



Ricerca di Sistema elettrico

Utilizzo di CO₂ per la produzione di combustibili (metanolo e dimetiletere)

S. Lai, M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau

UTILIZZO DI CO2 PER LA PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI (METANOLO E DIMETILETERE)

S. Lai, M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Progetto: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi Zero (nZEB) - CUP I12F17000070001

Parte A: Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas e utilizzo della CO

Sottotema a.4: Utilizzo di CO2 per la produzione di combustibili (metanolo e DME)

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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Tecnologie e metodologie Low Carbon e Edifici ad energia quasi zero (nZEB)*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PRODUZIONE DI METANOLO DA MISCELE H ₂ /CO/CO ₂	6
2.1.1 Catalizzatori per la sintesi del metanolo: stato dell'arte.....	6
2.1.2 Breve descrizione dell'impianto e delle procedure sperimentali.....	8
2.1.3 Metodologie Sperimentali.....	10
2.1.4 Risultati sperimentali.....	11
2.1.5 Discussione.....	16
2.2 IDROGENAZIONE CATALITICA DI MISCELE CO+CO ₂ E H ₂ S	
17	
2.2.1 Introduzione: il problema dello zolfo.....	17
2.2.2 Risultati Sperimentali.....	18
2.2.3 Discussione.....	21
2.3 CONVERSIONE CATALITICA DI MISCELE H ₂ /CO ₂ A DME	
22	
2.3.3 Catalizzatori per la sintesi diretta del DME: stato dell'arte.....	22
2.3.2 Risultati sperimentali.....	26
2.3.3 Discussione.....	32
2.4 ANDAMENTO DEI PRINCIPALI PARAMETRI OPERATIVI DI IMPIANTO	
35	
3 CONCLUSIONI.....	38
4 BIBLIOGRAFIA.....	40

Sommario

Nel presente REPORT sono riportati i risultati delle prove condotte nell'ambito del progetto PAR 2017 sull'utilizzo di CO₂ e miscele di CO e CO₂ per la produzione di combustibili liquidi (metanolo e dimetiletere). Per la produzione di metanolo, le prove sono state condotte utilizzando un catalizzatore commerciale a base di rame, ossido di zinco e allumina, simulando un syngas proveniente da biomassa (cippato legnoso) costituito principalmente da CO e H₂ e una piccola quantità di CO₂ (intorno al 5 v/v %).

L'effetto di un avvelenante è stato valutato utilizzando un composto solforato come molecola sonda (idrogeno solforato, H₂S). Esso è presente in piccole quantità nei syngas provenienti da biomassa e per questa ragione la sua quantità in miscela è stata fissata a 100 ppmv.

Per la produzione del dimetiletere (DME) è stato avviato lo studio della conversione catalitica "one -step" di miscele di CO₂ e H₂. Le prove sono state condotte utilizzando miscele fisiche di due catalizzatori commerciali, il primo con la funzione idrogenante in grado di dar luogo alla formazione del metanolo e il secondo con funzione acida utile per la disidratazione di quest'ultimo a DME. Le prove hanno avuto come obiettivo quello di trovare le condizioni operative favorevoli a massimizzare la resa in DME e ridurre la presenza di sottoprodotti. Per questa ragione sono stati condotti esperimenti a diverse velocità spaziali e con catalizzatori acidi differenti, tenendo fissa la fase idrogenante, rappresentata dal catalizzatore commerciale utilizzato nelle prove di produzione del metanolo.

1 Introduzione

I processi di riutilizzo dell'anidride carbonica, ed in particolare la produzione di combustibili mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂, stanno ricevendo una sempre maggiore attenzione poiché permettono di considerare la CO₂ stessa non più come uno scarto ad elevato impatto ambientale, ma come materia prima per la sintesi di prodotti ad elevato valore aggiunto. In questo contesto la Sotacarbo, nell'ambito del progetto PAR 2017, ha condotto una serie di esperimenti di conversione catalitica di miscele di syngas per la produzione di metanolo o di CO₂ e H₂ per la sintesi di dimetiletere (conversione catalitica *one-step* della CO₂) utilizzando l'impianto XtL (con "X" intesa come qualunque fonte di carbonio, nello specifico, coal-biomass-CO₂-to-Liquids) presente presso i propri laboratori.

Per la sintesi del metanolo sono stati utilizzati catalizzatori commerciali a base di rame, ossido di zinco, allumina e ossido di magnesio, variando la composizione dell'alimentazione, costituita da una miscela di CO, CO₂ e H₂ in proporzioni tali da simulare un syngas proveniente da una biomassa. Inoltre, è stato testato l'effetto sulla conversione catalitica di piccole quantità di composti solforati, utilizzando l'idrogeno solforato (H₂S) come molecola sonda. L'impiego di miscele con una differente composizione può risultare interessante ai fini di una maggiore comprensione dei meccanismi coinvolti nella conversione della CO₂ a metanolo.

La seconda parte del presente rapporto è incentrata sullo studio della conversione catalitica diretta (*one-step*) della CO₂ a DME, a partire da miscele di CO₂ e H₂. L'obiettivo di questa serie di esperimenti è stato quello di trovare le condizioni operative ottimali per massimizzare la resa in DME e ridurre la presenza di prodotti indesiderati. La sintesi del DME prevede l'utilizzo di catalizzatori con funzioni redox e acide; nel caso specifico sono state utilizzate miscele fisiche di catalizzatori commerciali che includono per la parte redox i quelli utilizzati nella sintesi del metanolo sopra descritti e per la fase acida materiali commerciali con differenti proprietà acide e strutturali (H-ZSM-5 e γ -Al₂O₃). Sebbene esista una vasta letteratura scientifica sui processi di produzione del DME a partire da syngas, risulta ancora di particolare interesse approfondire la conoscenza del processo di sintesi attraverso l'idrogenazione diretta della CO₂.

L'attività di ricerca oggetto del presente rapporto tecnico, risulta complementare all'attività d.2 (Utilizzo di CO₂/H₂ per la produzione di DME) svolta da ENEA, relativa alla sintesi di DME mediante disidratazione del metanolo.

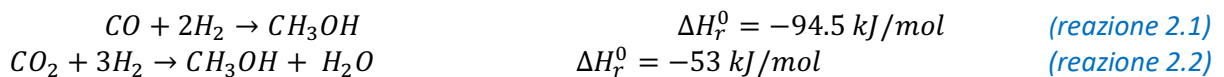
2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Produzione di Metanolo da miscele H₂/CO/CO₂

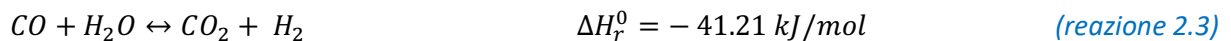
Generalmente la sintesi del metanolo avviene attraverso un processo di catalisi eterogenea a partire da syngas originato da gas naturale, in alternativa può essere utilizzato il carbone o le biomasse. La qualità e la composizione del syngas dipendono tanto strettamente dalla materia prima di utilizzata, quanto dalla tecnologia del processo di conversione impiegata per produrlo. Tipicamente, il syngas (o gas di sintesi) è una miscela di gas contenenti idrogeno, monossido di carbonio e diossido di carbonio; metano e vapore acqueo sono presenti come componenti secondari. In alcuni casi, a seconda della materia prima utilizzata per produrlo, può contenere percentuali variabili di composti solforati (principalmente H₂S).

La reazione di idrogenazione a metanolo avviene su catalizzatori solidi contenenti una funzione idrogenante: il più utilizzato è costituito da Cu, ZnO ed Al₂O₃.

La sintesi del metanolo attraverso l'idrogenazione del CO o della CO₂ è una reazione moderatamente esotermica (reazioni 2.1 e 2.2):



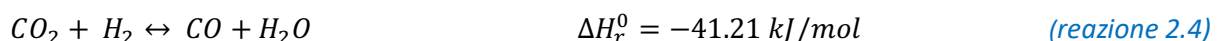
Contemporaneamente alle reazioni 2.1 e 2.2, prende parte anche la reazione di *water gas shift* (WGS), diretta o inversa a seconda delle condizioni di reazione (in particolare, a parità di condizioni di temperatura e pressione è fortemente influenzata dalla miscela dei gas), consumando l'acqua prodotta dalla reazione 2.2 e generando CO₂ e H₂, disponibili per la reazione 2.2, favorendo la produzione del metanolo.



La reazione predominante dipende tuttavia dalle condizioni operative applicate nel processo (temperatura, pressione, velocità spaziale, composizione della miscela). La velocità della reazione di idrogenazione, indipendentemente dalla composizione della miscela, è fortemente influenzata dalla termodinamica e dalla cinetica. Infatti, la costante di equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura, sfavorendo in questo senso la resa in metanolo. Per questa ragione, la reazione di idrogenazione è condotta tra 180-260 °C. La sintesi del metanolo è un processo favorito da elevate pressioni: considerando i costi necessari per condurre un processo ad elevate pressioni, la tendenza è quella di condurre la sintesi con la pressione il più bassa possibile. Per questo le pressioni di esercizio sono comprese tra 10-50 bar. La velocità spaziale è un altro parametro che influenza la conversione a metanolo. Generalmente un aumento della velocità spaziale può diminuire la velocità di conversione, anche se la resa a metanolo e il turn over frequency (TOF) della formazione del metanolo aumentano all'aumentare della GHSV (gas hourly space velocity). La velocità spaziale ha un effetto differente sulla conversione in relazione ai gas reagenti utilizzati. Nell'idrogenazione del CO su catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃, la conversione del CO diminuisce rapidamente all'aumentare della velocità spaziale, lasciando invariata la selettività a metanolo. Quando invece si utilizza CO₂, la conversione diminuisce molto più lentamente e la selettività a metanolo aumenta con l'aumentare della velocità spaziale [1].

2.1.1 Catalizzatori per la sintesi del metanolo: stato dell'arte

In presenza di CO₂, oltre alla reazione di idrogenazione, può prendere parte anche la *Reverse Water Gas Shift* (rWGS) [2, 3].



Durante l'idrogenazione si formano altri sottoprodotti, come CO, idrocarburi, e alcoli con peso molecolare maggiore rispetto al metanolo. Per queste ragioni è assolutamente necessario l'utilizzo di un catalizzatore

altamente selettivo che eviti la formazione di prodotti non desiderati. L'attività catalitica nella conversione della CO₂ a metanolo dipende da diversi aspetti tra i quali:

- la struttura del metallo e del catalizzatore;
- l'uniformità nella dimensione delle particelle;
- la distribuzione del metallo sul supporto;
- la crescita delle particelle di metallo durante l'uso;
- l'area superficiale del catalizzatore;
- i siti attivi del catalizzatore;
- la stabilità e la durata del catalizzatore;
- la tipologia di promotori e supporti.

I catalizzatori originariamente sviluppati per la sintesi del metanolo a partire da syngas sono anche attivi per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo. Basandosi su queste considerazioni, catalizzatori Cu/ZnO e α -Al₂O₃ preparati con il metodo di co-precipitazione [4] sono stati ampiamente usati e studiati per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo. Il rame è generalmente selezionato per la sua ampia disponibilità associata al basso costo se confrontato con quello dei metalli preziosi (Pd, Pt, Au, e Ag). Le specie Cu⁺ e Cu⁰ costituiscono i siti cataliticamente cruciali che inducono ad una elevata attività e selettività. È stato osservato che la sintesi del metanolo con catalizzatori a base di rame è una reazione dipendente dalla struttura cristallina e la chiave per ottenere elevate prestazioni catalitiche è quella di avere una elevata area superficiale [5]. Si sottolinea che il rame da solo non è sufficiente per la conversione della CO₂ [6, 7]: l'Al₂O₃, l'ossido principalmente utilizzato, agisce come ossido refrattario e promotore strutturale che aumenta l'area superficiale totale del catalizzatore, migliora la distribuzione del Cu sulla superficie, la stabilità meccanica del composito Cu/ZnO e ritarda la sinterizzazione delle particelle di rame [8, 9].

D'altro canto, una formulazione così come quella descritta con una natura idrofila dovuta alla presenza dell'allumina, subisce un effetto negativo causato dall'acqua [10, 11]. Un supporto appropriato induce effetti considerevoli sulla formazione e sulla stabilizzazione della fase attiva del catalizzatore. Inoltre, gioca un ruolo cruciale nel variare le interazioni fra i componenti principali e il promotore, quando presente. Gli ossidi metallici sono i promotori più comunemente utilizzati. È generalmente accettato che l'ossido di zinco agisca come [12] spaziatore fisico fra le particelle di rame favorendone la dispersione con un rapporto ottimale Cu/Zn di 70/30. Alcuni ricercatori affermano che l'ossido di zinco potrebbe addirittura influenzare le proprietà adsorbenti del catalizzatore e contenere idrogeno interstiziale sino a tre *monolayer* di profondità [13]; altri riportano invece, che l'ossido di zinco trasferisce atomi di ossigeno (probabilmente gruppi OH) alle particelle di rame durante la sintesi [14]. Diversi studiosi asseriscono che la presenza dell'ossido di zinco agisce come promotore e agente disperdente che controlla il rapporto Cu⁺/Cu⁰ e stabilizza i siti Cu⁺ senza modificare la morfologia del catalizzatore [15, 16]. La sinergia tra il componente metallico ed il promotore sembra quindi migliorare le prestazioni catalitiche del catalizzatore Cu/ZnO per la produzione di metanolo da CO₂. In Tabella 2.1 si riportano i catalizzatori più utilizzati nella conversione della CO₂ a metanolo, le relative condizioni di esercizio e le prestazioni catalitiche ottenute.

Tabella 2. 1. Catalizzatori utilizzati, tipologia di reattore, conversione CO₂ e selettività a metanolo [2].

Catalyst	Type of reactor	T (°C) P (MPa)	CO ₂ conversion (%)	Methanol selectivity (%)
Effect of catalyst type				
Cu/Zn/Ga/SiO ₂	Fixed-bed	T=270 P=2	5.6	99.5
Cu/Ga/ZnO	Fixed-bed	T=270 P=2	6	88
Cu/ZrO ₂	Fixed-bed	T=240 P=7.6	6.3	48.8
Cu/Ga/ZrO ₂	Fixed-bed	T=250 P=2	13.7	75.5
Cu/B/ZrO ₂	Fixed-bed	T=250 P=2	15.8	67.2
Cu/B/Cr, Zr, Th/ZrO ₂	Fixed-bed	T=170 P=5	25.9	72.9
Cu/Zn/Ga/ZrO ₂	Fixed-bed	T=250 P=4-8	n/a	75
Ag/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=220 P=8	2	97
Au/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=220 P=8	1.5	100
Cu/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=220 P=2	12	71.1
Cu/Zn/Al/ZrO ₂	Fixed-bed	T=240 P=2	18.7	47.2
Pd/Zn/CNTs	Fixed-bed	T=250 P=2	6.3	99.6
Ga ₂ O ₃ -Pd/SiO ₂	Fixed-bed	T=250 P=3	n/a	70
LaCr _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	Fixed-bed	T=250 P=2	10.4	90.8
Effect of operating conditions				
Cu/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=250 P=2	19.4	29.3
Cu/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=240 P=2	17	56.2
Cu/Zn/ZrO ₂	Fixed-bed	T=220 P=8	21	68
Effect of reactor type				
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Ga ₂ O ₃	Recycle reactor (CAMERE process)*	T=600 P=2, R=4	61.81	89
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Ga ₂ O ₃	Fixed-bed (direct process)*	T=600 P=2, R=0	16.04	79

* CAMERE process has been developed to form methanol from CO₂ via a reverse-water-gas-shift reaction

2.1.2 Breve descrizione dell'impianto e delle procedure sperimentali

L'impianto XtL, attualmente installato nei laboratori Sotacarbo, è un'unità automatizzata interamente controllata in remoto mediante l'uso di un pc, costituita da un reattore a letto fisso, con il quale è possibile condurre test sperimentali per la determinazione dell'attività e della selettività di un catalizzatore in diversi processi e sotto differenti condizioni operative (Figura 2.1).



Figura 2.1. Impianto XtL installato presso il laboratorio Sotacarbo "Carbon to new fuels".

L'impianto può essere schematicamente suddiviso in diverse zone:

- zona di alimentazione e miscelazione dei reagenti;
- zona di reazione;
- zona di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili;
- zona di depressurizzazione e totalizzazione del flusso gassoso uscente;
- zona di analisi on-line dell'effluente gassoso.

La Figura 2.2 riporta uno schema a blocchi semplificato delle diverse sezioni d'impianto.

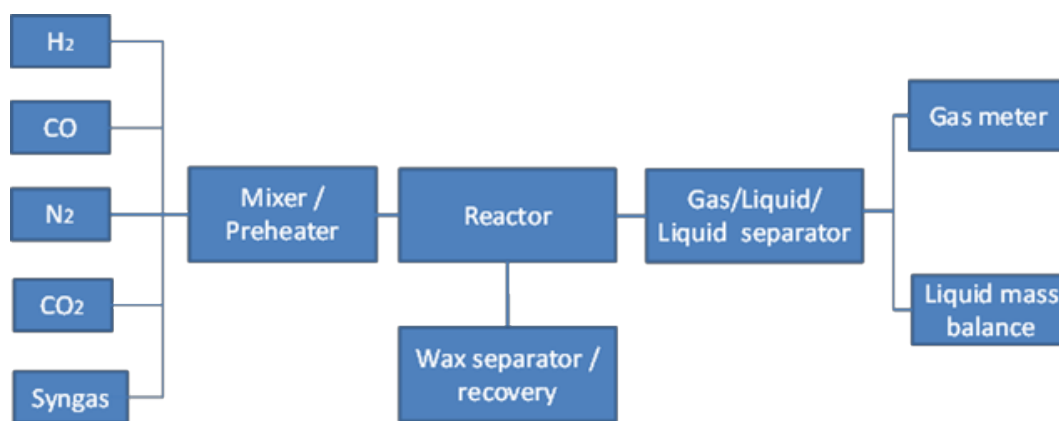


Figura 2.2. Schema di flusso della sezione di sintesi dei combustibili liquidi.

