



Ricerca di Sistema elettrico

SINTESI DI CATALIZZATORI BIFUNZIONALI SOLIDI PER LA SINTESI DIRETTA DI DME DA CO E H₂

Raimondo MAGGI, Giovanni MAESTRI

Report RdS/PTR2020/210

SINTESI DI CATALIZZATORI BIFUNZIONALI SOLIDI PER LA SINTESI DIRETTA DI DME DA CO E H₂

Raimondo MAGGI, Giovanni MAESTRI (Università degli Studi di Parma)

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Progetto: Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: *(Power-to-Gas/Liquid: sintesi di catalizzatori bifunzionali solidi per la sintesi diretta di DME da CO e H₂)*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Sintesi di catalizzatori bifunzionali solidi per la sintesi diretta di DME da CO e H₂”

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Barbarossa

Responsabile scientifico UNIPR: Raimondo Maggi

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI ETEROGENEI OTTENUTI DA RAME (METALLICO) SCAMBIATO CON SOSPENSIONI ACQUOSE O POLVERI DI AQUIVION	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI COSÌ OTTENUTI	6
2.3 PREPARAZIONE DI ACIDI SOLFONICI SUPPORTATI SU SILICE E SILICE-ALLUMINA MEDIANTE ANCORAGGIO COVALENTE SU SUPPORTO INORGANICO SINTETIZZATO CON METODOLOGIA SOL-GEL.	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI ETEROGENEI COSÌ OTTENUTI	10
3 CONCLUSIONI	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

La ricerca ha riguardato la preparazione e caratterizzazione (con i classici metodi chimico-fisici) di catalizzatori eterogenei metallici anche a base di Aquivion per essere poi utilizzati nella reazione di sintesi del dimetiletere a partire da miscele gassose CO_2/H_2 con particolare focus sulla disidratazione del metanolo.

I catalizzatori sono stati preparati utilizzando due differenti tecniche sintetiche: la prima si è basata sull'utilizzo di sospensioni acquose o polvere di Aquivion e di metalli per l'ottenimento di materiali a base di sali metallici dell'Aquivion. La seconda strategia di preparazione ha previsto la sintesi di acidi solfonici supportati su silice e silico-alluminati; nel caso dei silico-alluminati non commerciali, i supporti inorganici sono stati preparati tramite metodologia sol-gel ed in seguito ulteriormente funzionalizzati con pendagli propil- e fenilsolfonici.

I catalizzatori così preparati sono stati caratterizzati determinando il loading del metallo presente, il grado di acidità del catalizzatore, registrando gli spettri FT-IR e determinando la loro stabilità attraverso l'analisi TGA.

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

I catalizzatori a base di rame supportato su Aquivion per la sintesi diretta sono stati utilizzati ad una temperatura di 160 °C per evitare la decomposizione del materiale che avviene attorno a 180 °C.

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

1 Introduzione

Il lavoro è stato svolto presso i laboratori del gruppo di “Metodologie Sintetiche Pulite” dell’Università degli Studi di Parma e ha riguardato la preparazione di catalizzatori eterogenei solidi a base di rame e di catalizzatori con funzioni solfoniche.

I catalizzatori sono stati preparati utilizzando due differenti tecniche sintetiche: la prima si è basata sull’utilizzo di sospensioni acquose o polvere di Aquivion e di metalli per l’ottenimento di materiali a base di sali metallici dell’Aquivion. La seconda strategia di preparazione ha previsto la sintesi di acidi solfonici supportati su silice e silico-alluminati; nel caso dei silico-alluminati non commerciali, i supporti inorganici sono stati preparati tramite metodologia sol-gel ed in seguito ulteriormente funzionalizzati con pendagli propil- e fenilsolfonici.

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

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Preparazione di catalizzatori eterogenei ottenuti da rame (metallico) scambiato con sospensioni acquose o polveri di Aquivion*

La procedura ha previsto la miscelazione di un’opportuna quantità di resina solfonica in polvere (Aquivion PW66s direttamente fornito dalla Solvay) con acetonitrile e la successiva aggiunta del rame ridotto [1]. La soluzione così ottenuta è stata posta a riflusso per 48 ore e dopo raffreddamento il solvente è stato evaporato sotto pressione ridotta ottenendo dei solidi azzurri. Tali solidi sono stati macinati e setacciati per ottenere materiali omogenei.

Il contenuto teorico di rame in questo catalizzatore [calcolato come $(2 \times n. \text{ mmol Cu} / n. \text{ mmol H}^+) \times 100$] è del 69%; il dato è stato confermato dalla analisi elementare del materiale.

Nel secondo caso la procedura ha previsto la miscelazione di un’opportuna quantità di resina solfonica in sospensione acquosa (Aquivion D98-20bs direttamente fornito dalla Solvay) con acetonitrile e la successiva aggiunta del rame ridotto. La soluzione così ottenuta è stata posta a riflusso per 48 ore e dopo raffreddamento il solvente è stato evaporato sotto pressione ridotta ottenendo dei solidi azzurri. Tali solidi sono stati macinati e setacciati per ottenere materiali omogenei.

