



Ricerca di Sistema elettrico

Messa a punto di un processo di conversione catalitica di miscele gassose CO_2/H_2 in dimetiletere (DME)

V. Barbarossa, R. Viscardi

MESSA A PUNTO DI UN PROCESSO DI CONVERSIONE CATALITICA DI MISCELE GASSOSE CO₂/H₂ IN DIMETILETERE (DME)

V. Barbarossa, R. Viscardi (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon' - Utilizzo della CO₂ per la produzione di combustibili e "chemicals"

Obiettivo: d.2 - Utilizzo di CO₂/H₂ per la produzione di DME

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	13
2.1 PARTE SPERIMENTALE	13
2.2 DISIDRATAZIONE DEL METANOLO.....	14
2.3 SINTESI DIRETTA DI DME DA MISCELE GASSOSE H ₂ /CO ₂	18
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23

Sommario

L'attività per la presente annualità è stata incentrata nella prima parte ancora sulla disidratazione del metanolo con formazione di dimetiletere. Sono stati studiati in particolare il Nafion e l'ossido di grafene e confrontati con i materiali innovativi sviluppati nelle precedenti due annualità del PAR 2015-16. Il primo, caratterizzato da una matrice organica perfluorurata mostra notevole attività a basse temperature, analogamente all'Aquivion; mentre il secondo si è rivelato poco attivo e sensibile alla temperatura, mostrando segni di degradazione intorno ai 200 °C.

Nella seconda parte è stato completato l'allestimento dell'impianto da laboratorio che consente di operare sia la disidratazione del metanolo che la sintesi diretta di DME da miscele gassose CO₂ e H₂. I primi test sono stati condotti con un catalizzatore commerciale specifico per la sintesi di metanolo da CO₂ e H₂ – Copper Based Methanol Synthesis Catalyst (Alfa Aesar). Il catalizzatore è stato impiegato fino a pressioni di 7 bar e con temperature fino a 250 °C, mentre la miscela di alimentazione è stata costituita da H₂ e CO₂ gassosi in rapporto variabile da 2 a 4. Il catalizzatore commerciale (CBMS), nostro materiale di riferimento per la sintesi di metanolo, è stato miscelato con catalizzatori acidi (γ-allumina, MCM-41-Ph-SO₃H; Aquivion) per effettuare la sintesi diretta di DME. I risultati hanno confermato la necessità di operare in condizioni di pressione elevata per ottenere rese di conversione paragonabili ai valori attesi termodinamicamente.

1 Introduzione

1.1 Sintesi del DME da CO₂/H₂

IL DME è una sostanza volatile che esiste nella forma liquida quando la pressione è superiore a 0.5 MPa, cosicché è di solito stoccato come liquido. Le proprietà fisiche del DME sono elencate nella Tabella 1. Il DME non è tossico ed attualmente ha molte applicazioni così da attrarre una grande attenzione sia dal punto di vista accademico che industriale. Può essere usato come carburante pulito, perché è l'etere più semplice avendo soltanto un legame C-H e C-O senza un legame C-C e possiede un alto contenuto di ossigeno con bassa produzione di particolato solido [1]. Dopo la combustione infatti non è presente alcun composto azotato o solforato che sono dannosi per l'ambiente. Il DME possiede un alto numero di cetano, superiore al diesel cosicché può essere una valida alternativa come combustibile [2, 3]. Ha proprietà chimico-fisiche simili al GPL e può essere usato come suo sostituto [3]. Inoltre viene utilizzato al posto dei clorofluorocarburi come aerosol propellente ed è quindi vantaggioso ai fini della conservazione dello strato di ozono [4, 5]. Può essere impiegato come intermedio chimico per la produzione di prodotti chimici quali aromatici alchilici, dimetilsolfato, acetato di metile, olefine e altri ancora [6]. Inoltre, è anche un'efficiente vettore energetico di H₂ con applicazioni nelle celle a combustibile [7].

Tabella 1. Proprietà fisiche del DME

Proprietà	
Formula molecolare	C ₂ H ₆ O
Massa molare	46.07 g mol ⁻¹
Aspetto	Gas incolore
Odore	Tipico
Densità	0.735g/mL (liquido a -25°C)
Punto di fusione	-141°C
Punto di ebollizione	-24°C
Solubilità in acqua	71 g dm ⁻³ (a 20°C)
log P (@ 25 °C)	0.022
Pressione di vapore	1.5 bar

Il DME viene sintetizzato tradizionalmente attraverso un processo che avviene in due stadi; nel primo step si sintetizza metanolo da CO/H₂ in un reattore ad alta pressione (50-100 bar) e a temperature medie di 220-280°C su un catalizzatore a base di rame [8, 9] mentre nel secondo step il metanolo è disidratato a DME in un secondo reattore a pressione atmosferica su un catalizzatore acido. Nella Figura 1 sono illustrati i due step tradizionali per la sintesi del DME:

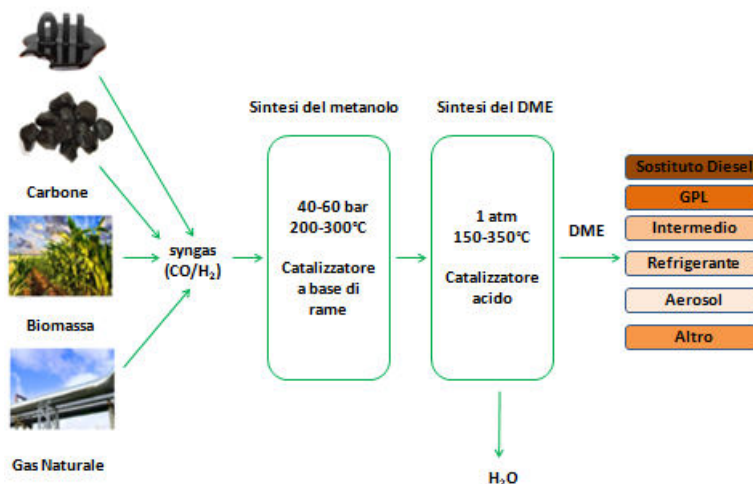


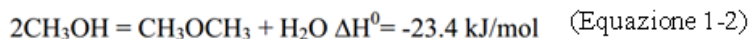
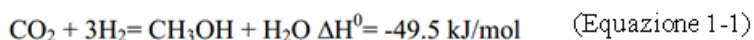
Figura 1. Diagramma schematico per la sintesi del DME

La sintesi diretta del DME è stata oggetto di studio approfondito negli ultimi anni perché è termodinamicamente favorita rispetto al metodo convenzionale. Il consumo di metanolo nella disidratazione a DME altera l'equilibrio e la reazione si sposterà verso destra [7]. La sintesi diretta del DME è anche economicamente più vantaggiosa rispetto al metodo convenzionale. E' stato riportato infatti che il costo operativo della sintesi diretta del DME è uguale ai 2/3 di quello relativo alla produzione del DME dalla disidratazione del metanolo [10, 11].

Oltre al syngas ottenuto dal gas naturale, carbone e petrolio, altre sorgenti di carbonio sono state proposte per la sintesi diretta del DME, come i rifiuti, la biomassa oppure la CO₂ ottenuta dai processi di cattura [6].

1.2 Catalizzatori

La sintesi diretta del DME necessita della presenza di un catalizzatore bifunzionale che svolga entrambe le funzioni di sintesi del metanolo (equazione 1) e di disidratazione (equazione 2).



Il diagramma schematico della sintesi diretta del DME su un catalizzatore bifunzionale è illustrato in Figura 2.

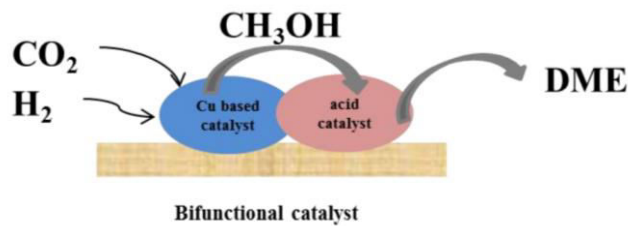


Figura 2. Diagramma schematico per la sintesi diretta del DME su catalizzatore bifunzionale

Il catalizzatore bifunzionale necessita di un contatto diretto tra il materiale contenente rame e quello acido, poichè il DME è ottenuto dalla disidratazione del metanolo sui siti acidi dopo che è stato sintetizzato attraverso l'idrogenazione della CO_2 sui siti del rame.

1.2.1 Catalizzatori a base di rame

Differenti catalizzatori sono stati utilizzati per la sintesi del metanolo. Dopo la sintesi del metanolo da CO e H_2 proposta da Sabatier nel 1905, BASF condusse la reazione di sintesi da CO/H_2 usando un catalizzatore a base di ossido di zinco e cromo ad alte temperatura e pressione (300-400°C, 250-350 bar) [12]. Nel 1966, l'ICI (Imperial Chemical Industries) usò un catalizzatore per la sintesi di metanolo a base di rame e ossido di zinco a più basse temperatura e pressione (300°C, 100 bar) con un syngas puro come gas reagente. Successivamente, Lurgi migliorò il processo a più basse temperatura e pressione (230-250°C, 40-50 bar) [12]. Quindi il catalizzatore Cu/ZnO diventò il catalizzatore più utilizzato per la sintesi di metanolo da CO/H_2 sia a livello industriale che accademico. Il catalizzatore Cu/ZnO è molto efficiente anche per la sintesi di metanolo da CO_2/H_2 [13]. Il materiale migliore per la sintesi di metanolo da CO_2 e H_2 potrebbe richiedere maggiori quantità di zinco per attivare i siti del rame. Dall'altro lato, visto il carattere acido della CO_2 , sono necessari siti basici.

Per il catalizzatore a base di rame, l'area superficiale del rame metallico e l'interfaccia Cu/Zn sono i fattori che influenzano principalmente la reazione di sintesi del metanolo da CO_2 e H_2 . [14]. Quando il catalizzatore Cu/ZnO è sintetizzato attraverso co-precipitazione si osserva la presenza di carbonati nel materiale che ha un effetto molto positivo sull'attività catalitica [15]. Infatti Beherens et al. suggerirono che i carbonati ad alta temperatura restano intrappolati nell'interfaccia $\text{Cu}^0\text{-ZnO}$ e quindi inibiscono la crescita delle particelle di rame metallico [15]. Inoltre, Schur et al. proposero un legame diretto tra la dispersione del rame e l'alta temperatura di decomposizione dei carbonati che dipende dal metodo sintetico adottato [16, 17]. La temperatura di decomposizione dei carbonati è quindi un indicatore per la forte interazione tra l'interfaccia Cu/Zn [17].

