



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori
bifunzionali metallo/ossido
metallico/funzione solfonica per la
disidratazione di metanolo e dimetiletere
e per la sintesi di dimetiletere da miscele
gassose CO_2/H_2

Raimondo Maggi, Giovanni Maestri

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI BIFUNZIONALI METALLO/OSSIDO METALLICO/FUNZIONE SOLFONICA PER LA DISIDRATAZIONE DI METANOLO E DIMETILETERE E PER LA SINTESI DI DIMETILETERE DA MISCELE GASSOSE CO₂/H₂

Raimondo MAGGI, Giovanni MAESTRI - Università degli Studi di Parma

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

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

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi di Parma: Ing. Vincenzo Barbarossa

Responsabile scientifico per l'Università degli Studi di Parma: Prof. Raimondo Maggi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI MESOPOROSI UTILIZZANDO CLASSICI SURFATTANTI CATIONICI QUALE IL BROMURO DI CETILTRIMETILAMMONIO (CTAB).....	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI COSÌ OTTENUTI.....	5
2.3 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI MESOPOROSI UTILIZZANDO LEGANTI “HARD” QUALI MATERIALI ZEOLITICI AL POSTO DEI CLASSICI LEGANTI “SOFT” (I.E. TENSIOATTIVI ANIONICI O CATIONICI) COME TEMPLANTI.....	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI COSÌ OTTENUTI.....	9
2.5 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI METALLICI A BASE DI AQUIVION®.....	10
2.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI COSÌ OTTENUTI.....	10
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15

Sommario

La ricerca ha riguardato la preparazione e caratterizzazione (con i classici metodi chimico-fisici) di catalizzatori eterogenei metallici anche a base di Aquivion per essere poi utilizzati nella reazione di sintesi del dimetiletere a partire da miscele gassose CO₂/H₂.

I catalizzatori sono stati preparati utilizzando tre differenti tecniche sintetiche: la prima prevede l'utilizzo di classici surfattanti cationici quale il bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB) per la sintesi di materiali mesoporosi; la seconda utilizza leganti "hard" quali materiali zeolitici al posto dei classici leganti "soft" (i.e. tensioattivi anionici o cationici) come templanti per la costruzione di materiali mesoporosi; l'ultima si basa sull'utilizzo di sospensioni acquose di Aquivion e di metalli per la preparazione di materiali a base di sali metallici dell'Aquivion.

I catalizzatori così preparati sono stati caratterizzati determinando il loading del metallo presente, registrando gli spettri FT-IR, determinando la loro stabilità attraverso l'analisi TGA e conducendo analisi che hanno confermato la loro eventuale struttura mesoporosa.

I materiali sono risultati stabili fino a temperature di 350 °C e quindi perfettamente utilizzabili sia per la sintesi del metanolo da syngas sia per la per la sintesi del dimetiletere a partire da metanolo.

I materiali sintetizzati sono forniti ad ENEA in quantità sufficiente (qualche grammo) ad effettuare le successive valutazioni sull'attività catalitica; sulla base dei risultati ottenuti sarà possibile identificare le caratteristiche ottimali che deve possedere il catalizzatore migliore e quindi pianificarne la sintesi.

1 Introduzione

Il lavoro è stato svolto presso i laboratori del gruppo di “Metodologie Sintetiche Pulite” dell’Università degli Studi di Parma ed ha riguardato la preparazione di catalizzatori eterogenei (mesoporosi) solidi a base di ferro, rame e zinco e di catalizzatori a base di ferro o rame con funzioni solfoniche utilizzando principalmente tre strategie sintetiche basate sulla tecnica sol gel. La prima ha riguardato l’utilizzo di classici surfattanti cationici quale il bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB) come templanti, la seconda ha riguardato l’utilizzo di leganti “hard” quali materiali zeolitici al posto dei classici leganti “soft” (*i.e.* tensioattivi anionici o cationici) come templanti, e l’ultima l’utilizzo di sospensioni acquose di Aquivion e di metalli per la preparazione di materiali a base di sali metallici dell’Aquivion.

I catalizzatori così ottenuti sono stati in seguito caratterizzati attraverso le classiche tecniche chimico-fisiche (FT-IR, TGA, determinazione della porosità, determinazione del loading).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Preparazione dei catalizzatori eterogenei mesoporosi utilizzando classici surfattanti cationici quale il bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB)*

Per quanto riguarda la prima procedura, sono stati preparati due tipi di catalizzatori, un ossido mesoporoso a base di zinco (ZnO mesoporoso) ed un ossido mesoporoso a base di rame e zinco (CuO/ZnO mesoporoso) [1].

Nel primo caso 0.022 moli di acetato di zinco diidrato vengono disciolti in 20 ml di acqua creando una soluzione in acetato 1 M. Alla soluzione così ottenuta vengono aggiunte un uguale numero di moli (0.022) di CTAB (cetiltrimetilammonio bromuro). La soluzione composta dall’acetato di zinco e dal surfattante viene lasciata sotto vigorosa agitazione fino al ritorno alla limpidezza della stessa. Dopo 2 ore vengono aggiunti 20 ml di una soluzione 2M di idrossido di sodio: immediatamente si ha la formazione di un composto flocculante bianco (idrossido di zinco) che viene lasciato 18 ore sotto vigorosa agitazione. Passate le 18 ore il precipitato viene filtrato, lavato con abbondante acqua, ed in seguito asciugato a 120 °C per 2 ore. La polvere biancastra viene quindi calcinata a 400 °C per 6 ore per consentire la formazione dell’ossido e la rimozione del surfattante. In seguito la polvere viene macinata fino a raggiungere la consistenza di una polvere sottile e setacciata a 60-80 mesh.

Attraverso la stessa procedura è stato preparato anche l’ossido ZnO amorfo evitando l’aggiunta del surfattante.

Nel secondo caso 0.011 moli di nitrato di zinco e 0.011 moli di nitrato di rame vengono sciolti in 20 ml di acqua distillata. Alla soluzione così ottenuta vengono aggiunte 0.022 moli di CTAB (cetiltrimetilammonio bromuro). Dopo 2 ore vengono aggiunti 20 ml di una soluzione 2M di carbonato di sodio: immediatamente si ha la formazione di un composto flocculante bianco che viene lasciato 18 ore sotto vigorosa agitazione. In seguito il precipitato formato viene filtrato, lavato con acqua distillata, seccato all’aria a 120 °C per una notte, calcinato all’aria a 350 °C per 2 ore, macinato fino a raggiungere la consistenza di una polvere sottile e setacciato a 60-80 mesh.

Attraverso la stessa procedura è stato preparato anche l’ossido CuO/ZnO amorfo evitando l’aggiunta del surfattante.

2.2 *Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei così ottenuti*

I materiali CuO/ZnO mesoporoso e CuO/ZnO amorfo ottenuti sono stati caratterizzati con l'intento di valutarne la morfologia, determinando anche l'area superficiale ed il volume totale dei pori.