Il contenuto teorico di rame in questo catalizzatore [calcolato come $(2 \times n. \text{ mmol Cu} / n. \text{ mmol H}^+) \times 100$] è del 45%; il dato è stato confermato dalla analisi elementare del materiale.

Nel terzo caso la procedura ha previsto la miscelazione di un’opportuna quantità di resina solfonica in polvere (Aquivion PW66s) con acetonitrile e la successiva aggiunta di nitrato rameico per facilitare lo scambio. La soluzione così ottenuta è stata posta a riflusso per 48 ore e dopo raffreddamento il solvente è stato evaporato sotto pressione ridotta ottenendo dei solidi azzurri. Tali solidi sono stati macinati e setacciati per ottenere materiali omogenei.

Il contenuto teorico di rame in questo catalizzatore [calcolato come $(2 \times n. \text{ mmol Cu} / n. \text{ mmol H}^+) \times 100$] è del 78%; il dato è stato confermato dalla analisi elementare del materiale.

In figura 1 è schematizzata la reazione di formazione di questi materiali metallici a base di Aquivion.

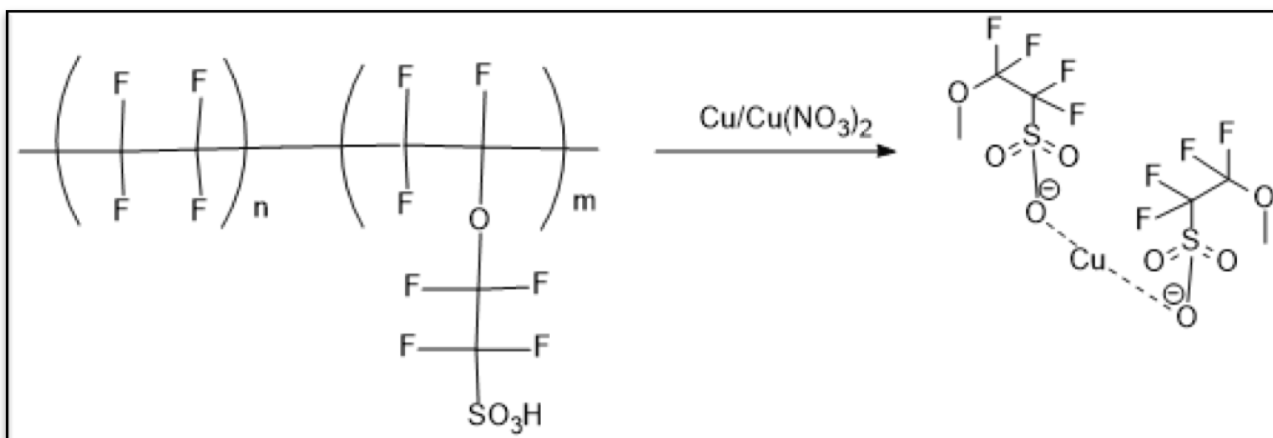


Figura 1 Preparazione dei materiali metallici a base di Aquivion.

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei così ottenuti

I materiali preparati con le procedure sopra descritte sono stati caratterizzati registrando gli spettri FT-IR e determinando il loading del metallo tramite analisi elementare.

Nella figura 2 è possibile osservare lo spettro FT-IR della polvere PW66s di Aquivion: la banda a 1200 cm^{-1} è relativa allo stretching dei gruppi CF_2 e $-\text{CF}$; la banda molto intensa a 1160 cm^{-1} e quella meno intensa a 1030 cm^{-1} sono relativi rispettivamente allo stretching del legame $-\text{S}-\text{O}$ e a quello del legame $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$.

