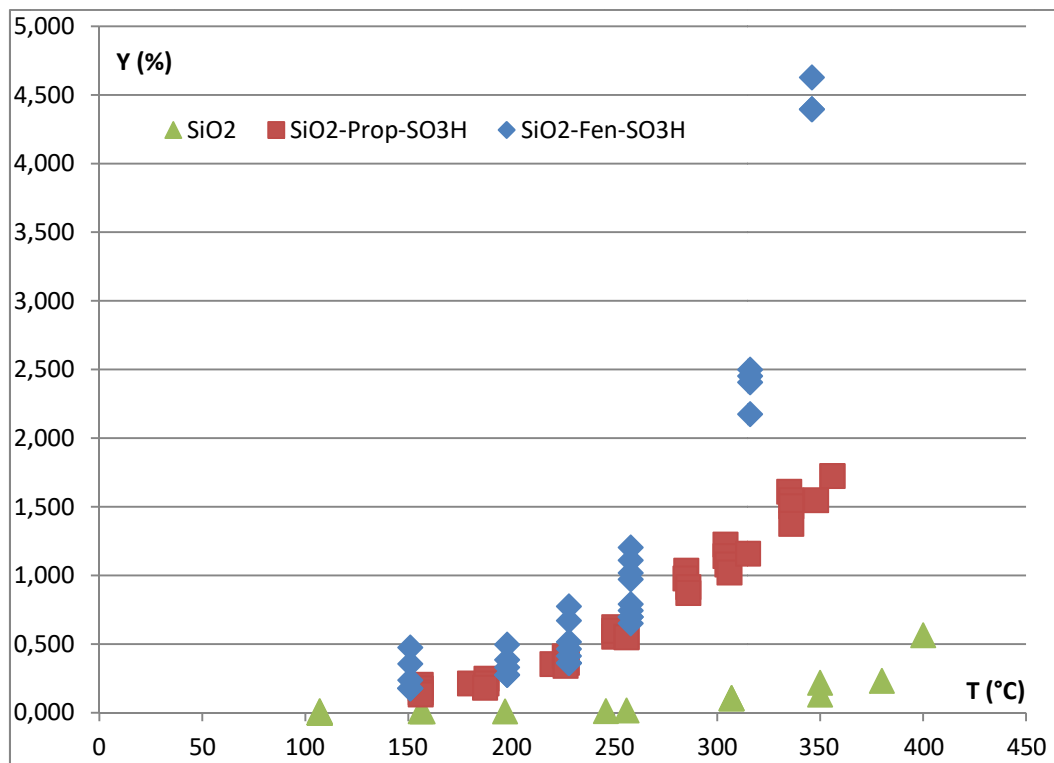


Figura 3b. Resa di reazione in funzione della temperatura per tre catalizzatori diversi

