



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi diretta di Metanolo e DiMetilEtere da miscele H_2 e CO_2 (LA3.14)

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi

SINTESI DIRETTA DI METANOLO E DIMETILETERE DA MISCELE H₂ E CO₂ (LA3.14)

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

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

Linea di attività: *Power-to-Gas/Liquid: test sperimentali sulla dinamica del processo di sintesi diretta di DME*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO.....	5
2.2 RISULTATI SPERIMENTALI.....	10
3 CONCLUSIONI	116
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	117

Sommario

La presente relazione finale riporta i risultati del lavoro svolto nell'ambito del progetto riportato in oggetto. In particolare, il lavoro sperimentale condotto presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia ha riguardato l'acquisizione di un impianto sperimentale per la sintesi diretta di metanolo e dimetiletere (DME) da miscele H_2 e CO_2 ad alta pressione. Dopo il collaudo e alcuni interventi migliorativi dell'impianto, sono state effettuate inizialmente alcune prove con il catalizzatore commerciale di riferimento per la sintesi diretta del metanolo a base di ossido di rame e zinco, in quanto rappresenta il collo di bottiglia dell'intero processo di produzione del DME. I risultati ottenuti mostrano che l'impianto acquisito ha le stesse performance di quelli ottenuti su scala di laboratorio presenti in letteratura con rese di conversione intorno al 28% a $240\text{ }^\circ\text{C}$ e a 40 bar con una miscela di H_2 e CO_2 di composizione 75:25, corrispondente al rapporto stechiometrico della reazione di formazione del metanolo $H_2/CO_2 = 3/1$ e flusso totale uguale a 1000 sccm. Inoltre, nel presente report saranno riportati anche i risultati sperimentali introduttivi sulla sintesi diretta del DME con i catalizzatori innovativi a base solfonica sviluppati e studiati nelle precedenti annualità per la reazione di disidratazione del metanolo a DME. I primi risultati sperimentali sono stati molto incoraggianti e confermano l'alta efficienza dei materiali acidi con matrice solfonica impiegati nel secondo processo della reazione.

1 Introduzione

La terza annualità del triennio 2019-2021 avrebbe dovuto riportare i risultati dell'attività sperimentale, sulla sintesi diretta di DME, condotta su un impianto in grado di lavorare ad alta pressione. Le note vicende pandemiche più qualche lungaggine burocratica hanno regalato circa un anno di ritardo rispetto alla programmazione prevista. L'impianto è stato consegnato sul finire del 2021 e dopo i necessari collaudi ed alcuni interventi migliorativi, è iniziata l'attività sperimentale.

In questo report si descriverà l'impianto e le sue potenzialità e saranno discussi i risultati delle prime prove di sintesi diretta del metanolo e del DME da miscele gassose H_2/CO_2 .

La prima parte dell'attività ha riguardato la sintesi di metanolo, che rappresenta il collo di bottiglia dell'intero processo in quanto procede con rese termodinamiche intorno al 20 % [1]. Successivamente è stata testata la capacità di sintesi del dimetietere utilizzando una miscela di catalizzatori: il primo specifico per la formazione di metanolo, il secondo è uno dei catalizzatori acidi usati e testati durante le precedenti annualità dell'Accordo di Programma [2].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto sperimentale acquisito è un sistema della *Parr Instrument Company* (USA) costituito dalle sezioni di alimentazione gas, reattore in acciaio per alte pressioni, sistema di raccolta dei prodotti di reazione. All'impianto è stato associato un sistema analitico costituito da un gascromatografo (Trace 3000 Thermo Fisher).

Uno schema dell'impianto sperimentale, così come licenziato dalla *Parr Instrument* è riportato nella figura 1.

