



## Studio della disidratazione del metanolo a dimetiletere (DME)

*V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo, A. Santagata*

## STUDIO DELLA DISIDRATAZIONE DEL METANOLO A DIMETILETERE (DME)

V. Barbarossa , R. Viscardi, A. Di Nardo, A. Santagata (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: b.1 - Tecnologie di produzione di combustibili da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PARTE SPERIMENTALE .....	5
2.2 ATTIVITÀ CATALITICA.....	8
2.3 MODELLO CINETICO.....	12
2.4 MODELLAZIONE NUMERICA DEL REATTORE .....	14
2.4.1 <i>Analisi cinetica</i> .....	15
2.4.2 <i>Risultati delle simulazioni</i> .....	18
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	22

## Sommario

L'attività per la presente annualità è stata incentrata ancora sulla disidratazione del metanolo con formazione di dimetiletere; in particolare sono stati approfonditi alcuni aspetti cinetici della reazione tanto su catalizzatori convenzionali come l'Al-MCM 41 e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che su catalizzatori innovativi funzionalizzati con gruppi solfonici a differente acidità. Sono state calcolate le varie energie di attivazione che risultano essere confrontabili con quelle trovate in letteratura, ed è stato avviato un lavoro di modellistica di tipo termofluidodinamico e numerico che è in buon accordo con i dati sperimentali finora raccolti in laboratorio.

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

Al fine di poter condurre la sintesi diretta del DME da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, è stato progettato e realizzato un impianto scala laboratorio per la sperimentazione anche su correnti gassose in pressione (massimo 10 bar). Tale apparato sperimentale risulta essere molto versatile in quanto attualmente ci consente di poter lavorare anche sulla disidratazione del MeOH.

## 1 Introduzione

L'attività svolta nel corso della prima annualità del Piano Triennale 2015/17, ha permesso di approcciare il problema della sintesi di DiMetilEtere (DME) partendo dalla disidratazione del metanolo gassoso (MeOH) operata su catalizzatori solidi acidi in fase eterogenea. Si è partiti con l'impiego di catalizzatori "classici" come l'allumina e sono stati poi introdotti catalizzatori innovativi appartenenti alla classe delle resine solfoniche.

Nella presente annualità, la seconda del Piano Triennale 2015/17, è continuato lo studio della disidratazione del metanolo approfondendo soprattutto gli aspetti cinetici della reazione ed introducendo un catalizzatore originale mai impiegato finora in questo tipo di reazione. Si tratta di una resina perfluorurata funzionalizzata con gruppi solfonici. Il nuovo catalizzatore è stato caratterizzato dal punto di vista cinetico ed è stata valutata la sua stabilità nel tempo e nei confronti della presenza di acqua nella miscela di alimentazione.

Le misure cinetiche effettuate su Al-MCM-41,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resine solfonate, e resina perfluorurata solfonata hanno permesso di valutare l'energia di attivazione apparente e di avviare un lavoro di modellistica di tipo termofluidodinamico e numerico. In questa sezione si inquadra il lavoro svolto all'interno dell'Accordo di Programma (o eventualmente nel quadro dell'Accordo di collaborazione) e si mettono in evidenza motivazioni e finalità del lavoro senza tuttavia anticiparne le conclusioni.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Parte sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato nel presente studio è lo stesso descritto nel report relativo alla precedente annualità ed al quale si rimanda [1].

Quando sono state eseguite le prove di resistenza all'acqua, il bubbler è stato caricato con una miscela di metanolo e acqua al 10 % in volume.

Per i test cinetici, per ogni catalizzatore, si è fissata la temperatura di reazione ed è stata variata la quantità di metanolo inviata al reattore agendo sulla temperatura del bubbler. Il flusso di azoto che gorgoglia nel bubbler è stato mantenuto costante a 10.7 sccm, mentre un flusso addizionale di azoto di 9 sccm è stato aggiunto prima dell'ingresso al reattore.

L'intervallo dei valori per i vari parametri sperimentali usati nelle misure è riportato nella seguente tabella 1:

Tabella 1. Parametri sperimentali

Temperatura di reazione (°C)	Pressione (atm)	Flusso N <sub>2</sub> (sccm)	Flusso MeOH(g) (sccm)
100 – 300	1	19.7	0.9 – 1.9

In queste condizioni la pressione parziale del metanolo risulta essere compresa tra 33.2 torr e 66.8 torr.