L'area superficiale è stata valutata tramite la tecnica BET [2] (isoterme di assorbimento/desorbimento di N₂ ottenute a 77 K con uno strumento ASAP 2020 della Micromeritics; prima di ogni misura i campioni sono sati degasati a 383 K per 1 ora), mentre il volume totale dei pori è stato determinato attraverso il metodo BJH [3].

In tabella 1 sono riportati i risultati riguardanti l'area superficiale ed i pori dei due materiali.

Tabella 1. Caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori CuO/ZnO mesoporoso e CuO/ZnO amorfo

Catalizzatore	Area Superficiale (m ² /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)
CuO/ZnO mesoporoso	20.4	0.068
CuO/ZnO amorfo	1.4	0.008

In figura 1 sono riportate le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C dei due campioni.

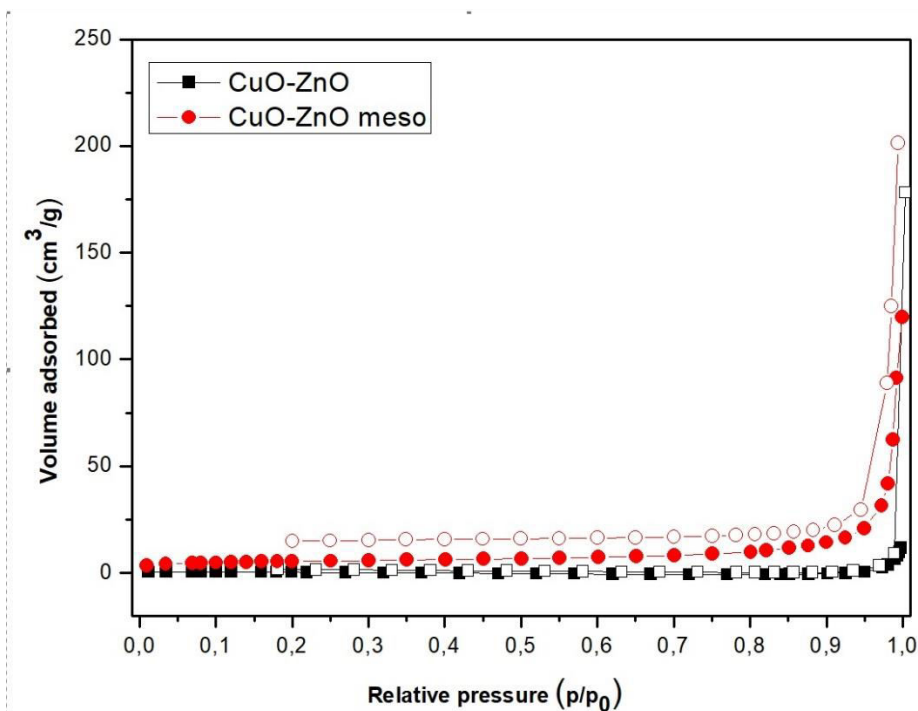


Figura 1. Isotherme di assorbimento (simboli pieni) – desorbimento (simboli vuoti) di N₂ a -196°C dei materiali CuO-ZnO (■) e CuO-ZnO meso (●).

L'isoterma ottenuta per il campione CuO/ZnO è di tipo II secondo la classificazione IUPAC ed è tipica di solidi non porosi, come confermato dal valore estremamente basso di area superficiale specifica ottenuto con il metodo BET, pari a 2.4 m²g⁻¹. Anche il volume totale dei pori, calcolato a p/p₀=0.98, è estremamente basso, pari a 0.008 cm³g⁻¹.

Il campione CuO/ZnO mesoporoso al contrario presenta un'isoterma di tipo IV con un ciclo di isteresi tipico di materiali mesoporosi.

Per quanto riguarda l'area superficiale ed il volume dei pori (figure 2-5), anche se i valori ottenuti per il campione CuO/ZnO mesoporoso sono relativamente bassi (20.4 m²g⁻¹ e 0.068 cm³g⁻¹ rispettivamente), risultano decisamente maggiori rispetto ai valori ottenuti per il materiale CuO-ZnO (1.4 m²g⁻¹ e 0.008 cm³g⁻¹ rispettivamente).

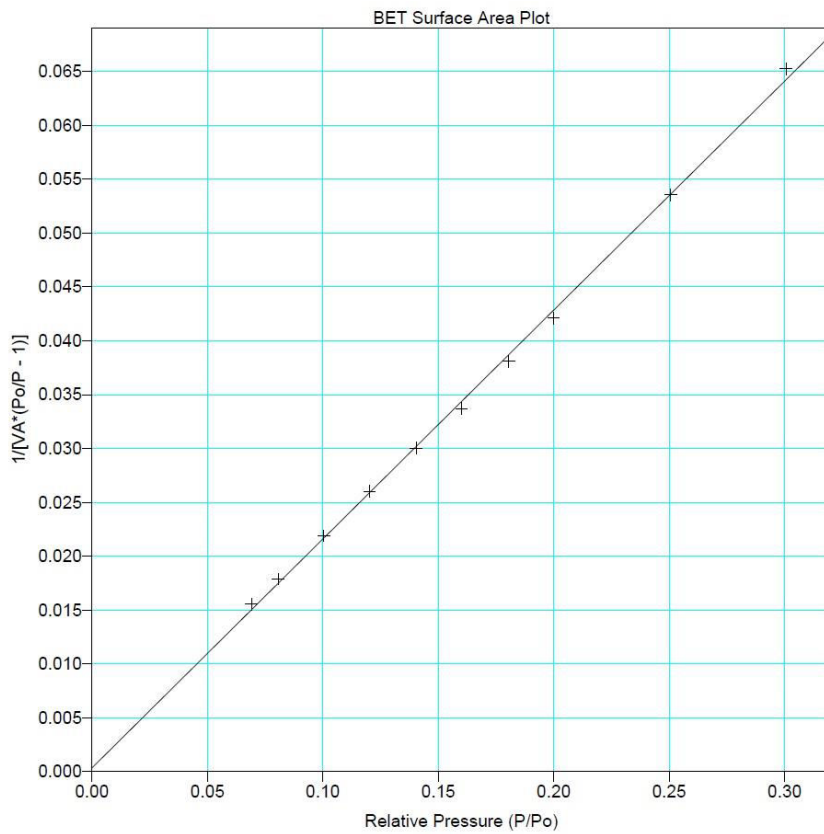


Figura 2. Analisi BET del materiale CuO-ZnO mesoporoso.