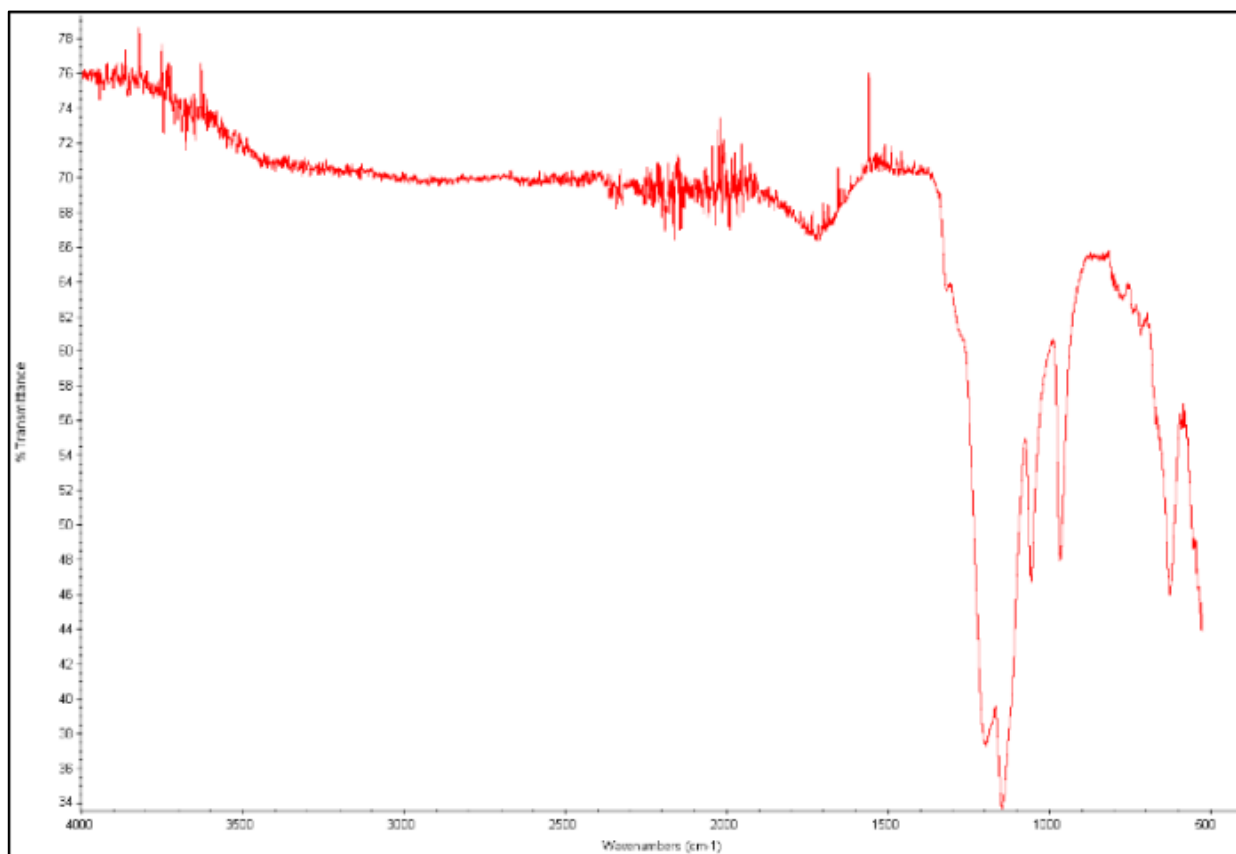


Figura 2. Spettro FT-IR della polvere PW66s di Aquivion

La soluzione acquosa di Aquivion (figura 3) mostra una banda in più molto intensa a 3400 cm^{-1} relativo allo stretching e al bending dell'acqua e degli ioni H_3O^+ .

Come atteso, i catalizzatori sintetizzati (figure 4-6) mostrano una banda relativa allo ione idrossonio (3400 cm^{-1}) e quindi un grado di acidità residuo inversamente proporzionale al loading metallico sperimentale.