La prima zona è costituita da cinque linee indipendenti attraverso le quali sono alimentati all'impianto i reagenti in fase gas. Queste consentono sia l'invio di gas puri che la creazione di miscele alle concentrazioni desiderate, sia l'alimentazione indipendentemente di gas di sintesi prodotto da un gassificatore da banco a letto fluido.

La zona di reazione, comprendente il reattore, le linee di alimentazione dei gas e la linea di scarico dei prodotti di reazione, costituisce la seconda zona dell'impianto. Questa si trova all'interno di un *hot-box* (Figura 2.3), chiuso e riscaldato, con duplice funzione di preriscaldamento della miscela gassosa in ingresso, e di impedire la condensazione di prodotti condensabili subito all'uscita del reattore o la solidificazione di possibili cere formate nella zona di reazione.

È possibile utilizzare diversi tipi di reattori (costituiti in materiali differenti), ma nel caso delle prove di seguito descritte è stato usato un reattore in acciaio del tipo *Hastelloy C*, con diametro interno di 9.1 mm e lunghezza totale di 304.8 mm. All'interno del reattore vi è un piatto poroso, con dimensione dei pori di 20 µm, che

ospita il letto catalitico nella zona isoterma del reattore. Lungo l'asse geometrico del reattore, al fine di rendere possibile la misura della temperatura del letto catalitico, è disposta una termocoppia tipo-K mobile.

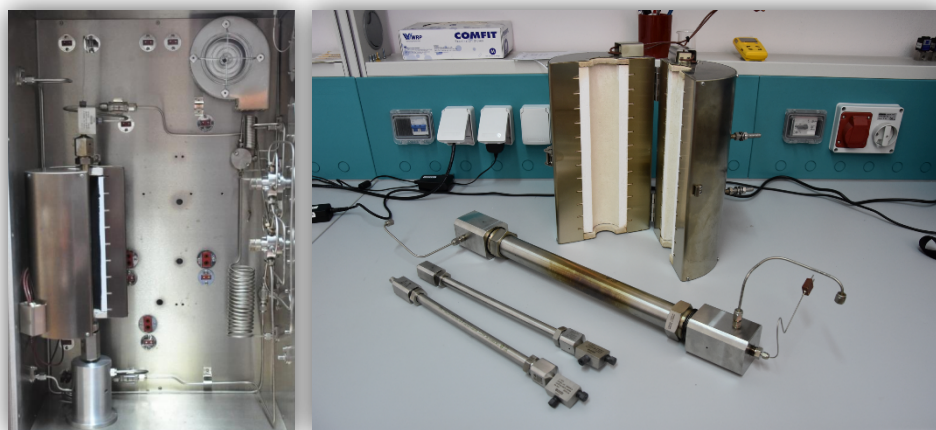


Figura 2.3. Interno della hot-box nella quale sono contenuti un forno tubolare, una ventola di riscaldamento, una trappola cere e due valvole a sei vie (sinistra); reattori e forno elettrico verticale (destra).

Il reattore, con lo scopo di compensare le ingenti dispersioni termiche del catalizzatore legate all'elevato rapporto superficie/volume, è inserito in un forno elettrico verticale. La zona in uscita dall'hot-box è costituita dalla zona di raccolta e separazione dei prodotti di reazione condensabili e incondensabili. A tal fine l'unità è dotata di un innovativo sistema brevettato di separazione ad alta pressione dei prodotti liquidi e gassosi. Questo è in grado di separare i prodotti gassosi non reagiti durante la normale marcia dell'impianto da due diversi tipi di liquidi che potrebbero formarsi da comuni reazioni di idrogenazione, ovvero liquidi idrofilici e liquidi idrofobici. I prodotti gassosi non reagiti e i gas inerti eventualmente presenti vengono totalizzati nella penultima zona dell'impianto, quella di depressurizzazione e totalizzazione del flusso uscente, dove sono presenti un controllore e regolatore di pressione elettronico, un filtro a coalescenza a protezione del misuratore di portata uscente e del gascromatografo posto online, ed un totalizzatore di flusso volumetrico.

2.1.3 Metodologie Sperimentali

a. Variabili Operative

L'alimentazione del gas inviato all'impianto varia in funzione della prova. In linea generale, si cerca di mantenere il rapporto H_2/CO (2:1) o H_2/CO_2 (3:1), il più possibile vicino a quello stechiometrico, e l' N_2 (10% per tutte le prove) è usato come standard interno ai fini di una corretta valutazione delle conversioni catalitiche e della chiusura del bilancio di massa. La composizione della miscela reagente è stata creata *ad hoc* sulla base degli obiettivi che si intendono perseguire prova per prova. Nella Tabella 2.2 sono riportate le condizioni operative applicate durante le prove di sintesi del metanolo.

Tabella 2.2. Condizioni operative utilizzate negli esperimenti di sintesi del metanolo.

TEMPERATURA	250 °C
PRESSIONE	30 bar
GHSV	$44000 \text{ NmL} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$
T.O.S.	30-60 ore
H_2/CO , H_2/CO_2	Variabile tra 2:1 e 3:1
MASSA CATALIZZATORE	0.45 g
MASSA INERTE	3.0 g (ca.)

b. Preparazione del reattore, attivazione del catalizzatore e conduzione dei test catalitici e analisi dei prodotti

I test catalitici sono stati condotti nell'impianto descritto nel paragrafo 2.1.2. Il reattore viene caricato del catalizzatore e dell'inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), miscelati in fase di pesata, su un letto di quarzo deposto sul setto poroso presente all'interno del reattore. Il volume totale del letto catalitico non supera in ogni caso, i 3 cm^3 , zona isoterma stabile garantita dai costruttori. Prima di ogni avviamento, o ogni volta che viene aperto il reattore, è necessario verificare la tenuta di tutte le unità, poiché l'impianto lavora in pressione e ad elevate temperature, e con gas tossici ed infiammabili.

A seguito del caricamento, il catalizzatore deve subire uno step di attivazione in presenza di H_2 in modo da renderlo cataliticamente attivo nella reazione. Un flusso gassoso costituito dal 15 %v/v di idrogeno in bilancio di azoto alla temperatura di $250\text{ }^\circ\text{C}$, viene inviato per due ore a pressione atmosferica. Una volta completato lo step di riduzione, il sistema permane alla temperatura di $250\text{ }^\circ\text{C}$ e comincia la sessione di pressurizzazione a 3.0 MPa (30 bar). Dopo circa mezz'ora, tempo necessario per la stabilizzazione della pressione, viene inviata al reattore la miscela di reazione nella composizione desiderata. I gas in uscita dal reattore vengono monitorati in continuo tramite un micro gascromatografo online equipaggiato con detector a termoconduttività (TCD) per la determinazione quali-quantitativa di H_2 , CO_2 , CO e altri eventuali idrocarburi che potrebbero formarsi come sottoprodotti (CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} e altri alcani e acheni). I prodotti condensabili recuperati nel separatore liquido/liquido/gas, ovvero metanolo e acqua, sono stati analizzati offline tramite un gascromatografo accoppiato con uno spettrometro di massa (Agilent 7890A accoppiato con Agilent 5977A MSD, rispettivamente) equipaggiato con colonna capillare PoraPlot Q da 25 metri (0.25 mm, narrowbore).

Durante la normale marcia dell'impianto si ottengono due tipologie di prodotti. La prima è costituita da prodotti condensabili che vengono recuperati e prelevati dal separatore L/L/G, e la seconda è costituita da prodotti incondensabili, ovvero i cosiddetti gas di coda che proseguono il loro cammino a valle del separatore L/L/G e che sono costituiti dai gas non reagiti e dagli idrocarburi leggeri che potrebbero formarsi durante la reazione di idrogenazione. I prodotti liquidi sono stati scaricati direttamente all'interno di appositi vials, pesati e sottoposti all'analisi gascromatografica accoppiata allo spettrometro di massa (GC-MS) per la corretta identificazione delle specie formatesi. I gas di coda dell'impianto, una volta totalizzati e depressurizzati, vengono direttamente inviati al gascromatografo on-line attraverso un'elettrovalvola a tre vie.

2.1.4 Risultati sperimentali

In questo paragrafo sono riassunti i risultati delle prove di idrogenazione catalitica condotte su un catalizzatore commerciale per la produzione di metanolo. L'alimentazione inviata è un syngas creato artificialmente, o miscelando i singoli gas o tramite l'impiego di bombole, con l'intento di simulare una miscela ottenuta dalla gasificazione di biomasse. Generalmente un syngas proveniente da biomassa, come per esempio cippato, ha una composizione tipo quella riportata in Tabella 2.3:

Tabella 2.3. Composizione tipo di un syngas derivante da gasificazione di una biomassa (cippato).

<i>Gas</i>	<i>% v/v</i>
CO_2	8-16
CO	18-24
H_2	15-20
CH_4	1-3
C_nH_n	0
N_2	0

Tra i componenti, oltre a quelli principali riportati in tabella 2.3, possono essere presenti anche tracce (ppm) di composti solforati. Il principale è l'idrogeno solforato (H_2S); a seguire si possono trovare piccole quantità di COS, CS_2 , mercaptani e tiofene. L'eliminazione o la riduzione di questi composti è necessaria per evitare la

corrosione delle apparecchiature utilizzate e per preservare la vita del catalizzatore impiegato. L'applicazione del syngas determina il livello di zolfo tollerabile, il quale può variare da 0.1 a 700 ppm.

Sulla base di quanto detto e compatibilmente con le portate utilizzabili nell'impianto, è stata preparata una miscela di H₂/CO/CO₂/N₂. Le percentuali in volume nominali (o teoriche) individuate per ciascuna prova sono riportate nella Tabella 2.4.

Per le prove MeOH-01 e MeOH-02 i gas sono stati alimentati singolarmente all'interno dell'impianto e miscelati mediante un miscelatore in acciaio pressurizzato il cui flusso è controllato attraverso dei controllori massici e volumetrici. La prova MeOH-03, invece, è stata eseguita alimentando la miscela tramite una bombola certificata acquistata con la composizione teorica indicata in Tabella 2.4.

Tabella 2.4. Composizione della miscela gassosa nominale e sperimentale per le prove eseguite durante la campagna PAR-2017.

	H ₂ [§]	CO [§]	CO ₂ [§]	N ₂ [§]	H ₂ S*	H ₂ /(CO+CO ₂)
MEOH-01						
NOMINALE	56.00	28.00	5.00	10.00	0.00	1.70
SPERIMENTALE	55.89	28.87	5.40	9.84	0.00	1.63
MEOH-02						
NOMINALE	60.00	25.00	5.00	10.00	0.00	2.00
SPERIMENTALE	58.42	26.85	4.77	9.89	0.00	1.85
MEOH-03						
NOMINALE	60.00	25.00	5.00	~ 10.00	100	2.00
SPERIMENTALE	59.8	25.8	5.2	9.2	n.d.	1.93
MEOH-100% CO ₂						
NOMINALE	60.00	25.00	5.00	10.00	0.00	3.00
SPERIMENTALE	67.44	0.00	21.97	10.08	0.00	3.10
MEOH-100% CO						
NOMINALE	60.00	30.00	0.00	10.00	0.00	2.00
SPERIMENTALE	58.93	31.00	0.00	10.02	0.00	1.90

[§] % v/v; * ppm; **Sperimentale**: media di 10 letture consecutive al μ -GC

Nella scelta della composizione della miscela si è cercato di mantenere, per quanto possibile, lo stesso rapporto H₂/(CO+CO₂), in modo da non variare significativamente la stechiometria delle reazioni coinvolte e poter confrontare le prove l'una con l'altra.

Con il fine di verificare l'effetto della disattivazione del catalizzatore nell'idrogenazione catalitica di miscele di CO+CO₂, è stato introdotto l'idrogeno solforato in concentrazione di 100 ppm. La prova, indicata con la denominazione MeOH-03, è stata condotta con le stesse modalità delle altre due (MeOH-01 e MeOH-02).

Durante le ore di reazione è stata valutata l'attività del catalizzatore sia dal lato gassoso che da quello liquido. Dal lato gassoso, i gas in uscita dall'impianto sono stati costantemente monitorati attraverso un micro-gascromatografo in linea, con una frequenza di campionamento di 10 letture/ora. Dal lato liquido è stata valutata la formazione di metanolo, espressa in massa oraria di metanolo prodotto per massa di catalizzatore (mg_{MeOH}·g_{ctz}⁻¹·h⁻¹). L'H₂O, ottenuta come sottoprodotto, è stata quantificata insieme al metanolo tramite analisi GC-MS. Per ogni prova della serie PAR-2017 sono state raccolte analizzate frazioni liquide in triplo per un numero di campioni compreso tra 8 e 18.

Il liquido raccolto è una miscela di H₂O e Metanolo in rapporto variabile a seconda dell'alimentazione utilizzata durante la prova; nei casi riportati la variazione nella distribuzione dei prodotti è principalmente attribuita alla miscela di gas inviata.

Per quanto riguarda la conversione del carbonio, sembra più corretto riferirla sia al CO che alla CO₂ alimentati, dato che è sperimentalmente osservato che la conversione è dovuta, sebbene con contributi differenti, a entrambe le specie.

Tutte le prove PAR-2017 saranno confrontate con un lo stesso catalizzatore commerciale sul quale è stata inviata una miscela contenente solo H₂/CO₂/N₂ nel seguente rapporto 67/23/10 (vedi Tabella 2.4 per la composizione sperimentale).

Di seguito si riportano i risultati sperimentali ottenuti durante le sperimentazioni PAR-2017 tenendo conto dei risultati ottenuti dall'analisi dei prodotti gassosi e liquidi separatamente.

Lato GAS

Come accennato nel paragrafo introduttivo, uno degli obiettivi di questo lavoro è stato quello di valutare l'effetto sulla conversione a metanolo dato dall'aggiunta di piccole quantità (circa 5% v/v) di CO₂ in un flusso gassoso contenente CO e H₂ come componenti principali. Per questa ragione, è stata dapprima effettuata una prova inviando solo CO e H₂ (MeOH-100% CO), ed è stata confrontata la conversione a metanolo con una prova effettuata inviando solo CO₂ (MeOH-100% CO₂).

Come si può osservare nella Figura 2.4, a parità di condizioni operative (temperatura, pressione, portata e velocità spaziale) la conversione inviando solo CO è circa il 10% inferiore rispetto a quella ottenuta inviando solo CO₂.

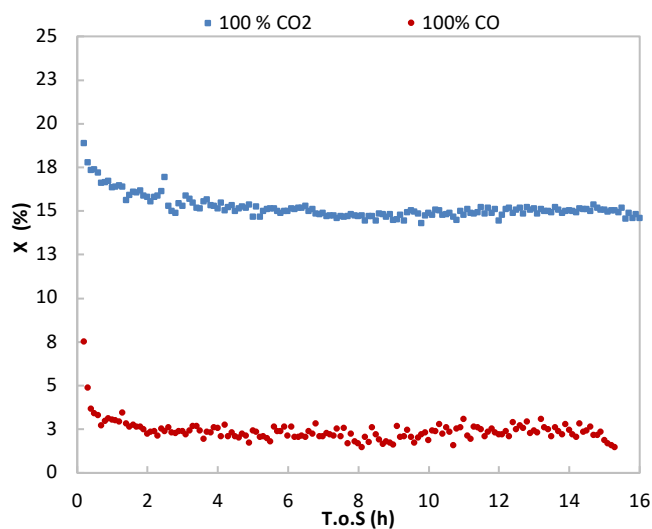


Figura 2.4. Conversione del CO e della CO₂ a temperatura: 250 °C, pressione: 30 bar; portata totale: 333,33 NmL/min, GHSV: 44 000 NmL·g⁻¹_{cat}·h⁻¹.

Data la grande differenza nella conversione tra le due prove, si è pensato di modificare l'alimentazione durante il corso della prova 100 % CO (MeOH-100% CO), inviando una quantità di CO₂ pari al 5%. Non appena è stata aggiunta CO₂ allo stream gassoso, è stato osservato un aumento repentino della conversione, espressa in questo caso come somma di CO e CO₂ convertite (Figura 2.5). Questa osservazione sperimentale conferma l'effettivo beneficio sulla conversione di piccole aggiunte di CO₂ nello stream. I valori di conversione CO+CO₂ sono, seppur di poco, superiori a quelli osservati in presenza di solo CO₂ (Figura 2.4).

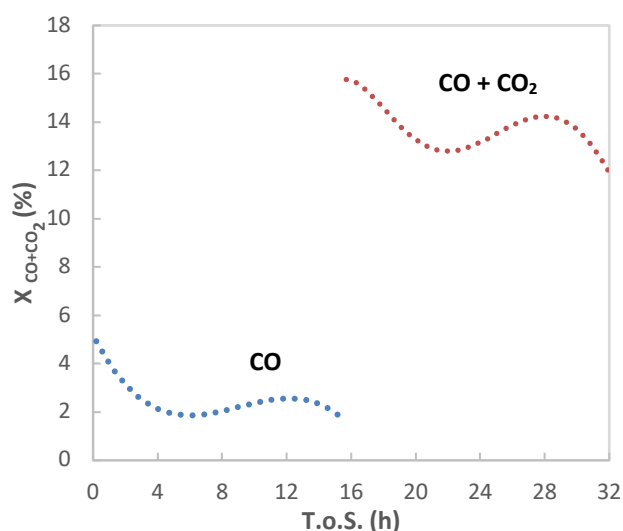


Figura 2.5. Effetto dell'aggiunta di CO₂ allo stream gassoso costituito da solo CO. Conversione di CO e CO+CO₂ a 250 °C, 30 bar, 333,33 NmL/min, 44 000 NmL·g⁻¹_{cat}·h⁻¹.

Gli andamenti delle conversioni mostrati nella Figura 2.6 sono frutto dell'interpolazione delle conversioni ottenute dalle letture gascromatografiche durante il corso della reazione di conversione a metanolo. Confrontando gli andamenti delle conversioni in funzione del tempo di reazione (T.o.S.) delle prove MeOH-01 e MeOH-02, si osserva per la prova MeOH-01 una conversione CO+CO₂ inferiore alla prova MeOH-02. L'unica differenza sostanziale tra le due prove è un diverso rapporto H₂/(CO+CO₂) che nel caso della prova MeOH-01 è inferiore rispetto alla prova MeOH-02 (1.63 e 1.85 rispettivamente). Questo potrebbe giustificare le conversioni inferiori osservate nella prova MeOH-01.