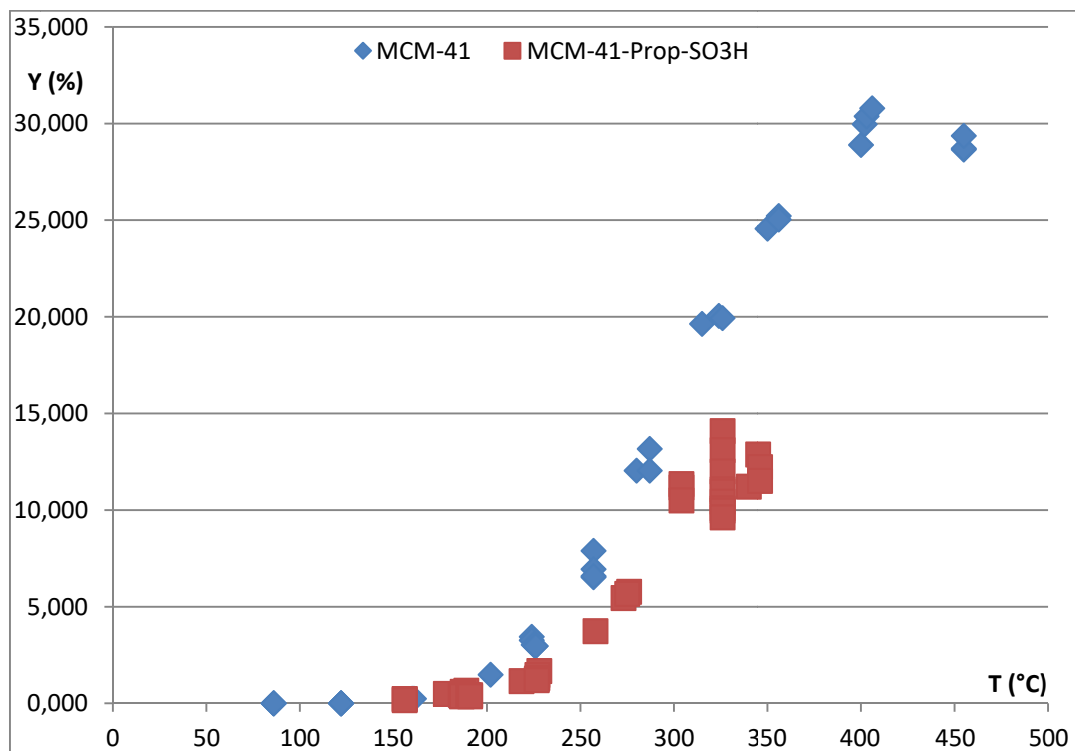


Figura 3c. Resa di reazione in funzione della temperatura per due catalizzatori diversi

La diversa efficienza di silice, zeolite (MCM-41) ed allumina si può apprezzare nella Figura 3a. La maggiore efficienza dell'allumina può essere ascrivita alla sua maggiore acidità.

L'effetto dell'aumento della acidità è evidente dal confronto riportato nella Figura 3b tra la silice t.q. e la silice funzionalizzata con due diversi gruppi solfonici. La silice t.q. mostra scarsa efficienza a tutte le temperature mentre la funzionalizzazione attiva notevolmente il catalizzatore e l'effetto è tanto maggiore quanto maggiore è l'acidità. Infatti la silice funzionalizzata con un gruppo benzen-solfonico è più efficiente di quella funzionalizzata col gruppo propil-solfonico grazie alla sua maggiore acidità: 0.65 meq H⁺/g contro 0.23 meq H⁺/g. Infine nella Figura 3c, relativa al confronto fra MCM-41 ed MCM-41 funzionalizzato, si può notare come oltre che alla acidità bisogna considerare anche altri fattori, p.e. la accessibilità ai siti catalitici, per valutare l'efficacia di un catalizzatore. Infatti la funzionalizzazione aumenta l'acidità del catalizzatore, ma la resa cala probabilmente a causa di un effetto di "mascheramento" dei siti attivi da parte della porzione propil-solfonica.

Un'altra caratteristica molto importante di questi materiali è che disidratano il metanolo a DME con una buona selettività; in particolare, i catalizzatori supportati su silice hanno evidenziato una selettività migliore rispetto a quelli ancorati sulla matrice alluminosilicato. Infatti a temperature inferiori a 300°C l'MCM-41 funzionalizzato pur essendo cataliticamente molto attivo nella disidratazione del metanolo, porta alla formazione di prodotti indesiderati come olefine e idrocarburi che invece si osservano sulla silice funzionalizzata a temperature superiori a 350°C. Questi risultati sperimentali sono perfettamente in accordo con i dati riportati in letteratura [15]; mentre la conversione dipende dall'acidità del catalizzatore, la selettività è correlata alla forza dei siti acidi e l'MCM-41 solfonato (Tab.5) è il catalizzatore con l'acidità più alta tra quelli testati.

La stabilità dei vari catalizzatori è stata verificata con prove di durata fino a 8 ore. Le stabilità per la γ -allumina e per la silice funzionalizzata col gruppo propil-solfonico sono riportate nella successiva Figura 4.