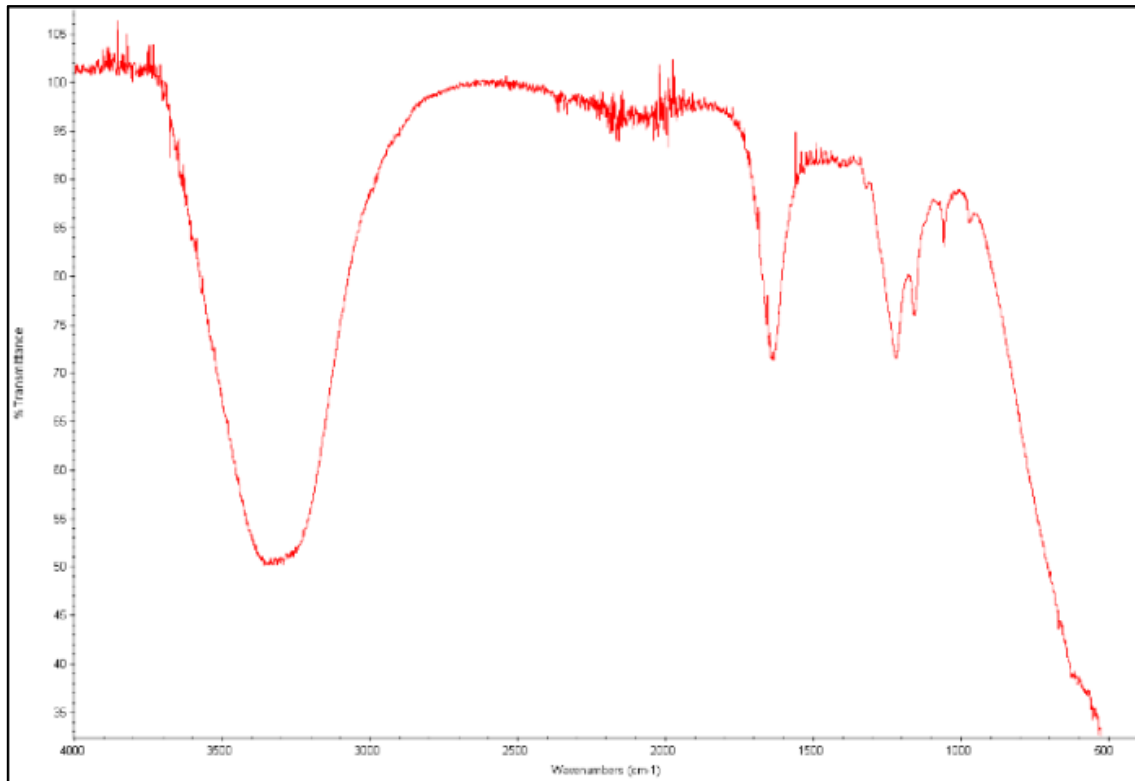


Figura 3. Spettro FT-IR della dispersione acquosa di Aquivion

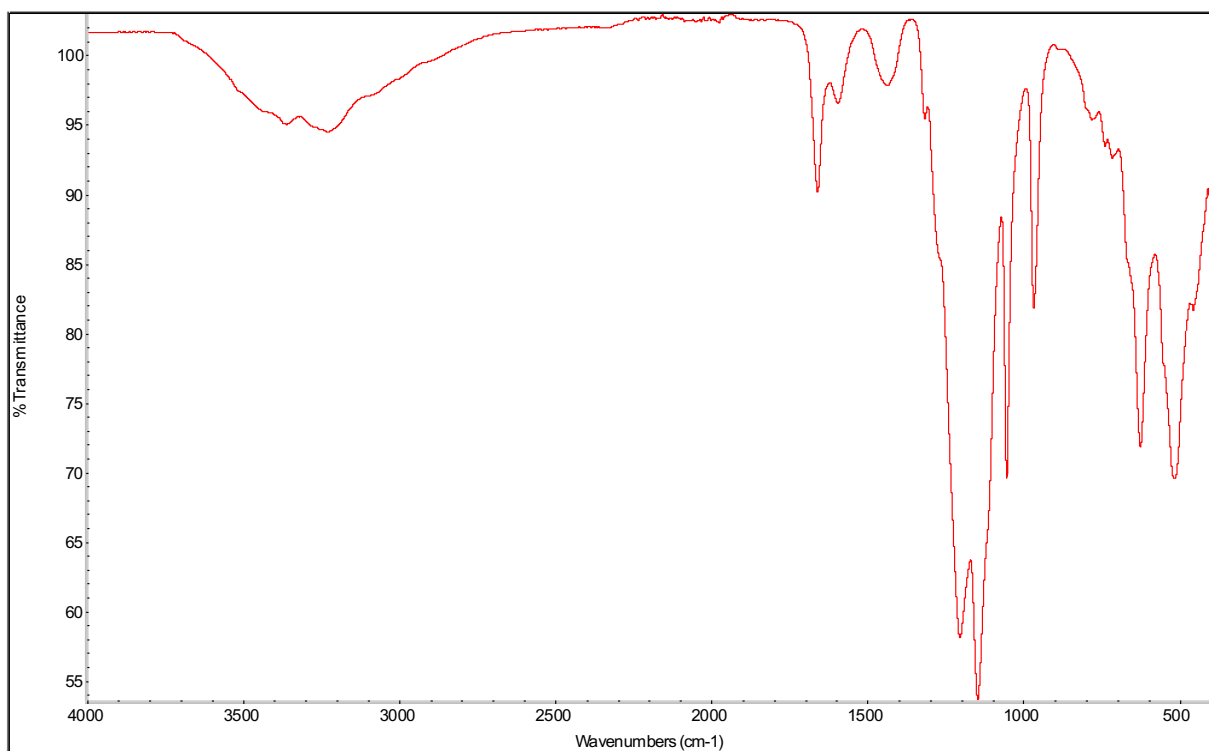


Figura 4. Spettro FT-IR del catalizzatore ottenuto da Aquivion PW66s (in polvere) e rame ridotto (69% scambiato)