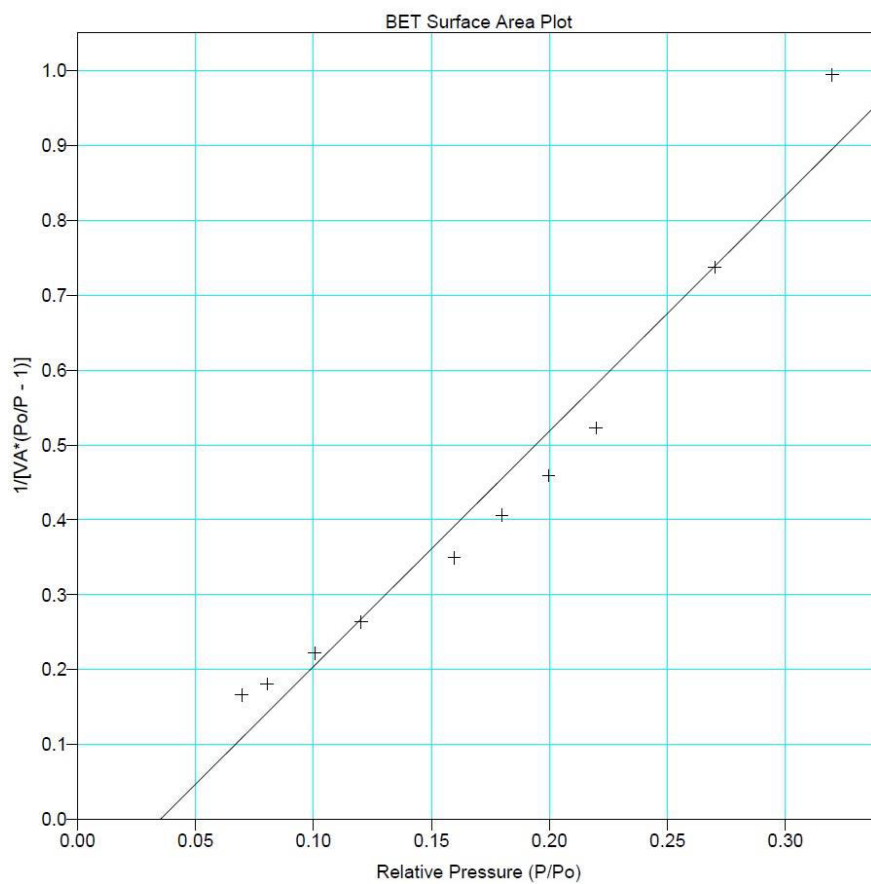


Figura 3. Analisi BET del materiale CuO-ZnO.

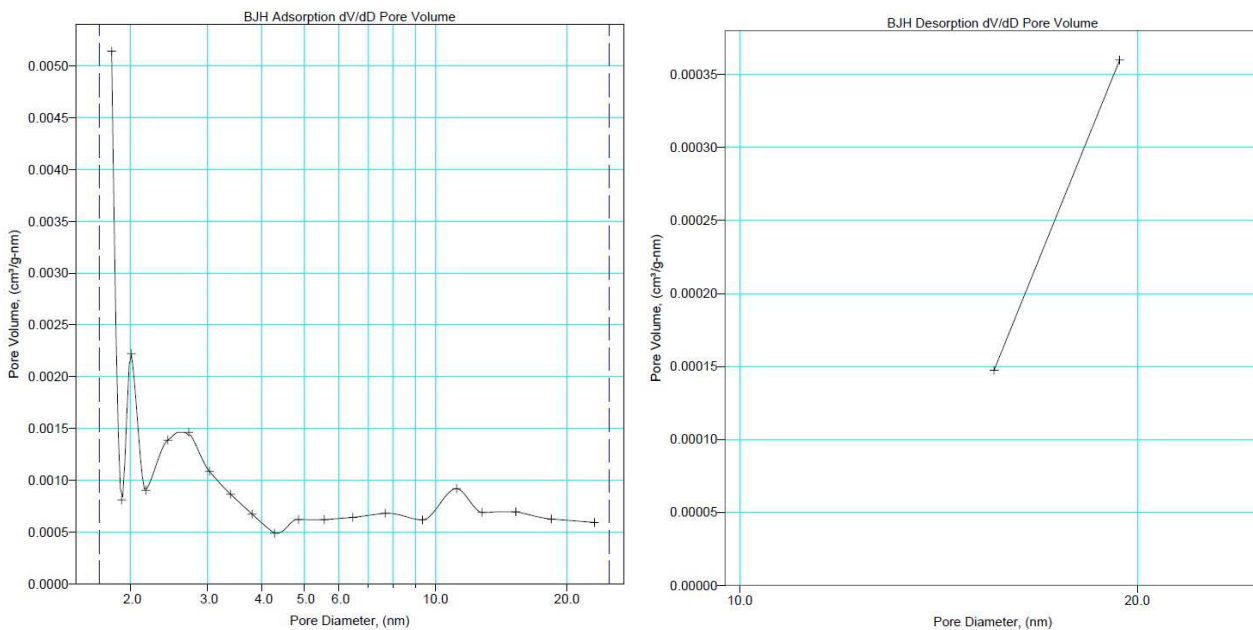


Figura 4. Analisi BJH del materiale CuO-ZnO mesoporoso.

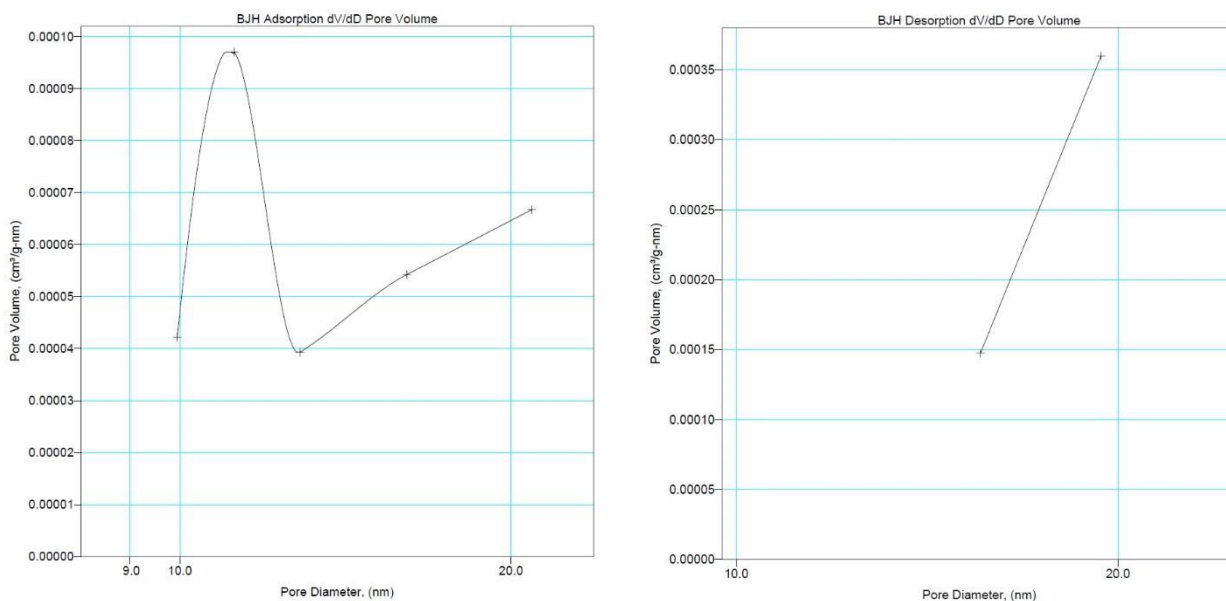


Figura 5. Analisi BET del materiale CuO-ZnO mesoporoso.