Gli studi sperimentali effettuati dal gruppo di ricerca di Beherens hanno evidenziato che un buon catalizzatore per la sintesi del metanolo dovrebbe avere un alto contenuto di rame metallico sulla superficie e una forte interazione metallo-supporto (*SMSI*). Per ottenere un catalizzatore di questo tipo, bisogna considerare attentamente la quantità di promoter durante la sintesi. Nella Figura 3 infatti è illustrato schematicamente l'effetto della quantità del promoter sulle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore. Per esempio, se la quantità di promoter è minore dello 0.5, l'ossido di rame non si disperde bene e tende ad aggregarsi formando grandi particelle di CuO . Quando la quantità di promoter è uguale allo 0.5, si osserva una buona dispersione delle particelle di CuO sulla superficie del catalizzatore. Il promoter può agire anche come spaziatore fisico tra le particelle di rame (Figura 3).

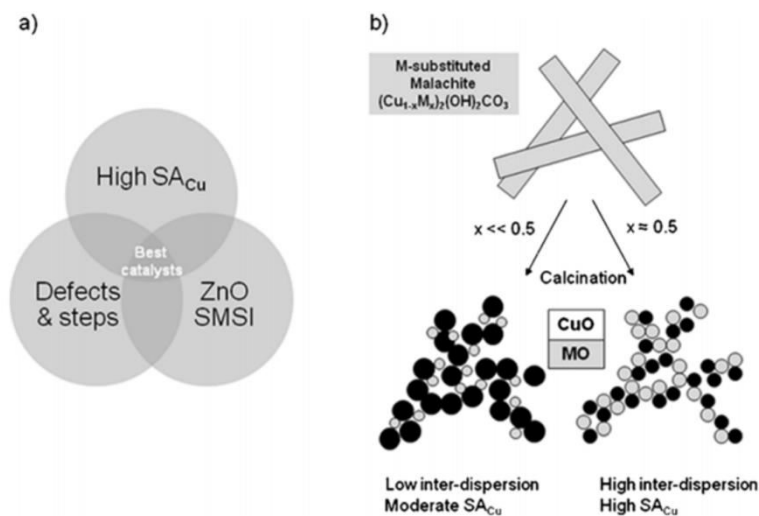


Figura 3. (a) Rappresentazione schematica dei fattori necessari per un buon catalizzatore per la sintesi del metanolo (b) Il ruolo della composizione del precursore per la dispersione del rame nel catalizzatore finale [18]

Il ruolo dello zinco è di migliorare la dispersione del rame aumentando così i siti attivi sulla superficie del catalizzatore. Così, ZnO ha due funzioni: 1) lavora come spaziatore fisico tra le particelle di Cu⁰, stabilizza la strutture e previene la sinterizzazione delle particelle; 2) lavora come strato sottile sulla superficie di rame, che formerà l'interfaccia di Cu/Zn. La presenza di tale interfaccia influenzerà le proprietà di adsorbimento della CO₂ [18]. Differenti i promotori sono stati investigati per migliorare il catalizzatore per la sintesi di metanolo da CO₂/H₂, fra essi Al, Ga, Zr e alcuni additivi come SBA-15, SiO₂ e TiO₂.

Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA) è il catalizzatore più studiato per la sintesi di metanolo da CO₂/H₂ ed è stato scelto come catalizzatore industriale per la sintesi del metanolo da CO/CO₂/H₂ variando la composizione per le differenti compagnie [12]. L'aggiunta dell'alluminio aumenta l'area superficiale e la dispersione del rame, e inibisce la sinterizzazione del rame [19]. L'effetto dei promotori SiO₂, TiO₂ e SiO₂ - TiO₂ sulle performance di Cu/ZnO/Al₂O₃ furono studiate da Zhang et al. [20]. I risultati mostrano che tutti i promotori possono aumentare la dispersione di CuO. La conversione di CO₂ e la selettività del metanolo furono migliorate rispettivamente del 40.7% e 41.2% su SiO₂ - TiO₂ se confrontate con il 15.8% e 23.3% sul catalizzatore puro CZA. Quando il catalizzatore Cu-ZnO-Al₂O₃ è impiegato nella sintesi del metanolo da CO₂/H₂ il grande svantaggio è rappresentato dall'insufficiente caratteristica idrofobica del materiale e dai pochi siti basici. Per ottenere delle particelle di rame meglio distribuite, Cu/ZnO fu incorporato nei pori dell' **SBA-15** attraverso deposizione-precipitazione dell'ammoniaca. Fu ottenuto un catalizzatore con piccole particelle di rame ($d_{Cu} < 7$ nm) con attività catalitiche per la sintesi del metanolo molto simili a quello del catalizzatore commerciale CZA [21].

Cu/Zn/Ga₂O₃ è stato studiato per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo. E' stato evidenziato una relazione tra l'effetto promotore di Ga₂O₃ e le dimensione di queste particelle. Piccole particelle favoriscono la formazione di Cu⁺ che è molto importante per l'attività catalitica [22]. Nonostante le buone performance, Ga₂O₃ catalizza anche reazioni indesiderate e alcuni idrocarburi sono stati rilevati nei prodotti, come metano, etano ed etilene [22].

Cu/Zn/ZrO₂ è stato studiato intensamente ed è tra i catalizzatori più attivi per questa reazione perché la zirconia tollera meglio l'acqua rispetto all'allumina [11]. Infatti durante l'idrogenazione della CO₂ si forma più acqua rispetto a quando si usa il CO come reagente. E' stato anche scoperto che l'aggiunta dello Zirconio potrebbe aumentare la basicità aumentando la conversione della CO₂. Inoltre lo zirconio è stato descritto come un buon promotore.

Nella figura 4 vi è rappresentato schematicamente il meccanismo di reazione dell'idrogenazione della CO₂ [23].

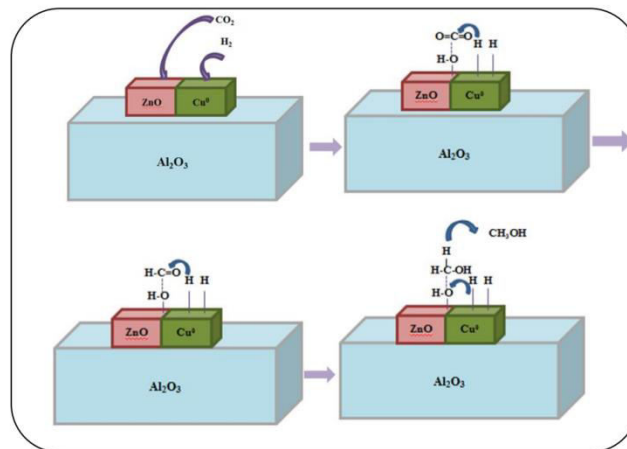


Figura 4. Meccanismo di idrogenazione della CO₂ sul catalizzatore Cu-ZnO-Al₂O₃ [23]

Il rame metallico è il sito attivo per la dissociazione della H₂. L'ossido metallico ZnO è il sito per l'adsorbimento della CO₂. E' stato riportato che la formazione degli intermedi reattivi sull'ossido di zinco vicino al rame rappresenta lo step cineticamente determinante [23].

La sinterizzazione delle particelle di rame comporta una bassa selettività, attività e stabilità nei catalizzatori a base di rame. Oltre ai materiali elencati precedentemente, negli ultimi anni è stata valutato l'effetto dell'ossido di grafene (**GO**) come supporto per migliorare la dispersione del rame e favorire riduzione dell'ossido di rame [24]. I risultati sperimentali evidenziano che l'uso dell'ossido di grafene ridotto aumenta sia l'area superficiale che la capacità di adsorbimento di CO₂ e H₂ sul catalizzatore classico CZA. Infatti la conversione di CO₂ per il catalizzatore supportato con l'ossido di grafene è pari a 14.7% mentre per quello classico è del 13.2%. La grande area superficiale dell'ossido di grafene aumenta la riducibilità dei siti attivi del rame e la capacità di adsorbimento delle specie attive favorendo quindi l'attività catalitica.

1.2.2 Catalizzatori per la disidratazione del metanolo a DME

I siti attivi per la disidratazione del metanolo a DME sono siti acidi. Differenti catalizzatori solidi acidi sono stati studiati per la reazione di disidratazione del metanolo, inclusa la γ -Al₂O₃, la sua modificazione con SiO₂, TiO₂-ZrO₂, resine a scambio ionico, zeoliti HZSM5, HY, mordenite, silico-alluminato-fosfato (SAPO), MCM (Mobil Composition of Matter) e altri ancora [6]. I più ampiamente investigati e interessanti sono l'HZSM-5, γ -Al₂O₃, Al-HMS e S-ZrO₂.

La γ -Al₂O₃ è il catalizzatore più usato per la disidratazione del metanolo a DME per il suo costo, la sua alta area superficiale, la buona stabilità termica e meccanica e l'elevata selettività della formazione del DME [6]. Differenti modificazioni sono state condotte sulla γ -Al₂O₃. E' stato dimostrato che il trattamento con i solfati può aumentare l'acidità [25] mentre l'1% in peso di ossido di titanio supportato su allumina ha attività catalitiche migliori rispetto a quella modificata con acido fosforico [26]. Alcuni studi hanno anche rivelato che l'allumina modificata con la silice mostra migliori performance rispetto a quella non trattata [27]. Nonostante sia il catalizzatore più utilizzato per la reazione di disidratazione a DME sia a livello accademico che a quello industriale, presenta ancora degli svantaggi per questa reazione. I siti acidi della γ -Al₂O₃ sono tipicamente di tipo Lewis [28]. L'acqua formata durante la reazione si adsorbe fortemente su questi siti acidi causando così una disattivazione del catalizzatore [29]. Un'altra ragione è che la temperatura ottimale

per la disidratazione del metanolo a DME non è esattamente la stessa per la reazione di idrogenazione della CO_2 a metanolo.

A tal proposito nuovi catalizzatori sono stati proposti e testati per la disidratazione del MeOH nelle prime due annualità del piano Triennale 2015/17. I risultati sperimentali 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 [30]. 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.

Successivamente, la nostra attenzione è stata rivolta allo studio di un materiale innovativo mai utilizzato come catalizzatore per la reazione di disidratazione del MeOH. Commercializzato dalla Solvay con il nome di Aquivion, questo composto è una resina perfluorurata funzionalizzata con gruppi solfonici ed è stato sempre impiegato nelle celle a combustibile. Le proprietà catalitiche dell'Aquivion sono notevolmente superiori a tutti i catalizzatori testati finora; infatti, l'attività catalitica si presenta già a temperature inferiori a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e raggiunge il massimo a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Inoltre, mostra un'ottima stabilità di conversione nel tempo, e soprattutto a differenza degli altri materiali non presenta alcuna disattivazione in presenza di acqua [31].