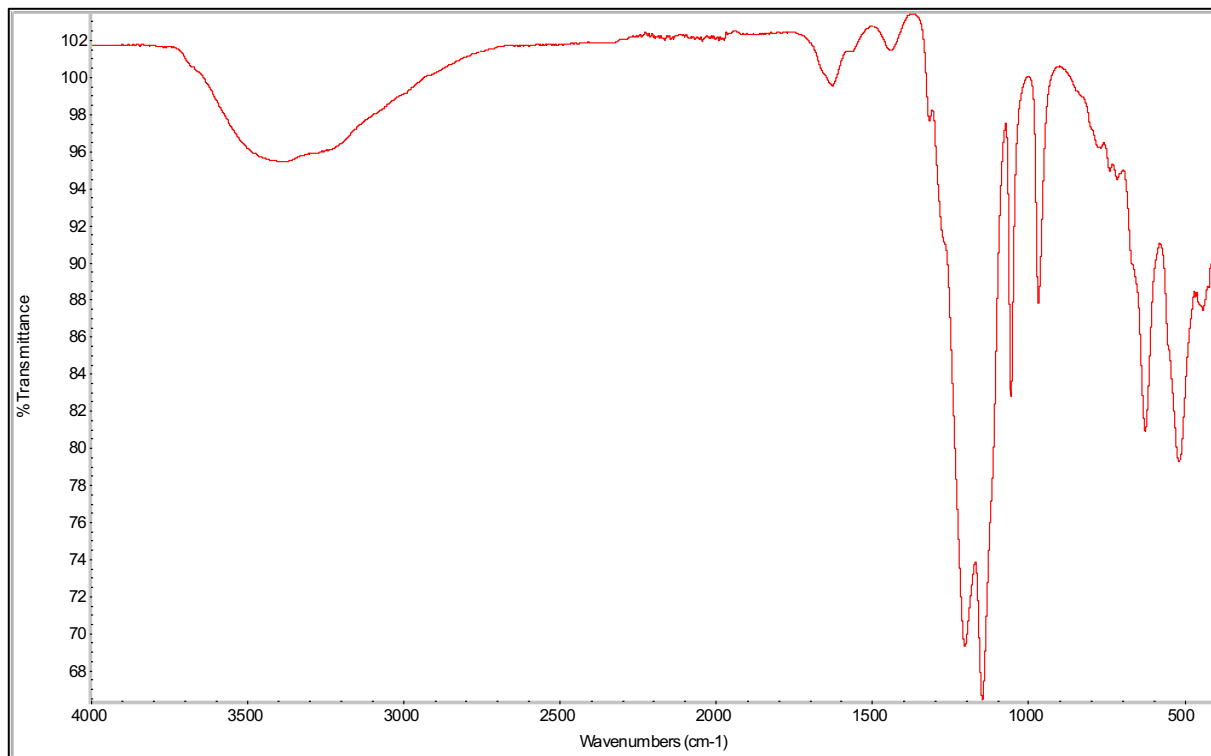


Figura 5. Spettro FT-IR del catalizzatore ottenuto da Aquivion D98-20bs (acquoso) e rame ridotto (45% scambiato)

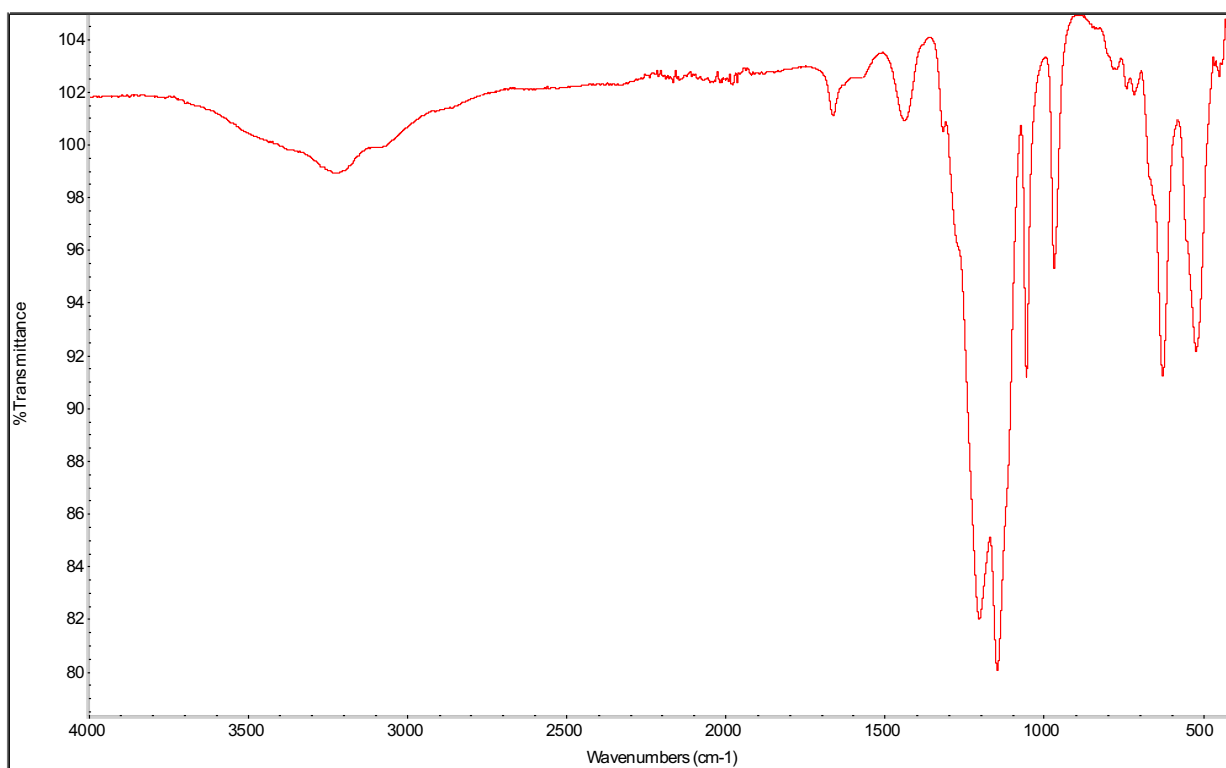


Figura 6. Spettro FT-IR del catalizzatore ottenuto da Aquivion PW66s (in polvere) e nitrato rameico (78% scambiato)

2.3 Preparazione di acidi solfonici supportati su silice e silice-allumina mediante ancoraggio covalente su supporto inorganico sintetizzato con metodologia sol-gel.