Fra le tre prove mostrate in Figura 2.6, si osserva la superiorità nella conversione della CO₂ per la prova effettuata utilizzando l'alimentazione costituita solo da CO₂. Inoltre si riscontra per quest'ultima prova menzionata una più lenta riduzione dell'attività del catalizzatore, rispetto alle prove MeOH-01 e la prova MeOH-02.

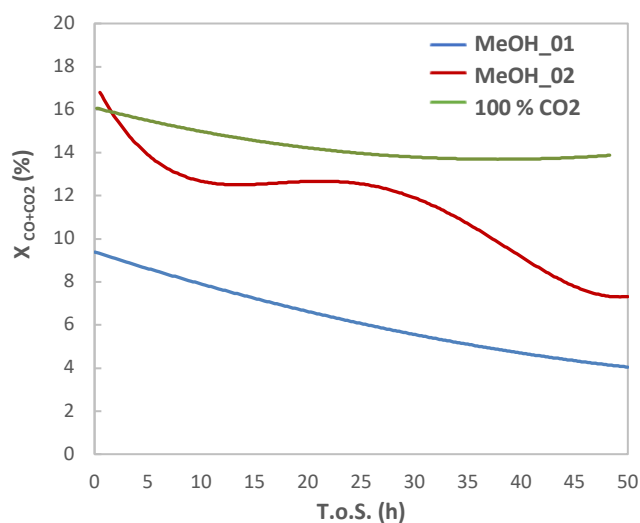


Figura 2.6. Conversione di miscele di CO+CO₂ (MeOH-01 e MeOH-02) e di sola CO₂ (100% CO₂). Temperatura: 250 °C, pressione: 30 bar, portata: 333,33 NmL/min, GHSV: 44 000 NmL·g⁻¹_{cat}·h⁻¹.

Lato LIQUIDO

La raccolta dal lato liquido effettuata durante il corso della reazione è pressoché confrontabile per le tre prove condotte in questa serie di esperimenti sino ad ora descritti (Tabella 2.5). Tuttavia, la sua produzione tende a diminuire, in tutti gli esperimenti condotti, con il progredire della reazione come si può osservare dalla Figura 2.7 A.

Tabella 2.5. Produzione liquidi (H₂O + metanolo) totali raccolti durante le prove MeOH-01 e MeOH-02 e MeOH-100% CO₂.

PROVA	MASSA RACCOLTA (G)	T.O.S. (H)
MEOH-01	20.2	52
MEOH-02	24.5	53
MEOH-100 % CO₂	20.4	51

L'effluente liquido analizzato mediante GC-MS presenta una distribuzione dei prodotti differente in funzione dell'alimentazione inviata (Figura 2.7 B). L'invio di solo CO₂, porta ad una distribuzione dei prodotti a favore dell'acqua, la quale costituisce circa il 60 wt.% della frazione liquida raccolta (MeOH-100 % CO₂). Quando invece si invia una miscela costituita principalmente da CO con una piccola percentuale di CO₂ (MeOH-01 e MeOH-02), la distribuzione è totalmente a favore del metanolo che costituisce circa il 92-94 % wt del liquido raccolto.

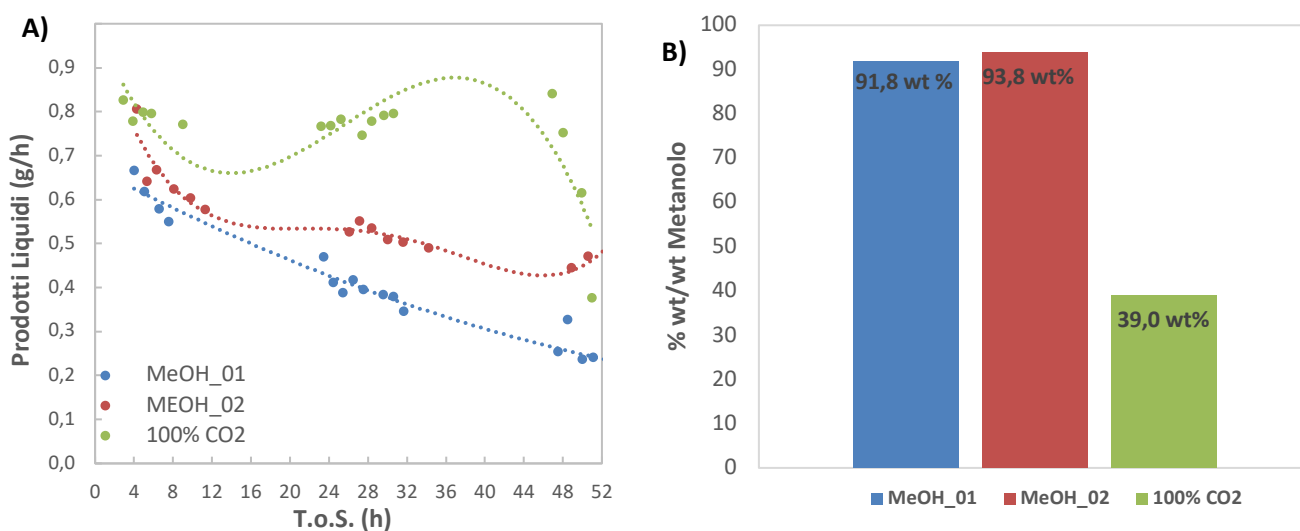


Figura 2.7. A) Massa oraria di liquidi in funzione del T.o.S. raccolta per prelievo nelle prove MeOH-01, MeOH-02 e MeOH-100% CO₂. B) distribuzione del metanolo contenuto nella frazione liquida per le prove MeOH-01 e MeOH-02.

Quanto appena detto si ripercuote anche sulla produttività a metanolo (Figura 2.8) visto che se ne osserva una maggiore quantità per le prove MeOH-01 e MeOH-02, rispetto a quella MeOH-100% CO₂. La produzione di metanolo diminuisce nel corso della reazione come conseguenza della diminuzione della produzione di liquidi totale. È possibile evidenziare una produttività oraria di metanolo per grammo di catalizzatore che inizialmente sembra essere più o meno uguale per le due prove MeOH-01 e MeOH-02, ma che si mantiene invece più costante e leggermente superiore nella prova MeOH-02: 1221 mg·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ contro 958 mg·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ rispettivamente, a parità di tempo di marcia (circa 30 ore). Inoltre, si nota la superiorità in termini di selettività a metanolo della prova MeOH-02 (S_{CH₃OH} = 93.8 %) rispetto alla selettività della prova MeOH-01 (S_{CH₃OH} = 91.8 %), media calcolata a parità di T.o.S. (50 ore) con la prova MeOH-100% CO₂.

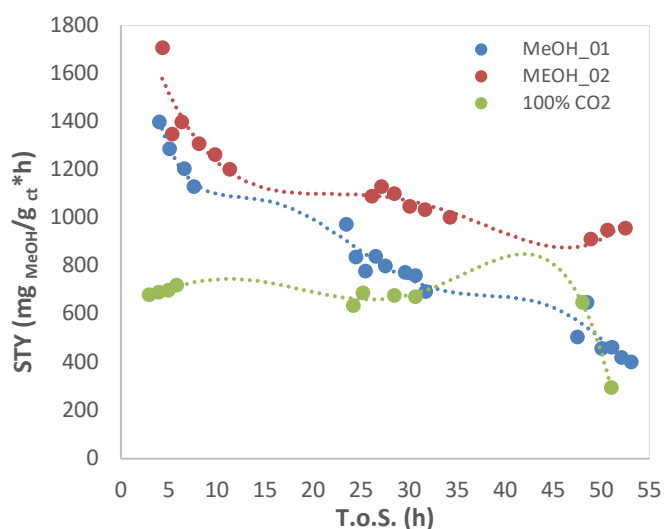


Figure 2.8. Resa oraria a metanolo per grammo di catalizzatore per le prove MeOH-01, MeOH-02 e MeOH-100% CO₂.

2.1.5 Discussione

Osservando i risultati ottenuti sia dal lato liquido che gassoso, risulta evidente il beneficio derivante dall'utilizzo di miscele di CO+H₂ contenenti piccole percentuali di CO₂ (< 5% v/v), piuttosto che l'invio di solo CO o CO₂ (Tabella 2.6). Tale risultato induce a pensare che il ruolo della CO₂ nella produzione di metanolo a partire da CO sia di importanza fondamentale negli equilibri dell'intero processo di idrogenazione della CO₂: è stato infatti osservato che quando questa non è presente nella miscela di reazione, la reazione di idrogenazione catalitica del CO a metanolo ha conversioni piuttosto basse, avviene molto lentamente e con produzioni di metanolo limitatissime (prova MeOH-100% CO). Non appena viene aggiunto CO₂ in piccole percentuali, la produzione di metanolo è quasi istantanea e aumenta considerevolmente raggiungendo l'equilibrio in tempi relativamente brevi.

Tabella 2.6. Conversioni (\bar{X}) medie % ottenute dal lato gas, selettività (\bar{S}) media % ottenuta dal lato liquido e produttività oraria media (\overline{STY}).

Prova	$\bar{X}_{(CO+CO_2)}$ (%) (Lato GAS)			Produttività _{CH₃OH} (%) (Lato LIQ.)			\overline{STY} ($mg_{CH_3OH} \cdot h^{-1} g_{cat}^{-1}$)
	10 h	25h	50 h	10 h	25h	50 h	
MeOH-01	8.7	8.2	6.1	95.1	93.9	91.8	958.2
MeOH-02	14.4	12.4	11.0	95.4	94.8	93.8	1220.9
MeOH-100% CO ₂	15.3	15.1	14.5	39.6	33.9	31.3	861.4
MeOH-100% CO	2.4	2.4	n.d.	0.0	0.0	n.d.	0.0

La superiorità in termini di conversione della prova MeOH-02 rispetto a quella MeOH-01 può essere attribuita alla sola differenza nel rapporto H₂/(CO+CO₂) che nel primo caso citato è maggiore rispetto al secondo. Questo fatto implica che nella prova MeOH-02 sia maggiore il peso della reazione di idrogenazione catalitica che porta alla formazione del metanolo a partire da CO, piuttosto che la reazione di Water Gas Shift (WGS). La formazione di una minore quantità di acqua rispetto alla prova MeOH-01 ne è una conferma. Per quanto riguarda la prova 100% CO₂, la minore produttività a metanolo è da attribuire al peso che la rWGS ha in queste condizioni di reazione. Infatti, essendo la WGS un equilibrio, la presenza di grandi quantità di CO₂ nello stream gassoso porta l'equilibrio della reazione verso sinistra, ossia verso la formazione di H₂O e CO. Questo spiegherebbe la distribuzione dei prodotti spostata a favore dell'acqua e l'elevata selettività verso il CO osservata in queste condizioni (prova MeOH_100 % CO₂).

2.2 Idrogenazione catalitica di miscele CO+CO₂ e H₂S

2.2.1 Introduzione: il problema dello zolfo

La disattivazione di un catalizzatore per avvelenamento, è un problema comune a diversi processi catalitici [17] [18] [19] [20][21] tra cui quello di sintesi del metanolo a partire da syngas. In linea di principio, l'attività catalitica di un generico catalizzatore può essere preservata dalla disattivazione per avvelenamento, incluso H₂S, secondo differenti modalità: (i) verificando ed eliminando dall'alimentazione i componenti più dannosi all'attività dei catalizzatori; (ii) formulando catalizzatori più stabili e resistenti alla disattivazione per avvelenamento, oppure (iii) ristabilendo l'attività del catalizzatore attraverso processi di rigenerazione. L'applicazione di processi di rigenerazione è resa difficile dalla sensibilità del Cu a temperature superiori a quelle di esercizio (> 300 °C) le quali provocano una sinterizzazione delle particelle di rame e un conseguente aumento delle dimensioni medie dei cristalliti.

In particolare, la presenza di composti solforati è causa della perdita dell'attività catalitica e/o della selettività ai prodotti desiderati, porta a una riduzione del tempo di vita del catalizzatore, e conseguentemente ad un aumento dei costi di produzione. Ci sono diverse strategie che consentono l'abbattimento dei composti solforati dal syngas e tra queste trovano un largo impiego l'utilizzo di solventi fisici o chimici, o di sorbenti solidi. Talvolta però, queste tecnologie a monte del processo catalitico non consentono una rimozione spinta dei composti solforati, e portano a un syngas caratterizzato da un contenuto di zolfo variabile, il cui componente principale risulta essere l'idrogeno solforato (H₂S). La rimozione totale o spinta dei componenti avvelenanti (punto (i)), in particolare di quelli dello zolfo è piuttosto difficile soprattutto quando il syngas è derivante da carbone o altri combustibili caratterizzati da elevati tenori di zolfo. Ne consegue che spesso nel syngas, a seconda della sua origine, sia presente una quantità di zolfo compresa tra l'1 e il 5 %.

Le condizioni operative nelle quali viene condotta la sintesi del metanolo favoriscono termodinamicamente l'adsorbimento dei veleni, con conseguente elevata superficie di ricoprimento. In particolare, la presenza di idrogeno solforato nell'alimentazione provoca un accumulo sulla superficie del catalizzatore Cu-based rendendo pertanto necessaria una rimozione del contaminante prima dell'uso.

La presenza dell'ossido di zinco nel catalizzatore di sintesi del metanolo contrasta l'avvelenamento da zolfo, agendo come adsorbente nei confronti dell'H₂S, con la conseguente formazione di ZnS, secondo la seguente reazione:



Tuttavia, nonostante questa capacità adsorbente dell'ossido di zinco, per mantenere l'attività del catalizzatore nel lungo periodo, è necessario ridurre le concentrazioni a 0.5 ppm, e in alcuni casi preferibilmente al di sotto di 0,1 ppm [17]. La letteratura scientifica riguardante l'avvelenamento da zolfo dei catalizzatori a base di rame per la sintesi del metanolo è piuttosto esigua, molto datata e spesso contrastante con l'esperienza riscontrata su scala industriale. Per esempio, le osservazioni dalla produzione industriale suggeriscono che un catalizzatore per la produzione di metanolo con una concentrazione di zolfo di circa il 2% dovrebbe essere sostituito con uno fresco poiché la sua attività catalitica risulta troppo bassa per mantenere le normali operazioni di esercizio [22]. D'altra parte però, è riportato che catalizzatori per la produzione di metanolo con la stessa concentrazione media di zolfo (circa 2%) conservano una attività soddisfacente rispetto a quella iniziale (circa 80%) [23]. L'attività catalitica sembrerebbe preservata grazie alla presenza dell'ossido di zinco nel catalizzatore, il quale, come accennato pocanzi, agisce da adsorbente dei composti solforati. La stessa prova condotta su catalizzatori senza ZnO ha mostrato un'attività ridotta al 25% rispetto al catalizzatore utilizzato in assenza di composti solforati.

Quale sia la modalità di disattivazione dell'idrogeno solforato sul catalizzatore è ancora oggetto di studi da parte della comunità scientifica. Si suppone che parte dell'idrogeno solforato reagisca attraverso una reazione gas-solido con l'ossido di zinco presente nel catalizzatore portando alla formazione di solfuro di zinco (ZnS). Tale ipotesi è supportata dalla documentata esperienza da parte di Sotacarbo sullo studio dei sorbenti solidi a base di ossido di zinco per la rimozione di composti solforati (principalmente H₂S e COS) dal syngas derivante principalmente dalla gassificazione del carbone [24]. Riguardo al meccanismo si può supporre che inizialmente l'idrogeno solforato reagisca con l'ossido di zinco e porti alla formazione del solfuro

di zinco, favorendo nel complesso la reazione di produzione del metanolo e preservando dall'avvelenamento e dall'immediata disattivazione il catalizzatore. Tuttavia, una volta che tutto l'ossido di zinco superficiale ha reagito con l'idrogeno solforato, il catalizzatore perde la sua attività in termini di resa in metanolo. Inoltre si può supporre che la formazione del solfuro di zinco porti ad una modificazione tessiturale in termini di dimensione delle particelle, di area superficiale e di volume dei pori. Occorrerebbe pertanto, uno studio chimico-fisico più approfondito attraverso una caratterizzazione microstrutturale con diffrazione di raggi-X per confermare la presenza e la fase del solfuro di zinco. Con questa tecnica si può anche verificare se nelle condizioni operative impiegate nei test catalitici la disattivazione del catalizzatore coinvolge anche la formazione di alcuni solfuri o solfati di rame. Infatti è noto che lo zolfo possiede una spiccata affinità verso la superficie dei cristalliti di rame, fenomeno che potrebbe indurre un accrescimento della dimensione dei cristalliti con conseguente perdita di area superficiale del rame metallico. Inoltre, i catalizzatori a base di rame sono particolarmente vulnerabili alla sinterizzazione termica rispetto ad altri catalizzatori a base metallica, e necessitano perciò di temperature di esercizio relativamente basse. Come risultato si favorisce l'adsorbimento dell'idrogeno solforato sulla superficie dei cristalliti di rame, termodinamicamente favorito dalle basse temperature, in accordo con la seguente reazione:



È comunque vero che la formazione del solfuro di zinco risulta più favorita e termodinamicamente più stabile. Tuttavia tale fenomeno, come quello descritto pocanzi, comporta un blocco dei siti attivi del catalizzatore e una compromissione della sua attività catalitica, con velocità di diminuzione di area superficiale del rame di circa 1.5 volte maggiore rispetto a quello dell'ossido di zinco [25].

Queste motivazioni hanno spinto Sotacarbo ed ENEA a porsi tra gli obiettivi quello di studiare la disattivazione del catalizzatore commerciale impiegato nelle prove descritte nei paragrafi precedenti con un syngas contenente una concentrazione prefissata di composti solforati rappresentati dall'idrogeno solforato. La disattivazione del catalizzatore commerciale a base di rame e ossido di zinco è stata studiata con una miscela gassosa di composizione uguale a quella della prova MeOH-02 con l'aggiunta di 100 ppmv di idrogeno solforato (H₂S). Infatti, sebbene la produzione del metanolo a partire da miscele contenenti H₂, CO e CO₂ è stata a lungo studiata, rimane un territorio poco esplorato quello relativo alla stabilità del catalizzatore con un syngas contenente H₂S.