1.2.3 Catalizzatore bifunzionale

I catalizzatori a base di rame devono essere combinati con quelli acidi per la sintesi diretta del DME da CO_2/H_2 . Differenti metodi di preparazione per i materiali catalitici bifunzionali forniscono composti con la stessa composizione ma con diverse caratteristiche intrinseche, che influiscono sulle performance catalitiche. Un buon catalizzatore bifunzionale dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti: stretto contatto tra le due funzioni, buona dispersione di rame, buona stabilità delle particelle, tolleranza all'acqua e nessuna formazione di carbone. Quindi il metodo di preparazione è cruciale per favorire questi aspetti.

Alcuni metodi di sintesi per i catalizzatori bifunzionali applicati nella sintesi diretta del DME sono stati investigati negli ultimi decenni [32]. Per esempio, Witoon et al. prepararono il catalizzatore bifunzionale $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2/\text{SiO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ miscelando fisicamente le due parti. Per i catalizzatori bifunzionali preparati in questo modo, lo svantaggio è la grande distanza tra la parte a base di rame e quella acida [33]. È stato riportato che il contatto ravvicinato tra il catalizzatore per la sintesi del metanolo e quello per la disidratazione è cruciale per la sintesi del DME in quanto il DME è ottenuto dalla successiva disidratazione del metanolo prodotto dalla parte a base di rame [34]. Per ottenere un contatto più stretto tra i due materiali, un nuovo metodo di **sputtering fisico** fu proposto per la preparazione del catalizzatore bifunzionale che fu realizzando caricando direttamente clusters di rame e zinco sulla superficie acida del catalizzatore [33]. La struttura **core-shell** del catalizzatore $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fu preparata aggiungendo le particelle di $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ in una soluzione di nitrato di alluminio e tetraetilortosilicato con successivo trattamento termico [35]. Jong Wook Bae preparò il catalizzatore bifunzionale $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ supportato su ferrierite modificata con zirconio attraverso **co-precipitazione** di rame e **deposizione** su ZrFER e studiò l'influenza dello zirconio sulle proprietà catalitiche [36]. È stata anche utilizzata l'**impregnazione** per la preparazione di catalizzatori bifunzionali $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ aggiungendo le particelle di zeolite nella soluzione metallica, seguita poi dalla calcinazione [32].

Tra la vasta scelta di procedure sintetiche classiche e alternative, in questo lavoro è stato utilizzato inizialmente la miscelazione fisica del catalizzatore commerciale utilizzato per la sintesi del metanolo fornito dall'Alfa-Aesar con i materiali classici e con quelli solfonati sviluppati e testati per la disidratazione del metanolo nelle precedenti annualità del Piano Triennale 2015/17 [30,31]. Il materiale commerciale è un ossido ternario $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ con la seguente composizione: CuO 63,5%, ZnO 25,1, Al_2O_3 10,1% e MgO 1,3%.

1.2.4 Fattori che influenzano la sintesi diretta del DME

Ci sono alcuni fattori che influenzano la sintesi diretta del DME come l'interazione metallo-supporto, la dispersione del rame, la sinterizzazione del rame, la formazione del carbone, la presenza di acqua [8, 38].

Mou et al. [38] riportarono che l'incorporazione dell'alluminio sul supporto dell'ossido di silicio può promuovere la generazione di difetti nel supporto. I difetti della struttura giocano un ruolo importante nella stabilizzazione delle nanoparticelle di leghe e li schermano dalla sinterizzazione ad alta temperatura, creando così una forte interazione metallo supporto (**SMSI**, strong metal support interaction). Dai et al. [39] prepararono catalizzatori Cu/Al-HMS con differenti rapporti Si/Al nel supporto con il metodo tradizionale dell'impregnazione. Essi proposero che i difetti nella struttura aiutano a migliorare la dispersione delle specie attive del rame e aumentano l'interazione tra rame e supporto. L'attività catalitica rispetto alla idrogenazione del dimetilossalato (DMO) a glicole etilenico aumenta con l'aumentare della quantità di alluminio nel supporto e alti valori furono ottenuti con il rapporto Si/Al uguale a 25. Il modello schematico dell'interazione tra rame e supporto è mostrato nella Figura 5.

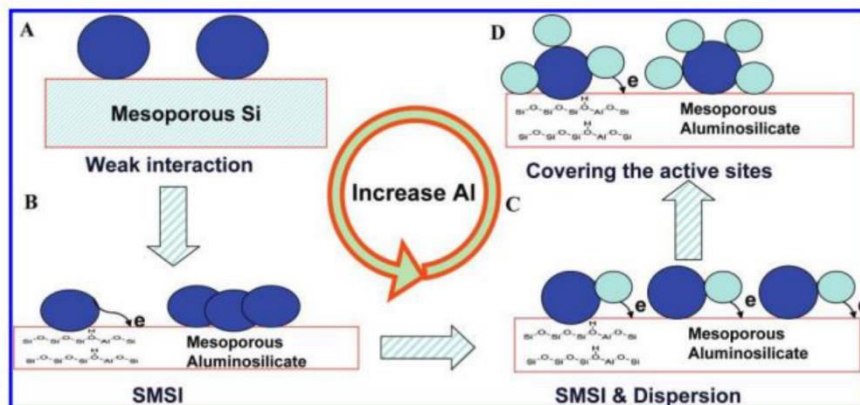


Figura 5. Modello schematico della variazione delle specie di rame al variare del rapporto Si/Al [39]

L'assenza di alluminio nella struttura del supporto comporta una buona dispersione delle particelle di rame sulla superficie del catalizzatore ma una debole interazione tra il rame e il supporto. L'incorporazione dell'alluminio nel supporto crea invece la formazione di difetti che disperdono meglio il rame e nello stesso tempo, migliora l'interazione tra il rame e il supporto che incrementa anche la stabilità del materiale. Un eccessivo aumento della quantità di alluminio nel supporto genera l'ossido di alluminio con segregazione delle particelle di rame e quindi diminuzione dei siti di rame attivi cataliticamente.

La **sinterizzazione del rame** comporta una diminuzione dell'area superficiale del rame, riducendo così i siti attivi per la sintesi del metanolo [37]. Una buona dispersione e stabilità delle particelle di rame sul supporto dovrebbe attenuare la sinterizzazione. È stato infatti riportato che 300°C rappresenta il limite della temperatura per evitare la sinterizzazione delle particelle di rame. Quindi la temperatura della reazione non dovrebbe superare i 300°C.

Il **carbone** si può formare sia sul catalizzatore per la sintesi del metanolo che su quello della disidratazione [37]. Gli esperimenti di TPO condotti da Aguayo, su un catalizzatore usato $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [37], mostrarono la presenza di due picchi della CO_2 (Figura 6); il primo corrispondeva alla combustione del carbone legato alla funzione metallica mentre il secondo era dovuto a quello depositato sui siti acidi. La formazione del carbone comporta una diminuzione dell'attività catalitica del catalizzatore sia per la sintesi

del metanolo in quanto diminuisce l'area superficiale dei siti attivi del rame sia per pe la disidratazione del metanolo disattivando i siti acidi.

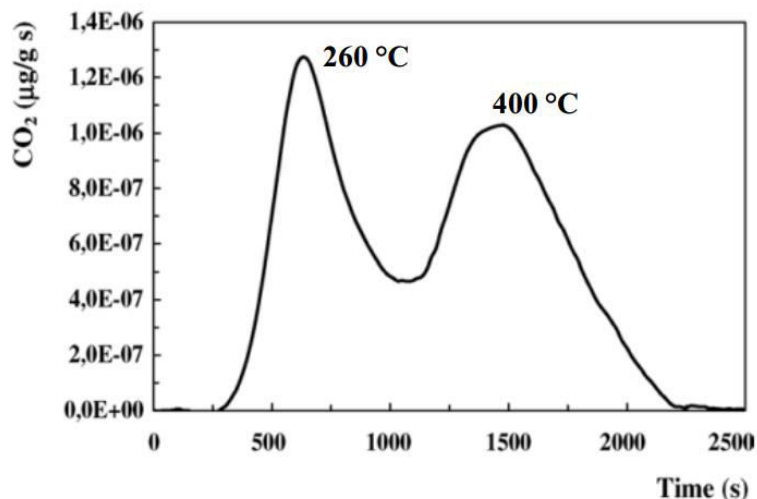


Figura 6. Profilo TPO del catalizzatore CZA supportato su allumina condotto dopo essere stato usato per la sintesi diretta del DME [37]

L'**acqua** ha un duplice affetto sulla sintesi diretta del DME [37]. Aguayo et al. [37] hanno condotto la reazione in presenza e in assenza di acqua sulla miscela iniziale di syngas. E' stato osservato che l'aggiunta di acqua può prevenire la diminuzione della selettività del DME nel tempo mentre dall'altro lato, l'acqua compete con il metanolo per i siti acidi. Ci sono due situazioni nelle quali l'influenza negativa dell'acqua deve essere monitorata molto bene. Quando la CO₂ è il reagente, si forma più acqua rispetto a quando si usa la CO, cosicchè l'adsorbimento di acqua sui siti acidi dovrebbe essere osservato. Quando si usa un catalizzatore idrofilico per la disidratazione del metanolo, la copertura di acqua sui siti acidi comporterà ad una diminuzione dell'attività catalitica del materiale.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Parte sperimentale

Poiché l'attività prevista per la corrente annualità contempla sia la prosecuzione dello studio sulla disidratazione del metanolo che l'avvio dello studio sulla sintesi diretta di DME da miscele gassose H_2/CO_2 , nel primo periodo dell'anno è stato modificato l'apparato sperimentale già in uso [30] per poter lavorare a pressione superiore a quella atmosferica.

L'impianto è stato implementato con linee di acciaio inox e sono stati aggiunti dei flussimetri di massa (Bronkhorst) in grado di lavorare fino a 45 bar. Lo schema completo dell'impianto è riportato in figura 1: la linea in pressione è indicata col tratto spesso; la linea a pressione atmosferica è indicata con tratto sottile; la linea riscaldata è indicata col tratto triplo. Le linee a pressione atmosferica sono costituite da tubi in teflon di diametro esterno di 6 mm. Le linee in pressione sono costituite da tubi in acciaio inox di diametro esterno di 6 mm e diametro interno di 4 mm. Le linee riscaldate sono costituite da tubi flessibili in PTFE, da 6 mm, scaldati e coibentati, per temperature fino a 260 °C.