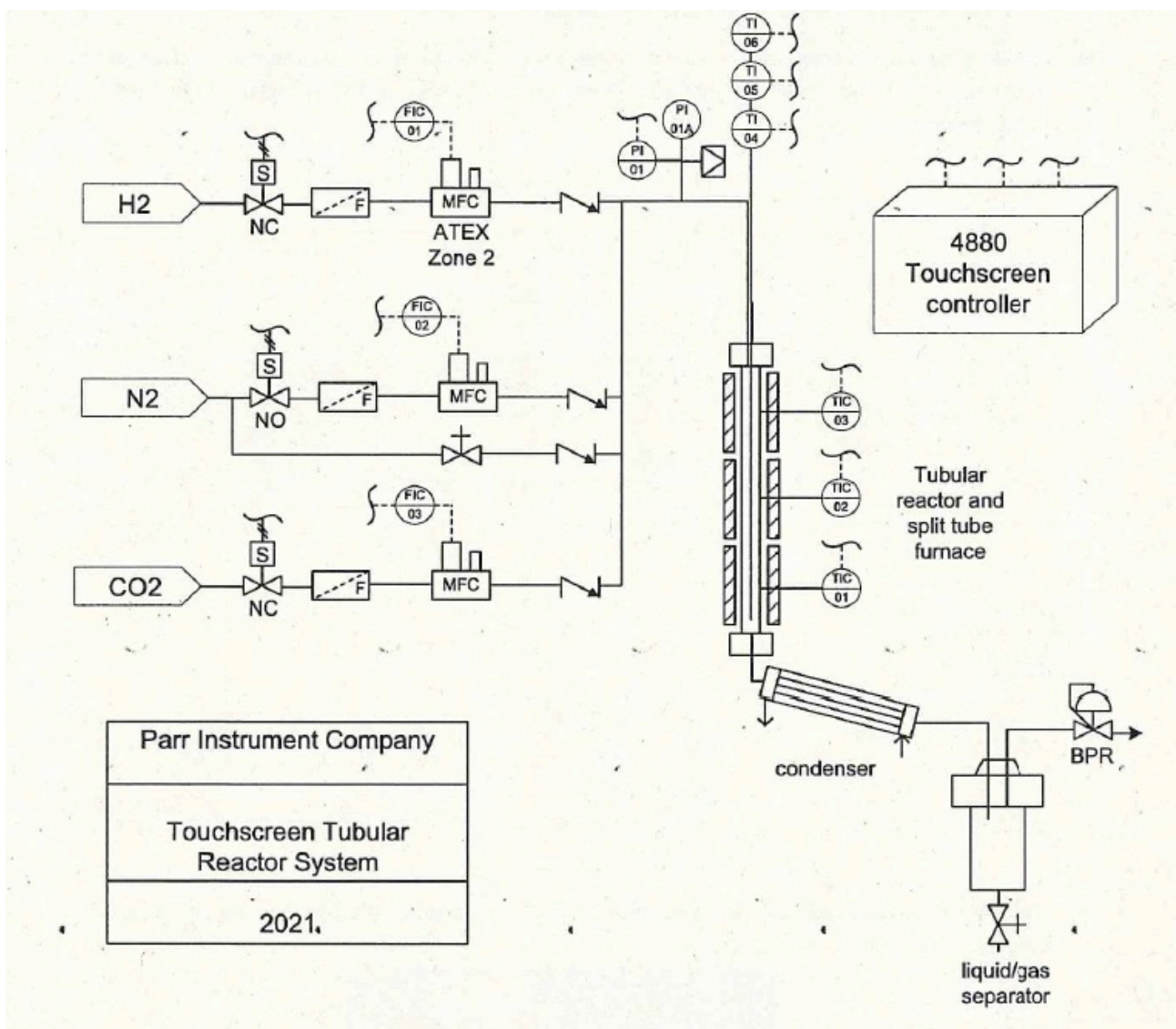


Figura 1. Schema dell'impianto *Parr Instrument*

L'alimentazione dei gas di reazione avviene attraverso tre flussimetri di massa per alta pressione (*Brooks*). I flussimetri di massa per l'azoto e l'idrogeno sono calibrati rispettivamente per 0-100 sccm e 0-1000 sccm, ad una pressione di ingresso pari a 85 bar ed una pressione di uscita di 75 bar. Il flussimetro di massa per CO₂ è calibrato per 0-1000 sccm ad una pressione di ingresso pari a 55 bar e pressione di uscita di 53,4 bar. I

tre flussimetri possono essere utilizzati fino ad una pressione massima di 103 bar. Il flussimetro per idrogeno è classificato ATEX al fine di evitare rischi durante le operazioni sperimentali. Parallelamente al flussimetro per l'azoto è disposta una linea di *by pass* per il riempimento veloce del reattore con gas inerte. Il reattore tubolare in acciaio inox T316SS è certificato per lavorare fino a 345 bar a 550 °C. Ha un diametro interno di 2,5 cm ed un diametro esterno di 3,8 cm; la sua lunghezza è di 51,8 cm. Il riscaldamento è assicurato da una fornace tubolare *Thermocraft* con elementi riscaldanti ceramici. La fornace è del tipo a 3 zone indipendenti ed è quindi possibile impostare tre diverse temperature per le tre zone della fornace: *top*, *middle*, *bottom*. Il volume totale del reattore è di 250 cm³ mentre il volume della zona riscaldata è di 150 cm³.

Il controllo e la misura della temperatura avvengono tramite due set di tre termocoppie tipo K. Il primo set misura e controlla la temperatura sulla parete esterna del reattore attraverso tre ingressi trasversali alla fornace nelle posizioni *bottom*, *middle* e *top*: TC01, TC02 e TC03 rispettivamente nella figura 1. Il secondo set di termocoppie (T04, T05, T06, figura 1) entra longitudinalmente nel reattore ad altezze diverse corrispondenti alle posizioni *bottom*, *middle* e *top*. In questa maniera è possibile la lettura all'interno del reattore, quindi a diretto contatto con l'ambiente di reazione. Le tre termocoppie di quest'ultimo set hanno diametro esterno di 2,2 mm e sono alloggiare all'interno di un pozzetto termico in acciaio inox (T316SS) avente diametro esterno di 6 mm.

Il catalizzatore è posizionato all'interno del reattore ed il suo volume può arrivare ad un massimo di 150 cm³. Per modulare il volume catalitico è possibile posizionare all'interno del reattore degli inserti cilindrici in acciaio inox (*spools*) di varie dimensioni (vedi figura 2).

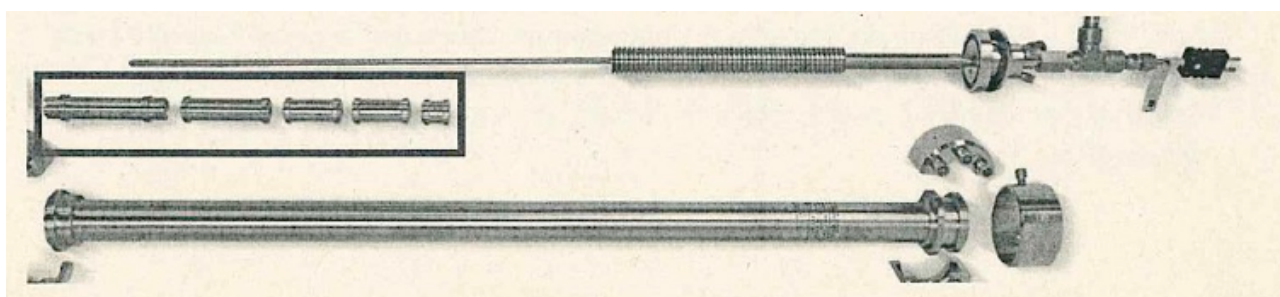


Figura 2. Reattore, spools, inserto per termocoppie

Lo schema di figura 1 prevede all'uscita del reattore il condensatore ed in sequenza un separatore gas/liquido e la valvola di regolazione della pressione (BPR). In questa configurazione, sia il condensatore che il separatore g/l vanno in pressione quando si pressurizza il reattore. Per rendere più agevoli le operazioni di recupero dei liquidi e per ridurre la distanza fra ambiente di reazione e punto di prelievo analitico, si è spostata la valvola BPR immediatamente dopo il reattore e si sono introdotte due valvole 3-vie nelle posizioni A e B. Con questa nuova configurazione è possibile andare al gascromatografo sia dal punto A, raccogliendo tutti i prodotti di reazione, sia dal punto B eliminando il condensabile in funzione della temperatura del condensatore. Inoltre è possibile raccogliere il condensato direttamente a pressione atmosferica al separatore g/l. La configurazione attualmente in uso è quella visibile nella figura 3 che mostra una foto d'insieme del sistema.