2.2.2 Risultati Sperimentali

Di seguito si riportano i risultati sperimentali ottenuti dalla prova MeOH-03 confrontati con quelli ottenuti nella prova MeOH-02 dove le condizioni sperimentali sono le stesse ad eccezione della presenza dello zolfo. Come negli esperimenti precedenti, l'azoto è utilizzato come standard interno.

Lato GAS

La prova MeOH-03 è stata condotta con una miscela da bombola certificata indicata in Tabella 2.7 e con concentrazioni uguali a quelle utilizzate nella precedente prova MeOH-02 con l'aggiunta di 100 ppmv di H₂S.

Tabella 2.7. Miscela teorica e sperimentale della bombola impiegata nella prova MeOH-03.

Prova	H ₂ (% v/v)	CO (% v/v)	CO ₂ (% v/v)	N ₂ (% v/v)	H ₂ S (ppmv)
Nominale	60	25	5	~ 10	100
Sperimentale	59.8	25.8	5.2	9.2	n.d.

In Figura 2.9 si riportata la conversione di CO+CO₂ ottenuta durante la prova MeOH-03 confrontata con la prova MeOH-02 priva di zolfo. Come si può osservare le due curve seppure mostrino un andamento simile, hanno una pendenza della curva differente: per la prova MeOH-03 la curva mostra una radicale riduzione della conversione che tende a zero con il progredire del T.o.S. Per la prova condotta senza H₂S, si osserva

invece una lenta diminuzione della conversione con il progredire del tempo, sino a un valore costante a partire dalla 30° ora.

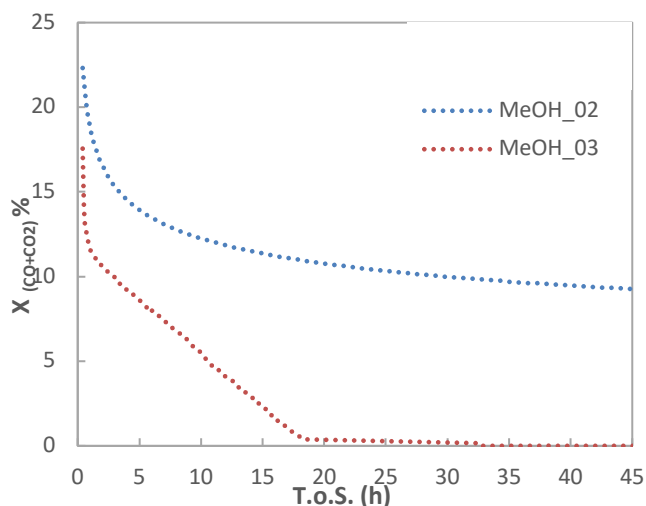


Figura 2.9. Conversione CO+CO₂ per le prove MeOH-02 e MeOH-03.

L'andamento osservato per la prova MeOH-03 può essere attribuito alla progressiva disattivazione del catalizzatore quando è sottoposto alla presenza dell'idrogeno solforato. Il meccanismo di disattivazione del catalizzatore non è al momento noto: sarebbero necessarie ulteriori indagini sia da un punto di vista strutturale-morfologico che tessiturale. Si suppone che l'idrogeno solforato reagisca insieme con lo zinco esposto sulla superficie del catalizzatore per dare luogo alla formazione di altre specie. Inoltre si ritiene plausibile che la formazione di nuove specie possa in qualche modo modificare l'accessibilità ai pori dei gas reagenti e/o alterare la disponibilità dei siti attivi del catalizzatore stesso.

Lato LIQUIDO

Inizialmente la produzione di liquidi della prova MeOH-03 è confrontabile con quella ottenuta nelle altre prove PAR mostrate in questo Report. Con il passare del tempo di reazione si osserva che la produzione di metanolo decresce sino a 0.4 g di metanolo per grammo di catalizzatore per ora.

Se si confronta l'andamento dei reagenti nella fase gassosa con l'andamento dei prodotti dal lato liquido, si osserva lo stesso andamento della disattivazione.

Osservando la distribuzione dei prodotti (Figura 2.10) si può concludere che la selettività non è influenzata dalla presenza dell'idrogeno solforato, tanto che non solo rimane costante nel corso della reazione, ma i suoi valori risultano confrontabili con quelli ottenuti nella prova MeOH-02. Si può ipotizzare come conseguenza che l'H₂S non abbia un ruolo diretto nella reazione di idrogenazione di CO e CO₂, ma indiretto causando una modificazione delle proprietà catalitiche. È possibile osservare tale andamento anche dai dati di impianto seguendo il profilo del livello liquido all'interno del separatore liquido/gas (figura 2.11 A). Come già osservato dall'analisi del lato GAS e di quello LIQUIDO, il catalizzatore è risultato attivo, seppure con una conversione inferiore a quella della prova MeOH-02, per meno di 7 ore. Alla decima ora di reazione il catalizzatore ha già dimezzato la sua attività catalitica con una conseguente diminuzione del livello del liquido all'interno del separatore.

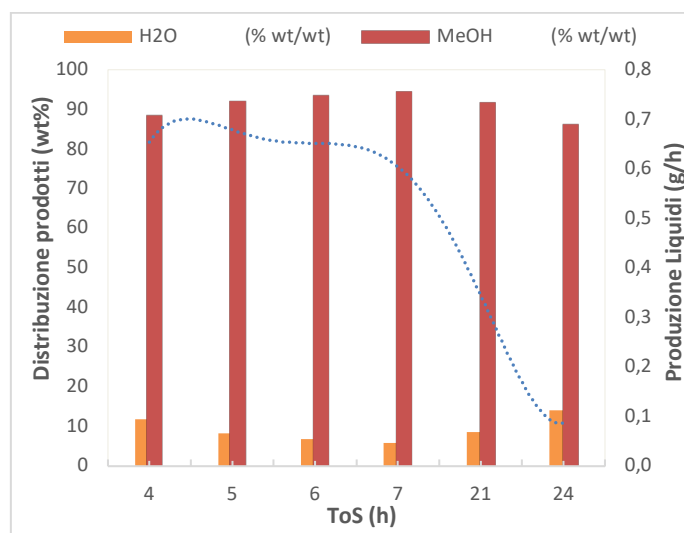


Figure 2.10. Distribuzione dei prodotti nella prova MeOH-03 e produzione dei liquidi totali (H₂O + metanolo).

A partire dalla 38^o ora, non osservando alcuna conversione, è stata dimezzata la velocità spaziale, riducendo le portate dei gas reagenti (figura 2.11 B) in ingresso, per garantire un maggior tempo di contatto tra i gas e il catalizzatore e favorire la conversione a metanolo. Nonostante ciò la produzione di liquido ha continuato progressivamente a diminuire, chiara indicazione della avvenuta disattivazione del catalizzatore. Per tale ragione, e non potendo più spillare il liquido in sicurezza, la prova è stata interrotta.

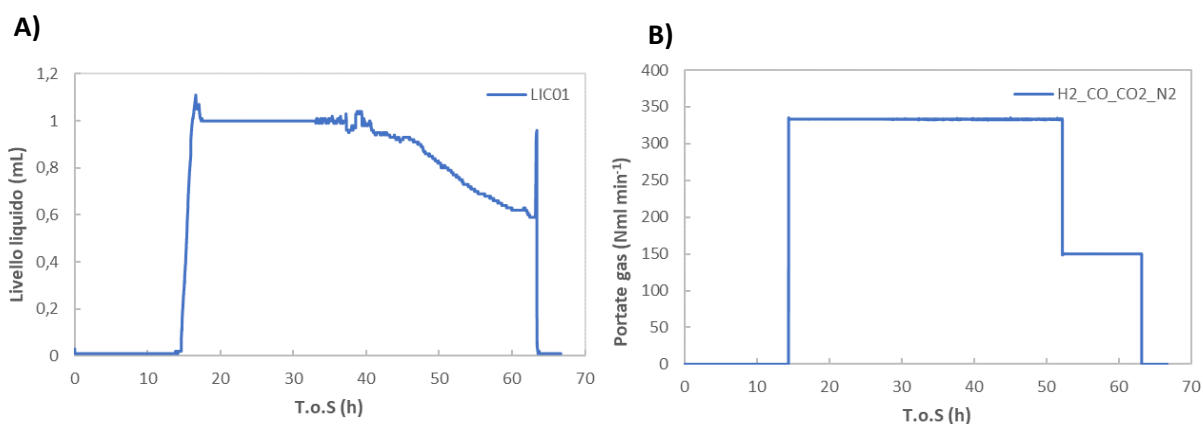


Figure 2.11. Andamento del livello del liquido nel separatore liquido/gas (LIC01) (A) e delle portate della miscela gassosa costituita da H₂, CO, CO₂, H₂S e N₂ (B).

Ogni ora, a partire dalla terza ora di reazione, sono state raccolte le frazioni liquide e analizzate al GC-MS. In totale sono state raccolte 8 frazioni liquide, pari a circa 9 g (H₂O + CH₃OH), circa 2.5 volte inferiore alla frazione liquida raccolta nelle altre prove PAR-2017. Questo è dovuto alla perdita di produttività dal lato liquido che si osserva già a partire dalla decima ora di reazione (Figura 2.13).

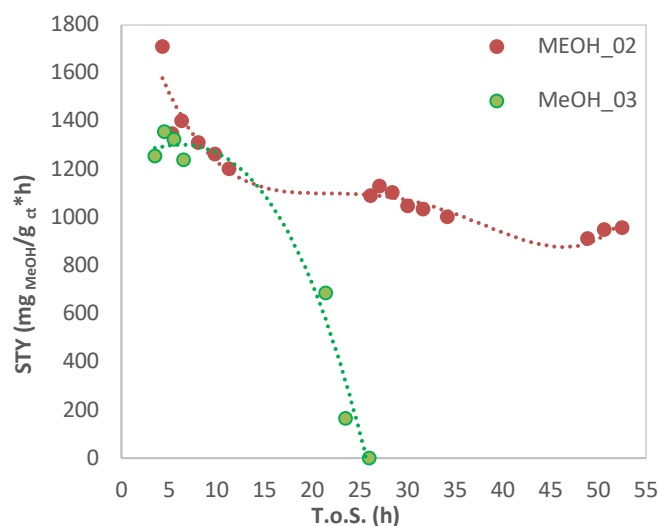


Figure 2.13. Resa oraria di metanolo per grammo di catalizzatore per le prove MeOH-02 e MeOH-03.

2.2.3 Discussione

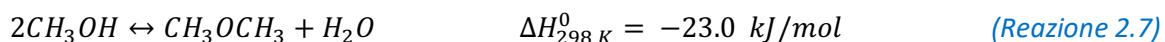
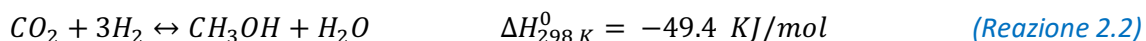
La reazione sul catalizzatore commerciale è stata condotta per un totale di circa 49 h. Durante queste ore di reazione è stata valutata la produttività del catalizzatore verso la formazione di metanolo espressa in $\text{g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{catalizzatore}}$ per ora di reazione. Come sottoprodotto si ottiene l' H_2O quantificata tramite analisi GC-MS. È possibile evidenziare un raggiungimento dell'equilibrio sicuramente più rapido rispetto a quello della prova MeOH-02 in cui non era presente l' H_2S . Inoltre anche la cinetica di reazione appare più veloce; sperimentalmente si è osservato che il raggiungimento, ed il conseguente scarico dell'effluente liquido del separatore L/L/G è avvenuto più velocemente. Le prove sperimentali hanno evidenziato una rapida e progressiva disattivazione del catalizzatore all'aumentare del tempo di reazione. Al momento non sono state eseguite caratterizzazioni sul catalizzatore esausto, ma si può supporre che l'area superficiale di entrambi i componenti (rame e ossido di zinco) sia diminuita in seguito all'esposizione con lo stream gassoso contenente il gas solforato. Questo causa una diminuzione della disponibilità dei siti attivi e una conseguente perdita di attività del catalizzatore [25]. Si può anche supporre, come riportato in diversi lavori che sia maggiore la resistenza dell'ossido zinco rispetto al rame [26, 27, 28]. È generalmente accettato il fatto che l'attività catalitica sia legata all'area superficiale della fase attiva del catalizzatore. Conseguentemente è plausibile relazionare l'esposizione all' H_2S con la conseguente diminuzione di area superficiale e riduzione dell'attività catalitica. La rapidità nella perdita dell'attività può far pensare ad un avvelenamento del catalizzatore di tipo irreversibile, questo fa sì che il materiale, non esplicando più le dovute prestazioni catalitiche, debba essere necessariamente sostituito.

2.3 Conversione catalitica di miscele H₂/CO₂ a DME

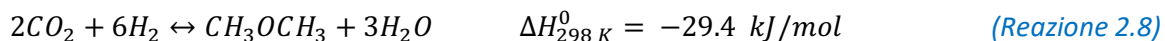
Per un'applicazione su larga scala della sintesi diretta di DME da CO₂ è necessario uno sviluppo accurato del catalizzatore nel quale coesistono interazioni puntuali tra la componente responsabile della produzione del metanolo (siti redox per l'idrogenazione) e quella responsabile della sua disidratazione (siti acidi) in modo da garantire una elevata attività catalitica in termini di conversione della CO₂. Data la complessità nel realizzare catalizzatori contenenti entrambe le funzionalità sullo stesso materiale, la sintesi diretta di DME da CO₂, stando alla letteratura più recente, viene condotta attraverso l'impiego di miscele fisiche o meccaniche di catalizzatori: il primo a base di Cu per la conversione a metanolo e il secondo costituito da un solido acido responsabile della disidratazione del metanolo.

Per la sintesi diretta del DME da CO₂, la funzionalità idrogenante è fornita da un catalizzatore a base di Cu-ZnO-Al₂O₃, come quello descritto nel paragrafo 2.1. La funzione acida, responsabile della disidratazione del metanolo a DME è espletata da materiali porosi di diversa natura con proprietà acide quali γ -Al₂O₃, allumino-silicati, eteropoliacidi, zeoliti e resine a scambio ionico.

Quando si utilizza come reagente solo CO₂ e H₂, la sintesi diretta del DME coinvolge la reazione di formazione del metanolo e quella della disidratazione, reazioni 2.2 e 2.7.



La reazione globale è la seguente:



In quest'ultimo caso (2.8) la presenza di CO₂ e H₂ può dar luogo anche alla rWGS (reverse Water Gas shift, reazione 2.4), reazione endotermica, assolutamente indesiderata poiché porta a una riduzione della produzione di metanolo e ad un aumento della quantità di acqua che può causare la parziale disattivazione del catalizzatore. Da un punto di vista termodinamico una diminuzione della temperatura di reazione o un aumento della pressione favoriscono la sintesi del DME. Da un punto di vista cinetico solo un aumento della temperatura intorno a 220°C promuove l'attivazione di CO₂; la formazione del DME avviene parallelamente e in modo competitivo alla formazione del metanolo e del CO (reazioni 2.2 e 2.4).

2.3.3 Catalizzatori per la sintesi diretta del DME: stato dell'arte

La γ -Al₂O₃ per il suo costo contenuto, per l'elevata area superficiale e per le sue buone proprietà meccaniche e termiche, ha trovato largo impiego in questa reazione. Nonostante la sua elevata selettività verso il DME, la γ -Al₂O₃ manifesta una forte tendenza ad assorbire l'acqua prodotta inevitabilmente durante la reazione di disidratazione del metanolo causando la disattivazione del catalizzatore. Per queste ragioni è stata progressivamente abbandonata nel corso del tempo.

Tra i materiali oggetto di studi più recenti si trovano gli Eteropoliacidi (HPAs), rappresentati dalla formula H_{8-n}[Xⁿ⁺M₁₂O₄₀] dove X è l'atomo centrale (P⁵⁺, Si⁴⁺, Al³⁺, etc.), n è il numero di ossidazione, M è lo ione metallico. Grazie ad una elevata disponibilità dei siti acidi di Brønsted, gli HPAs mostrano prestazioni migliori degli altri catalizzatori acidi come le zeoliti [29].

Altri materiali in fasi di studio sono le resine a scambio ionico (IERS). Tra questi materiali, Nafion e Nafion/silice sembrano essere particolarmente interessanti per la loro elevata attività anche a bassa temperatura (< 150°C); tuttavia il loro utilizzo nella sintesi diretta da CO₂ a DME è ostacolato dalla bassa stabilità termica nelle tipiche condizioni di temperatura impiegate (circa 250 °C).

Anche le zeoliti, materiali con un arrangiamento periodico delle cavità e dei canali, hanno trovato applicazione nella conversione del metanolo a DME. Le zeoliti nelle condizioni di temperatura e pressioni della reazione di disidratazione del metanolo, grazie alle loro proprietà tessiturali e superficiali, sono in grado di garantire una soddisfacente attività catalitica se confrontata con altri tipi di catalizzatori acidi. Sebbene il

loro utilizzo nella disidratazione del metanolo sia favorito da elevate superfici di contatto, garantite da un'elevata area superficiale, talvolta le ridotte dimensioni dei pori e dei canali impediscono al DME di diffondere verso l'esterno causando una perdita nell'attività catalitica e nella selettività. La difficoltà del DME a lasciare i pori della zeolite può essere anche causa della formazione e della deposizione di composti ad elevato contenuto di carbonio (coke) all'interno dei pori.

Per sopperire a questo svantaggio la ricerca si è diretta verso lo studio di sistemi a base di materiali compositi. Il materiale ZSM-5/MCM41 (Zelite Socony Mobile 5, e Mobil Composition of Matter) esibisce una elevata attività, selettività e stabilità nella disidratazione del metanolo a DME grazie alla mesoporosità della MCM-41 e all'elevata acidità della zeolite ZSM-5 [30].