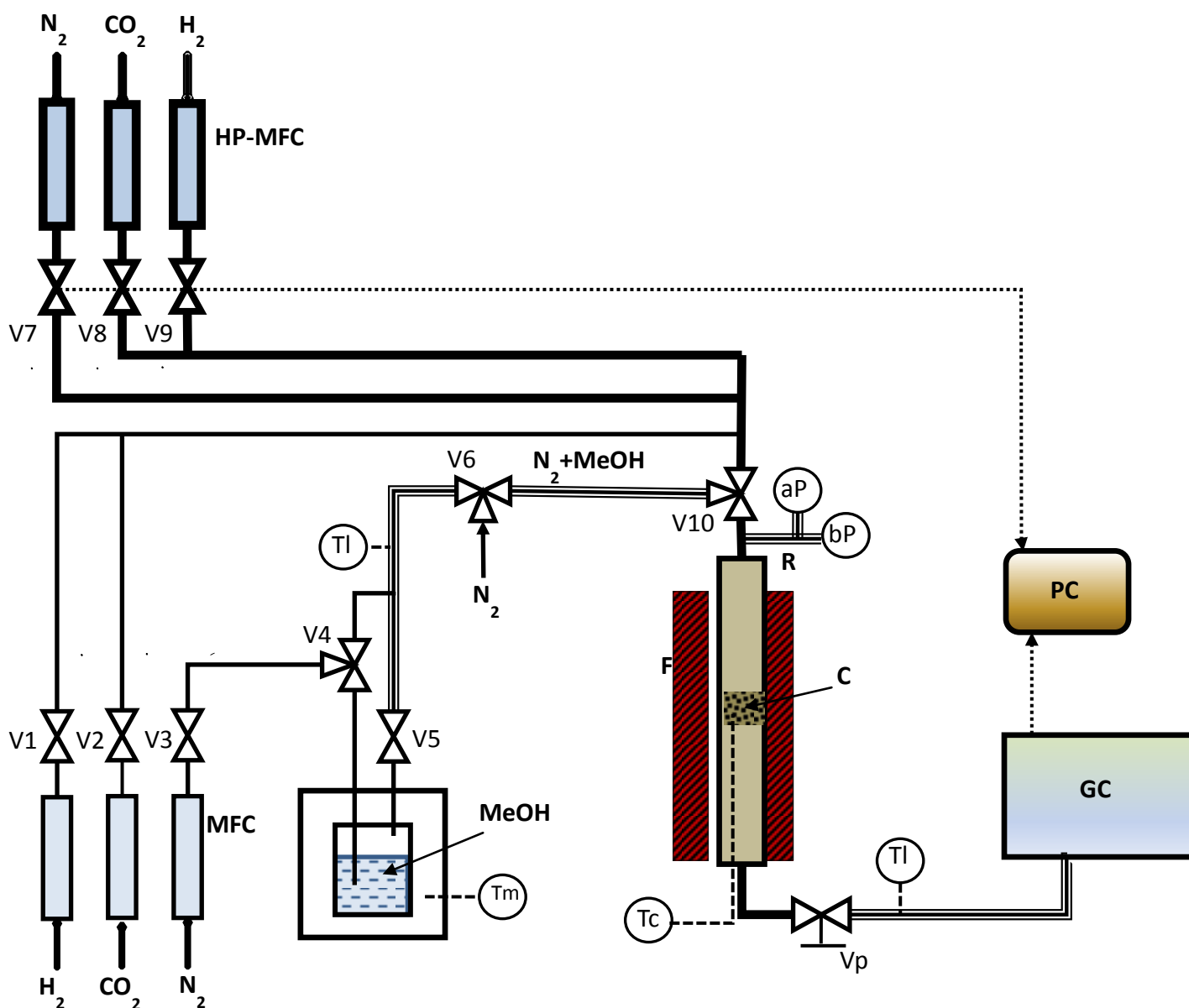


Figura 7. Schema dell'apparato sperimentale per la sintesi di DME

La valvola V10 consente di connettere il reattore (R) con la linea a pressione atmosferica o con la linea in pressione. La valvola Vp consente di regolare la pressione all'interno del reattore ed è controllata manualmente.

La procedura sperimentale, nel caso della disidratazione del metanolo è stata la seguente:

- si posiziona la valvola V10 per connettere il reattore alla linea del metanolo;
- si chiude la valvola V5 e si flussa N₂ tramite la valvola V4 fino a quando il reattore non abbia raggiunto la temperatura impostata;
- si apre la valvola V5 e si invia, tramite la valvola V4, l'azoto nel serbatoio termostato del metanolo;
- si lascia fluire la miscela N₂/MeOH per un tempo sufficientemente lungo da consentire il raggiungimento dello stato stazionario all'interno del letto catalitico e per assicurare l'arrivo al gascromatografo (GC) di una miscela di reazione in composizione analoga a quella presente nell'ambiente di reazione.

In questa fase la valvola Vp viene tenuta completamente aperta, mentre la valvola V6 è utilizzata per inviare un eventuale flusso addizionale di N₂.

Il flusso di azoto al gorgogliatore è stato fissato a 10.7 sccm e la quantità di metanolo gassoso inviata, compresa fra 1.15 sccm e 4.50 sccm, viene regolata agendo sulla temperatura del termostato (Tm). Il catalizzatore (circa 100 mg) viene posizionato nella zona centrale del reattore ed una termocoppia (Tc) è a diretto contatto col catalizzatore per la misura della temperatura di reazione. I nuovi catalizzatori usati in questo studio sono stati ossido di grafene e nafion. La temperatura di reazione è stata compresa fra 50 °C e 400 °C.

La procedura nel caso della sintesi di DME da miscele gassose H₂/CO₂ è stata la seguente:

- si posiziona la valvola V10 per connettere il reattore alla linea in pressione;
- si scalda il reattore alla temperatura desiderata in flusso di azoto (V7 aperta) e si regola la pressione, tramite Vp, ad un valore prossimo a quello di lavoro;
- si chiude V7 e si aprono V8 e V9 regolando i flussi ed i rapporti fra i flussi e si aggiusta la pressione con Vp;
- la miscela di reazione viene flussata per un tempo sufficientemente lungo da consentire il raggiungimento dello stato stazionario all'interno del letto catalitico e per assicurare l'arrivo al gascromatografo (GC) di una miscela di reazione in composizione analoga a quella presente nell'ambiente di reazione.

La composizione della miscela gassosa di alimentazione, costituita da H₂ e CO₂, è stata fissata a 2:1, 3:1 e 4:1; il flusso di H₂ è stato compreso fra 60 sccm e 80 sccm mentre quello di CO₂ è variato da 20 sccm a 40 sccm. La temperatura è variata da 50 °C a 250°C. La pressione è compresa fra 3 bar e 7 bar.

2.2 Disidratazione del metanolo

Le buone caratteristiche catalitiche mostrate dall'Aquivion e descritte nel report relativo alla scorsa annualità [31] sono state confermate per un altro materiale polimerico perfluorurato di largo impiego, il Nafion. Quest'ultimo ridotto in polvere è stato testato fra 70 °C e 130 °C. In figura 8 è riportata la resa di conversione percentuale, rispetto alla disidratazione del metanolo, in funzione della temperatura. La quantità di catalizzatore è 274 mg; il flusso di metanolo gassoso è di 1.15 sccm e la pressione è quella atmosferica. Nella stessa figura è riportato, per confronto, l'andamento della stessa grandezza per l'Aquivion (208 mg).

Come mostrato in figura, il suo comportamento è perfettamente sovrapponibile a quello dell'Aquivion, con attività già misurabile da temperature inferiori a 100 °C. Considerata l'analogia di struttura e di comportamento fra Nafion e Aquivion non sono state effettuate altre misure su Nafion intendendo i risultati, sulla stabilità termica e sulla sensibilità alla presenza di acqua, sostanzialmente gli stessi di quelli ottenuti con l'Aquivion.

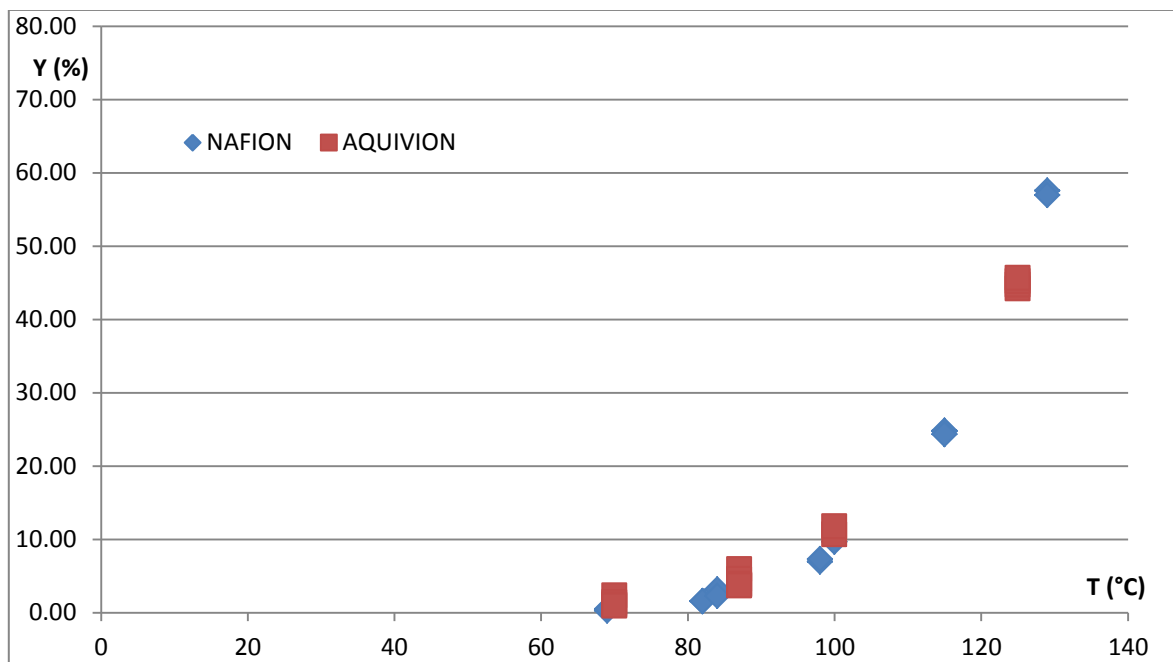


Figura 8. Resa di conversione in funzione della temperatura per la disidratazione del metanolo a DME per due catalizzatori polimerici solfonati: Nafion (274 mg); Aquivion (208 mg). Flusso metanolo gassoso: 1.15 sccm

L'ultimo materiale provato come catalizzatore per la disidratazione del metanolo è stato l'ossido di grafene. L'ossido di grafene (GO) è stato ottenuto partendo da grafite commerciale seguendo il metodo di Hummers modificato [40,41] introducendo nel processo fasi di sonicazione per migliorarne l'efficienza. Dopo l'ossidazione, il materiale ottenuto è stato purificato utilizzando un processo di microfiltrazione tangenziale. Successivamente il materiale, essiccato a 60°C in stufa, è stato macinato e vagliato e la frazione 100-50 micron è stata utilizzata in questo studio.

Nella figura 9 è riportata la resa di conversione, normalizzata alla quantità di catalizzatore, per il GO, per l'Aquivion e per la γ -allumina.