2.3 Preparazione dei catalizzatori eterogenei mesoporosi utilizzando leganti “hard” quali materiali zeolitici al posto dei classici leganti “soft” (i.e. tensioattivi anionici o cationici) come templanti

Per quanto concerne la seconda strategia di sintesi utilizzata, la preparazione prevede di impiegare leganti “hard” quali materiali zeolitici al posto dei classici leganti “soft” (tensioattivi anionici o cationici) come templanti nel processo di formazione del materiale [4-6]. In seguito il templante zeolitico viene rimosso per sua dissoluzione con soda (figura 6).

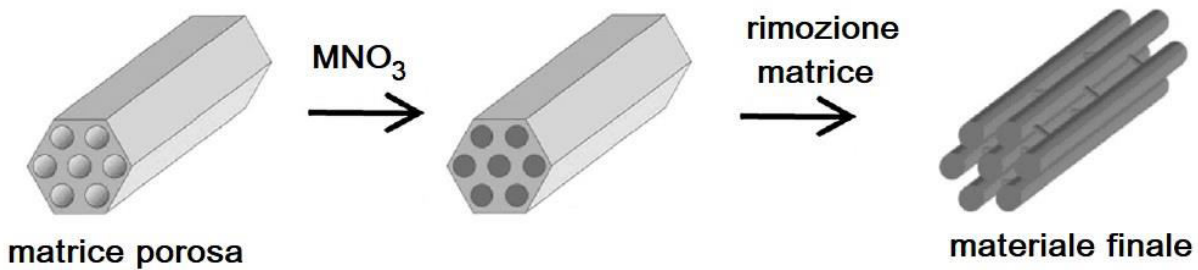


Figura 6. Preparazione di ossidi porosi a partire da templanti silicei.

Più dettagliatamente 1.5 grammi di Fe(NO₃)₃·9H₂O (98% Aldrich) vengono disciolti in 20 ml di etanolo e in seguito viene aggiunta la zeolite H-BEA (1 grammo). La soluzione così ottenuta viene agitata a temperatura ambiente fino all'ottenimento di una polvere fine e secca. Si scalda quindi lentamente fino a 600 °C e la temperatura viene quindi mantenuta costante per 6 ore. La polvere così ottenuta viene trattata con una soluzione calda di NaOH 2M per rimuovere il templante siliceo; l'operazione viene ripetuta tre volte. Si lava quindi con acqua ed etanolo e si secca il tutto in aria a 60 °C.

Analogamente sono stati preparati altri due materiali, uno a base di rame utilizzando come sale il nitrato di rame ed uno misto ferro/rame utilizzando come sorgente metallica i due nitrati.

2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei così ottenuti

Il materiale Fe₂O₃ mesoporoso preparato con questa tecnica è stato caratterizzato con l'intento di valutarne la morfologia, determinando anche l'area superficiale ed il volume totale dei pori.

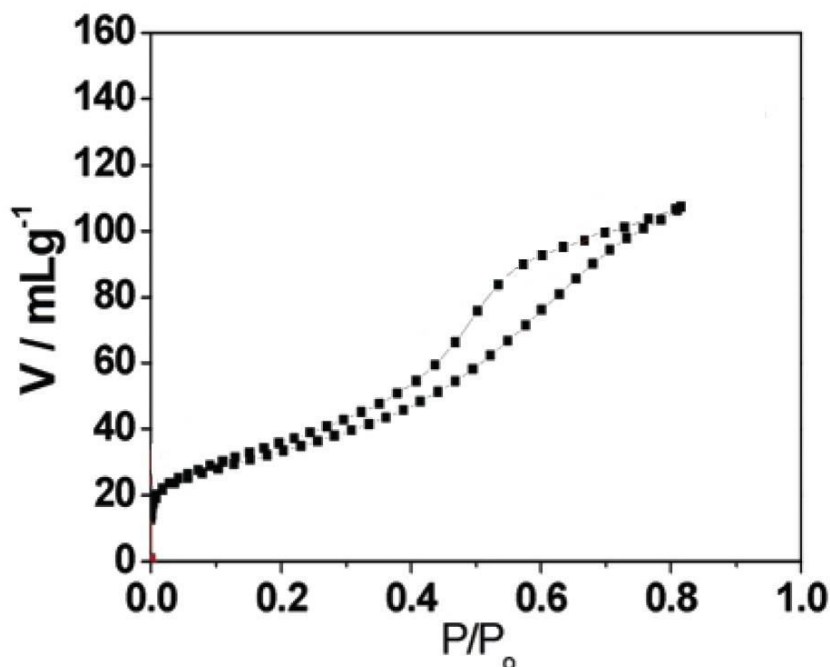


Figura 7. Isotherme di assorbimento (simboli inferiori) – desorbimento (simboli superiori) di N₂ a -196°C del materiale Fe₂O₃ mesoporoso.

L'isoterma ottenuta per il campione è di tipo IV secondo la classificazione IUPAC ed è tipica di solidi mesoporosi (figura 7). Per quanto riguarda l'area superficiale e la distribuzione del volume dei pori, i valori sono risultati essere $139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e 3.85 nm rispettivamente.

2.5 Preparazione dei catalizzatori eterogenei metallici a base di Aquivion®

Attraverso l'ultimo approccio sintetico sono stati preparati dei materiali costituiti da sali metallici dell'Aquivion [7]. La procedura prevede la miscelazione di una sospensione del metallo con la sospensione acquosa dell'Aquivion e la rimozione del solvente viene quindi rimosso sotto vuoto (figura 8).

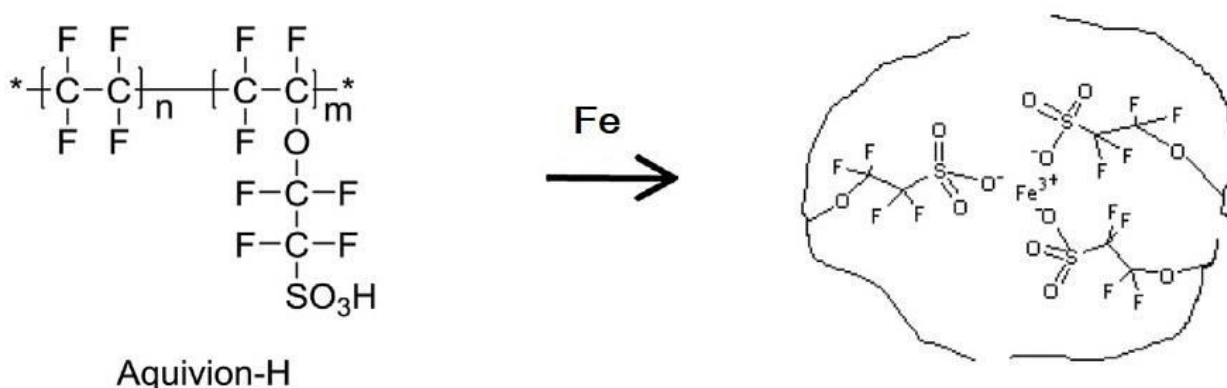


Figura 8. Preparazione dei materiali metallici a base di Aquivion.