La possibilità di intervenire in fase di design e progettazione sulle caratteristiche tessiturali, oltre alla possibilità di modificarne l'acidità variando il rapporto Si/Al, rende questi materiali ottimi candidati per la reazione di disidratazione del metanolo. L'attività del catalizzatore può essere modificata significativamente variando l'acidità del materiale utilizzato: elevate prestazioni sono state ottenute diminuendo la forza acida dei siti in seguito a modifiche superficiali della zeolite o in seguito a diminuzione dell'acidità totale sulla zeolite FER (ferrierite) [31]. Gli autori sottolineano l'importanza della distribuzione e della forza dei siti acidi sulla zeolite FER ad alto contenuto di allumina: i siti acidi di Lewis sono più attivi rispetto a quelli di Brønsted anche a temperature di reazione più basse di quelle di esercizio (< 260-280°C). L'impiego di questo materiale potrebbe evitare la formazione indesiderata di sottoprodotti come il metano.

Come accennato nella parte introduttiva di questo paragrafo, negli ultimi anni la comunità scientifica ha rivolto particolare attenzione alla formulazione di catalizzatori ibridi bifunzionali capaci di catalizzare la sintesi diretta di CO₂ a DME. Questi sono generalmente formati da un materiale acido usato come supporto (come la zeolite) sul quale attraverso tecniche di deposizione sono confinati i metalli responsabili della funzione idrogenante. L'attività catalitica deve essere tale da favorire sia la reazione da CO₂ a metanolo, che la sua disidratazione e nel contempo minimizzare la resa in CO derivante dalla reazione di WGS inversa (rWGS) e ridurre gli idrocarburi derivanti dalla conversione del metanolo.

Per ottenere un catalizzatore efficiente è necessario quindi, utilizzare un materiale che sia stabile in presenza di acqua e che possieda siti acidi ben distribuiti e di forza moderata. In tal senso le zeoliti offrono un'ampia versatilità sia in termini di numero che di forza dei siti acidi, una buona resistenza all'acqua e una buona selettività nella forma (*shape selectivity*) verso i composti desiderati.

Rispetto ai catalizzatori ottenuti per miscelazione meccanica o fisica, sistemi catalitici bifunzionali contenenti ossidi metallici e siti acidi in un unico materiale dovrebbero favorire la conversione della CO₂ a DME con velocità di conversione/disidratazione più elevate, grazie alla prossimità dei due siti attivi sullo stesso catalizzatore.

Tra i supporti acidi per la reazione diretta della CO₂ a DME, oltre alla documentata γ -Al₂O₃, si trovano numerosi studi sulle zeoliti: ZSM-5, MFI, MOR, e nei lavori più recenti FER (Tabella 2.8). Tra queste, quella più studiata è la ZSM-5, sia con la sua struttura originaria, modificata nel rapporto Si/Al [33, 34] o nella tessitura con l'introduzione di una struttura gerarchica [35]. Come già discusso sopra, le sue proprietà catalitiche risultano superiori a quelle della γ -Al₂O₃, ma risultano inferiori a quella della FER, oggetto di studi negli ultimi due anni [31-32, 36- 39].

Tabella 2.8. Elenco della bibliografia raccolta per la sintesi diretta del DME da CO₂.

No.	Tipo Miscela	Ctz. Redox	Ctz. Acido	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	HYD: Acid (wt:wt)	T (°C)	P (Mpa)	GHSV (mL/g _{ct} *h)	H ₂ /CO ₂	Reattore	X % CO ₂	S % DME	S % CO	Note	Rif.	
1	Meccanica	Cu-Fe-Ce	H-ZSM-5	300	1:1	260	3	1500	4:1	FB	17,2	51,3	30,3		[40]	
		Cu-Fe-La									18,1	52,2	25,4			
2	Meccanica	Cu-Fe-Zr	H-ZSM-5	300	1:1	240-260-280	2-3,5	1500-3000	5:1	FB	28,4	64,5	7,8	contenuto di ZrO ₂ = 1%	[41]	
3	Fisica	CZZ	MFI	15, 25,50, 100	1:1	180-240	3-9	10000 h ⁻¹	3	FB	11,8	37,6	40	CO ₂ :H ₂ :N ₂ = 3:9:1- RIDUZIONE CTZ: 300 °C 1 h in H ₂ puro. La soluzione dei precursori metallici è aggiunta alla zeolite dispersa in una soluzione etanolica.	[42]	
		CZZ	MFI	15, 25,50, 100	1:9	240	3-10	10000 h ⁻¹			15,9	38,5	51,6			
						3	2500	19,3			44,6	44,9				
						5		23,6			49,3	24,5				
4	Meccanica	ZZ-D	H-ZSM-5	30	1:1	170-290	3	9000*	3	FB				due letti separati; CO ₂ :H ₂ /N ₂ =23:69:8 *NL/Kg _{ct} *h	[43]	
		ZZ-G												soluzione solida omogenea per macinazione (40-70 mesh)		
		ZZ-M									23	20%	69	soluzione solida omogenea (40-70 mesh)		
	Fisica	ZZ-C		≈0		Reverse CP di CZZ										
5	Meccanica	CZA	H-ZSM-5	Si/Al=60	60:40	260	5	3000	3	FB	29	65	33	4 gg TOS	[44]	
									S	19	53	42				
		CZA	γ-Al ₂ O ₃		60:40	260	5	3000	3	FB	15	3	82			
									S	7	4	58				
6	Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	20	1:1	220-260	5	8800	3	FB	24	40	46	CO ₂ :H ₂ /N ₂ = 3:9:1	[36]	
											21	35	47			
											23,6	45	39			
	WI										1:2	14	40			48
											2:1	7	50			28
7	Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	20	2:1	220-260	5	8800*	3	FB	21,3	36,5	49,1	S _{DME} vicina al 50% per T=220°C, diminuisce conversione CO ₂ CO ₂ :H ₂ /N ₂ = 23/69/8; *NL/Kg _{ct} /h, 0,25 g catalizzatore	[38]	
		CZA	FER								21,1	35,6	50,3			
8	Gel-Oxalate CP	CZZ	FER (hm)	25	2:1	200-280	5	10000*	3	FB	30	15,5	5,5	CO ₂ :H ₂ /N ₂ =3/9/1 * NL/g _{ct} *h	[32]	
			MOR (hm)	17							< 30	12,5	7			
9	Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	Si/Al=7	2:1	200-260	5	8800	3	FB	26	55,7	31,5		[37]	
			MOR	Si/Al=25							23,2	50,8	38,1			
			MFI	Si/Al=38							21,3	40,5	46,6			
10	Gel-Oxalate CP	ZZ-CC	ZSM-5	30		180-240	3	10000*	3	FB	< 15	≈0	55	Precursori: Nitrati. Ultrasuoni, aq. Medium	[45]	
		ZZ-NC									14,8	33	58	Precursore: Carbonati. Ultrasuoni, aq. Medium		

		ZZ-OC			1:1 (Si: 1:1)						9	43	45	Precursore: Ossalati in soluzione etanolica	
		ZZ-UH									14	28	64	Urea idrolisi * h^{-1} , 0,25g ct mix con SiC 0,25g	
11	Fisica	CZZH-300	H-ZMS-5	38	10:1	250	3	3600	3	FB	22,2	67,6	23,8	Catalizzatori trattati a diverse temperature durante la calcinazione 0,5 g ctz (40-60 mesh) mix INERTE (quarzo)	[46]
		CZZH-400									21,3	63,4	27,7		
		CZZH-500									20,9	63,3	27,7		
		CZZH-600									19,6	59,1	32,2		
12	Fisica	Cu-Ti25-Zr-75	H-ZMS-5	38	1:2	250	3	1500*	≈3	FB	12,9	48,1	37,1	4 h TOS; * WHSV h^{-1} CO ₂ /H ₂ /N ₂ 1g di catalizzatore con 0,5 g quarzo	[47]
		Cu-Ti50-Zr50									15,6	47,5	39,2		
13	Meccanica	Cu-Fe-Ce	H-ZSM-5	300	1:1	240- 260 - 280	3	1500-3500	4	FB	20,9	63,1	24,8	Contenuto di CeO ₂ 3% (wt), 1 g di catalizzatore	[48]
14	Fisica	Cu-Zn-Zr	H-ZSM-5	30	1:1	260	3	10000	3	FB	16,1	33,9	54,3	Anche altri tipi di letto catalitico. Quello riportato porta a conversioni maggiori (miscelazione meccanica e doppio letto catalitico). Esperimenti nel range di temperatura tra 180 e 260°C	[49]

CP: Co-Precipitazione; **WI:** Wet Impregnation; **HM:** home made; **HYD:** catalizzatore con la funzione idrogenante; **Acid:** Catalizzatore con la funzione Acida; **P:** Pressione; **T:** Temperatura; **GHSV:** Gas Hourly Space Velocity; **FB:** Fixed Bed Reactor; **S:** Slurry Reactor; **WHSV:** Weight Hourly Space Velocity; **X:** Conversione; **S:** Selettività.

Le conversioni e le selettività sono riportate per le condizioni di temperatura, pressione, rapporto SiO₂/Al₂O₃ e GHSV evidenziate in grassetto.

2.3.a. Produzione del DME nell'ambito del progetto PAR-2017

Nell'ambito della sperimentazione nella sintesi diretta del DME da CO₂, attività complementare a quella svolta dall'ENEA relativa alla sola disidratazione del metanolo, è stato condotto uno studio preliminare con l'obiettivo di ricercare le condizioni ottimali per massimizzare la resa in DME.

A tale scopo dopo un'attenta analisi della letteratura riguardo alle diverse tipologie di catalizzatori utilizzati negli esperimenti di idrogenazione diretta della CO₂ a DME (Tabella 2.8), si è optato per la miscelazione fisica dei due catalizzatori commerciali, contenenti il primo la funzione idrogenante e il secondo quella acida. Per la funzione redox è stato selezionato il catalizzatore commerciale a base di Cu-ZnO-Al₂O₃ utilizzato nei test di produzione di metanolo descritto nel paragrafo 2.1. Il catalizzatore acido, responsabile della disidratazione del metanolo, è stato scelto sulla base delle prestazioni catalitiche riportate in letteratura. Tra questi sono stati individuati due catalizzatori: γ -Al₂O₃ e H-ZSM-5. Sulla base dell'esperienza maturata da Sotacarbo nella sintesi del metanolo da CO₂, si è pensato di lasciare invariate le condizioni di operative (pressione, temperatura, rapporti stechiometrici dei reagenti) e di intervenire sulla velocità spaziale. La scelta di variare la velocità spaziale è stata dettata dall'influenza che questa può avere sugli equilibri delle reazioni coinvolte e può portare, quindi ad una variazione della distribuzione dei prodotti, nonché ad una differente conversione della CO₂. Un altro parametro che influenza la resa in DME è il rapporto tra le due fasi catalitiche. A tal riguardo sono stati condotti degli esperimenti con l'obiettivo di individuare il rapporto ottimale tra le due fasi. Durante il corso della prima prova (DME-01) non è stato modificato alcun parametro operativo (temperatura, pressione, velocità spaziale, rapporto in volume H₂/CO₂) rispetto alle prove condotte da Sotacarbo sull'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo ad eccezione del catalizzatore la cui massa totale (0.45 g) è stata divisa tra i due catalizzatori redox e acido. In queste condizioni la velocità spaziale è di 44 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. Le prove successive (DME-02 e DME-03) sono state condotte a velocità spaziali il più vicino possibile a quelle riportate in letteratura, le quali risultano nettamente inferiori a quelle solitamente usate nella produzione di metanolo da CO₂. Vista la complessità del processo che prevede la formazione del DME su due siti catalitici differenti, basse velocità spaziali assicurano tempi di contatto elevati e favorirebbero la conversione. Per raggiungere tali valori (10 000- 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹), avendo poco margine di intervento dal lato gas (i massici dell'impianto hanno un limite inferiore certificato pari a circa 5 g · h⁻¹ di H₂/CO₂), si è intervenuto aumentando la quantità di catalizzatore all'interno del reattore. Questo è stato possibile tenendo conto che la zona isoterma del reattore al di sopra del setto poroso è compresa nei 3 cm³.

2.3.2 Risultati sperimentali

Come anticipato nella sezione precedente, il materiale con la funzione idrogenante utilizzato in tutte le prove denominate DME-*nn* (*nn*= 01 → *nn*) è il catalizzatore a base di rame commerciale. Per quanto riguarda invece la funzione acida, analizzando la letteratura e valutando sia le prestazioni che le disponibilità dei materiali, sono stati acquistati due materiali con caratteristiche acide differenti: γ -Al₂O₃ e ZSM-5. Gli ultimi due, sono disponibili in commercio solo in forma ammoniacale. È stato necessario, pertanto, trattarli in un forno a muffola ad una temperatura di 550 °C per 5 ore con una rampa di 3 °C/min prima dell'uso per convertire la forma ammoniacale in quella protonica, e rendere il catalizzatore acido e attivo per la reazione di interesse.

Le prove condotte sono riportate nella Tabella 2.9.

Tabella 2.9. Riepilogo delle prove di conversione della CO₂ a DME nell'ambito del progetto PAR 2017.

Prova	Catalizzatore Redox	Catalizzatore Acido	Rapporto Redox/Acido	GHSV	Ore reazione	Ore totali di reazione
DME-01	CZA	γ -Al ₂ O ₃	2:1	44 000	6	27
				22 000	21	
DME-02	CZA	H-ZSM-5	1:1	10 000	28	52
				5 000	24	
DME-03	CZA	γ -Al ₂ O ₃	1:1	10 000	15	53
				5 000	38	

La prova DME-01 è stata condotta utilizzando il catalizzatore commerciale a base di rame e la γ - Al_2O_3 miscelati fisicamente in rapporto 2:1 in peso. Prima di introdurre la miscela di catalizzatori all'interno del reattore, è stato aggiunto anche l'inerte a base di α - Al_2O_3 sino al raggiungimento dei 3.0 cm^3 . Le condizioni operative della prova sono riportate nella Tabella 2.10. Per la miscela di reazione è stata utilizzata una bombola di miscela H_2/CO_2 (con rapporto stechiometrico dei reagenti di circa 3:1 molare) la cui composizione percentuale è riportata in Tabella 2.10. I valori riportati sono la media di 10 letture derivanti dal micro-gascromatografo online.

Tabella 2.10. Condizioni operative della prova DME-01 e composizione della miscela in ingresso.

Temperatura (°C)	Pressione (bar)	H_2 (% vol)	CO_2 (% vol)	N_2 (% vol)	H_2/CO_2 (mol/mol)
250	30	65.58	24.08	10.34	2.72

I catalizzatori introdotti all'interno del reattore sono stati trattati in flusso di H_2 nelle stesse modalità applicate per la sintesi del metanolo. Questa è una normale procedura anche in presenza del catalizzatore acido e non ha nessuna conseguenza sulle proprietà chimico-fisiche secondo quanto riportato in letteratura. Le prime 6 ore di reazione sono state condotte ad una GHSV di $44\,000 \text{ NmL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Dopo circa 3 ore di alimentazione, la valvola del separatore liquido/gas comincia a scaricare il liquido. Dalle prime analisi al GC-MS, e dall'analisi del profilo cromatografico del micro-gascromatografo non si osserva la presenza di DME. La distribuzione dei prodotti liquidi ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) risulta essere confrontabile con i valori ottenuti dalla sola idrogenazione della CO_2 a metanolo (vedi esperimenti al paragrafo 2.1). Per tale motivo la velocità spaziale è stata dimezzata riducendo la portata in ingresso di H_2/CO_2 da 10 g h^{-1} a 5 g h^{-1} ed aumentando conseguentemente il tempo di contatto. Nella Tabella 2.11 sono riportati i valori medi di conversione della CO_2 , di selettività a CO e di resa in metanolo per ogni ora di reazione.

Tabella 2.11. Conversione della CO_2 (X_{CO_2}), selettività a CO (S_{CO}) dal lato gas e distribuzione dei prodotti dal lato liquido nella prova DME-01.

GHSV	Lato GAS				Lato LIQUIDI			
	T.o.S (h)	X_{CO_2} (%)		S_{CO} (%)	Massa/h (g)	H_2O (% wt)(% wt/wt)	MeOH (% wt)	Produzione oraria media liquidi (g)
44 000	3,15	10,54		46,58	0,7567	63,79	36,21	0,7446
	4,15	10,15	10,13	47,89	0,7559	63,9	36,1	
	5,15	10,09		47,57	0,7206	61,69	38,31	
	6,25	9,75		48,90	0,7451	60,27	39,73	
22 000	6,95	17,30		45,45	0,4170	61,55	38,45	0,4454
	21,55	16,74		47,75	0,4519	63,7	36,3	
	22,45	16,81		47,30	0,4618	66,68	33,32	
	23,45	17,40	17,15	45,23	0,4294	67,9	32,1	
	24,45	17,27		45,64	0,4861	65,68	34,32	
	25,45	17,03		46,28	0,4358	66,14	33,86	
	26,75	17,48		44,77	0,4360	65,45	34,55	

Alla velocità spaziale di $22\,000 \text{ NmL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dal lato liquido, la distribuzione dei prodotti rimane ancora costante durante le ore di reazione e simile a quella ottenuta per GHSV a $44\,000 \text{ NmL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Infatti ancora una volta non si ha traccia di DME né sul lato gas, tanto meno su quello liquido. D'altra parte, l'analisi del lato gas evidenzia un aumento della conversione della CO_2 che passa dal 10,13 % al 17,15 % quando viene dimezzata la GHSV (Figura 2.14). Riguardo la selettività verso il CO non si osservano variazioni sostanziali al variare della GHSV: dal lato gas circa il 48 % della CO_2 viene convertita in CO ad alta velocità spaziali (44000)

e circa il 46% viene convertita in CO a più basse velocità spaziali (22000).