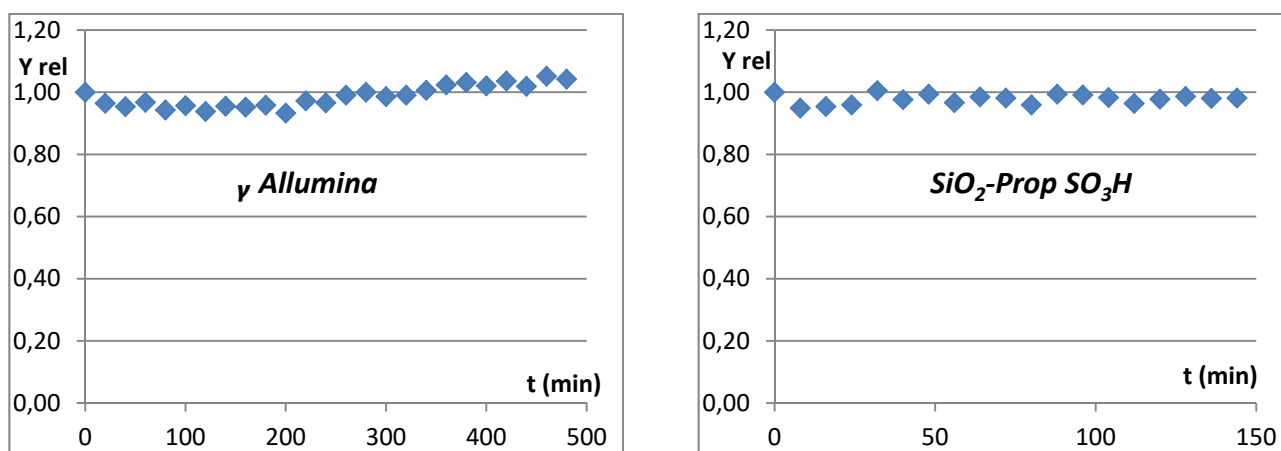


Figura 4. Resa di conversione relativa in funzione del tempo per allumina e silice funzionalizzata

Allumina: Tr = 281 °C; P = 1.05 atm

Silice funz.: Tr = 286 °C; P = 1.09 atm

Yrel rappresenta la resa di conversione MeOH/DME rispetto al valore iniziale. Nelle condizioni da noi verificate tutti i catalizzatori hanno mostrato buona stabilità, anche se è necessario fare prove per tempi molto più lunghi.

Un'altra prova della stabilità ci è fornita dall'analisi SEM sui catalizzatori, prima e dopo aver lavorato. Sia la morfologia che la composizione superficiale (analisi EDS) dei vari campioni non sembra subire apprezzabili variazioni dopo diversi run di catalisi. Come esempio sono riportate, nella Figura 5, due immagini SEM della silice funzionalizzata col gruppo benzen-solfonico. E' interessante notare come nonostante la temperatura raggiunta durante la conversione catalitica sia stata anche superiore a 300 °C, la componente organica (C) ancorata sulla matrice inorganica (S) non abbia subito degradazione. Infatti l'analisi EDS rivela la presenza di C e S sia nel campione tal quale (immagine a sinistra della Fig. 5) che in quello usato (immagine destra di Fig. 5).