Sono stati così preparati tre tipi di materiali denominati AQ-Fe, AQ-Cu e AQ-Cu-Zn.

Più dettagliatamente, 15 mmoli di Aquivion (sospensione acquosa) vengono miscelati in 50 ml di acetonitrile con 5 mmoli del metallo in polvere sotto agitazione magnetica (nella preparazione del materiale AQ-Cu-Zn sono state utilizzate 2.5 mmoli di rame e 2.5 mmoli di zinco). La soluzione così ottenuta viene lasciata alla temperatura di riflusso ($85 \text{ }^\circ\text{C}$) per 48 ore. L'acetonitrile viene quindi rimosso sotto vuoto e il solido viene macinato su mortaio fino a raggiungere la consistenza di una polvere, che viene quindi setacciata a 60-80 mesh.

2.6 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei così ottenuti

I materiali preparati con questa tecnica sono stati caratterizzati registrando gli spettri FT-IR, determinando il loading del metallo tramite analisi elementare ed effettuando indagini termogravimetriche al fine di poterne determinare la stabilità termica.

In figura 10 e 11 sono riportati gli spettri FT-IR (ottenuti con uno strumento Nicolet 5700 con punta di diamante) dei materiali AQ-Fe e AQ-Cu rispettivamente; in figura 9 è riportato lo spettro della dispersione acquosa dell'Aquivion.