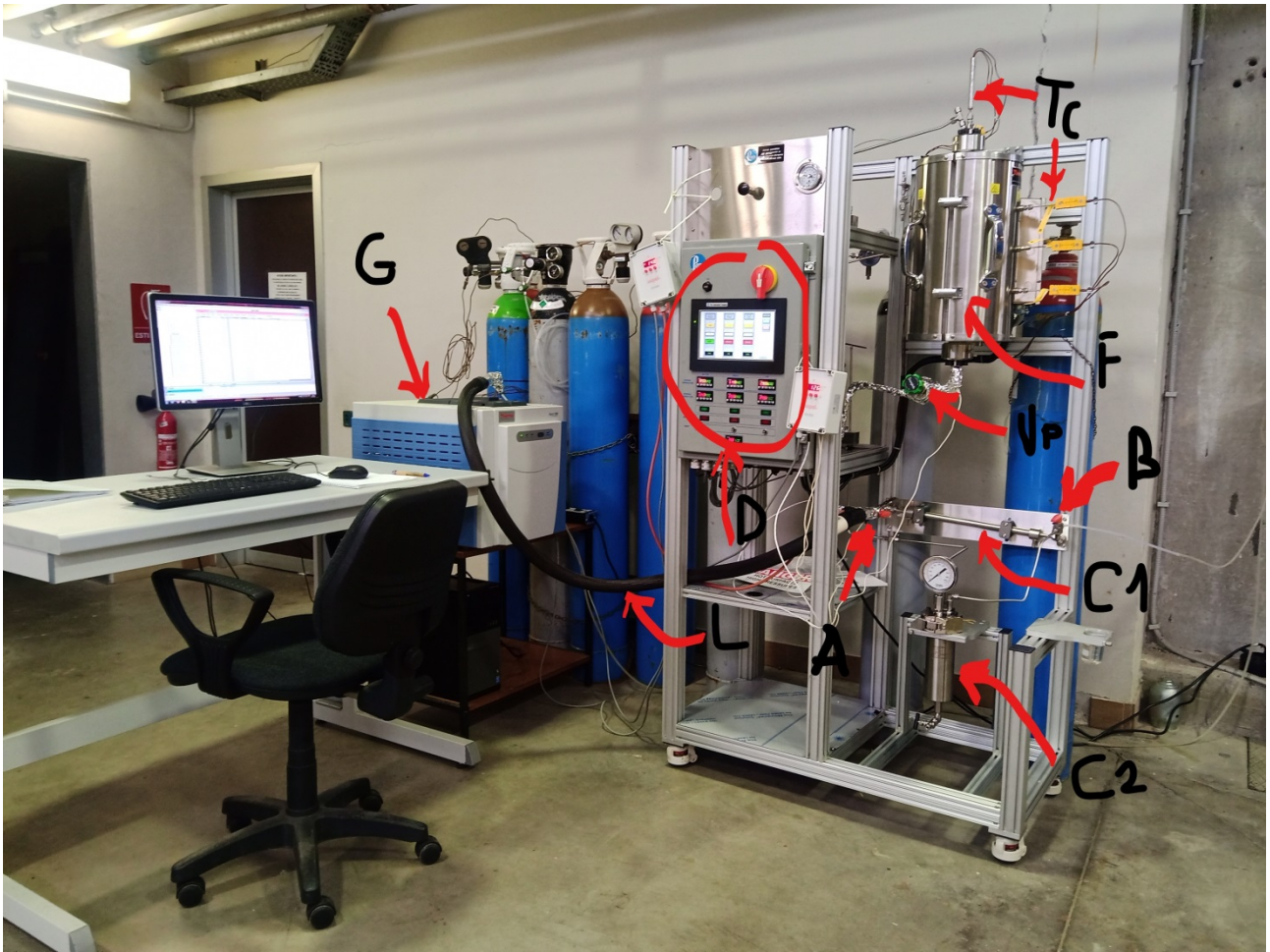


Figura 3. Foto dell'intero sistema

Nella foto di figura 3 sono evidenziate due terne di termocoppie T_c , la fornace F, la valvola regolatrice di pressione V_p , il condensatore C_1 , il separatore gas/liquido C_2 , le due valvole 3-vie nelle posizioni A e B, la linea riscaldata L verso il gascromatografo G, il *display touchscreen* D. Attraverso il *touchscreen display* è possibile impostare e controllare i parametri di processo: flussi, temperatura, pressione. Un particolare dei punti di prelievo nelle posizioni A e B con le relative valvole 3-vie V_1 e V_2 è mostrato nella foto riportata nella successiva figura 4.