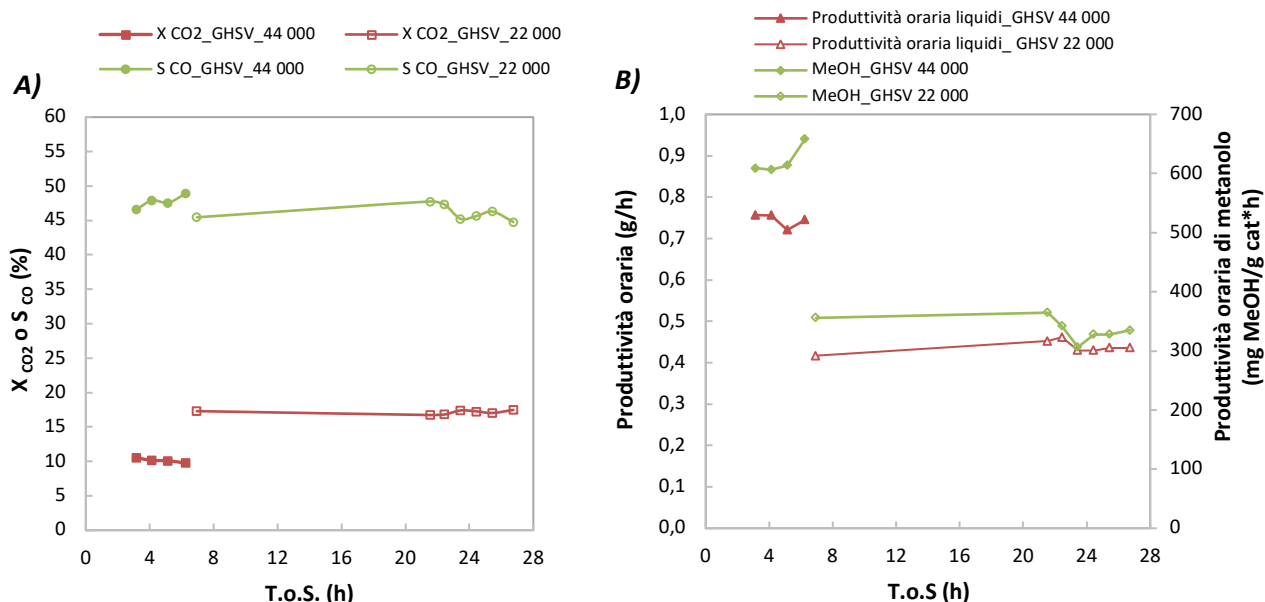


Figure 2.14. Conversione della CO₂ e selettività a CO (A), produttività oraria dei liquidi e massa oraria di metanolo prodotto per grammo di catalizzatore alle velocità spaziali di 44 000 e 22 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ (B).

Inoltre, al diminuire della velocità spaziale si osserva, come atteso, una diminuzione della produzione oraria di liquidi. Ciò è in linea con il fatto che si sta dimezzando la quantità di reagente inviata sul catalizzatore. Il test sperimentale DME_02 è stato condotto utilizzando il catalizzatore commerciale a base di rame e la zeolite H-ZSM-5 miscelati fisicamente in rapporto 1:1 (wt/wt). Dopo aver trattato la zeolite termicamente, 1 g di H-ZSM-5 e 1 g di catalizzatore a base di rame sono stati miscelati fisicamente insieme all'inerte ($\alpha-Al_2O_3$) sino al raggiungimento dei 3 cm³, zona isoterma all'interno del reattore. In particolare, il riferimento bibliografico considerato riguarda il lavoro del gruppo di ricerca di Bonura [40] nel quale sono riportate delle prove eseguite con gli stessi catalizzatori oggetto del presente report, ad una velocità spaziale di 10 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ in un intervallo di temperatura compreso tra 200 e 240 °C, alla pressione di 30 bar e con rapporti CO₂/H₂/N₂ 3/9/1. In queste condizioni, gli stessi autori osservano la formazione del DME con una conversione della CO₂ pari al 16 %, una selettività al DME del 33.9%, e una selettività al CO del 53 % alla temperatura di 240 °C. In Tabella 2.12 sono riportate le condizioni operative applicate nella prova e la composizione della miscela utilizzata. I valori riportati relativi alla composizione percentuale della miscela utilizzata, sono derivanti dalla media di 10 letture micro-gascromatografiche.

Tabella 2.12. Condizioni operative relative alla prova DME-02 e composizione percentuale della miscela utilizzata.

Temperatura (°C)	Pressione (bar)	H ₂ (% vol)	CO ₂ (% vol)	N ₂ (% vol)	H ₂ /CO ₂ (mol/mol)
250	30	65.48	24.09	10.42	2.72

Durante la prova DME-02 sono state applicate due velocità spaziali: per le prime 28 ore di reazione è stata applicata una GHSV di 10 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, inviando al reattore 10 g h⁻¹ della miscela H₂/CO₂ e le successive 24 ore sono state condotte con una GHSV pari a 5 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$. Il passaggio dalla velocità spaziale 10 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ a 5 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ è avvenuta dimezzando la portata in ingresso al reattore (5 g h⁻¹). Dopo circa 4 ore di reazione con GHSV di 10 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, la valvola del separatore liquido/gas comincia a scaricare e si inizia con la raccolta oraria del liquido. In totale sono stati raccolti circa 20 campioni di liquido con una produzione oraria media pari a circa 0.5 g h⁻¹. A questa velocità spaziale, già dal primo campione analizzato al GC-MS si osserva la presenza del DME oltre che di H₂O e metanolo. Il picco

del DME compare nel cromatogramma non ben risolto rispetto a quello del metanolo, infatti risulta sovrapposto a quest'ultimo, presentandosi con una spalla localizzata sulla destra del picco (Figura 2.15).

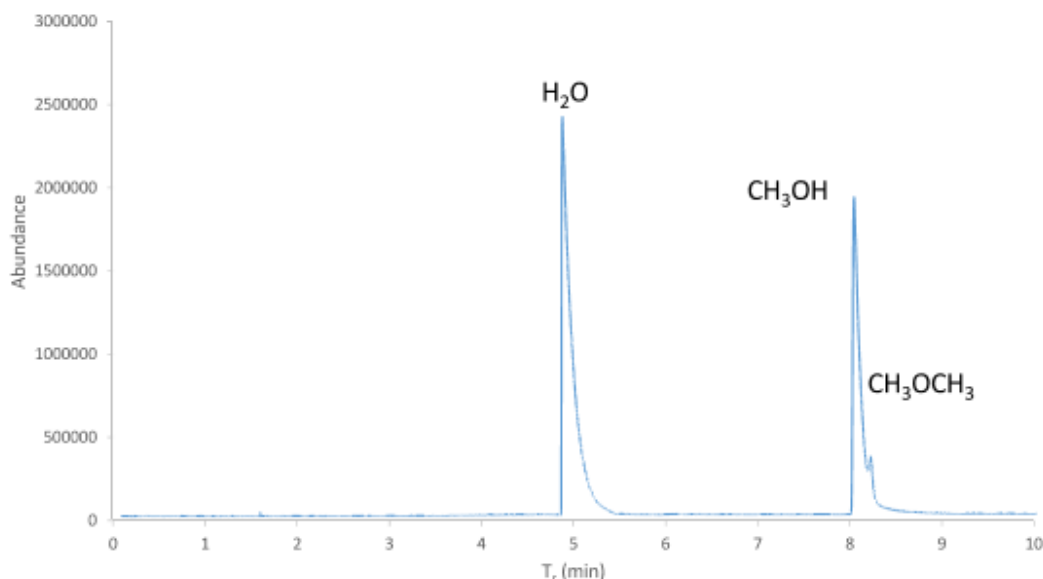


Figure 2.15. Cromatogramma derivante dall'analisi GC-MS dell'effluente liquido della prova DME-02.

La calibrazione del DME al GC-MS al momento non è possibile, e la sua presenza nelle vicinanze del picco del metanolo non consente neanche una buona e precisa quantificazione dello stesso. Inoltre la quantità di DME presente nell'effluente liquido è solo presente in piccola parte: durante lo scarico del liquido parte del DME formato subisce una riduzione di pressione (da 30 bar alla pressione atmosferica) e di temperatura (sino a circa 5 °C), passando dallo stato liquido a quello gassoso. Pertanto, nell'effluente liquido sarà presente solo una piccola parte di DME, la gran parte del liquido restante sarà costituito quindi da metanolo e acqua. Per quanto riguarda l'analisi dell'effluente gassoso, la colonna OV1 e il detector installati nel micro-gascromatografo sono poco sensibili alla specie DME per una corretta quantificazione sebbene sia stato identificato un picco localizzato a tempi di ritenzione più bassi rispetto a quello del metanolo ed attribuibile al DME. Verificare la presenza del DME può essere considerato un buon risultato, sebbene non possa essere quantificato in modo diretto, ma solo stimato sulla base di calcoli stechiometrici e deduzioni delle reazioni coinvolte (non riportati in questo report).

Per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti di reazione, i primi campioni raccolti sono quasi totalmente a favore dell'acqua con un contenuto di quest'ultima pari al 90-95 % della frazione liquida raccolta; questa è una chiara indicazione che il catalizzatore acido a base zeolitica, a differenza dell'allumina, è sicuramente in grado di disidratare il metanolo nelle condizioni sperimentali adottate. Con il trascorrere del tempo, questa distribuzione non rimane costante ma oscilla tra l'85% e il 95 % senza un vero e proprio andamento (Tabella 2.13).

Tabella 2.13. Riepilogo dei risultati ottenuti sia dal lato gas che dal lato liquidi nella prova DME-02.

GHSV	Lato GAS				Lato LIQUIDI			Produzione oraria media liquidi (g)
	T.o.S (h)	X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	massa/h (g)	H ₂ O (%wt)	MeOH+ DME (% wt)		
10 000	4,3	11,21	10,37	46,03	49,27	0,5729	95,58	4,42
	5,40	10,96		46,94		0,5274	97,45	2,55
	6,30	10,62		48,50		0,5387	88,24	11,76
	7,3	10,39		49,48		0,5389	91	9
	17,70	10,54		48,24		0,5402	90,12	9,88
	23,40	10,42		48,72		0,5769	89,05	10,95
	24,40	10,27		49,32		0,5417	78,32	21,68
	25,40	9,94		51,00		0,5320	82,8	17,2
	26,40	9,57		52,88		0,5101	81,63	18,37
	28,20	9,78		51,59		0,5218	73,22	26,78
5 000	29,40	18,52	17,54	38,33	42,03	0,3918	81,13	18,87
	30,40	18,33		39,77		0,3911	74,66	25,34
	31,40	17,29		42,68		0,4096	86,8	13,2
	46,00	17,39		42,63		0,3998	88,26	11,74
	47,00	17,73		41,72		0,3844	91,4	8,6
	48,10	17,77		41,52		0,3862	98,04	2,62
	49,10	17,24		42,90		0,4132	87,58	12,42
	50,20	16,72		44,69		0,4134	83,04	16,96
	52,10	16,91		44,04		0,3820	83,94	16,06

Quando la velocità spaziale viene ridotta a 5000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ la produzione oraria media di liquidi si dimezza, come osservato anche nella prova DME-01, effettuata utilizzando la $\gamma-Al_2O_3$. Riguardo alla conversione della CO_2 , il dimezzamento della velocità spaziale porta ad un aumento della conversione da 10.4 % a 17.5 %, mentre la selettività a CO diminuisce dal 49 % al 42 % (Figura 2.16). Sarà utile approfondire questa andamento per capire se la maggiore conversione della CO_2 sia relazionata ad una maggiore selettività verso la produzione di DME.

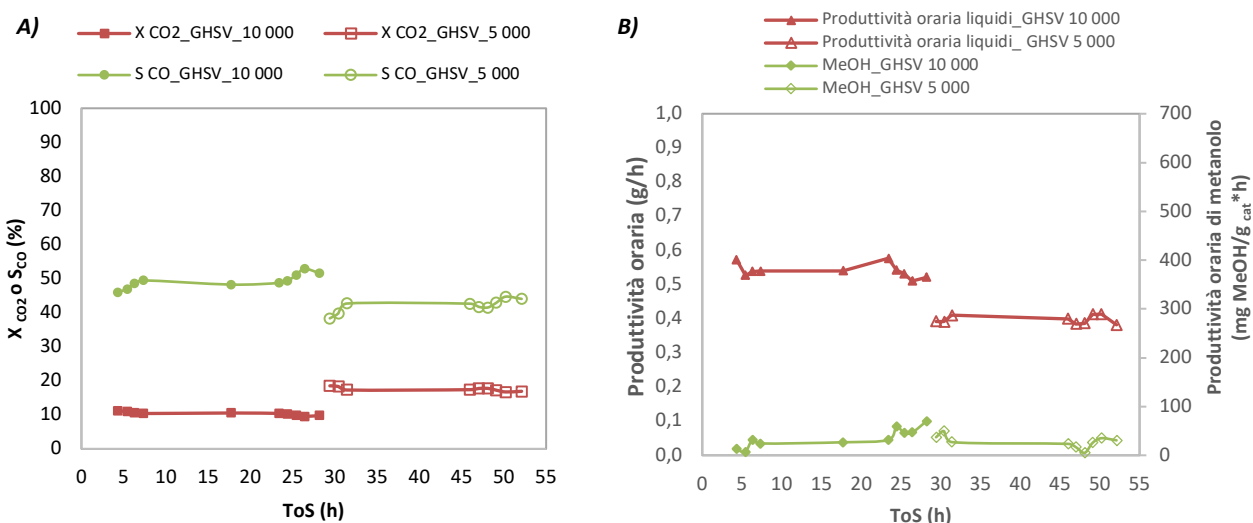


Figure 2.16. Conversione della CO_2 e selettività a CO (A), produttività oraria dei liquidi e massa oraria di metanolo prodotto per grammo di catalizzatore alle velocità spaziali di 10 000 e 5 000 $NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ (B).

La prova DME-03 è stata condotta con le stesse velocità spaziali applicate nella prova DME-02, seguendo lo stesso riferimento bibliografico, variando solamente la tipologia di catalizzatore acido, operando quindi un confronto diretto con la prova effettuata con l'impiego della zeolite H-ZSM-5. La prova è stata quindi condotta miscelando fisicamente il catalizzatore a base di rame e la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in rapporto 1:1, utilizzando in totale 2 g di materiale catalitico e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ come inerte sino al volume di 3 cm³ (circa 1 g di inerte). A seguito dell'attivazione del catalizzatore in atmosfera riducente, è stata inviata la miscela di reazione, la cui composizione percentuale deriva dalla media di 10 letture gascromatografiche è riportata in Tabella 2.14.

Tabella 2.14. Condizioni operative relative alla prova DME-03 e composizione percentuale della miscela utilizzata.

Temperatura (°C)	Pressione (bar)	H ₂ (% vol)	CO ₂ (% vol)	N ₂ (% vol)	H ₂ /CO ₂ (mol/mol)
250	30	65.70	23.99	10.30	2.74

Come per la prova DME-02, durante il test DME-03 sono state applicate due velocità spaziali: per le prime 15 ore di reazione è stata applicata una GHSV di 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹, inviando al reattore 10 g h⁻¹ della miscela H₂/CO₂ e le successive 38 ore circa sono state condotte con GHSV pari a 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. Il passaggio dalla velocità spaziale 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ a 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ avvenuta dimezzando la portata di gas in ingresso al reattore. Dopo circa 4 ore di reazione con GHSV di 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹, la valvola del separatore liquido/gas comincia a scaricare e si procede con la raccolta oraria del liquido. In totale sono stati raccolti circa 19 campioni di liquido la cui produzione oraria media è pari a 0.9 g per GHSV= 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ e circa 0.5 g per GHSV= 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ (Tabella 2.15).

Tabella 2.15. Riepilogo dei risultati ottenuti sia dal lato gas che dal lato liquido nella prova DME-03.

GHSV	Lato GAS				Lato LIQUIDI			Produzione oraria media liquidi (g)	
	T.o.S (h)	X _{CO₂} (%)	S _{CO} (%)		massa/h (g)	H ₂ O (% wt)	MeOH (% wt)		
10 000	4,32	13,91	13,43	63,81	65,56	1,1512	74,77	25,23	0,9668
	5,52	13,54		65,56		1,0197	75,38	24,62	
	6,52	13,80		63,60		0,8824	75,24	24,76	
	7,42	13,40		65,51		0,9634	70,76	29,24	
	8,42	13,04		67,02		0,9568	72,95	27,05	
	9,42	12,90		67,88		0,8273	69,93	30,07	
Notte	24,82	14,84		64,96		0,6835	0	0	
5 000	25,82	16,34	16,61	62,86	61,76	0,5639	73,67	26,33	0,4601
	26,82	17,53		57,85		0,1429			
	27,82	17,54		57,68		0,1189			
	28,82	17,91		56,23		0,5932	70,62	29,38	
	29,72	16,57		61,82		0,5386	70,34	29,66	
	31,22	16,04		64,19		0,4933	71,33	28,67	
	47,22	15,09		68,79		0,4909	73,99	26,01	
	48,32	15,49		66,71		0,5414	71,27	28,73	
	49,32	17,89		56,11		0,5367	69,25	30,75	
	50,32	16,41		62,37		0,521			
	52,92	15,89		64,75		0,5204	68,73	31,27	

Alla velocità spaziale di 10000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹, non si osserva la formazione di DME, e la distribuzione media dei prodotti è a favore dell'H₂O (73.2%) rispetto al metanolo (26.8%). La distribuzione dei prodotti è confermata anche quando viene dimezzata la velocità spaziale a 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. Con entrambe le velocità spaziali impiegate non si osserva alcuna traccia di DME nell'effluente liquido, come invece era stato osservato nelle prove usando come catalizzatore acido la zeolite (DME-02). D'altra parte, operando a più

basse velocità spaziali, un piccolo picco relativo al DME è osservabile esclusivamente sull'effluente gassoso (anche in questo caso non è stato possibile quantificarlo). Riguardo alla conversione della CO₂, come si può osservare dalla Figura 2.17, una riduzione della GHSV porta ad un minimo aumento della conversione passando da 13.4% a 16.6% per velocità spaziali rispettivamente di 10 000 e 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. La selettività a CO presenta valori dell'ordine del 66 % e diminuisce sino al 62 % circa, quando si dimezza la velocità spaziale, confermando come nelle prove precedenti che basse velocità spaziali sfavoriscono la reazione di formazione del CO (Reverse Water Gas Shift). Anche in questo caso la riduzione della velocità spaziale porta ad una maggiore conversione della CO₂ e risulta a favore della produzione di DME, come rivelato dall'analisi online dell'effluente gassoso.