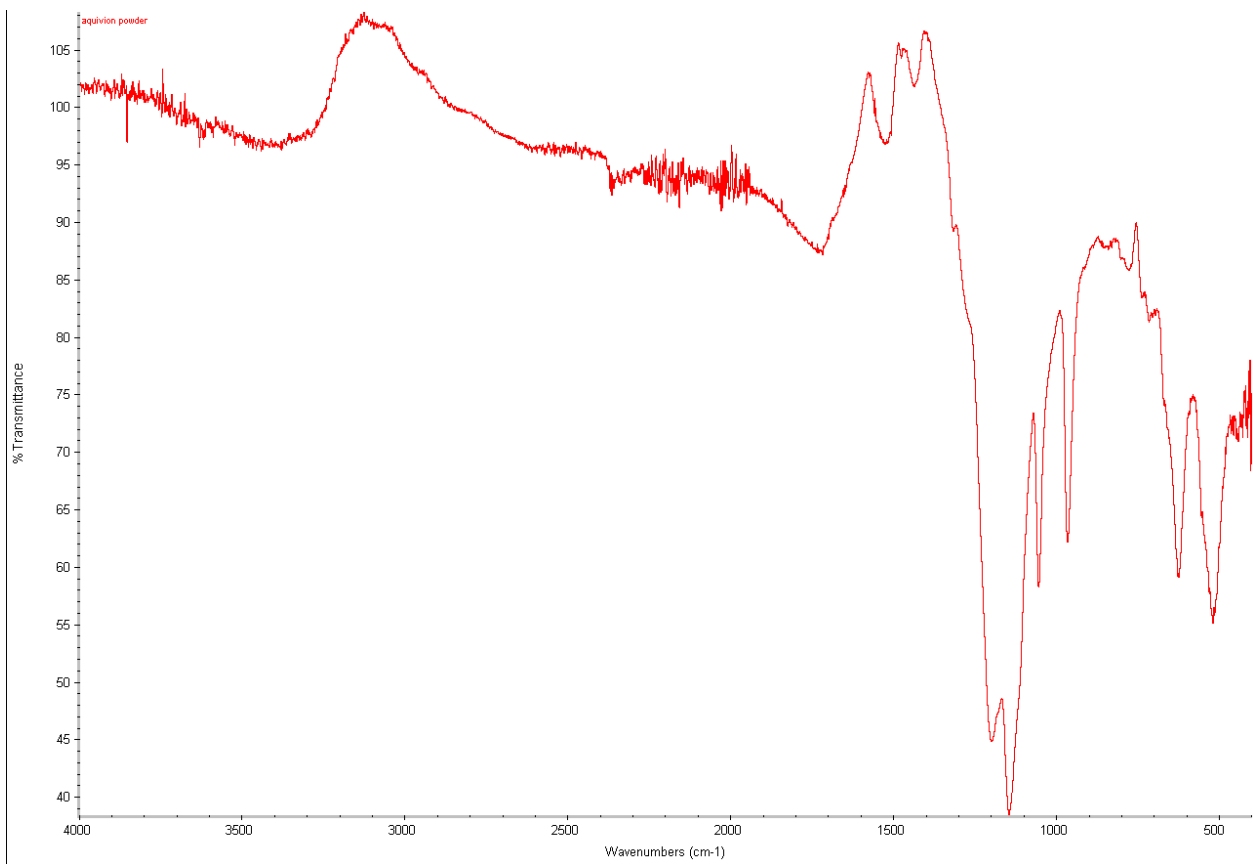


Figura 9. Spettro FT-IR della dispersione acquosa di Aquivion

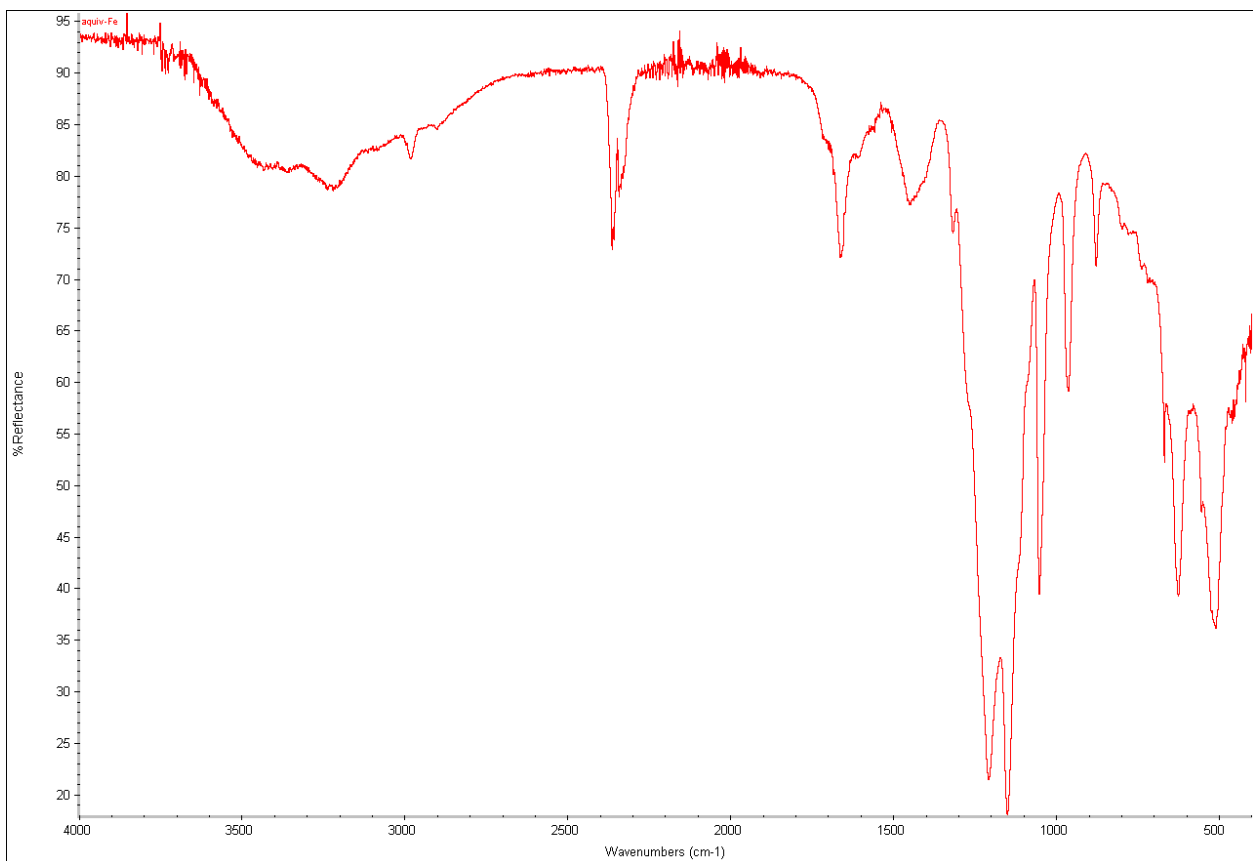


Figura 10. Spettro FT-IR del materiale AQ-Fe

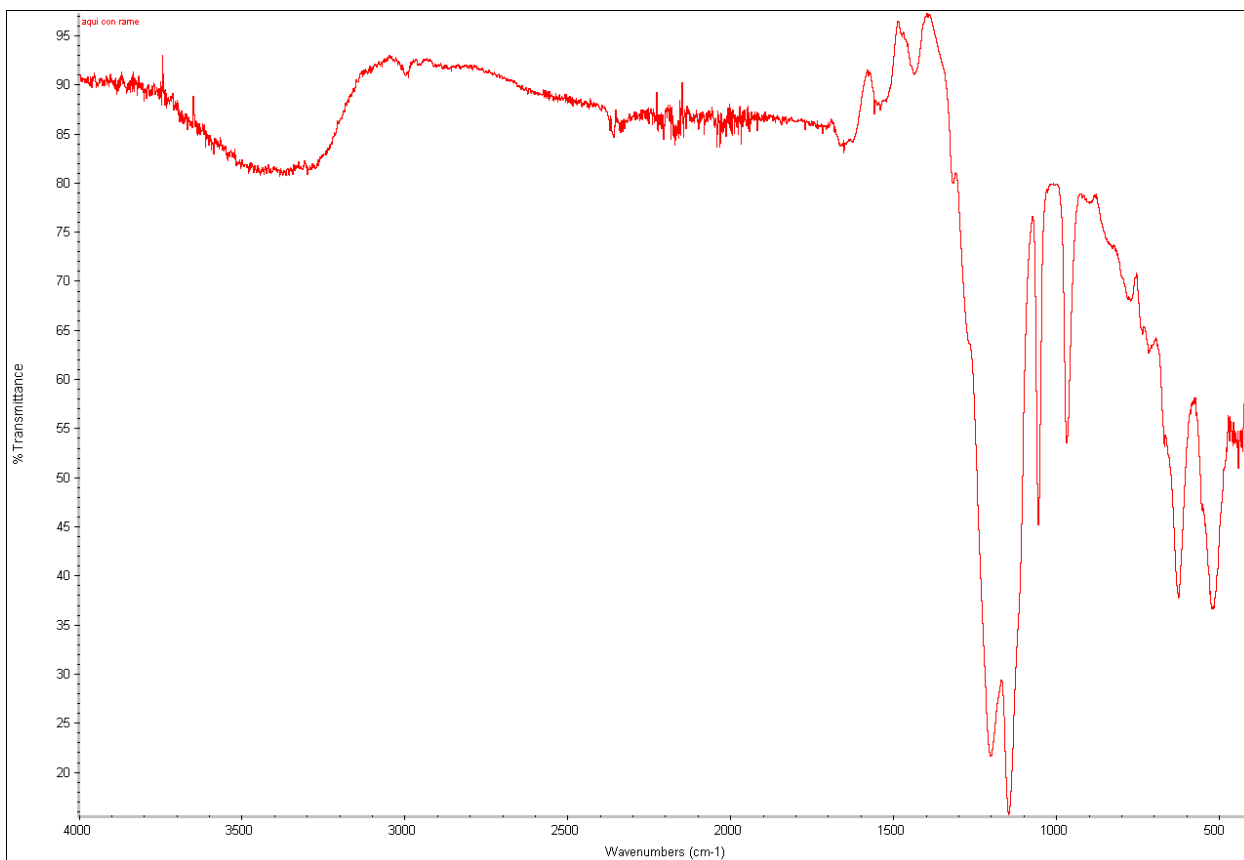


Figura 11. Spettro FT-IR del materiale AQ-Cu

Nello spettro della dispersione acquosa di Aquivion (Figura 8) si notano principalmente le seguenti bande:

- 3400 cm^{-1} dovuta allo stretching di H_2O
- 1700 cm^{-1} attribuibile al bending asimmetrico delle specie H_3O^+ e H_2O assorbite sulla resina organica
- 1200 cm^{-1} dovuta allo stretching dei gruppi $-\text{CF}_2$ and $-\text{CF}$
- 1160 e 1030 cm^{-1} imputabili rispettivamente allo stretching dei legami $\text{S}-\text{OH}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ dei gruppi SO_3H
- 970 cm^{-1} dovuta allo stretching $\text{C}-\text{O}-\text{C}$

Negli spettri dei materiali AQ-Fe e AQ-Cu si possono individuare le medesime bande, il che conferma che la struttura dell'Aquivion si è mantenuta intatta durante il processo di sintesi dei due materiali.

Per quanto riguarda il carico di metallo, i campioni hanno mostrato i valori riportati nella tabella 2.

Tabella 2. Loading del metallo nei catalizzatori AQ-Fe, AQ-Cu e AQ-Cu-Zn.

Catalizzatore	Quantità di metallo (peso/peso)
AQ-Fe	2.3%
AQ-Cu	2.8%
AQ-Cu-Zn	2.6%

Come si evince dai dati riportati, il loading del metallo è solamente leggermente inferiore rispetto a quello teorico stimato.

Come detto, con l'intento di valutare la stabilità termica di tali catalizzatori, sono state anche condotte analisi TGA (strumento Netzsch STA 409) scaldando 10 mg del campione posti in un crogiuolo di allumina da 30 a 1000 °C con un incremento di 10 °C/min.

Nelle figure 12 e 13 sono riportati i profili TGA e DTG riguardanti il materiale AQ-Fe, mentre nelle figure 14 e 15 sono riportati i profili TGA e DTG riguardanti il materiale AQ-Cu.