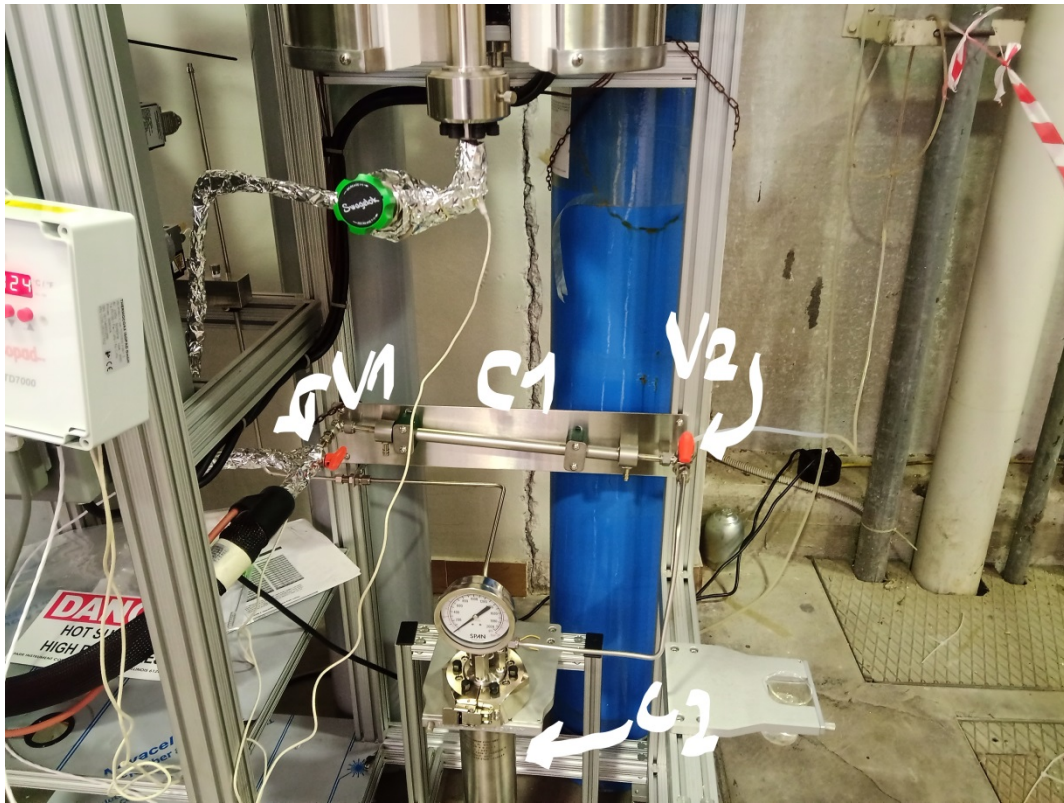


Figura 4. Particolare dei punti di prelievo A e B attraverso le valvole V_1 e V_2

La valvola V_1 consente di inviare la miscela di reazione attraverso il condensatore C_1 o verso il gascromatografo; la valvola V_2 consente di andare verso il separatore gas/liquido C_2 o verso il gascromatografo.

Una foto con il particolare del reattore tubolare in acciaio inox è riportato nella figura 5.



Figura 5. Particolare del reattore tubolare con la valvola regolatrice della pressione

2.2 Risultati sperimentali

L'attività sperimentale è iniziata con la sintesi del metanolo utilizzando il catalizzatore commerciale *Copper Based Methanol Synthesis Catalyst* (Alpha-Aeser), che indicheremo come CBMS, già usato nei precedenti studi. In questo caso il catalizzatore è stato impiegato tal quale, cioè senza ridurlo in forma polverulenta. Sono stati caricati 38,224 g di catalizzatore nella parte centrale del reattore per una lunghezza del letto catalitico pari a 6,35 cm, che corrispondono ad un volume catalitico pari a 31 cm³. Per l'alimentazione si è usata una miscela di H₂ e CO₂ di composizione 75:25, corrispondente quindi al rapporto stechiometrico della reazione di formazione del metanolo H₂/CO₂ = 3/1. Il flusso totale è stato fissato a 1000 sccm.

Sono stati eseguiti tre *run* di reazioni tenendo fissa la temperatura a 190 °C, 240 °C e 285 °C e variando la pressione, in ogni *run*, da 20 a 45 bar. Per ogni diversa condizione sperimentale, prima di acquisire il dato gascromatografico, si è atteso un tempo sufficientemente lungo necessario alla stabilizzazione di tutti i parametri, tipicamente 2 ore. Il calcolo della resa di conversione in metanolo, cioè il rapporto fra le moli di metanolo prodotte e le moli di CO₂ inviate, è stato eseguito come descritto nei precedenti report [3].

La figura 6 riporta l'andamento della resa percentuale di conversione a metanolo (Y_m) in funzione della pressione per le tre diverse temperature indicate.