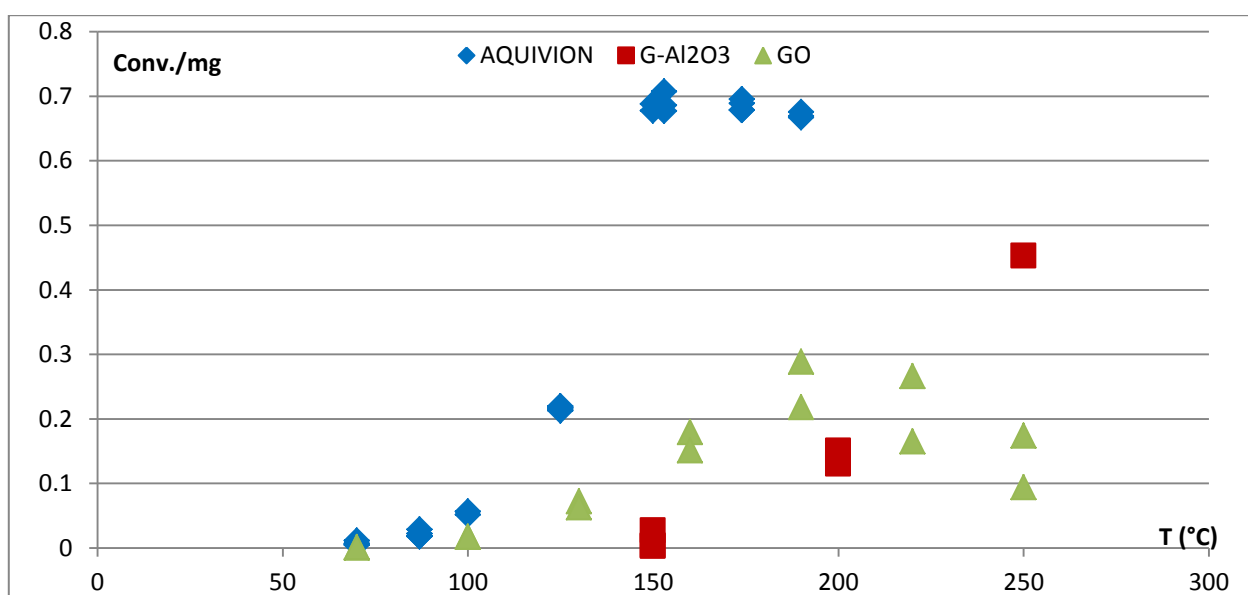


Figura 9. Resa di conversione per mg di catalizzatore in funzione della temperatura per la disidratazione del metanolo a DME per Aquivion, γ -allumina e Ossido di Grafene. Metanolo gassoso: 1.15 sccm

Come è evidente dalla figura, il GO si pone fra l'Aquivion e la γ -allumina mostrando un'attività misurabile a temperatura di poco superiore a 100 °C; raggiunge un massimo intorno a 180 °C e dopo 200 °C mostra una pronunciata degradazione. In confronto l'Aquivion è più efficiente a temperature più basse e raggiunge rese nettamente superiori con un massimo intorno a 150 °C. Oltre questa temperatura si osserva l'inizio della degradazione. In contrasto coi due precedenti materiali, la γ -allumina è attiva ad alta temperatura necessitando almeno 200 °C per ottenere rese apprezzabili

Per poter confrontare fra loro i vari materiali testati nel nostro studio, bisogna introdurre una grandezza che valuti l'efficienza del catalitico del singolo sito catalitico presente in un dato catalizzatore. Le due grandezze utilizzate a questo scopo sono il Turnover Number (TON) ed il Turnover Frequency (TOF) che corrispondono rispettivamente a : il numero di cicli catalitici per sito – prima della deattivazione del catalizzatore – ed il numero di cicli catalitici per sito per unità di tempo. Il TON è un numero senza dimensioni, il TOF ha le dimensioni di un tempo⁻¹. Per la determinazione di entrambi i parametri è necessaria la conoscenza del numero di siti catalitici e prima ancora la loro individuazione. Poiché i nostri catalizzatori appartengono tutti alla classe dei catalizzatori acidi, possiamo individuare nella funzione solfonica –SO₃H il sito catalitico attivo e confondere il numero di siti con il numero di –SO₃H presenti così come determinato per titolazione [42]. Normalizzando la resa di conversione alle moli di H⁺ nel catalizzatore, per i materiali nei quali è disponibile la acidità espressa come numero di H⁺ per grammo, si ottengono gli andamenti riportati nella successiva figura 10.

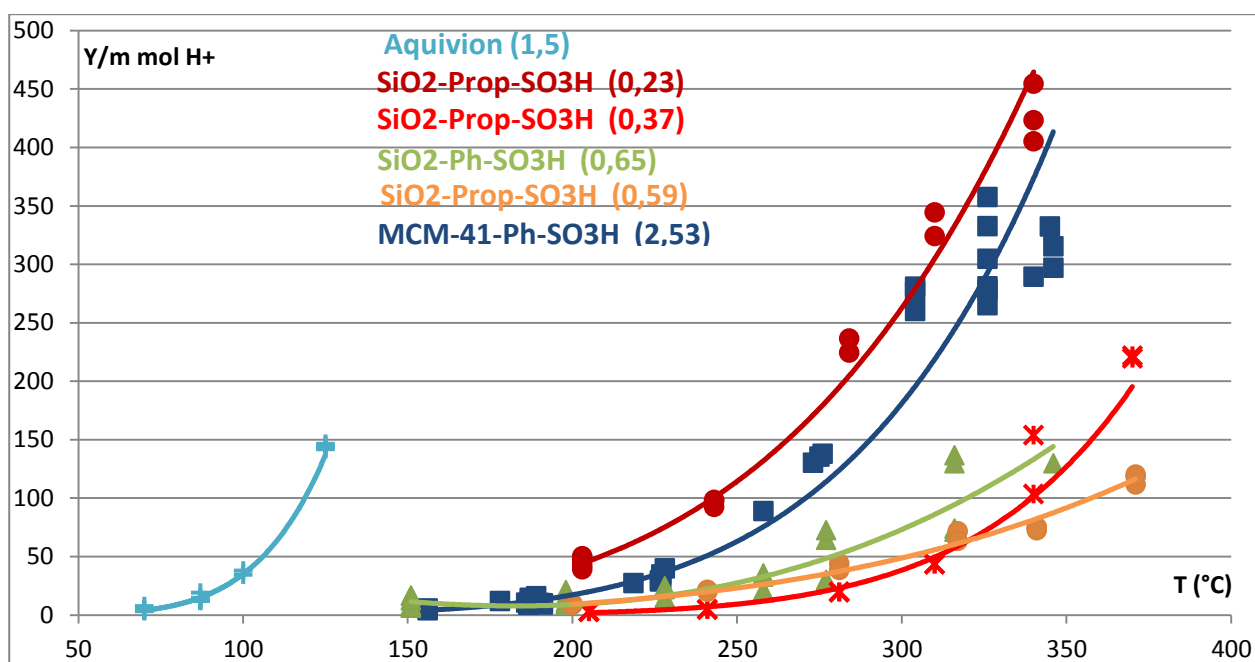


Figura 10. Resa di conversione per m moli di H⁺ presente nel catalizzatore. Ph: fenile; Prop: -CH₂-CH₂-CH₂-; il numero fra parentesi è l'acidità espressa in m moli di H⁺ per grammo di catalizzatore

La figura mette in evidenza come tutti i catalizzatori a matrice inorganica (SiO₂ ed MCM-41) funzionalizzata siano attivi ad alta temperatura – superiore a 200 °C. I catalizzatori a matrice organica (Aquivion e Nafion non mostrato in figura) mostrano attività già a temperatura inferiore a 100 °C.

Per poter fare considerazioni cinetiche, bisogna adottare uno schema di meccanismo fondato su evidenze sperimentali. In letteratura sono proposte alcune serie di reazioni elementari, ma mancano osservazioni sperimentali che permettano di individuare univocamente un meccanismo di reazione. Molti dei meccanismi proposti assumono uno schema cinetico tipo Langmuir-Hinshelwood [Lu et al.[43], Mollavali et

al.[44], Bandiera e N.[45], Tavan et al.[46], Bercic e L. [47]]. Per la disidratazione del metanolo su amberlite Rihko et al. [48] e Kivisanta Paakkonen et al.[49] suggeriscono invece un approccio di tipo Eley-Riedel. Le misure di energia di attivazione apparente ($E'a$), come già riportato nel report relativo al PAR 2016 [2], danno per i materiali solfonati valori di $E'a$ inferiori a quelli trovati per i materiali polimerici come l'Aquivion. La determinazione di $E'a$ si basa su un approccio empirico che non fa riferimento ad alcun meccanismo e permette di calcolare la energia di attivazione apparente che differisce dalla vera energia di attivazione per il calore di adsorbimento dei reagenti sulla superficie catalitica. I plot di Arrhenius per 5 diversi catalizzatori sono riportati nella seguente figura 11.

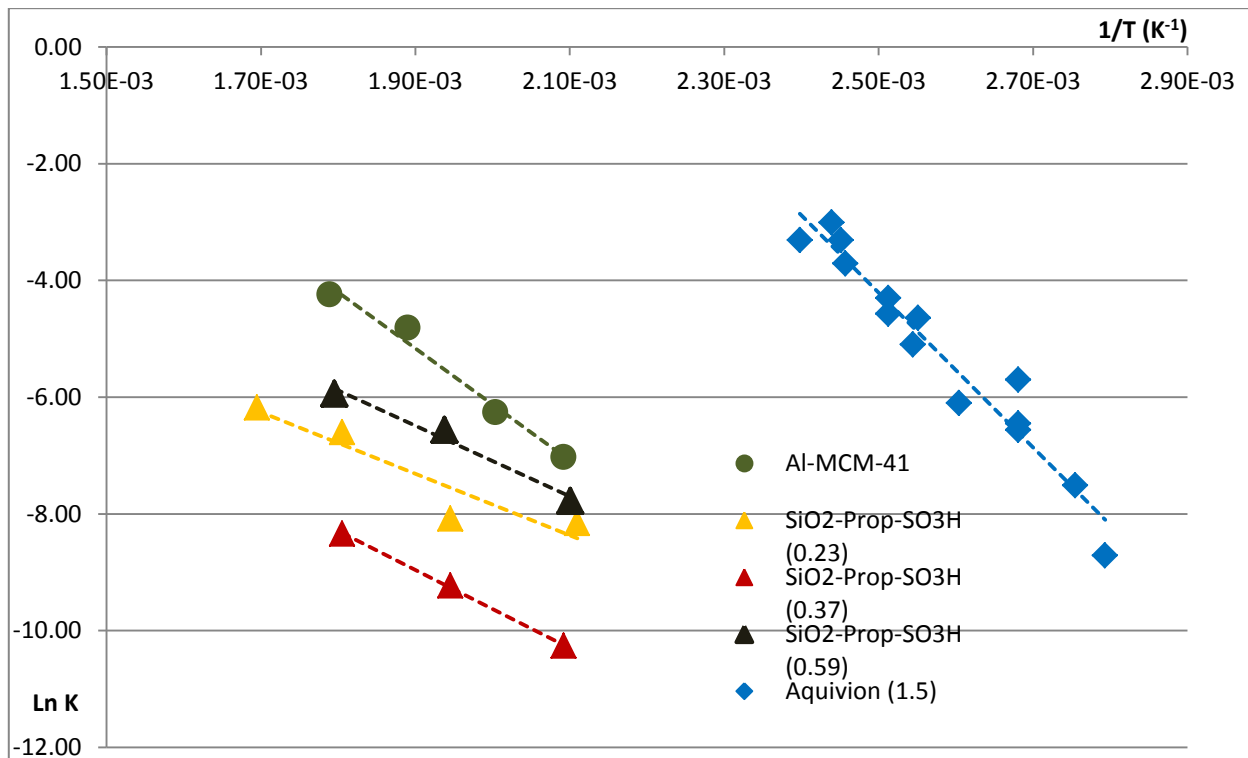


Figura 11. Plot di Arrhenius per 5 diversi catalizzatori. I numeri fra parentesi indicano l'acidità espressa in m moli di H⁺/g di catalizzatore