I catalizzatori SiO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H ed Aquivion sono stati forniti del Dipartimento di Chimica dell'Università di Parma; i primi sintetizzati con le procedure riportate nel Report [2] redatto dallo stesso Dipartimento, il secondo preparato da Solvay-Solexis. Al-MCM-41,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Zeolite Y sono stati acquistati da Sigma-Aldrich.

I catalizzatori impiegati nel presente studio sono stati i seguenti:

-  $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3\text{H}$  (già descritto nel report RdS/PAR 2015)

Questo materiale, di area superficiale pari a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , è stato testato in tre diversi tipi caratterizzati da diversa acidità totale: LA con acidità pari a  $0.23 \text{ meq. H}^+/\text{g}$ ; MA con acidità pari a  $0.37 \text{ meq. H}^+/\text{g}$ ; HA con acidità pari a  $0.59 \text{ meq. H}^+/\text{g}$ .

- Al-MCM-41

Una zeolite ad elevata area superficiale ( $940 \text{ m}^2/\text{g}$ ) di formula generale  $(\text{SiO}_2)_{0.9875}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ , contenente il 2.5 % (moli) di alluminio e con  $x = 0.3283$  (misurato dalla perdita in peso a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ )

-  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Area superficiale pari a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$

- Zeolite Y

Le zeoliti sono allumino-silicati microporosi cristallini costituiti da unità tetraedriche  $\text{TO}_4$  (T=Si o Al) nelle quali ogni atomo di ossigeno è condiviso da due tetraedri adiacenti.

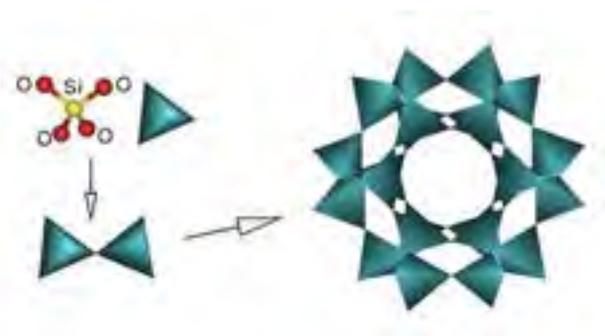


FIG. 1 Struttura delle zeoliti

La formula generale delle zeoliti è  $\text{M}_a^{n+} [\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , dove  $\text{M}_a^{n+}$  è il catione esterno al reticolo,  $[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z]$  è il reticolo della zeolite ed  $m\text{H}_2\text{O}$  rappresenta il numero delle molecole di acqua assorbite. Le zeoliti mostrano alcune proprietà interessanti per applicazioni varie come l'acidità solida, la capacità di scambio ionico, capacità di adsorbimento e rilascio, e pori a livello molecolari.

Le zeoliti NaY appartengono alla famiglia delle faujasite (FAU) che contengono un reticolo con 6 doppi anelli legati attraverso gabbie che a loro volta generano supergabbie con un diametro di pori di circa  $7.4 \text{ \AA}$ . (Fig. 2)