Con la metodologia di ancoraggio covalente (grafting) sono stati sintetizzati tre diversi catalizzatori [2]: il supporto inorganico, se non direttamente commerciale come nel caso della silice, è stato sintetizzato con la metodologia sol-gel partendo da una miscela di TEOS (12.5 ml, 55 mmol) e alluminio triisopropossido (7.2 g, 35 mmol) in etanolo (7.5 ml) e usando ammoniaca al 30% (2.5 ml) come agente gelificante; la silice-allumina così ottenuta ha un SAR di 3.2.

Il primo catalizzatore sintetizzato (figura 7A) è stato ottenuto partendo dal supporto inorganico (silice KG-60) (8 g) che è stato posto a refluxo in 120 ml di toluene a 110 °C, sotto agitazione, in presenza di 6.1 mmol di MPTS [(3-mercaptopropil)trimetossisilano]; il materiale così ottenuto col pendaglio organico è stato poi ossidato in presenza di acqua ossigenata al 30% (100 ml), aggiungendo poche gocce di acido solforico, per formare l'acido propilsolfonico supportato su silice la cui acidità è risultata essere di 0.51 mmol H⁺/g.

Il secondo catalizzatore (figura 7B) è un acido propilsolfonico supportato su silice-allumina: il supporto inorganico (silice-allumina con SAR 3.2, 2.5 g) è stato posto a refluxo in toluene a 110 °C per 24 h in presenza di 4.15 mmol di MPTS; il materiale così ottenuto col pendaglio organico è stato poi ossidato in presenza di acqua ossigenata al 30% (100 ml), aggiungendo poche gocce di acido solforico, per formare l'acido propilsolfonico supportato su silice, la cui acidità è risultata essere di 0.79 mmol H⁺/g.

Il terzo catalizzatore (figura 7C) è costituito da un acido fenilsolfonico supportato su silice-allumina: il supporto inorganico (silice-allumina con SAR 3.2, 2.5 g) è stato posto a refluxo in toluene a 110 °C per 24 h in presenza di 4.15 mmol di feniltrietossisilano; il materiale così ottenuto col pendaglio organico è stato poi solfonato in presenza di acido clorosolfonico (8 ml, 120 mmol) in dicloroetano per formare l'acido fenilsolfonico supportato su silice, la cui acidità è risultata essere di 0.88 mmol H⁺/g.

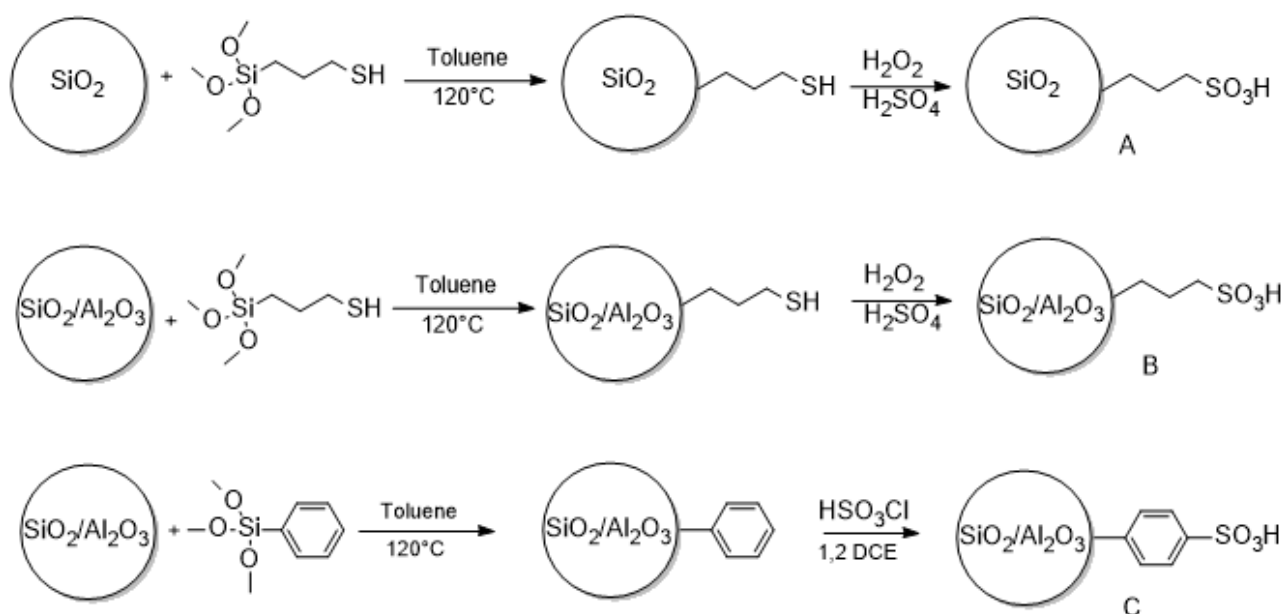


Figura 7. Sintesi di acido propilsolfonico supportato su silice (A), acido propilsolfonico supportato su silice-allumina (B) e acido fenilsolfonico supportato su silice-allumina (C).

2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei così ottenuti

In tabella 1 sono schematizzate alcune proprietà fisico-chimiche dei catalizzatori sintetizzati, quali l'area superficiale [3] e il volume dei pori [4]. Il valore del diametro dei pori suggerisce la presenza di strutture mesoporose uniformi. Come si può notare l'area superficiale diminuisce col crescere della funzionalizzazione del supporto inorganico.