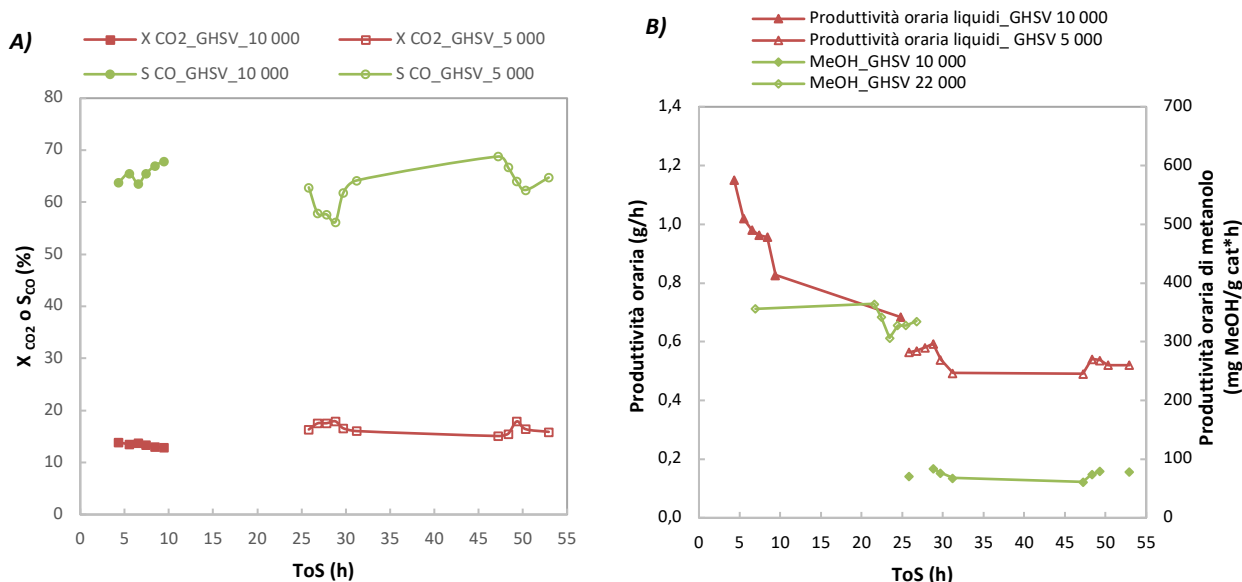


Figura 2.17. Conversione della CO₂ e selettività a CO (A), produttività oraria dei liquidi e massa oraria di metanolo prodotto per grammo di catalizzatore alle velocità spaziali di 10 000 e 5 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ (B).

2.3.3 Discussione

La prova DME-01 è stata condotta utilizzando le stesse condizioni operative applicate nella sintesi del metanolo (250 °C, 30 bar, GHSV 44 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹, H₂/CO₂= 2.7). Le prime ore di reazione condotte in presenza del catalizzatore commerciale a base di rame e della γ-Al₂O₃ in rapporto 2:1, non hanno portato alla formazione di DME; per questa ragione e con il fine di osservare la formazione del DME, si è pensato di ridurre la velocità spaziale, garantendo in questo modo, un tempo di contatto maggiore tra la fase attiva del catalizzatore e i reagenti. Dopo aver dimezzato la velocità spaziale a 22 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ e mantenuto queste condizioni per 20 ore circa, non si osserva ancora la formazione del DME. Le conversioni della CO₂ della prova DME-01 e DME-03 eseguite utilizzando la γ-Al₂O₃ come catalizzatore acido, sono confrontabili tra di loro, in termini di valori assoluti, nonostante siano state applicate velocità spaziali molto diverse tra loro. È anche vero che nelle due prove condotte, le quantità di catalizzatore impiegate sono molto diverse tra loro. Nella prova DME-01 è stata utilizzata una quantità di catalizzatore totale pari a 0.45 g, mentre nella prova DME-03 la quantità è circa 3 volte maggiore. Se si tiene conto di questa differenza, si osserva che la quantità di CO₂ convertita per ora e grammo di catalizzatore, diminuisce con il diminuire della GHSV (Tabella 5.11).

Tabella 2.16. CO₂ convertita per ora e grammi di catalizzatore utilizzato calcolata sulla base dei valori di conversione media riportati nelle Tabelle 2.11, 2.13 e 2.15.

GHSV ($mL \cdot g_{ct}^{-1} \cdot h^{-1}$)	CO ₂ convertita ($mmol_{CO_2} \cdot h^{-1} \cdot g_{ct}^{-1}$)		
	DME-01	DME-02	DME-03
44 000	45.2	-	-
22 000	38.0	-	-
10 000	-	10.3	13.4
5 000	-	17.4	8.3

In realtà, quello che ci si poteva attendere, era un aumento della conversione al diminuire della velocità spaziale visto che in queste condizioni si aumenta il tempo di contatto tra la fase attiva e i reagenti inviati. D'altra parte, si ricorda che per questo calcolo la quantità di catalizzatore è posta al denominatore e pertanto, visto che nella prova DME-03 è stata utilizzato un quarto del catalizzatore usato nella prova DME-01, è ragionevole ottenere una diminuzione confrontando le due prove. Le prove DME-02 e DME-03 sono state condotte prendendo come riferimento il lavoro di Bonura et al. [40]. In questo studio si applicano velocità spaziali nell'ordine dei $10\ 000\ NmL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, nettamente più basse di quelle applicate durante l'esperimento DME-01. In queste condizioni solo nell'esperimento impiegando come catalizzatore acido la zeolite H-ZSM-5 si osserva la formazione del DME sia dal lato gas, che da quello liquido. Nella prova DME-03, non si riscontra la presenza di DME nella fase liquida, ma si osserva la comparsa di un picco di piccole dimensioni (non quantificabile) dal lato gassoso, localizzato prima del picco del metanolo. Riguardo alle conversioni della CO₂, il confronto tra le diverse prove effettuate è possibile solo tra le prove DME-02 e DME-03, visto che sono state applicate le stesse condizioni operative e le stesse quantità di catalizzatore. Relativamente alla conversione della CO₂ e alla selettività a CO (Tabella 2.17), il catalizzatore contenente H-ZSM-5 presenta prestazioni catalitiche superiori se confrontato con quello contenente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabella 2.17. Riepilogo delle prove preliminari sulla produzione di DME: Conversione della CO₂ e selettività a CO.

GHSV	X _{CO₂} (%)			S _{CO} (%)		
	DME-01	DME-02	DME-03	DME-01	DME-02	DME-03
44 000	10,13	-	-	47,74	-	-
22 000	17,15	-	-	46,06	-	-
10 000	-	10,37	13,43	-	49,27	65,56
5 000	-	17,54	16,61	-	42,03	61,76

Se si confronta la selettività verso il CO tra H-ZSM-5 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a parità di velocità spaziale, sembrerebbe che la presenza della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorisca la formazione di CO, quindi sia molto attiva la reazione di Reverse Water Gas Shift (RWGS): la selettività verso il CO risulta infatti del 15-20 % superiore rispetto alla prova condotta in presenza della zeolite. I dati ottenuti sembrerebbero indicare che la presenza della H-ZSM-5 limiti la conversione della CO₂ a CO, rispetto alla presenza della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e spinga invece la reazione verso la produzione al prodotto desiderato, ovvero il DME.

Riassumendo, in base alle prove finora condotte si osserva che una diminuzione della velocità spaziale causa:

- una diminuzione oraria della produzione di liquido. Questa evidenza sperimentale è ragionevole se si considera la diminuzione della portata dei gas reagenti in ingresso che investe il catalizzatore;
- una diminuzione della selettività a CO, evidentemente dovuta a condizioni più sfavorevoli per la rWGS, per tutti i catalizzatori utilizzati;

- per $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a parità di quantità di catalizzatore utilizzato, una diminuzione della conversione della CO_2 : la quantità di CO_2 convertita per ora e grammo di catalizzatore diminuisce nel passare da una velocità spaziale di 44 000 a 5 000 $\text{NmL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
- per H-ZSM-5, si osserva un aumento della quantità di CO_2 convertita per ora e per grammo di catalizzatore di circa 1.7 volte nel passare da 10 000 a 5 000 $\text{NmL} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Per quanto riguarda la tipologia di catalizzatore acido impiegato, è risultato che:

- l'uso della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nelle condizioni operative impiegate nei test sperimentali non è risultata altamente performante per la produzione del DME, essendo quest'ultimo solamente rivelato a basse velocità spaziali con un piccolo picco sull'effluente gassoso;
- l'uso della zeolite H-ZSM-5 ha fornito i risultati migliori in termini sia di conversione della CO_2 che di selettività verso il prodotto desiderato (ovvero il dimetiletere) e risulta sicuramente molto meno selettiva verso la formazione di CO derivante dalla reazione di rWGS.

2.4 Andamento dei principali parametri operativi di impianto

In questa sezione vengono riportati a titolo esemplificativo i dati di impianto di un esperimento condotto durante la campagna delle prove PAR 2017, ovvero l'andamento delle principali variabili operative di impianto durante l'intero corso della prova a partire dallo start-up e del condizionamento dell'intero sistema, passando per l'attivazione del catalizzatore sino alla reazione di idrogenazione vera e propria. La prova presa in considerazione è MeOH-02.

Nello specifico sono riportati gli andamenti delle seguenti variabili:

- Temperatura dell'hot-box (TIC01);
- Temperatura del letto catalitico (TIC02);
- Pressione operativa (PIC01);
- Livello del liquido (LIC01);
- Portate di tutti i gas, sia reagenti che utilizzati come standard interno (H_2 , CO , CO_2 e N_2).

Tutti i profili delle variabili elencate sono disponibili per tutte le prove della campagna sperimentale PAR 2017, incluse quelle per la produzione del DME. Essendo i profili in termini di pressione e temperatura molto simili nei diversi esperimenti si riportano i profili per una sola prova rappresentativa.

I controllori di temperatura del forno e dell'hot box operano in modalità automatica in quanto il controllo di tipo proporzionale-derivativo-integrale risultava soddisfare pienamente i profili di temperatura richiesti. La pressione operativa è gestita grazie ad una valvola servo-controllata ad alta precisione che consente una regolazione del flusso altamente accurato e veloce. Il separatore liquido/gas, sviluppato e brevettato dall'azienda costruttrice dell'impianto, consistente di un doppio sensore capacitivo consente lo spillamento continuo dell'effluente liquido prodotto durante la reazione senza alcuna depressurizzazione dell'intero sistema.

La figura 2.18 mostra l'andamento delle temperature durante le ore di avviamento che includono le sessioni di condizionamento, attivazione, reazione e spegnimento. È possibile osservare come il profilo di temperatura, sia dell'hot box che del reattore segua fedelmente il *set-point* impostato a 180 °C e 250 °C, rispettivamente. Non è osservabile, per quanto riguarda il profilo di temperatura del letto catalitico (TIC01), alcun evento esotermico legato alla reazione; l'isotermicità è garantita sia dal controllo della temperatura da parte dei controllori, che dalla quantità di inerte ($\alpha-Al_2O_3$) posta in miscela con la fase attiva.

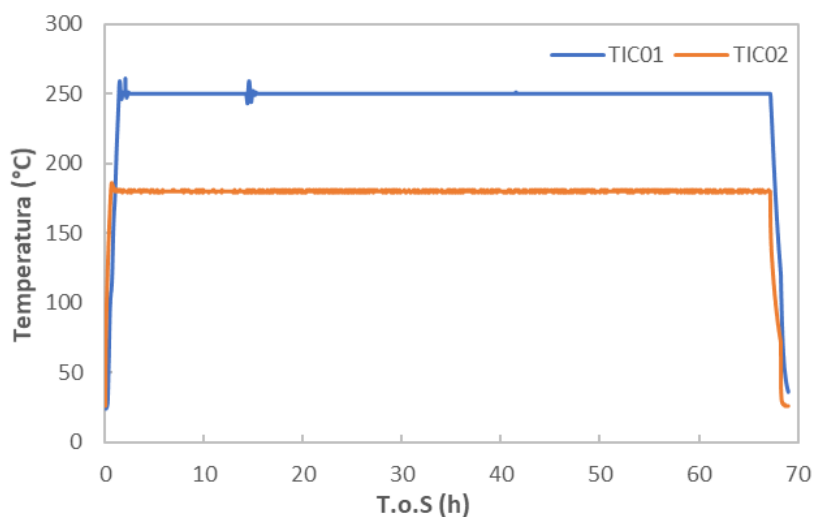


Figura 2.18. Profilo di temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'hot-box (TIC02).

In Figura 2.19 è riportato il profilo di pressione durante le 70 ore di avviamento di cui 55 ore circa di reazione continua. Anche in questo caso è possibile notare l'estrema costanza della pressione (30 bar) durante tutto il periodo di marcia.

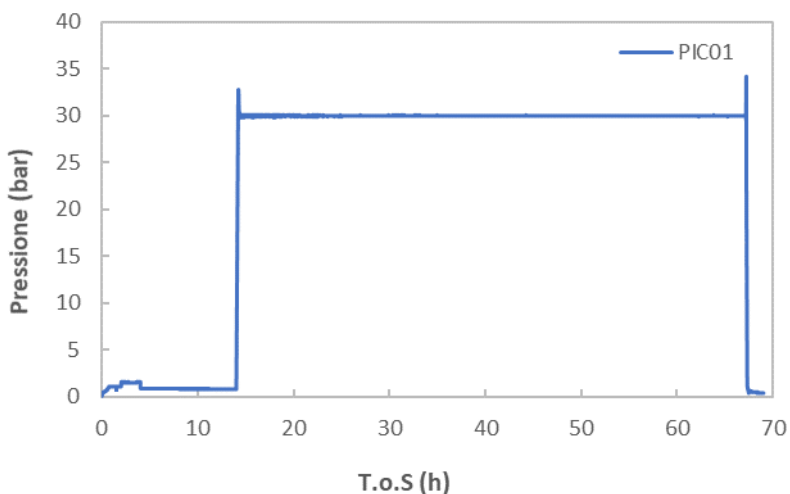


Figura 2.19. Andamento della pressione (PIC01).

Le portate di tutti i gas reattivi (H₂, CO e CO₂) e dello standard interno (N₂) sono mostrate in Figura 2.20. È possibile notare come a partire dalla quattordicesima ora, in corrispondenza dell'inizio della reazione di idrogenazione, le portate raggiungano istantaneamente i valori di esercizio e vengano mantenute costanti sino alla fine della prova in corrispondenza della sessantasettesima ora.

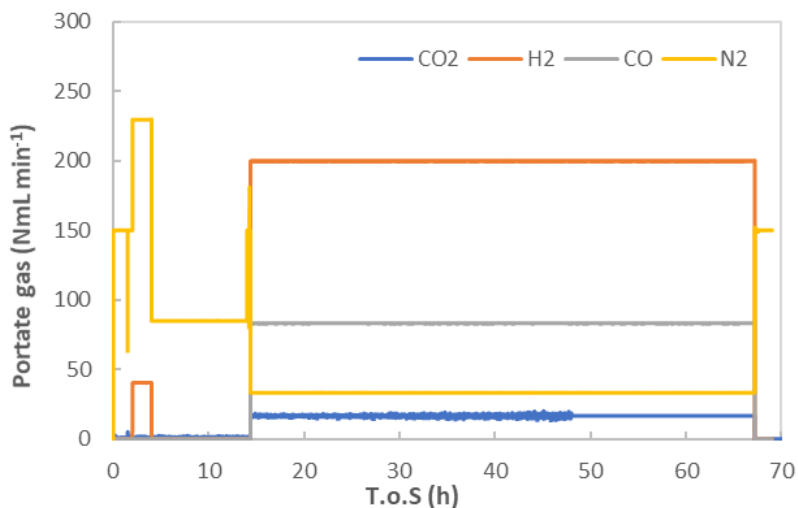


Figura 2.20. Andamento delle portate dei gas (H₂, CO, CO₂, N₂).

Altro parametro costantemente monitorato durante la marcia dell'impianto è stato il livello del liquido del separatore liquido/gas (LIC01, Figura 2.21). Tale parametro è stato attentamente ricercato in modo tale da consentire lo spillamento continuo del liquido prodotto evitando allo stesso tempo la depressurizzazione dell'impianto. All'interno del separatore il livello del liquido è mantenuto costante a 1 ml per tutta la durata della reazione; questa è una chiara indicazione, in primis di un ottimo funzionamento del separatore e di una costante attività del catalizzatore che continua a produrre per l'intero tempo di marcia dell'impianto.

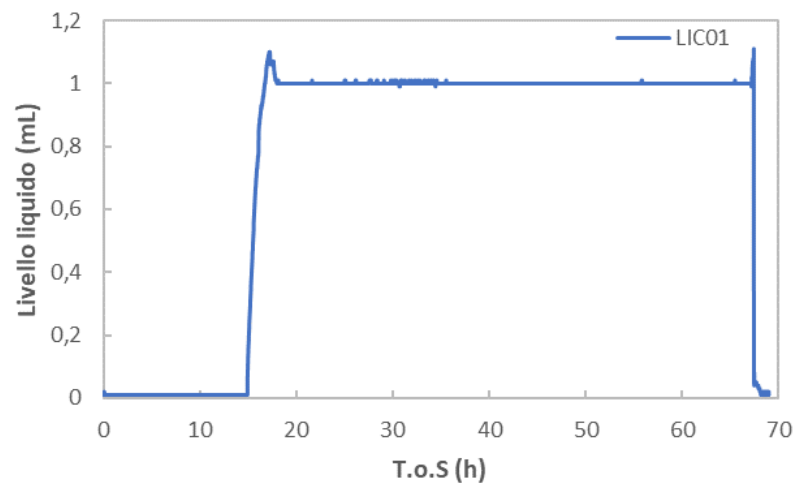


Figura 2.21. Andamento del livello del liquido nel separatore liquido/gas (LIC01).