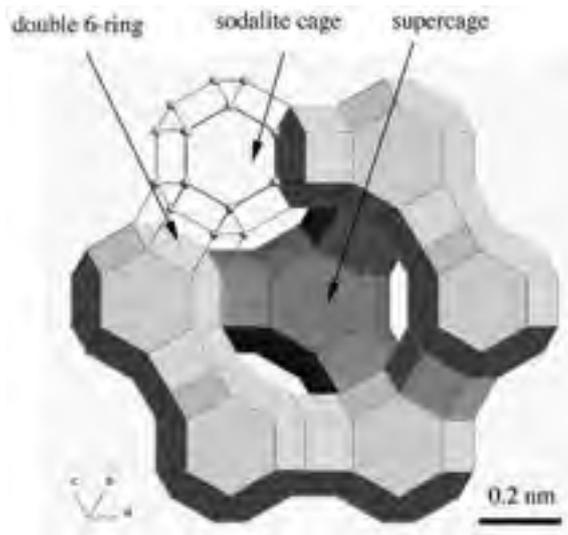


FIG. 2 Struttura delle zeoliti NaY

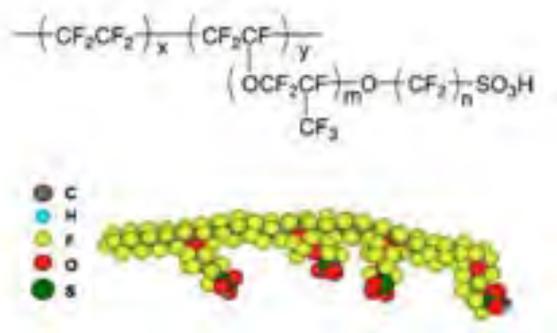
La cella cubica contiene 192 (Si,Al)O<sub>4</sub> tetraedri. In letteratura è ampiamente riportato l'utilizzo delle zeoliti NaY sia come catalizzatori per il cracking sia come sorbenti per la rimozione di sostanze organiche volatili [3].

#### - Aquivion®

Le resine a scambio ionico sono tipicamente copolimeri stirene - divinilbenzene (DVB) con circa l'8% di DVB: si ottengono catene reticolate con anelli aromatici che fanno da ponte tra catene diverse. Tali polimeri vengono modificati in seguito all'introduzione di gruppi scambio - ionici acidi o basici, inseriti negli anelli aromatici laterali alla catena, grazie a specifiche reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, come ad esempio reazioni di solfonazione per l'introduzione di gruppi solfonici acidi -SO<sub>3</sub>H. A tal proposito, l'Amberlite che è una resina a scambio ionico con gruppi acidi forti, è un catalizzatore di grande interesse nella disidratazione del metanolo in quanto richiede temperature operative relativamente basse (30-150 °C) e mostra un'alta selettività verso il DME [4, 5]. Purtroppo, l'attività catalitica di questi materiali viene fortemente limitata dall'acqua che compete con il metanolo per i siti acidi, e dalla loro struttura chimica non porosa [6].

Altri polimeri acidi solidi disponibili sul mercato come le resine acide perfluorosolfoniche (PFSA), potrebbero rappresentare una valida alternativa ai catalizzatori industrialmente impiegati per la reazione di disidratazione del MeOH, in quanto hanno già dimostrato la loro efficacia sia nella catalisi di reazioni organiche come l'acilazione di Friedl-Crafts e l'arrangiamento di Fries, sia nella valorizzazione di biomassa che nella produzione di biocombustibili [7].

Le membrane acide perfluorosolfoniche (PFSA) furono sviluppate per la prima volta per le celle a combustibile da DuPont come "Nafion®"; successivamente furono sintetizzati altri polimeri PFSA come il Flemion®, l'Aciplex®, e l'Aquivion® (Fig. 3) da altri colossi commerciali.



Nafion®: m=1 n=1 x=5-13.5  
 Flemion®: m=0.1 n=1-5 x=?  
 Aciplex®: m=0.3 n=2-5 x1.5-14  
 Aquivion®: m=0 n=1 x=3-7

FIG. 3. Struttura chimica delle membrane perfluorosolfoniche (PFSA)

In un recente studio condotto da Varisli e Dogu [8], l'attività catalitica del Nafion è stata testata nella disidratazione del metanolo con buoni risultati ma la sua bassa area superficiale e la sua struttura non porosa, ne limitano considerabilmente la sua efficacia. A tal proposito, per aumentare l'accessibilità dei reagenti ai siti attivi del Nafion, sono stati sviluppati nuovi catalizzatori disperdendo la resina su un supporto con un'elevata area superficiale. Per esempio, introducendo il Nafion in una struttura silicata mesoporosa come l'MCM-41, vi è un aumento significativo dell'area superficiale. Tali catalizzatori hanno evidenziato un'attività catalitica superiore rispetto a quella del Nafion tal quale e anche una buona stabilità termica [9].