Catalizzatore	Area superficiale (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)	D _p (nm)	D _a (nm)
SiO ₂ -prop-SO ₃ H_0.51	487	0.56	4.0	3.9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	410	0.63	4.9	5.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -prop-SO ₃ H_0.79	390	0.61	4.8	4.8
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Ph-SO ₃ H	371	0.55	4.5	4.7

Tabella 1. Proprietà tessiture dei catalizzatori sintetizzati.

Il grado di acidità dei catalizzatori funzionalizzati (tabella 2) è stato determinato con analisi elementare e confermato con la titolazione con idrossido di sodio e tributilammina [5]. Come si può vedere, la quantità di siti acidi sperimentale è risultata pressoché identica utilizzando due diverse basi; questo indica che i siti acidi sono presenti per la quasi totalità sulla superficie dei catalizzatori.

Catalizzatore	S content (mmol/g)	NaCl titration (mmol H ⁺ /g)	TBAC titration (mmol H ⁺ /g)
SiO ₂ -prop-SO ₃ H_0.51	0.51	0.51	0.49
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -prop-SO ₃ H_0.79	0.80	0.79	0.79
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Ph-SO ₃ H	0.88	0.90	0.88

Tabella 2. Proprietà acide dei catalizzatori sintetizzati

La stabilità termica dei catalizzatori solfonici supportati è stata chiaramente dimostrata dall'analisi TGA dalla quale si evince che, dopo una perdita di peso a 100 °C imputabile all'acqua adsorbita, la perdita della funzione acida intercorre a temperature superiori ai 300 °C (figure 8-9).

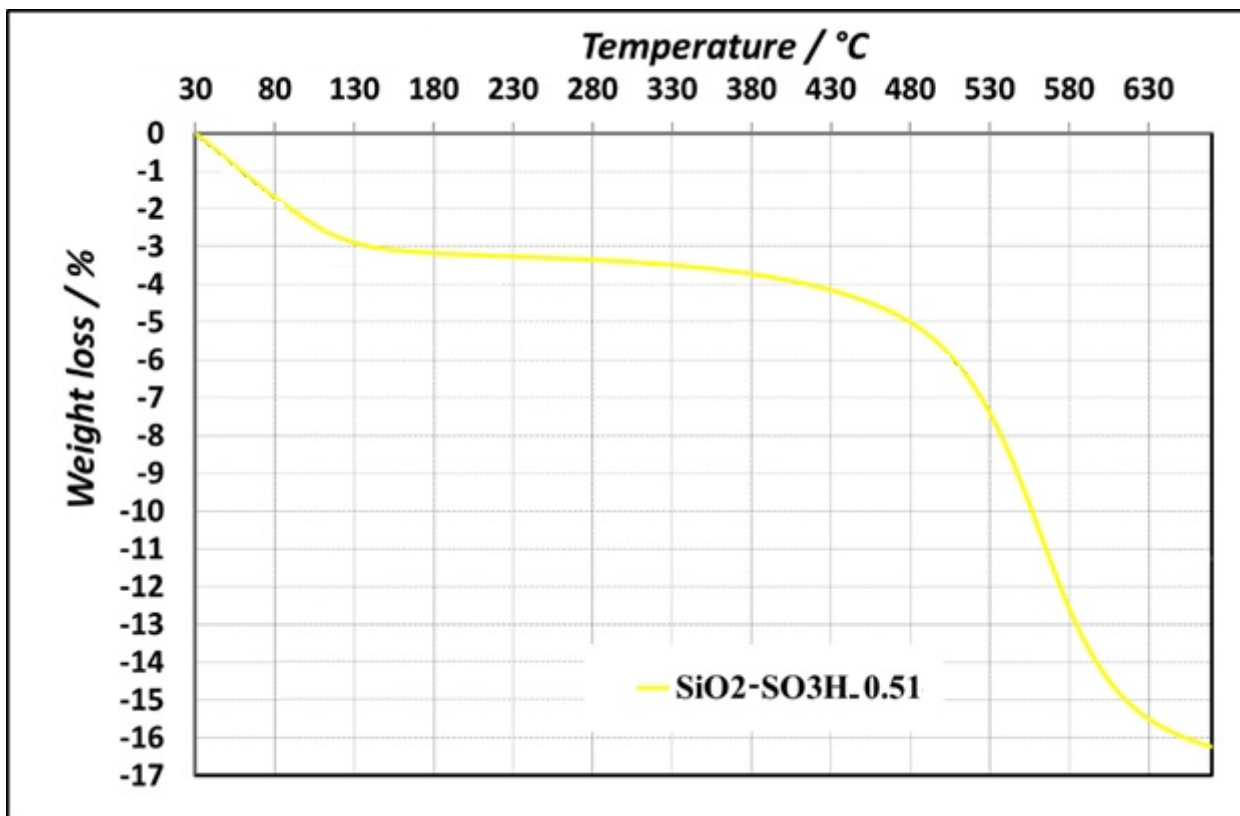


Figura 8. Analisi TGA del catalizzatore $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Prop-SO}_3\text{H}$