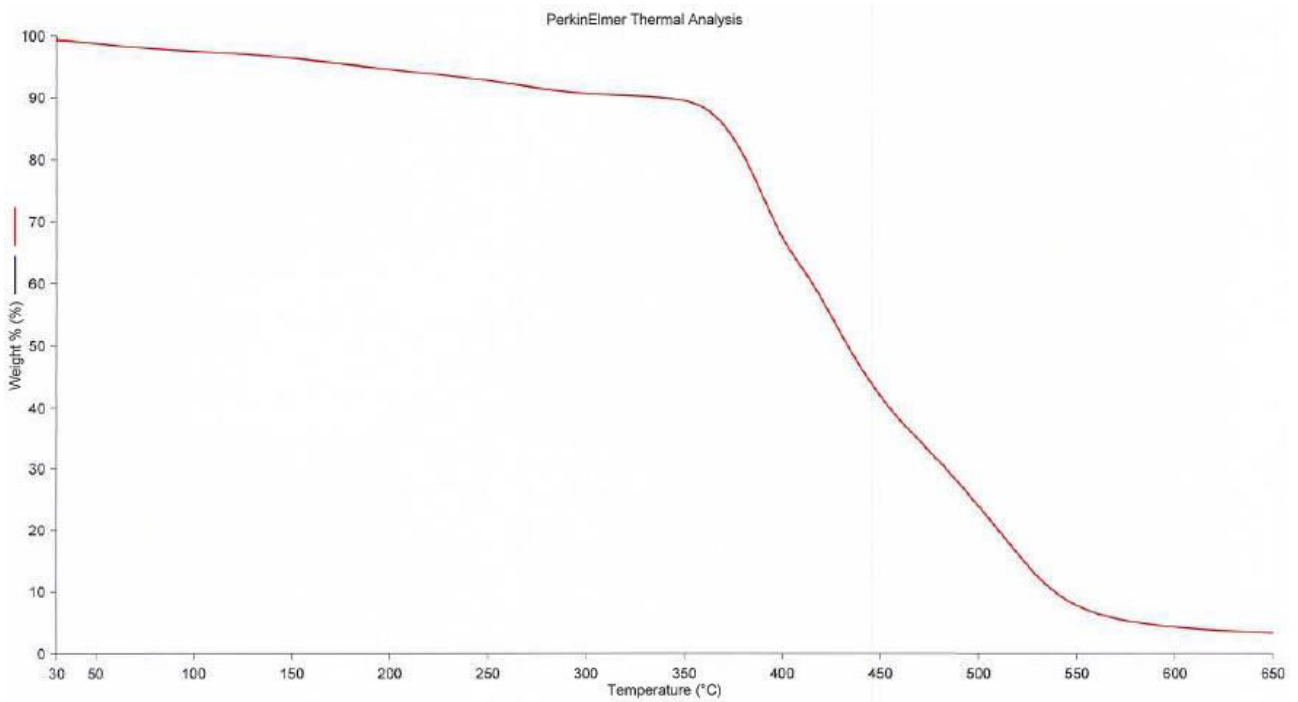


Figura 12. Profilo TGA del materiale AQ-Fe.

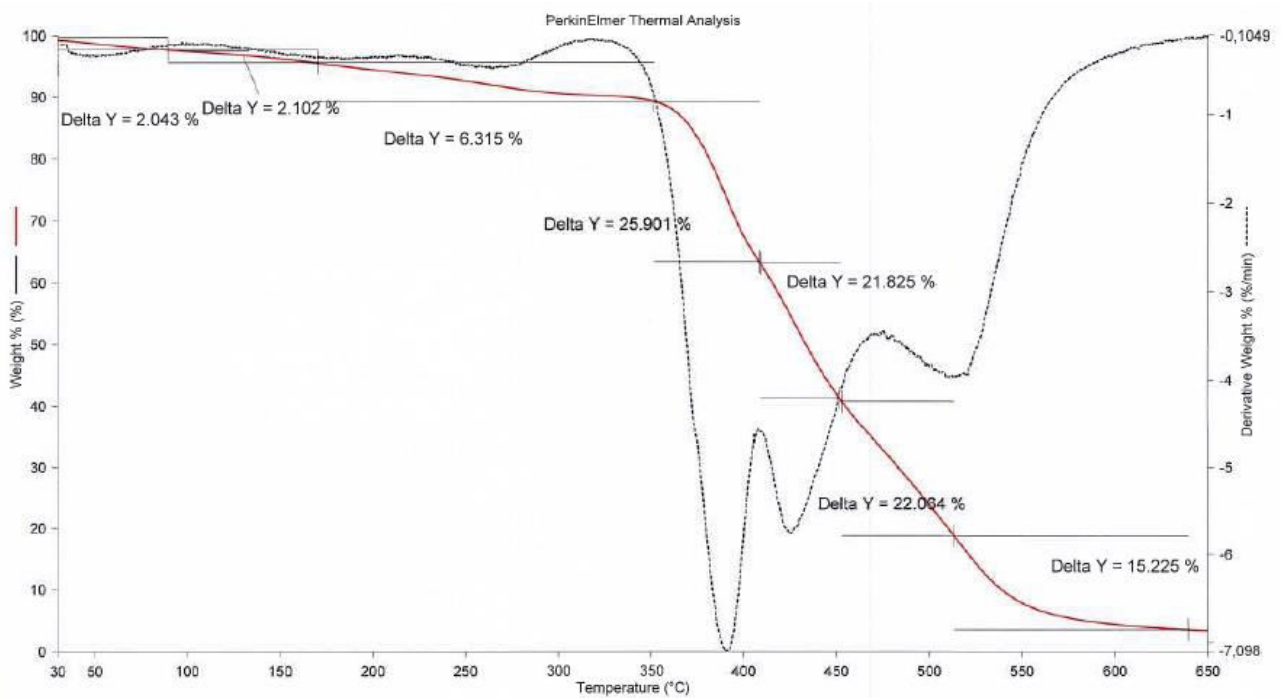


Figura 13. Profilo DTG del materiale AQ-Fe.