L'Aquivion PFSA commercializzato dalla Solvay-Solexis, è un copolimero perfluorinato ottenuto dalla polimerizzazione radicalica libera di tetrafluoroetilene e perfluoro-2-(fluorosulfonietossi) vinil etere, e mostra un carattere superacido con un'acidità di Hammett ( $H_0$ ) di circa -12, valore che è comparabile a quello dell'acido solforico puro. Inoltre, la sua elevata inerzia chimica dovuta alla struttura perfluorinata permette all'Aquivion di resistere a condizioni di reazioni molto aggressive, tipicamente acidi e basi forti oppure in ambienti fortemente ossidativi e riducenti. L'Aquivion ha la catena laterale più corta rispetto agli altri polimeri perfluorosolfonici disponibili commercialmente; per questo motivo fa parte delle cosiddette membrane Dow. Questa caratteristica aumenta la sua cristallinità, e la temperatura di transizione vetrosa è raggiunta a 140°C consentendo, laddove richiesto, il suo utilizzo ad elevate temperature di reazione. Vi è un'estesa letteratura sull'applicazione di questo materiale nelle celle a combustibile e negli elettrolizzatori, mentre l'utilizzo dell'Aquivion come catalizzatore solido acido nella catalisi eterogenea non è stato ancora studiato. Pertanto il nostro obiettivo, è studiare l'eventuale applicazione di questa resina come catalizzatore per la reazione di disidratazione del metanolo.

## 2.2 Attività catalitica

La prima parte dell'attività ha riguardato il testing di catalizzatori già usati lo scorso anno ma aventi diverse caratteristiche di acidità. L'effetto dell'acidità totale è stato valutato per tre catalizzatori solfonici supportati su silice ( $\text{SiO}_2\text{-Prop-SO}_3\text{H}$ ) aventi un "carico" di 0.23 meq.H+/g, 0.37 meq.H+/g e 0.59 meq.H+/g. La conversione viene riportata normalizzandola al numero di moli di catalizzatore, ovvero al numero di moli di  $\text{H}^+$ , poiché è presente un gruppo solfonico per molecola di catalizzatore. Gli andamenti della conversione in funzione della temperatura per i tre catalizzatori, sono riportati in figura 4. Dalla figura si nota come non sia possibile stabilire una semplice correlazione con i valori di acidità poiché le rese minori sono infatti

ottenute col substrato di acidità intermedia. Probabilmente la non perfetta coincidenza delle condizioni sperimentali rende conto di questa apparente incongruenza.

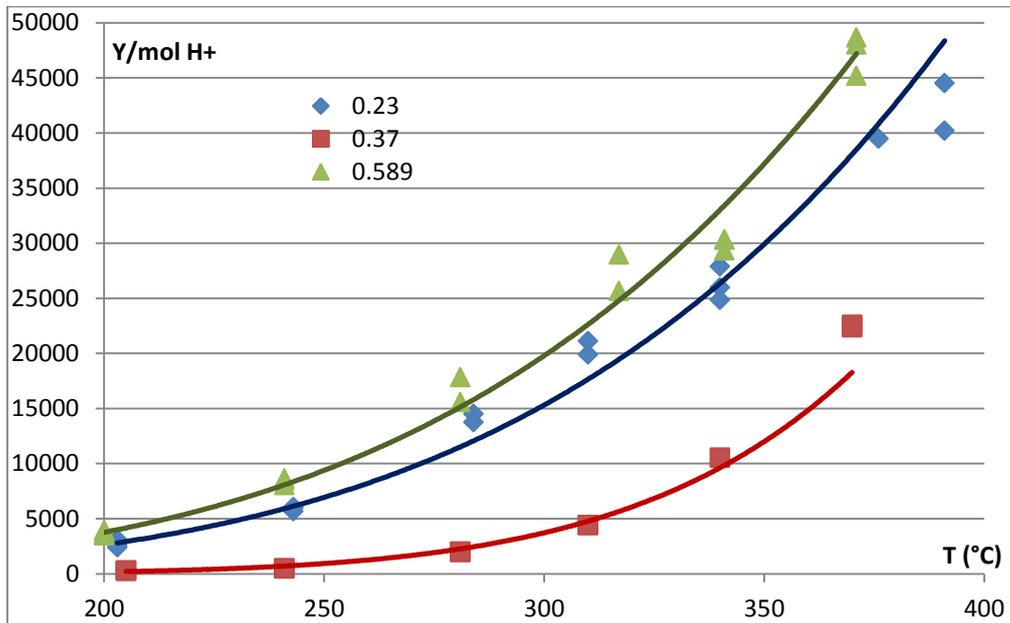


FIG. 4. Resa di conversione, normalizzata alle moli di  $H^+$  del catalizzatore, in funzione della temperatura per tre catalizzatori solfonici di acidità: 0.23 meq. $H^+$ /g; 0.37 meq. $H^+$ /g, 0.589 meq. $H^+$ /g