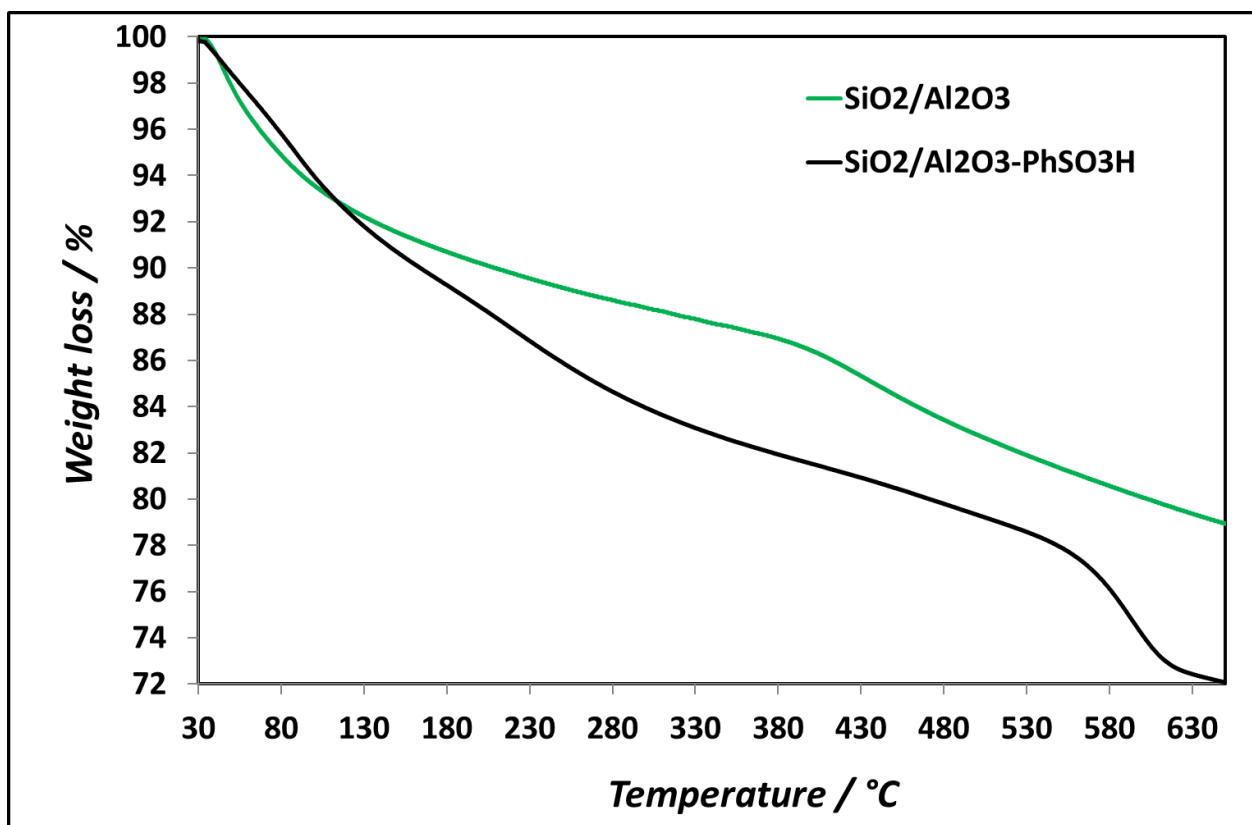


Figura 9. Analisi TGA del supporto inorganico $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e del catalizzatore $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PhSO}_3\text{H}$

I catalizzatori così preparati saranno scambiati con rame seguendo le procedure riportate in letteratura per ottenere dei catalizzatori bifunzionali capaci di operare a temperature più elevate.

3 Conclusioni

Utilizzando varie strategie sono stati preparati e caratterizzati con le principali tecniche chimico-fisiche vari materiali eterogenei a base di Aquivion scambiato con rame.

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

Sulla base dei risultati ottenuti impiegando tali materiali nella reazione di sintesi sopracitata sarà possibile identificare le caratteristiche ottimali che deve possedere il miglior catalizzatore e quindi poterne pianificare la sintesi.

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

4 Riferimenti bibliografici

1. R. Tassini, V. D. Rathod, S. Paganelli, E. Balliana, O. Piccolo, "Novel Iron and Gallium Aalts of Aquivion® PFSA: Synthesis, Characterization and some Catalytic Applications", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, 411, 257–263.
2. R. Viscardi, V. Barbarossa, D. Mirabile Gattia, R. Maggi, G. Maestri, F. Pancrazzi, "Effect of Surface Acidity on the Catalytic Activity and Deactivation of Supported Sulfonic Acids During Dehydration of Methanol to DME", *New J. Chem.*, 2020, 44, 16810-16820.
3. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
4. F. Roquerol, J. Roquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications", 1999, Academic Press, London.
5. S. Leveneur, D. Y. Merzin, T. Salmi, "Application of Linear Free-energy Relationships to Perhydrolysis of Different Carboxylic Acids over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts", *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2009, 303, 148-155.