3 Conclusioni

Nel presente report sono riportati gli esperimenti condotti nell'ambito del progetto PAR-2017 su catalizzatori commerciali a base di Cu-ZnO-ZrO₂ e α -Al₂O₃ per la sintesi del metanolo simulando un syngas proveniente da cippato legnoso. I risultati ottenuti sono stati confrontati con le prove sullo stesso catalizzatore utilizzando solo CO₂+ H₂ e CO+ H₂. È stato anche valutato l'effetto sull'attività catalitica nella produzione di metanolo da syngas, di un avvelenante (H₂S) per il catalizzatore commerciale sopra citato. Una serie di prove sperimentali è stata inoltre condotta per l'idrogenazione diretta di CO₂ a DME. In questi esperimenti è stato valutato l'effetto di un parametro operativo, la velocità spaziale, nella conversione della CO₂ e nella produzione di DME.

Negli esperimenti idrogenazione catalitica del syngas, è stata focalizzata l'attenzione sull'effetto della composizione dell'alimentazione nella conversione a metanolo; nello specifico è stato valutato il contributo che piccole concentrazioni di CO₂ forniscono all'intero processo di sintesi. A parità di condizioni operative, è stato osservato il beneficio derivante dall'utilizzo di piccole percentuali di CO₂ (< 5% v/v), in miscele di CO+H₂. Il miglior risultato in termini di conversione, selettività e resa in metanolo è stato ottenuto per la prova MeOH-02. In questo esperimento la conversione espressa come somma delle moli di CO₂ e CO convertite è pari all'11%, la selettività a metanolo è del 95% e una resa oraria corrispondente a 1221 mg di metanolo per grammo di catalizzatore utilizzato. Tali risultati, se confrontati con la prova MeOH-100 % CO₂, mostrano l'effettivo beneficio dovuto alla presenza di piccole quantità di CO₂ nell'effluente gassoso. In questo esperimento è stata osservata una conversione leggermente più alta (14.5%), ma una selettività al prodotto desiderato, il metanolo, pari al 31 % (i valori riportati si riferiscono alla 50° ora di reazione). I risultati della campagna sperimentale inducono a pensare che il ruolo della CO₂ nella produzione di metanolo a partire da CO sia di importanza fondamentale negli equilibri governanti l'intero processo di idrogenazione della CO₂. È stato infatti osservato che quando questa non è presente tra i gas reagenti, la reazione di idrogenazione catalitica del CO a metanolo ha conversioni piuttosto basse, avviene molto lentamente e con produzioni di metanolo limitatissime (MeOH-100% CO). Non appena viene addizionata CO₂ in piccole percentuali, la produzione di metanolo è quasi istantanea e aumenta considerevolmente raggiungendo l'equilibrio in tempi relativamente brevi.

Per quanto riguarda la prova MeOH-100% CO₂, la minore produttività a metanolo è da attribuire al peso che la rWGS ha in queste condizioni. Infatti, essendo la WGS un equilibrio, la presenza di grandi quantità di CO₂ nello stream gassoso porta l'equilibrio della reazione verso la formazione di H₂O e CO. Questo spiegherebbe la distribuzione dei prodotti spostata a favore dell'acqua e l'elevata selettività verso il CO osservata in queste condizioni.

Quando nello stream gassoso è contenuto un veleno per il catalizzatore, come l'H₂S, si osserva una rapida diminuzione della conversione, espressa come somma delle specie carboniose alimentate, in funzione del tempo, passando da valori iniziali confrontabili con la prova MeOH-02 (circa il 15 %) per arrivare a zero dopo meno di 20 ore di reazione. Lo stesso andamento è stato osservato per i composti condensabili (metanolo e acqua) i quali presentano la stessa distribuzione osservata nella prova MeOH-02. Tale comportamento induce a pensare che l'idrogeno solforato inizialmente venga adsorbito sulla superficie del catalizzatore sino a completa saturazione dell'ZnO, portando alla formazione di ZnS. L'assenza di ZnO disponibile per la reazione di idrogenazione, renderebbe il catalizzatore completamente inattivo nei confronti della reazione di interesse. Tuttavia, per confermare questa ipotesi sono necessarie ulteriori indagini strutturali, tessiturali e chimiche sul catalizzatore esausto e ulteriori prove in impianto per comprendere il tipo di disattivazione.

Le prove di produzione diretta di DME riportate nel presente report costituiscono solo degli esperimenti preliminari per l'individuazione delle condizioni operative ottimali. Per questa prima serie di esperimenti si è pensato di valutare l'effetto dovuto alla variazione della velocità spaziale espressa in termini di portata volumetrica per volume di catalizzatore utilizzato (GHSV). Il catalizzatore con la funzione redox utilizzato è lo

stesso delle prove relative alla produzione di metanolo. Il catalizzatore per la disidratazione è stato scelto sulla base della letteratura e sono stati individuati due tra i materiali più usati: γ -Al₂O₃ e H-ZSM-5. Per la valutazione dell'effetto dovuto alla presenza del catalizzatore acido rispetto all'intero processo di idrogenazione catalitica della CO₂ è possibile confrontare la prova MeOH-100% CO₂ e la prova DME-01. Poiché le due prove sono state condotte con quantità di catalizzatore diverse tra loro, per effettuare un confronto è opportuno valutare i risultati in funzione della sua massa usata. La resa oraria espressa in mg di metanolo per grammo di catalizzatore (STY) ottenuta nelle due prove MeOH-100% CO₂ e DME-01 ha portato a una STY di 861 e 744 mg_{CH₃OH} · h⁻¹g_{cat}⁻¹ rispettivamente. Anche le conversioni di CO₂ sono risultate molto simili (63.1 contro 45.2 mmol_{CO₂} · h⁻¹ · g_{cat}⁻¹, rispettivamente). L'unica differenza sostanziale si osserva nella selettività a CO che nel caso della prova MeOH-100 % CO₂ è del 65 % circa, mentre in quella DME-01 è del 48%. Da questi risultati è difficile attribuire la differenza nella selettività tra le due prove alla presenza della funzione acida; si può supporre però, che la γ -Al₂O₃ assorba parte dell'acqua formatasi durante la reazione di formazione del metanolo dato che l'acqua raccolta dalla condensazione dei prodotti di reazione non è sufficiente a giustificare la resa in metanolo ottenuta: circa il 35% dell'acqua che si sarebbe dovuta formare non è stata rilevata né tra i prodotti liquidi, né tra quelli gassosi. Anche nella prova DME-03, condotta utilizzando il catalizzatore γ -Al₂O₃, si osserva lo stesso andamento ottenuto nella prova DME-01: tenendo conto della distribuzione dei prodotti dal lato liquido e delle moli che si sarebbero dovute ottenere considerando la conversione della CO₂, e tenendo altresì conto della reazione di rWGS, mancano circa la metà delle moli di H₂O. Nel caso di questo esperimento, rispetto alle moli convertite, le moli di metanolo ottenute dal lato liquido risultano essere inferiori: si può pensare che le moli mancanti di CO₂ convertite possono essere state trasformate in DME. Tale ipotesi è supportata dalla presenza di un piccolo picco dopo il metanolo nei cromatogrammi raccolti durante la prova. Nell'esperimento DME-02, la presenza del DME è stata riscontrata sia dal lato liquido che da quello gassoso. Purtroppo la sua quantificazione durante gli esperimenti non è stata possibile a causa della mancata sensibilità del rivelatore installato nel micro-gascromatografo. Pertanto le valutazioni sulla selettività a DME non sono state possibili se non attraverso l'interpolazione di dati provenienti dal lato gassoso e da quello liquido. In questo esperimento condotto a due velocità spaziali (10 000 e 5000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹) si osserva una conversione di CO₂ più alta (circa il 17.5 % a 5000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ contro il 10.4 % a 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹) e una selettività a CO minore (42.0 % a 5000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ contro il 49.3 % a 10 000 NmL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹) al diminuire della velocità spaziale. Dai calcoli effettuati incrociando i risultati tra lato gassoso e liquido si ottiene una selettività a DME pari circa al 45-50 %. Tale risultato è in linea con quanto riportato in letteratura per la stessa tipologia di catalizzatori utilizzati applicando le stesse condizioni operative della prova sopra descritta. Se si confronta la selettività verso il CO tra i due catalizzatori acidi utilizzati nelle prove di conversione diretta della CO₂ (H-ZSM-5 e γ -Al₂O₃), a parità di velocità spaziale, sembrerebbe che la presenza della γ -Al₂O₃ favorisca la formazione di CO (S_{CO} circa il 60% e il 46% per γ -Al₂O₃ e H-ZSM-5 rispettivamente), mostrando una propensione verso la reazione di rWGS: la selettività verso il CO risulta infatti del 15 % superiore rispetto alla prova condotta in presenza della zeolite. I dati ottenuti sembrerebbero indicare che la presenza della H-ZSM-5, al contrario, limiti la conversione della CO₂ a CO, spingendo la reazione verso la produzione al prodotto desiderato, ovvero il DME.

I risultati ottenuti sulla conversione diretta della CO₂ a DME costituiscono la base di partenza per ulteriori sperimentazioni, anche su catalizzatori differenti, con l'obiettivo di migliorare le conversioni, le rese in DME e le selettività ai prodotti desiderati.

4 Bibliografia

- [1] Xin-Mei Liu, G.Q. Lu, Zi-Feng Yan, J. Beltramini, "Recent advance in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂" *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2003), vol. 42, 6518-6530.
- [2] Razali NAM, "Heterogeneous Catalysts for Production of Chemicals Using Carbon Dioxide as Raw Material: A Review" *Renewable Sustainable Energy Reviews*, n. 16, (2012) 4951-4964.
- [3] Aresta M., Dibenedetto A. "Utilization of CO₂ as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges", *Dalton Transactions*, (2007), 2975-2992.
- [4] Spencer M.S., "The Role of Zinc Oxide in Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis and Water-gas Shift Reaction" *Topics in Catalysis*, vol. 8, (1999) 259-266.
- [5] Behrens M., Lolli G., Muratova N., Kasatkin I., "The Effect of Al-doping on ZnO nanoparticles Applied as Catalyst Support", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, (2013), 1374-1381.
- [6] Fujitani T., Nakamura J., "The Chemical Modification Seen in The Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts", *Appl. Catal. A*, n. 191 (2000), 111-129.
- [7] Oguchi H., Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Imamura S., "CuO₂ as Active species in the Steam Reforming of Methanol by CuO/ZrO₂ Catalysts", *Appl. Catal. A*, vol. 293, (2005), pp. 64-70.
- [8] Toyir J., de la Piscina P.R., Fierro J.L.G., Homs N., "Highly Effective Conversion of CO₂ to Methanol Synthesis over Supported and Promoted Copper-based Catalysts: Influence of Support and Promoter", *Appl. Catal. B*, vol. 29, (2001), 207-215.
- [9] Wang F., Liu Y., Gan Y., Ding W., Fang W., Yang Y., "Study on the modification of Cu-based catalysts with Cupric Silicate for Methanol from Synthesis Gas", *Fuel Process. Technol.*, (2013), vol. 110, 190-196.
- [10] Inui T., Hara H., Takeguchi T., Kim J., "Structure and Function of Cu-based Composite Catalysts for highly Effective Synthesis of Methanol by Hydrogenation of CO₂ and CO", *Catal. Today*, 36, (1997), 25-32.
- [11] Bonura G., Arena F., Mezzatesta G., Cannilla C., Spadaro L., Frusteri F., "Role of the Ceria Promoter and Carrier on the Functionality of Cu-based Catalysts in the CO₂-to-Methanol Hydrogenation Reaction", *Catal. Today*, 267, (2011), 251-256.
- [12] Behrens M., "Meso- and nano-structuring of Industrial Cu/ZnO/(Al₂O₃) Catalysts", *J. of Catal.*, 267, (2009), 24-29.
- [13] Browker M., Hadden R.A., Houghton H., Hyland J.N.K., Waugh K.C., "The Mechanism of methanol synthesis on Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts", *J. Catal.*, 109 (1988), 263-273.
- [14] Duprez D., Ferhat-Hamida Z., Bettahar M.M., "Surface Mobility and Reactivity of Oxygen Species on a Copper-Zinc Catalysts in the Methanol Synthesis", *J. Catal.*, 124, (1990), 1-11.
- [15] N. J. Choy Y., Futagami K., Fujitani T., "The Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts: Morphology Effect or Active Site Model?", *Appl. Catal. A*, 208, (2001), 163-167.
- [16] J. Toyir, "Catalytic Performance for CO₂ Conversion to Methanol of Gallium Promoted Copper-based Catalysts: Influence of Metallic Precursors", *Appl. Catal. B*, vol. 34, (2001), 255-266.
- [17] R. A. Dalla Betta, K.K. Ushiba, "Investigation of Sulphur Tolerant Methanol Catalyst", *Hydrocarbon Processing*, vol. 59, n. 11, (1980), 157-160.
- [18] F. Rase, "Handbook of Commercial Catalysts", Boca Raton: CRC Press, (2000).
- [19] J. Hagen, "Industrial Catalysts, A Practical Approach", Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [20] M. Baerns, "Basic Principles in Applied Catalysis", Berlin, Springer, (2004).
- [21] Van Diepen A.E., Kapteijn F., Ertl G., Knozinger H., Schuth F., Weitkamp J., Moulijn J.A., "Handbook of Heterogeneous Catalysis, second ed.", Weinheim: Wiley-VCH, (2008).

- [22] F. Yuanqi, "Integrating Methanol Production with Ammonia Synthesis", Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [23] G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, et al., "Synthesis of Methanol" *Appl. Catal.*, (1988), n. 36, 1-65.
- [24] M. Mureddu, I. Ferino, E. Rombi, et. al, "ZnO/SBA-15 composites for mid-temperature removal of H₂S: Synthesis, performance and regeneration studies", *Fuel*, 102 (2012) 691-670.
- [25] Y. W. Chen, L. B. Lai, J. Chin., "Studies of surface sulfidation and distribution of sulfur on Cu-ZnO catalysts" *Chem. Soc.*, n. 33, (1986), 257-260.
- [26] M. V. Twigg, "Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis", *Topics in Catal.*, 22, 3-4, (2003), 191-203.
- [27] H. Wung, "Adsorption and Deactivation Characteristics of Cu/ZnO-Based Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide", *Catal. Today*, 11, (1992), 443-453.
- [28] C. Guayong, *Catalyst Deactivation*, Volume 68, 1st Edition, Elsevier Science (1991).
- [29] Catizzone E., Bonura G., et al., "CO₂ recycling to dimethyl-ethers: State of Art and Perspectives", *Molecules*, 23, (2018), 31.
- [30] Azizi Z., Razaieimanesh M., "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges", *Chem. Eng. Proc.*, 82, (2014), 150-172.
- [31] E.Catizzone, A. Aloise, M. Migliori, G. Giordano, "The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration", *J. Energ. Chem.*, vol. 26, (2017), 406-415.
- [32] G. Bonura, F. Frusteri, C. Cannilla et al., "Catalytic features of CuZnZr-zeolite hybrid systems for the direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction", *Catal. Today*, 277, (2016), 48-54.
- [33] K. Sun, W. Lu, M. Wang et al., "Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalysts", *Catal. Comm*, 5, (2004), 367-370.
- [34] Y. Zhang, D. Li, Y. Zhang et al., "V-modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalyst for efficient direct synthesis of DME from CO₂ hydrogenation", *Catal. Comm.*, 55, (2014), 49-52.
- [35] Y. Sang, H. Liu, "Catalytic performance of hierarchical H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethylether", *J. Energy. Chem.* 22 (2013) 769-777.
- [36] G. Bonura, C. Cannilla, L. Frusteri et al., "The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-ferrierite system for the production of DME from CO₂-H₂ mixtures" *Appl. Catal. A: General*, 544, (2017), 21-29.
- [37] F.Frusteri, M.Migliori, C.Cannilla, et al., "Direct CO₂-to DME hydrogenation reaction: new evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME", *J. CO₂ Utilization*, 18, (2017), 353-361.
- [38] Bonura G., Cannilla C., Frusteri L. et al., "DME production by CO₂ hydrogenation: key factors affecting the behaviour of CUZnZr/ferrierite catalysts,» *Catal. Today*, 281, (2017), 337-344.
- [39] G. Bonura, F. Frusteri, C. Cannilla et al., "Catalytic features of CuZnZr-zeolite hybrid system for direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction", *Catal. Today*, 277, (2016), 48-54.
- [40] Z. Qin, X. Zhou, T. Su et al., "Hydrogenation of CO₂ to DME on La-, Ce- modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts" *Catal. Comm.*, 75, (2016), 78-82.
- [41] R. Liu, Z. Qin, H. Ji et al., "Synthesis of DME from CO₂ and H₂ Using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 Catalyst System", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, (2013), 16648-16655.
- [42] Frusteri F., Bonura G., Cannilla C, et al. "Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation", *Appl. Catal. A: General*, 176-177, (2015), 522-531.
- [43] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, "Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation", *Catal. Today* 225, (2014), 51-57.

- [44] S.P. Naik, T. Ryu, V. Bui et al., *Chem. Eng. J.*, n. 167, (2011), 362-368.
- [45] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, "Multifunctionality of Cu-Zn-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction", *Appl. Catal. B: Env.*, 162, (2015), 57-65.
- [46] L. Li, D. Mao, J. Xiao et al., "Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO₂ hydrogenation to DME: influence of calcination temperature", *Chem. Eng. Res. and Des.*, 111, (2016), 100-108.
- [47] S. Wang, D. Mao, X. Guo et al., "DME synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts", *Catal. Comm.*, 10, (2009), 1367-1370.
- [48] X. Zhou, T. Su, Y. Jiang et al., "CuO-Fe₂O₃-CeO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO₂ for enhanced DME synthesis", *Chem. Eng. Sc.*, 153, (2016), 10-20.
- [49] G. Bonura, M. Cordaro, L. Spadaro et al., "Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂ system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation", *Appl. Catal. B: Env.*, 140-141, (2013), 16-24.
- [50] X. Yin, D.Y.C. Leung, J. Chang et al., "Characteristics of the synthesis of methanol using biomass-derived syngas", *Energy & Fuels*, 19, (2005), 305-310.