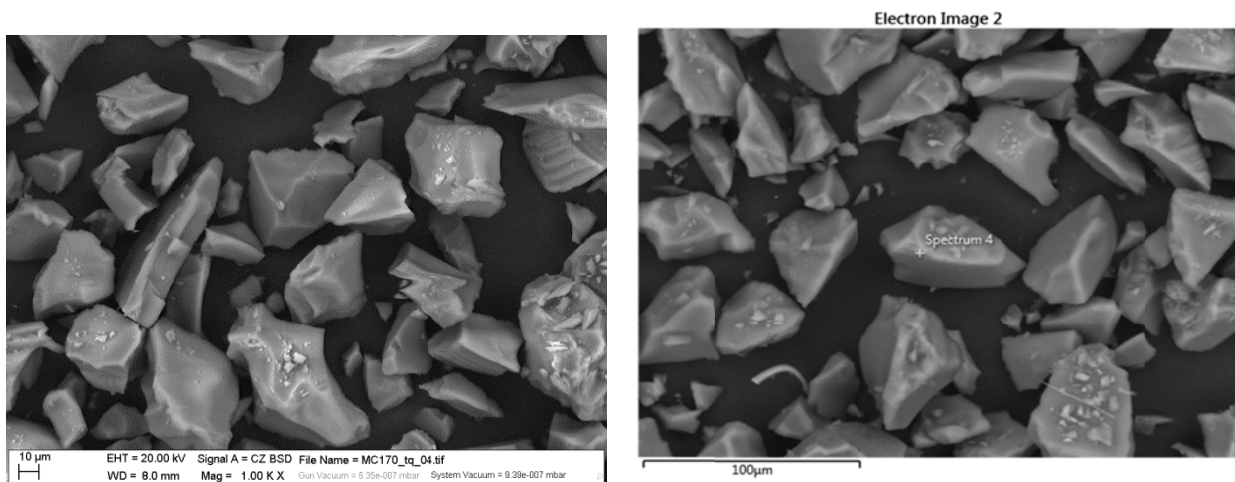


Figura 5. Immagini SEM di due campioni di $\text{SiO}_2\text{-Fen-SO}_3\text{H}$ prima (sinistra) e dopo l'uso (destra) nella reazione catalitica di conversione del MeOH in DME.

5 Conclusioni

La conversione di CO_2 a combustibile è un buon metodo per ridurre le emissioni del gas clima alterante e per immagazzinare energia in eccesso sotto forma chimica. La conversione a DME permette di produrre un combustibile idoneo sia per gli usi domestici che come carburante in sostituzione del diesel.

Nel presente rapporto sono riportati i risultati relativi alla prima parte dello studio sulla riduzione catalitica di CO_2 a DME. Lo studio ha riguardato il secondo stadio della reazione, cioè la disidratazione del metanolo. Sono stati utilizzati sia catalizzatori acidi convenzionali, come silice, allumina e zeoliti che catalizzatori innovativi costituiti da una matrice inorganica funzionalizzata con una porzione acida solfonica. È stata studiata la stabilità termica di questi nuovi catalizzatori e la loro capacità di modificare le prestazioni della matrice inorganica. Su silice è stato osservato un notevole aumento dell'efficienza di conversione quando questa è funzionalizzata con gruppi propil-solfonici o benzen-solfonici. L'effetto è meno evidente quando il substrato inorganico è l'MCM-41.

I catalizzatori hanno mostrato inoltre buona stabilità nel tempo sia in termini di mantenimento dell'efficienza di conversione che di conservazione delle proprietà morfologiche.

I catalizzatori studiati si prestano bene ad essere impiegati in reazioni di disidratazione del metanolo grazie alle loro proprietà acide, sono inoltre materiali modulabili nel senso che la porzione acida solfonica può essere adattata a piacimento modificandone sia le caratteristiche acide che steriche.

6 Riferimenti Bibliografici

- [1] G.A. Olah, et al., "Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons", *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487-498.
- [2] C. Arcoumanis, et al., "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", *Fuel* 87 (2008) 1014-1030.
- [3] T.A. Semelsberger, et al., "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *J. of Power Sources* 156 (2006) 497-511.
- [4] M. Marchionna, et al., "Fundamental investigation on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses", *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1255-1261.
- [5] E.D. Larson, H. Yang, "Dimethyl ether (DME) from coal as a household cooking fuel in China", *Energy for Sustainable Development VIII(3)* (2004) 115-126.
- [6] Y. Ohno, M. Omiya, 12th ICCS Coal Conversion in DME, (2003) 2-6.
- [7] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, O. Inokoshi, Y. Ohno, *Studies in surface science and catalysis*, 147, (2004) 379-384.
- [8] Y. Tavan, S.H. Hosseini, M. Ghavipour, M.R.K. Nikou, A. Shariati, *Chemical Engineering and Processing* 73 (2013) 144-150.
- [9] S.P. Naik et al., *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 183-190.
- [10] S. Alamolhoda, M. Kazemeini, A. Zaherian, M.R. Zakerinasab, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 2059-2068.
- [11] L. K. Rihko et al. "Kinetic model of the etherification of isoamylenes with methanol", *Ind. Eng. Chem.Res.* 36 (1997) 614-621.
- [12] W. Lu et al. "Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5455-5464.
- [13] J. Bandiera and C. Naccache "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: model with acid and basic active centres", *Appl. Cat.* 69 (1991) 139-148.
- [14] J. M. Campelo et al. "Conversion of alcohols (α -methylated series) on AlPO_4 catalysts", *J. Cat.* 151 (1995) 307-314.
- [15] N. Khandan et al., *Applied Catalysis A: General* 349 (2008) 6-12.

7 Abbreviazioni ed acronimi

EOR: Enhanced oil recovery

RWGS: Reverse water gas shift