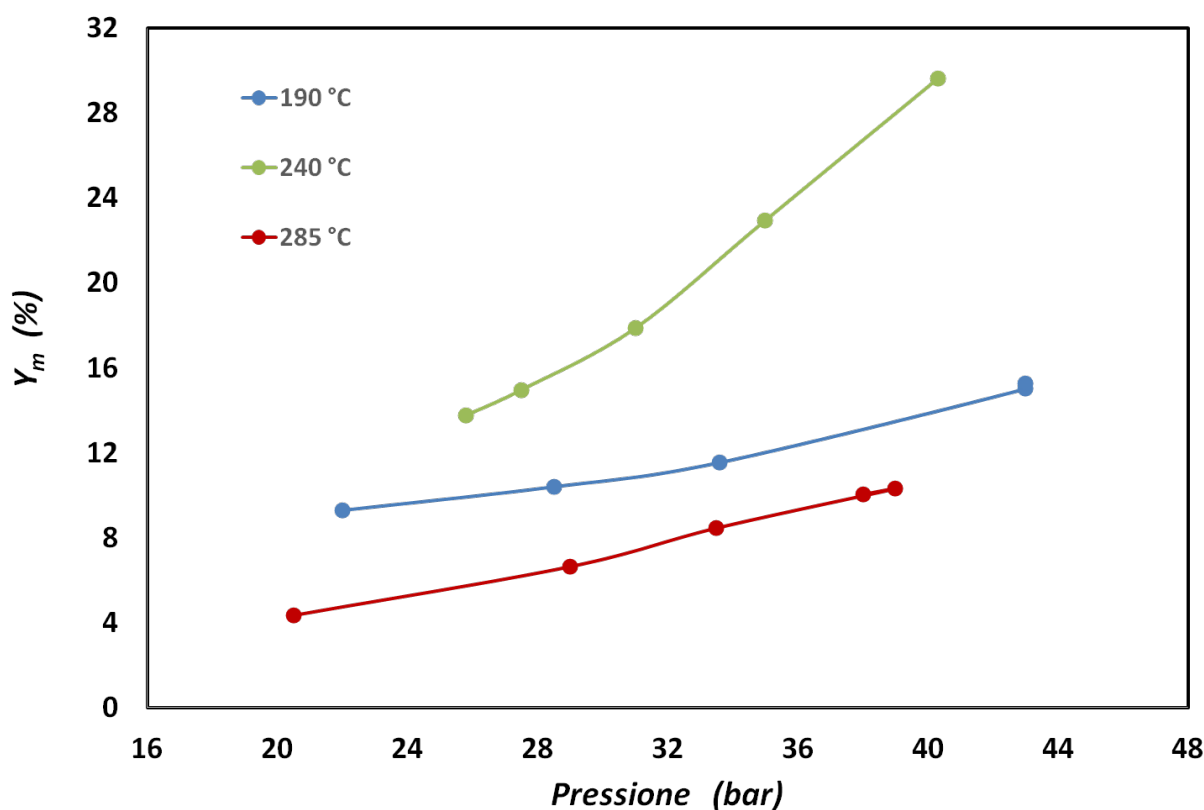


Figura 6. Andamento della resa di conversione percentuale in metanolo (Y_m) in funzione della pressione per tre diverse temperature. Flusso totale 1000 sccm. H₂/CO₂ = 3/1

Come mostrato nella figura le rese di conversione sono notevolmente maggiori di quelle riportate nei report precedenti quando la pressione massima era di 10 bar [4]. L'aumento dello *scattering* dei dati sperimentali con l'aumento della temperatura, riflette l'allargamento del segnale al gascromatografo relativo al metanolo, con conseguente maggiore difficoltà nella sua integrazione. L'effetto della pressione risulta evidente e le rese ottenute sono confrontabili con quelle attese termodinamicamente, tenuto conto della barriera cinetica che sposta tutto a temperature più elevate. Per le temperature testate si nota un

aumento di Y_m con la pressione e questo aumento è più marcato alla temperatura di 240 °C. I dati mostrano come la conversione cresca da 190 °C a 240 °C e poi diminuisca quando la temperatura sale a 285 °C. Questi risultati sono consistenti con quanto atteso, infatti la conversione a metanolo tende a calare con l'aumento della temperatura mentre la concomitante reazione di RWGS aumenta la sua efficienza [5].

Per ottenere il DME, è stato aggiunto al CBMS un catalizzatore per la disidratazione del metanolo. Il catalizzatore scelto è stato uno di quelli usati nelle precedenti annualità e ben caratterizzato in precedenza. Si tratta di uno dei nostri catalizzatori solfonati con la porzione propilica agganciata all' SiO_2 , cioè: $\text{SiO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (Rif.).

1,39 g di $\text{SiO}_2\text{-Prop-SO}_3\text{H}$ in forma di polvere fine sono stati aggiunti ai 38,224 g di CBMS in granuli già presenti nel reattore. La diversa quantità e la diversa granulometria dei due catalizzatori provoca la separazione fisica di questi, con il $\text{SiO}_2\text{-Prop-SO}_3\text{H}$ che si posiziona nella parte inferiore del letto catalitico costituito ancora prevalentemente da CBMS, secondo lo schema riportato nella seguente figura 7.

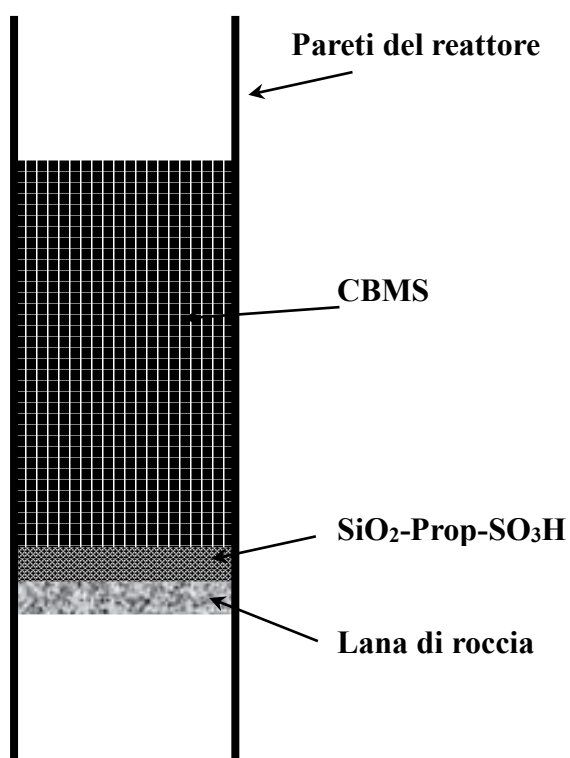


Figura 7. Schema della distribuzione dei due catalizzatori nel reattore

La resa di conversione del metanolo in queste condizioni è riportata nella successiva figura 8 per le tre temperature di 190 °C, 240 °C e 285 °C.