I valori $E'a$ calcolati sono riportati nella seguente tabella:

Catalizzatore	Ea (KJ/mol)
SiO ₂ -Prop-SO ₃ H (0.23 meq.H ⁺ /g)	43.9
SiO ₂ -Prop-SO ₃ H (0.37 meq.H ⁺ /g)	55.6
SiO ₂ -Prop-SO ₃ H (0.59 meq.H ⁺ /g)	50.3
Al-MCM-41	79.9
Aquivion	110.2

E' difficile confrontare i dati riportati con quelli di altri studi, poiché i catalizzatori non sono gli stessi, tuttavia si può fare riferimento alle stesse classi di materiali. Per zeolite HZSM [46] e per H-Mordenite [45] sono stati riportati valori rispettivamente di 69 KJ/mol e di 80 KJ/mol. Per una amberlite è stato riportato un valore di $E'a$ pari a 98 KJ/mol [50].

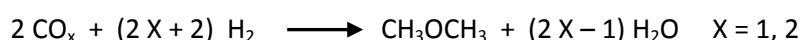
I bassi valori di $E'a$, misurati per i catalizzatori SiO₂-Prop-SO₃H, e l'assenza di una correlazione lineare fra acidità ed attività catalitica (vedi fig.11) suggerisce la formazione di un network di gruppi -SO₃H che agiscono in concerto per la coordinazione di MeOH [51, 52]. Per Al-MCM-41 e per Aquivion sembra

improbabile la formazione di tali aggregati e si può ipotizzare la formazione di complessi 1:1 fra metanolo e gruppi acidi presenti sulla superficie del catalizzatore. La mancanza di un meccanismo di concertazione, porta in questi casi, ad una energia di attivazione più elevata [51]. In queste condizioni potrebbe essere più probabile un meccanismo di tipo Eley-Riedel

Le considerazioni cinetiche e meccanicistiche sono tuttora in corso ed i risultati preliminari relativi ad un'analisi numerica del problema sono riassunti nel report relativo al PAR-2016 [31]; i risultati completi di questa parte dello studio saranno riportati in seguito.

2.3 Sintesi diretta di DME da miscele gassose H₂/CO₂

La sintesi di DME da miscele gassose CO₂/H₂ può essere rappresentata dalla seguente equazione:



La formazione di DME passa attraverso lo stadio intermedio della sintesi di metanolo; per questa ragione i catalizzatori usati nella cosiddetta sintesi one-step sono materiali bifunzionali costituiti da una componente metallo/ossido metallico ed una acida. La prima favorisce la formazione del metanolo e la seconda lo disidrata a DME. Lo stadio limitante le rese è la sintesi del metanolo che è molto sensibile alla pressione ($\Delta n_{\text{gas}} = -2$). Lavorando p.e. a 90 bar, in eccesso di idrogeno (CO₂/H₂ = 4) ed alla temperatura di 400 K (127 °C) la conversione termodinamica in metanolo è di circa il 18 %. Nelle stesse condizioni la conversione a DME ha una resa termodinamica del 9 %. Il parametro principale risulta pertanto la pressione che deve essere elevata per ottenere buone rese di MeOH e poi DME.

Il catalizzatore di più largo impiego per la sintesi one-step del DME è Cu/ZnO supportato su allumina.

Prima di iniziare lo studio dei vari catalizzatori innovativi, sintetizzati dall'Università di Parma nostro partner in questa ricerca, abbiamo testato come riferimento un catalizzatore commerciale a base di Cu/ZnO specifico per la sintesi del metanolo: Copper Based Methanol Synthesis Catalyst (Alfa-Aesar). Questo catalizzatore (indicato in seguito come CBMS) è stato impiegato per la sintesi di CH₃OH da H₂ e CO₂ (4/1) a 50 atm e 250 °C con rese di conversione di circa il 10 % [53].

Questo catalizzatore di riferimento, in pellets da 5.4 mm x 3.6 mm, è stato macinato in mortaio di agata e ridotto in polvere che è stata usata senza alcuna vagliatura. 390 mg del catalizzatore sono stati utilizzati per testare la conversione di H₂/CO₂ in metanolo nelle seguenti condizioni sperimentali:

P (bar)	3 - 7
T (°C)	50 - 200
H ₂ /CO ₂	2 - 4

Nella figura 12 sono riportati gli andamenti della resa di conversione in funzione della pressione (12 a) e della temperatura (12 b) quando la miscela gassosa di alimentazione è in rapporto stechiometrico (H₂/CO₂=3/1).

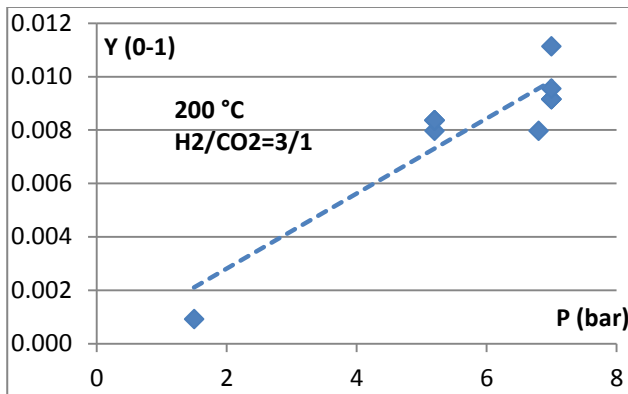


Figura 12a. Resa di conversione in MeOH in funzione della pressione per CBMS (390 mg)

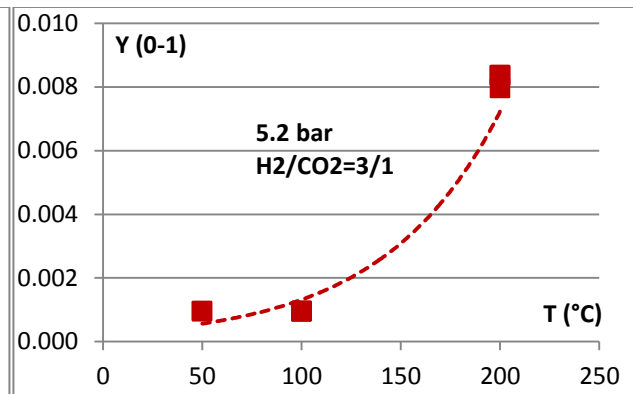


Figura 12b. Resa di conversione in MeOH in funzione della temperatura per CBMS (390 mg)

Il catalizzatore conferma la sua efficienza, anche se utilizzato in condizioni di pressione molto lontane da quelle ottimali (> 50 bar). Questo rende conto delle rese molto basse (circa 1 %) anche se è evidente l'aumento lineare della conversione con la pressione. In funzione della temperatura, si nota il tipico andamento esponenziale di una reazione termicamente attivata.

Fissata la pressione a 7 bar, è stato variato il rapporto fra i flussi di H₂ e CO₂ lavorando in condizioni sottostechiometriche e sovrastechiometriche per due diverse temperature. Nella Figura 13 la resa di conversione è riportata per tre diversi valori dei H₂/CO₂ alle temperature di 200 °C e 245 °C.

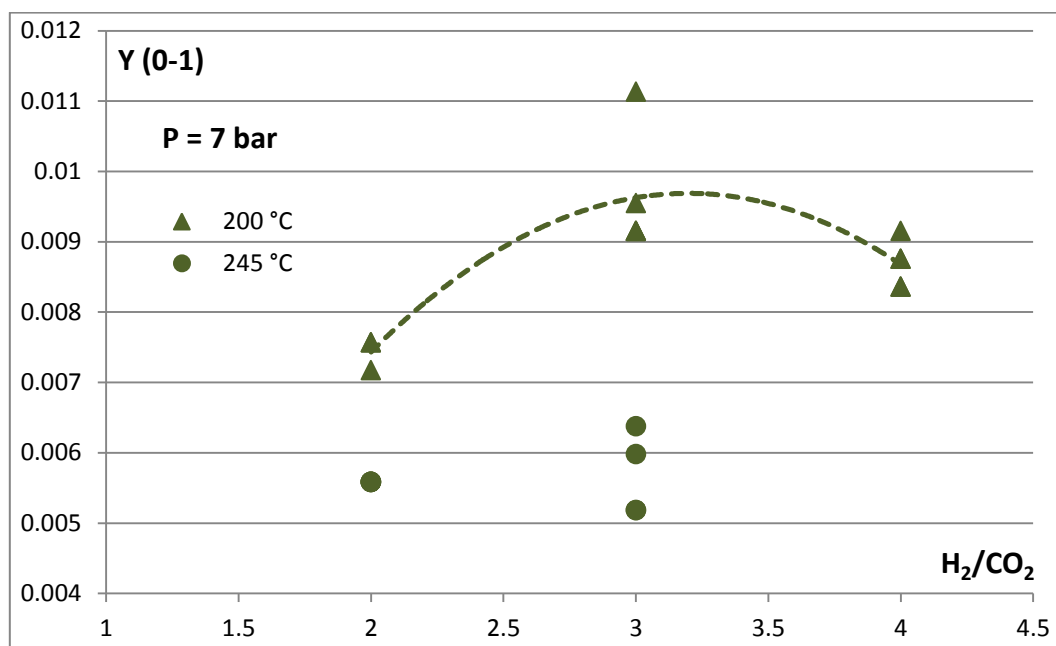


Figura 13. Rese di conversione in MeOH in funzione del rapporto H₂/CO₂ nel flusso di alimentazione. Catalizzatore: CBMS, 390 mg

Per il caso di 200 °C si nota una sorta di massimo in corrispondenza del rapporto stechiometrico (3/1) fra H₂ e CO₂. Quando la temperatura è aumentata a 245 °C le rese risultano inferiori.