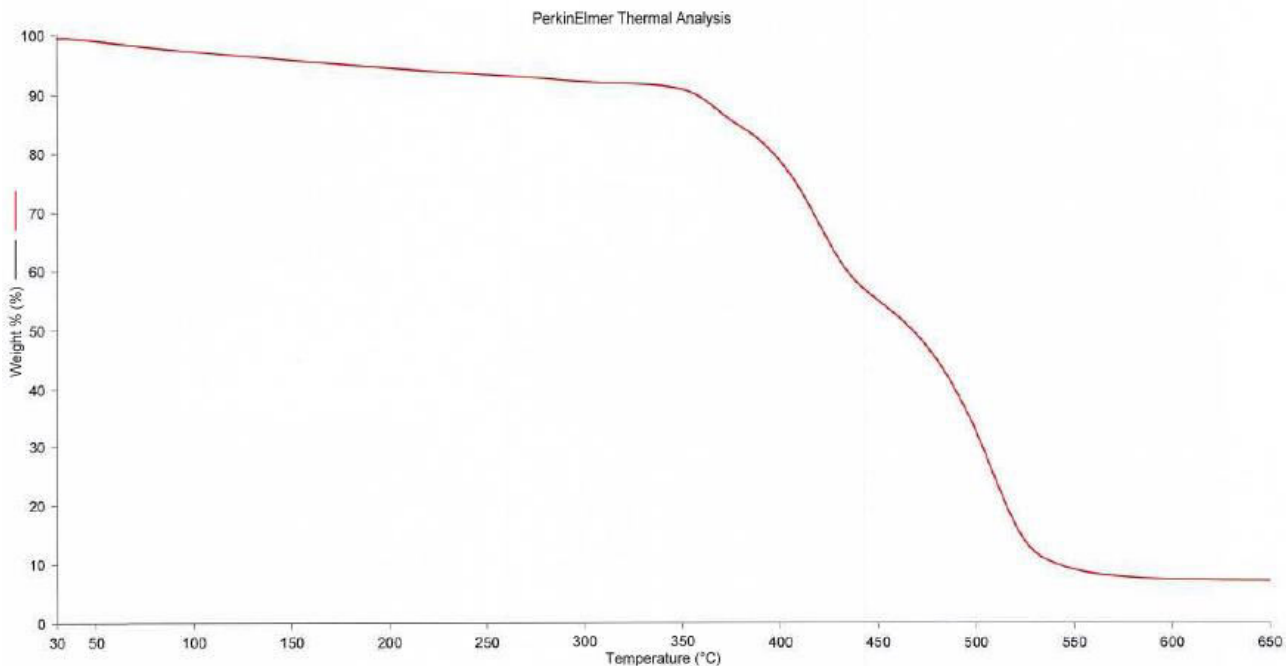


Figura 14. Profilo TGA del materiale AQ-Cu.

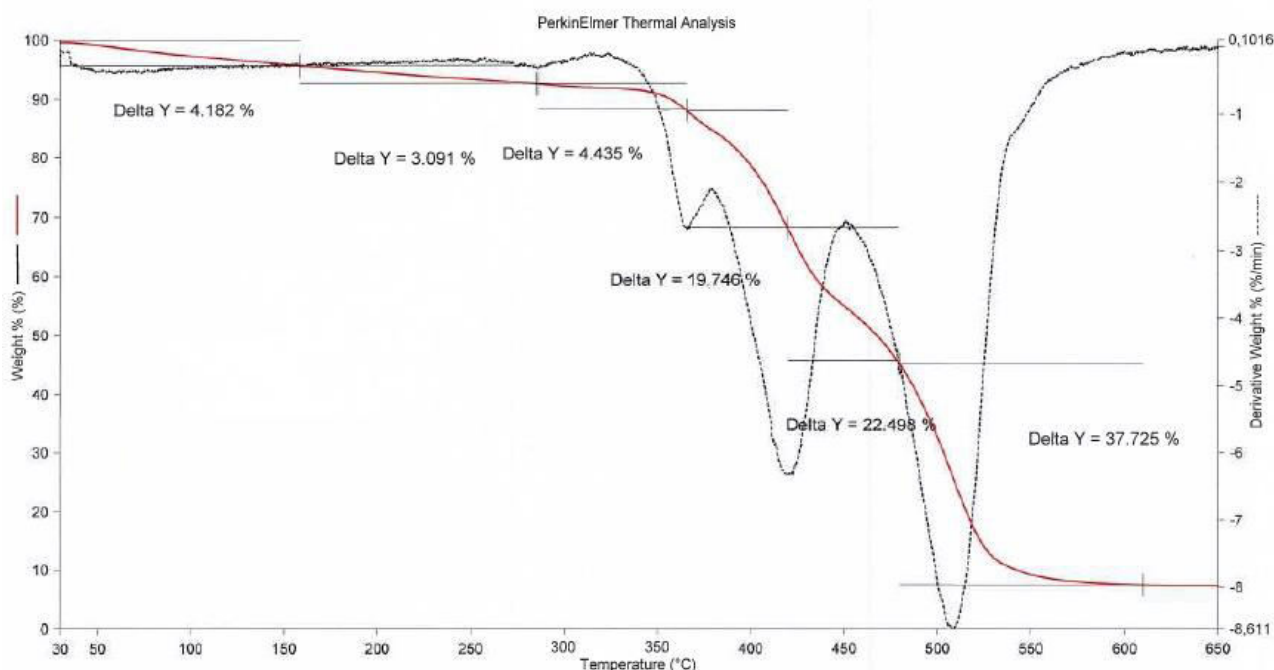


Figura 15. Profilo DTG del materiale AQ-Cu.

Il profilo DTG ottenuto con il catalizzatore AQ-Fe mostra che la decomposizione dei gruppi propilsolfonici sembra accadere sopra i 350 °C. Fino ai 350 °C si ha una perdita di peso di circa il 10% che può essere imputata alla decomposizione di qualche gruppo solfonico o alla presenza di tracce di composti organici utilizzati per la preparazione del materiale.

Anche il profilo DTG ottenuto con il catalizzatore AQ-Cu mostra che la decomposizione dei gruppi propilsolfonici sembra accadere sopra i 350 °C. Analogamente a quanto visto per il catalizzatore AQ-Fe, fino

ai 350 °C si ha una perdita di peso di circa il 10% che può anche in questo caso essere imputata alla decomposizione di qualche gruppo solfonico o alla presenza di tracce di composti organici utilizzati per la preparazione del materiale.

3 Conclusioni

Utilizzando varie metodologie sintetiche sono stati preparati e caratterizzati con le principali tecniche chimico-fisiche dei materiali eterogenei sia a base di ossidi metallici (anche misti) sia a base di Aquivion scambiato con metalli.

I catalizzatori così preparati si differenziano sia per la loro morfologia sia per il contenuto della specie metallica.

I materiali sono risultati stabili fino a temperature di 350 °C e quindi perfettamente utilizzabili sia per la sintesi del metanolo da syngas sia per la per la sintesi del dimetiletere a partire da metanolo.

Sulla base dei risultati ottenuti impiegando questi catalizzatori nella reazione di sintesi del dimetiletere sarà possibile identificare le caratteristiche ottimali che deve possedere il catalizzatore migliore e quindi pianificarne la sintesi.

I materiali sintetizzati sono stati forniti ad ENEA in quantità sufficiente (grammi) per poter effettuare le successive valutazioni sull'attività catalitica.

4 Riferimenti bibliografici

1. B. S. Rasmussen, P. E. Hajlund Nielsen, J. Villadsen, J. B. Hansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1987, 31, 785-794.
2. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
3. F. Roquerol, J. Roquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications", 1999, Academic Press, London.
4. H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4724-4725.
5. Y. Ren, Z. Ma, P. G. Bruce, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4909-4927.
6. W. Yue, W. Zhou, *Progr. Nat. Sci.*, 2008, 18, 1329-1338.
7. R. Tassinia, V. D. Rathod, S. Paganelli, E. Balliana, O. Piccolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, 411, 257-263.