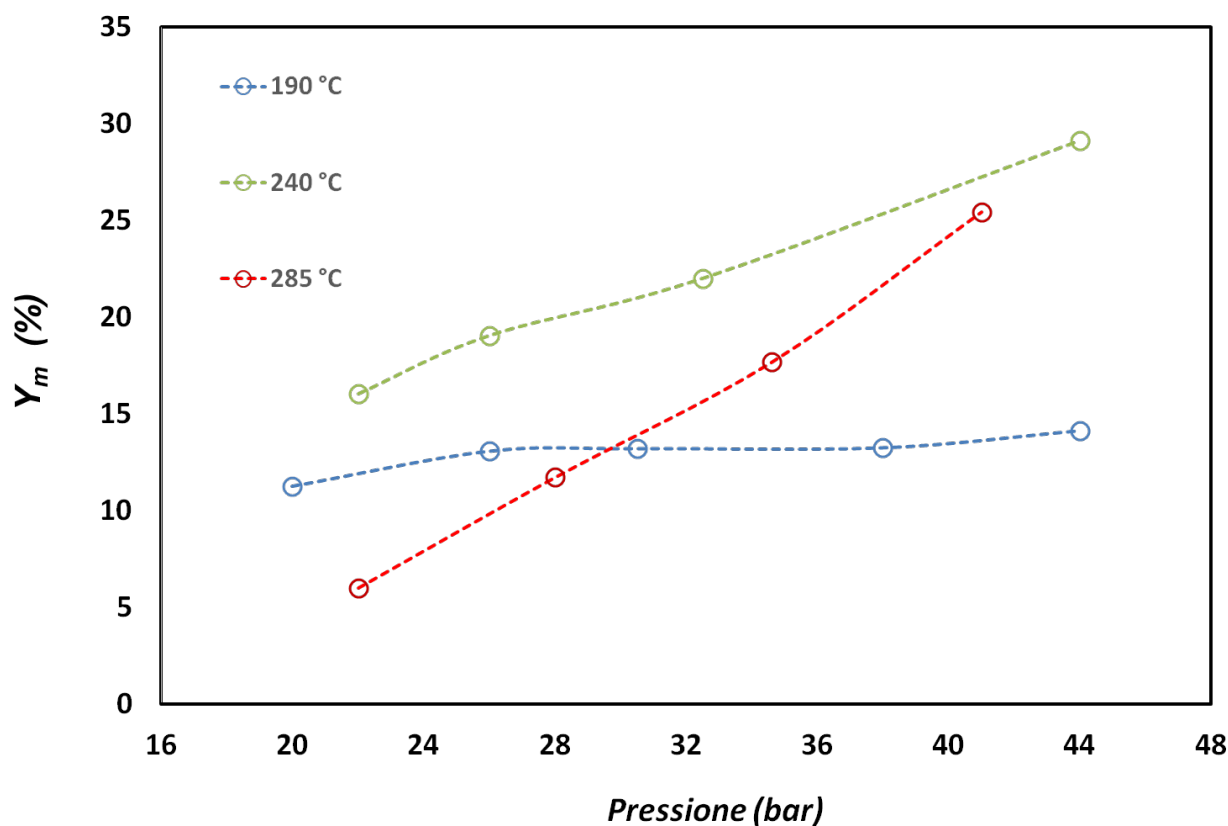


Figura 8. Resa di conversione percentuale del metanolo (Y_m) in funzione della pressione per tre diverse temperature. Flusso totale 1000 sccm. $H_2/CO_2 = 3/1$. Catalizzatore CBMS+SiO₂-Prop-SO₃H

Si può notare come la temperatura intermedia, 240 °C, risulti ancora la più efficiente, mentre a pressioni più elevate c'è una inversione rispetto al caso col solo CBMS: l'efficienza a 285 °C è maggiore di quella a 185 °C. La ragione di questo comportamento diventa chiara osservando la successiva figura 9 che riporta la resa di conversione in DME in funzione della pressione per le stesse tre temperature. La resa di conversione in DME è anch'essa calcolata sulle moli di CO₂ in ingresso, cioè: $Y_d = \text{moli DME prodotto} / \text{moli CO}_2 \text{ in ingresso}$.