Il catalizzatore commerciale (CBMS), nostro materiale di riferimento per la sintesi di metanolo, è stato miscelato con catalizzatori acidi (γ-allumina, MCM-41-Ph-SO₃H; Aquivion) per effettuare la sintesi diretta di DME. Sono state impiegate miscele equiponderali di CBMS e catalizzatore acido per una quantità totale di

circa 200 mg. La miscela di riferimento, anche in questo caso, è costituita da materiali commerciali: CBMS+ γ -allumina (103 mg + 111 mg). Per le pressioni di 3 bar, 5 bar e 7 bar sono state misurate le rese di conversione in MeOH e DME alle temperature di 200 °C e 245 °C quando il rapporto H_2/CO_2 è fissato a 3. I risultati sono riassunti in Figura 14.

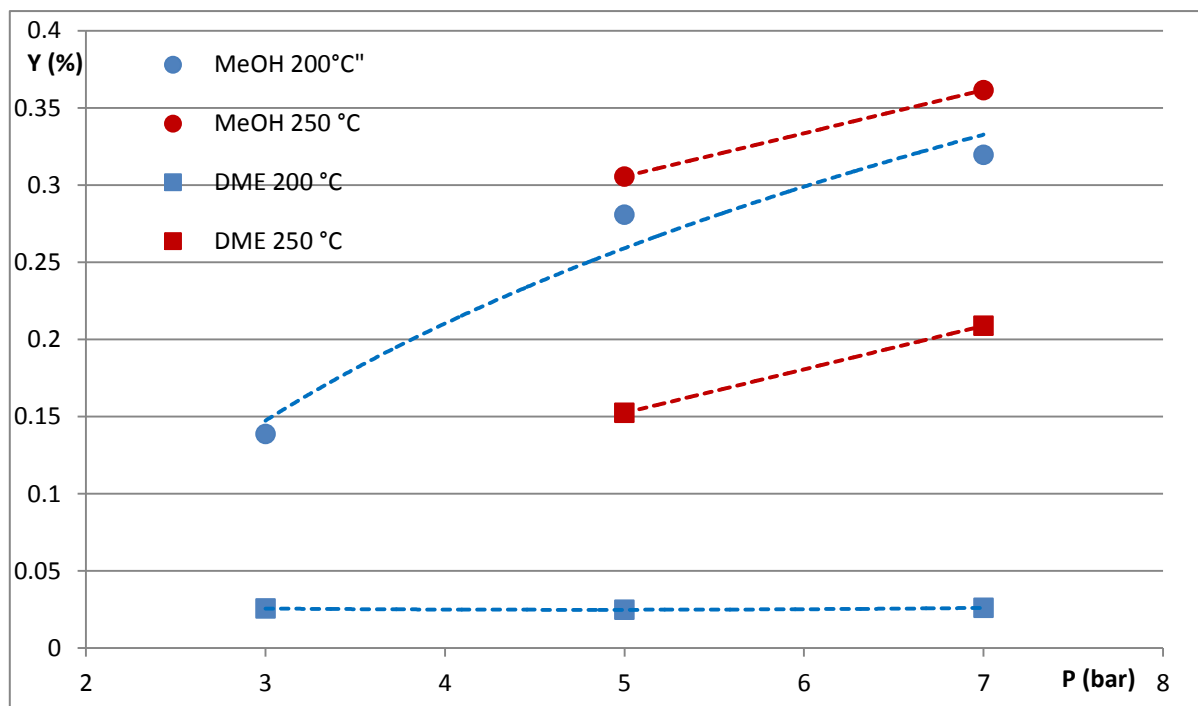


Figura 14 – Rese di conversione in MeOH e DME in funzione della pressione. Catalizzatore: CBMS (103 mg) + γ - Al_2O_3 (111 mg); $H_2/CO_2 = 3$.

Operando in condizioni lontane da quelle ottimali che prevedono pressioni 10 volte superiori alle nostre, le rese di conversione sono ovviamente molto basse. Si nota comunque chiaramente l'effetto positivo della pressione sulla resa in metanolo per entrambe le temperature. Per il DME a 200 °C, le rese sono talmente basse che non ha senso alcun commento; mentre a 245 °C si apprezza l'aumento con la pressione.

I nostri catalizzatori solfonati per la disidratazione del metanolo sono stati miscelati meccanicamente col catalizzatore per la sintesi del metanolo (CBMS) per effettuare la sintesi diretta di DME da H_2 e CO_2 . Abbiamo usato MCM-41-Ph- SO_3H ed Aquivion nelle quantità riportate di seguito:

CBMS (95.4 mg) + MCM-41-Ph- SO_3H (99.6 mg) = 195 mg totali

CBMS (66.5 mg) + Aquivion (75.5 mg) = 142 mg totali

La pressione è stata fissata a 7 bar ed il rapporto H_2/CO_2 è stato fissato a 3. Nella Figura 15 le rese di conversione per il metanolo ed il DME sono riportate per due diverse temperature: 200 °C e 245 °C.

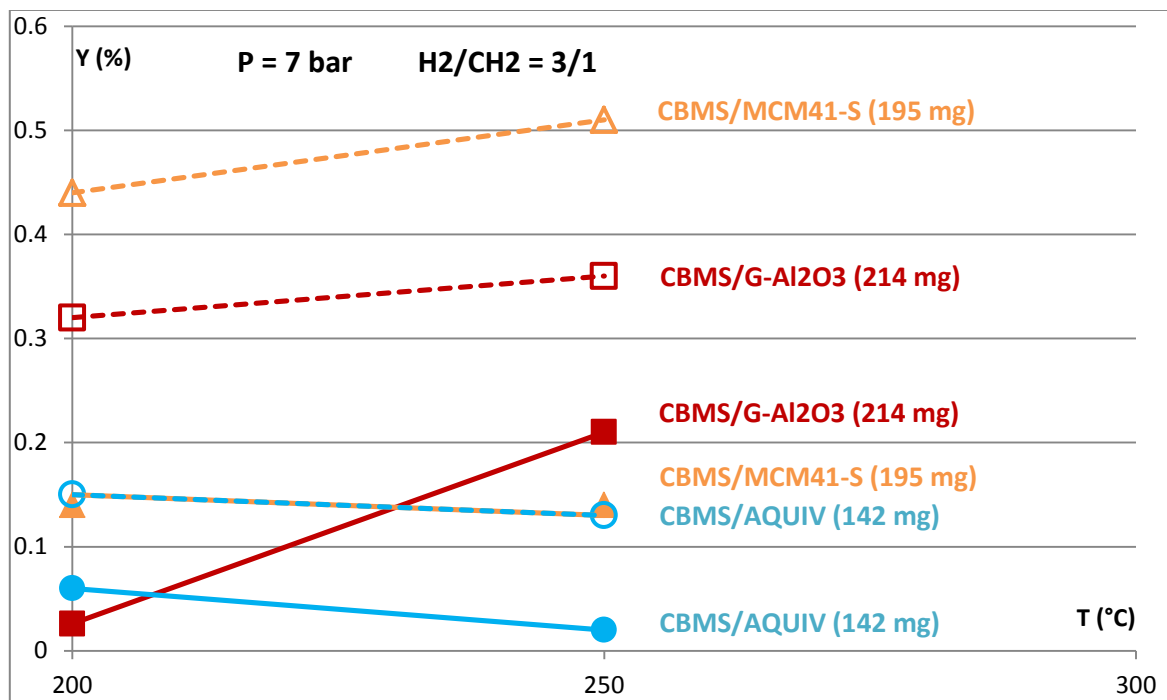


Figura 15. Rese di conversione in MeOH e DME in funzione della temperatura per tre diversi catalizzatori. Simboli vuoti: MeOH, simboli pieni: DME

Anche in questo caso i bassi valori di pressione usati rendono conto delle basse rese di conversione. Si può notare come nel caso della miscela CBMS/Aquivion la conversione sia quasi nulla a causa della elevata temperatura a cui è sottoposto l'Aquivion che ha un intervallo ottimale di lavoro intorno ai 100 °C. A 200 °C, oltre alla possibile iniziale degradazione del materiale si ha un fenomeno di coalescenza fra le particelle di Aquivion con notevole riduzione dell'area superficiale e con possibile inglobamento delle particelle di CBMS.

L'impiego di catalizzatori con diverse temperature ottimali di lavoro ci obbliga ad adottare configurazioni diverse per tentare di massimizzare le conversioni sia di MeOH che di DME.

Questo tipo di attività, insieme al testing di altri tipi di catalizzatori, sarà oggetto di studio per il prossimo futuro.

3 Conclusioni

Il presente studio ha riguardato l'ampliamento dello spettro dei catalizzatori impiegati nella disidratazione del metanolo a DME e l'avvio della sintesi diretta di DME da miscele gassose di H₂ e CO₂.

Nella prima parte dell'attività sono state indagate le proprietà catalitiche dell'ossido di grafene e del Nafion ed è stato operato il confronto coi catalizzatori utilizzati nel precedente periodo.

I materiali polimerici, come Aquivion e Nafion, hanno mostrato attività catalitiche a temperature basse (< 100 °C) e raggiunto un massimo di attività intorno a 150 °C per poi degradarsi a temperature superiori. I materiali inorganici funzionalizzati hanno mostrato buone efficienze catalitiche per temperature superiori a 250 °C, mentre l'ossido di grafene ha evidenziato una modesta attività catalitica con un massimo a circa 200 °C.

Il gruppo solfonico, -SO₃H, si è confermato un ottimo attivatore nella disidratazione del metanolo e la possibilità di poterlo introdurre in maniera controllata sia su supporti inorganici che polimerici (organici) è un grande vantaggio ai fini della progettazione di un buon catalizzatore.

Sono stati infine studiati alcuni aspetti legati alla cinetica ed al meccanismo di attività dei catalizzatori che ci aiutano nella comprensione dell'intero processo di disidratazione del metanolo. Questi ultimi aspetti sono oggetto di ulteriore indagine e saranno ricapitolati in seguito.

La seconda parte dell'attività è stata dedicata alla predisposizione nell'apparato sperimentale di una linea in pressione per la sintesi diretta di DME da H₂ e CO₂. Sono state montate linee di acciaio inox e sono stati installati flussimetri di massa in grado di lavorare fino a 45 bar. Le prove in pressione effettuate sono state limitate ad un massimo di 7 bar con l'obiettivo di studiare la sintesi del DME in condizioni di relativa bassa pressione. Sono stati usati inizialmente dei catalizzatori commerciali, come materiali di riferimento: Copper Based Methanol Synthesis Catalyst (Alfa-Aesar) e γ -Al₂O₃ (Sigma-Aldrich). Successivamente il CBMS è stato associato ai catalizzatori acidi solfonati. I

I risultati hanno confermato la necessità di operare in condizioni di pressione elevata per ottenere rese di conversione paragonabili ai valori attesi termodinamicamente. La diversa natura della componente catalitica deputata alla disidratazione di MeOH indirizza inoltre la scelta della temperatura di esercizio. Con catalizzatori a matrice inorganica (MCM-41 o Al₂O₃) occorre lavorare a temperature superiori a 200 °C, mentre con catalizzatori a matrice organica (Aquivion) tali temperature comportano una degradazione del materiale. D'altro canto temperature inferiori a 200 °C, riducono l'efficienza della componente catalitica metallo/ossido metallico che opera la sintesi di MeOH.