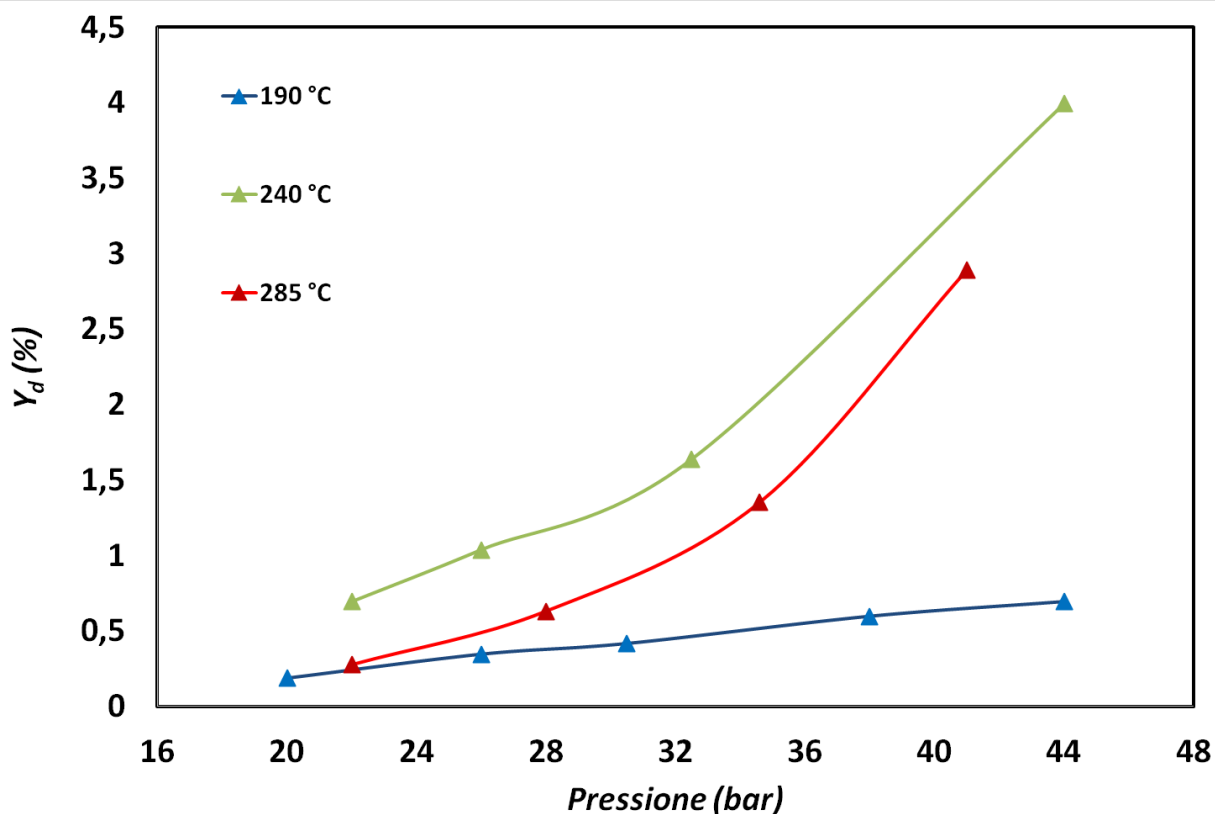


Figura 9. Resa di conversione percentuale del DME(Y_d) in funzione della pressione per tre diverse temperature. Flusso totale 1000 sccm. $H_2/CO_2 = 3/1$. Catalizzatore CBMS+SiO₂-Prop-SO₃H

La rapida attivazione della disidratazione quando la pressione aumenta, nel caso di 285 °C rende conto anche dell'aumento della resa in metanolo, in virtù dello spostamento dell'equilibrio verso i prodotti. L'effetto trainante della disidratazione del metanolo in DME è evidente a tutte le pressioni per tutte le temperature testate.

La figura 10 riporta infine il confronto fra le rese in metanolo quando il catalizzatore è solo CBMS e quando invece abbiamo la miscela CBMS + SiO₂-Prop-SO₃H.

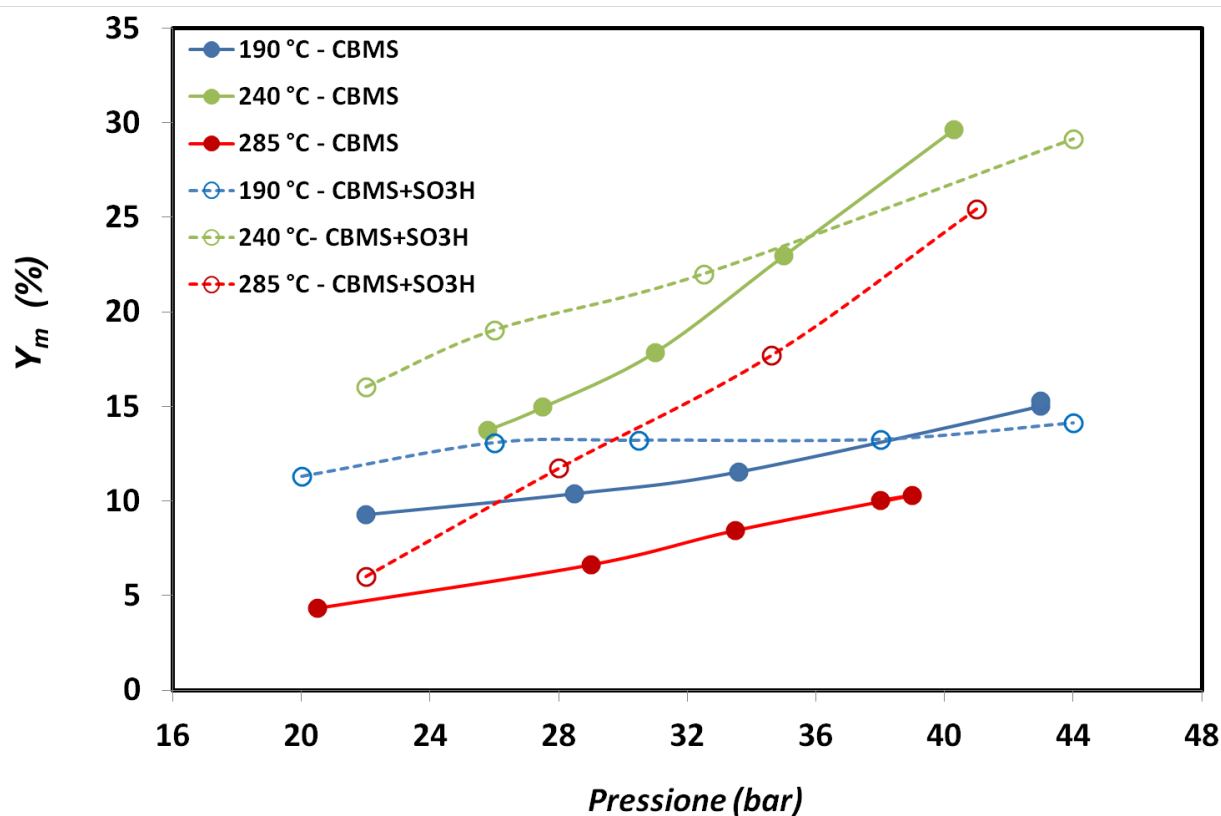


Figura 10. Confronto fra le rese di conversione percentuale del metanolo (Y_m) in funzione della pressione per tre diverse temperature con e senza sua successiva disidratazione. Flusso totale 1000 sccm. $H_2/CO_2 = 3/1$. Catalizzatore CBMS e $CBMS+SiO_2-Prop-SO_3H$

La somma delle rese di conversione per il metanolo e per il DME dà la conversione totale (Y_t) e nella figura 11 è riportata Y_t in funzione della pressione per le tre condizioni di temperatura bassa, media ed alta. La curva coincide praticamente con l'andamento di Y_m a causa del piccolo valore di Y_d rispetto ad Y_m . Anche la conversione totale mostra un massimo in corrispondenza della temperatura intermedia di 240 °C.