Bisogna pertanto pensare ad una separazione delle due componenti catalitiche in maniera che ognuna lavori nelle proprie migliori condizioni di temperatura; alternativamente occorrerà progettare nuovi tipi di catalizzatori efficaci a base temperature non solo nella disidratazione del metanolo, ma anche nella sua sintesi da H₂ e CO₂.

Questo tipo di attività sarà oggetto di studio per il prossimo futuro.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, 87 (2008) 1014-1030.
- [2] F. Frusteri, G. Bonura, C. Cannilla, G.D. Ferrante, A. Aloise, E. Catizzone, M. Migliori, G. Giordano, Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation, *Appl Catal. B Environ.*, 176 (2015) 522-531.
- [3] J. Sun, G.H. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis, *Acs Catal*, 4 (2014) 3346-3356.
- [4] D.S. Mao, W.M. Yang, J.C. Xia, B. Zhang, Q.Y. Song, Q.L. Chen, Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component, *J Catal*, 230 (2005) 140-149.
- [5] P.S.S. Prasad, J.W. Bae, S.H. Kang, Y.J. Lee, K.W. Jun, Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites, *Fuel Process Technol*, 89 (2008) 1281-1286.
- [6] Z. Azizi, M. Rezaeiemanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chem Eng Process*, 82 (2014) 150-172.
- [7] T. Witoon, T. Permsirivanich, N. Kanjanasoonorn, C. Akkaraphataworn, A. Seubsai, K. Faungnawakij, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂/SO₄²⁻-ZrO₂ hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios, *Catal Sci Technol*, 5 (2015) 2347-2357.
- [8] J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, A. Goguet, Y. Saih, Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al₂O₃ with NH₄ ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al₂O₃, *Chem Eng J*, 203 (2012) 201-211.
- [9] S. Lee, J.G. Speight, S.K. Loyalka, *Handbook of alternative fuel technologies*, crc Press, 2014.
- [10] Z. Li, J.Q. Li, M. Dai, Y.Q. Liu, D.Z. Han, J.H. Wu, The effect of preparation method of the Cu-La₂O₃-ZrO₂/γ-Al₂O₃ hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas, *Fuel*, 121 (2014) 173-177.
- [11] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, G. Bonura, Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction, *Appl Catal B-Environ*, 162 (2015) 57-65.
- [12] G. Bozzano, F. Manenti, Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies, *Prog Energ Combust*, 56 (2016) 71-105.
- [13] E.L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlogl, M. Behrens, Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO₂ on Cu/ZnO/AlO : Is there a common intermediate or not?, *J Catal*, 328 (2015) 43-48.
- [14] M. Behrens, A. Furche, I. Kasatkin, A. Trunschke, W. Busser, M. Muhler, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlogl, The Potential of Microstructural Optimization in Metal/ Oxide Catalysts: Higher Intrinsic Activity of Copper by Partial Embedding of Copper Nanoparticles, *Chemcatchem*, 2 (2010) 816-818.
- [15] M. Behrens, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlogl, Minerals as Model Compounds for Cu/ZnO Catalyst Precursors: Structural and Thermal Properties and IR Spectra of Mineral and Synthetic (Zincian) Malachite, Rosasite and Aurichalcite and a Catalyst Precursor Mixture, *Eur J Inorg Chem*, (2009) 1347-1357.
- [16] M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlogl, Continuous coprecipitation of catalysts in a micromixer: Nanostructured Cu/ZnO composite for the synthesis of methanol, *Angew Chem Int Edit*, 42 (2003) 3815-3817.
- [17] S. Kuhl, M. Friedrich, M. Armbruster, M. Behrens, Cu,Zn,Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming pH-controlled synthesis by microemulsion technique, *J Mater Chem*, 22 (2012) 9632-9638.
- [18] S. Zander, E.L. Kunkes, M.E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, D. Teschner, N. Jacobsen, R. Schlogl, M. Behrens, The Role of the Oxide Component in the Development of Copper Composite Catalysts for Methanol Synthesis, *Angew Chem Int Edit*, 52 (2013) 6536-6540.
- [19] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schuth, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis, *J Catal*, 258 (2008) 334-344.

- [20] L.X. Zhang, Y.C. Zhang, S.Y. Chen, Effect of promoter SiO_2 , TiO_2 or SiO_2 - TiO_2 on the performance of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation, *Appl Catal A-Gen*, 415 (2012) 118-123.
- [21] A. Garcia-Trenco, A. Martinez, A simple and efficient approach to confine Cu/ZnO methanol synthesis catalysts in the ordered mesoporous SBA-15 silica, *Catal Today*, 215 (2013) 152-161.
- [22] J. Toyir, P.R. de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, Highly effective conversion of CO_2 to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter, *Appl Catal B-Environ*, 29 (2001) 207-215.
- [23] F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO_2 catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH , *Appl Catal A-Gen*, 350 (2008) 16-23.
- [24] Y. J. Fan, S. F. Wu, A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol, *Journal of CO_2 utilization* 16 (2016) 150-156.
- [25] D.S. Mao, W.M. Yang, J.C. Xia, B. Zhang, G.Z. Lu, The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components, *J Mol Catal A-Chem*, 250 (2006) 138-144.
- [26] L. D. Brake, Preparation of dimethyl ether by catalytic dehydration of methanol, Google Patents, 1986.
- [27] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts, *Catal Commun*, 6 (2005) 147-152.
- [28] Z. Hosseini, M. Taghizadeh, F. Yaripour, Synthesis of nanocrystalline γ - Al_2O_3 sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether, *J Nat Gas Chem*, 20 (2011) 128-134.
- [29] S. Hosseini, M. Taghizadeh, A. Eliassi, Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design, *J Nat Gas Chem*, 21 (2012) 344-351.
- [30] V. Barbarossa, R. Viscardi, "Studio della reazione di disidratazione del metanolo per la produzione di dimetiletere (DME)", Report RdS/PAR/2015/229.
- [31] V. Barbarossa, R. Viscardi, A Di Nardo, A. Santagata, "Studio della disidratazione del metanolo a dimetiletere (DME)", Report RdS/PAR/2016/203.
- [32] R. Khoshbin, M. Haghighi, Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ / HZSM-5 nanocatalyst, *Chem Eng Res Des*, 91 (2013) 1111-1122.
- [33] C.Y. Zeng, J. Sun, G.H. Yang, I. Ooki, K. Hayashi, Y. Yoneyama, A. Taguchi, T. Abe, N. Tsubaki, Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/Z zeolite catalyst for one- step dimethyl ether synthesis: Preparing catalyst by bimetallic physical sputtering, *Fuel*, 112 (2013) 140-144.
- [34] K.P. Sun, W.W. Lu, F.Y. Qiu, S.W. Liu, X.L. Xu, Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance, *Appl Catal A-Gen*, 252 (2003) 243-249.
- [35] Y. Wang, W.L. Wang, Y.X. Chen, J.H. Ma, R.F. Li, Synthesis of dimethyl ether from syngas over core-shell structure catalyst $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3 @\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, *Chem Eng J*, 250 (2014) 248-256.
- [36] J.W. Bae, S.H. Kang, Y.J. Lee, K.W. Jun, Synthesis of DME from syngas on the bifunctional $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ / Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content, *Appl Catal B Environ*, 90 (2009) 426-435.
- [37] A.T. Aguayo, J. Erena, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO , *Catal Today*, 106 (2005) 265-270.
- [38] A.Q. Wang, Y. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, Au-Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support, *J Catal*, 237 (2006) 197- 206.
- [39] A.Y. Yin, X.Y. Guo, W.L. Dai, K.N. Fan, Effect of Si/Al Ratio of Mesoporous Support on the Structure Evolution and Catalytic Performance of the Cu/ Al-HMS Catalyst, *J Phys Chem C*, 114 (2010) 8523-8532.
- [40] Shahriary L.,Y. Athawale A.A., "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach", *Int. J. of Renewable Energy and Environmental Engineering* 2(1) (2014), 58
- [41] Shao G., et al., "Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation", *J. Mater. Sci.* 47 (2012), 4400.

- [42] 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/PAR/2016/204.
- [43] W. Lu, L. Teng, W. Xiao, "Simulation and experimental study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004), 5455-5464.
- [44] M. Mollavali, F. Yaripour, H. Atashi and S. Sahebdehfar, "Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on γ -Al₂O₃ Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 3265–3273.
- [45] J. Bandiera and C. Naccachè, "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres", *Applied Catalysis*, 69 (1991), 139-148.
- [46] Y. Tavan, S. H. Hosseini, M. Ghavipour, M. Nikou, A. Shariati, "From laboratory experiments to simulation studies of methanol dehydration to produce dimethyl ether-Part I: Reaction kinetic study", *Chemical Engineering and Processing* 73 (2013), 144– 150.
- [47] G. Bercic and J. Levec, "Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over γ -Al₂O₃ pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992), 1035-1040.
- [48] L. K. Rihko, P. K. Kiviranta-Paakkonen and A. O. I. Krause, "Kinetic model for the etherification of isoamylenes with methanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 614-621.
- [49] P. K. Kiviranta-Paakkonen, L. K. Rihko, J. A. Linnekoski and A. O. I. Krause, "Dehydration of the alcohol in the etherification of isoamylenes with methanol and ethanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998), 18-24
- [50] S. Hosseinijad, A. Afacan and R. E. Hayes, "Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether", *Chem. Eng. Res. Des.*, 90 (2012), 825-833.
- [51] B. C. Gates, "Catalysis by ion-exchange resins" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, K. H. Ertl, F. Schutz, J. Weitkamp, Eds. (2008), Weinheim: Wiley-VCH Verlag GMBH, p. 278-285
- [52] B. C. Gates, J. S. Wisnouskas, H. W. Hearth Jr., The dehydration of *t*-butyl alcohol catalyzed by sulfonic acid resin, *J. Catal.* (1972), 24, 320-327.
- [53] J.B. Branco, A.C. Ferreira, A.P. Gonçalves, C.O. Soares, T. Almeida Gasche, Synthesis of methanol using copper-f block element bimetallic oxides as catalysts and greenhouse gases (CO₂, CH₄) as feedstock, *Journal of Catalysis* 341 (2016) 24–32.