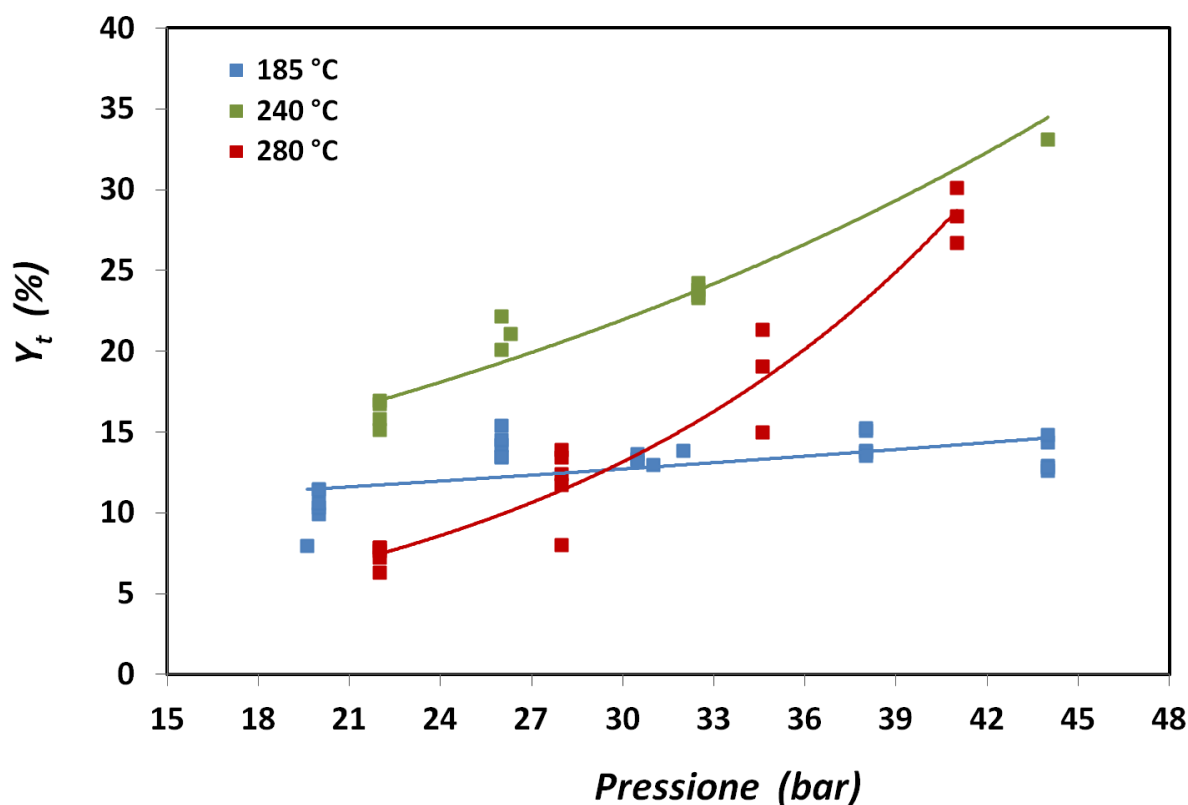


Figura 11- Confronto fra le rese di conversione percentuale totale (Y_t) in funzione della pressione per tre diverse temperature. Flusso totale 1000 sccm. $H_2/CO_2 = 3/1$. Catalizzatore CBMS e CBMS+SiO₂-Prop-SO₃H

I risultati riportati, che rappresentano solo una introduzione allo studio sulla sintesi diretta di DME, dimostrano l'efficienza del nostro sistema catalitico ed indicano chiaramente la necessità di operare a pressione elevata. L'uso del catalizzatore per la sintesi di metanolo e di quello per la sua disidratazione, in semplice miscela fisica, è la soluzione più semplice che si possa adottare. La sintesi ed il *testing* di un singolo catalizzatore bifunzionale resta un importante obiettivo da perseguire coi successivi studi.

3 Conclusioni

Il lavoro svolto nel corso della presente annualità ha permesso di iniziare l'attività sperimentale sulla sintesi diretta del metanolo e dimetiletere da miscele gassose di H₂ e CO₂ attraverso l'acquisizione di un impianto capace di lavorare ad alte pressioni. I risultati ottenuti confermano quelli ricavati su scala di laboratorio presenti in letteratura; in particolare, per il catalizzatore commerciale di riferimento per la sintesi del metanolo, si hanno rese di conversione intorno al 28% a 240 °C e a 40 bar. I primi risultati sperimentali introduttivi sulla sintesi diretta del DME con i catalizzatori innovativi a base solfonica sviluppati e studiati nelle precedenti annualità per la reazione di disidratazione del metanolo a DME, confermano l'alta efficienza dei materiali acidi con matrice solfonica impiegati nel secondo processo della reazione ma nello stesso tempo necessitano di ulteriori studi per lo sviluppo di un materiale preparato con una metodologia sintetica differente. Infatti, l'uso del catalizzatore per la sintesi di metanolo e di quello per la sua disidratazione, in semplice miscela fisica, è la soluzione più semplice che si possa adottare. La sintesi ed il *testing* di un singolo catalizzatore bifunzionale resta un importante obiettivo da perseguire coi successivi studi.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] V. Barbarossa, R. Viscardi, "Disidratazione del metanolo a DME su materiali silicoalluminati", Report RdS/PAR2019/126.
- [2] V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo, A. Santagata, "Studio della disidratazione del metanolo a dimetiletere (DME)", Report RdS/PAR2016/203.
- [3] V. Barbarossa, R. Viscardi, "Messa a punto di un processo di conversione catalitica di miscele gassose CO₂/H₂ in dimetiletere (DME)", Report RdS/PAR2017/215.
- [4] V. Barbarossa, R. Viscardi, "Verso la sintesi diretta del DME da miscele gassose H₂/CO₂", Report RdS/PAR2020/194.
- [5] J. Sun, G.H. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, "Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis", *Acs Catal*, 4 (2014) 3346-3356.