La seconda parte dell'attività si è concentrata sui catalizzatori che non erano stati utilizzati durante il primo anno, cioè la Zeolite Y e l'Aquivion. I due catalizzatori hanno comportamenti molto diversi fra loro, come evidente dalla figura 5 che riporta la conversione del metanolo per temperature fino a 250 °C.

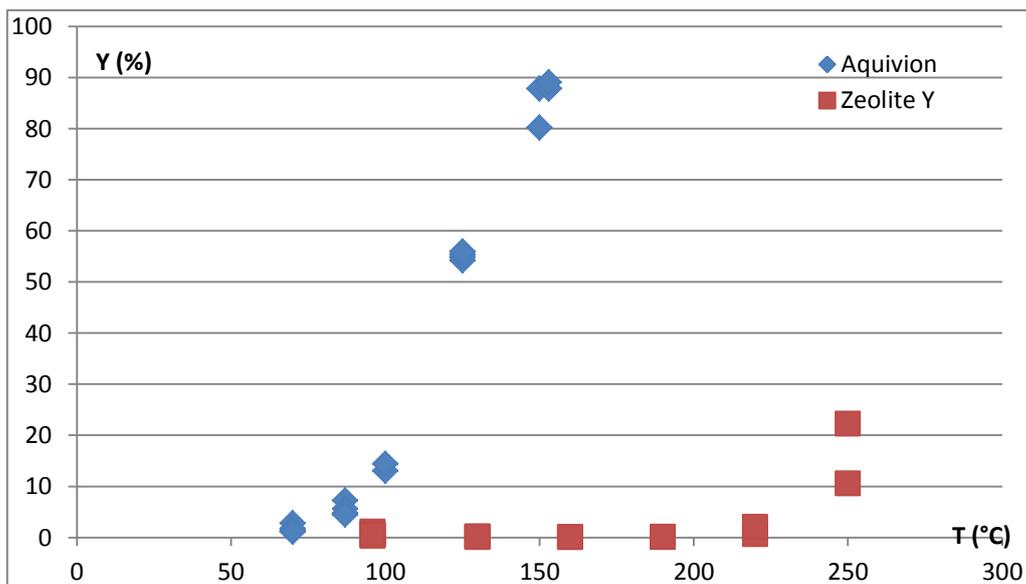


FIG. 5. Resa percentuale per due diversi catalizzatori: Aquivion e Zeolite Y

L'andamento della conversione per la Zeolite Y mostra come l'attività catalitica sia presente solo a temperature superiori a 220 °C (fig. 5). Il suo comportamento è intermedio fra l'Al-MCM-41 e la SiO<sub>2</sub> e questo può essere ascritto tanto alla diversa area superficiale che ad una diversa struttura chimica del materiale. Sono qui presenti ioni Al<sup>3+</sup>, diversamente dal caso dell'SiO<sub>2</sub>, ma probabilmente mascherati da ioni O<sup>2-</sup> giacché la formula per l'Al-MCM-41 è (SiO<sub>2</sub>)<sub>0.9875</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.0125</sub> · x H<sub>2</sub>O mentre per la Zeolite Y abbiamo Na[(AlO<sub>2</sub>)(SiO<sub>2</sub>)] · xH<sub>2</sub>O.

Le proprietà catalitiche dell'Aquivion sono notevolmente superiori sia alla Zeolite Y che agli altri catalizzatori da noi impiegati e come si nota dalla figura 5, l'attività catalitica si presenta già a temperature inferiori a 100 °C e raggiunge il massimo a 150 °C. La stabilità della conversione nel tempo, dell'Aquivion, è documentata dalla figura 6 che riporta il comportamento del catalizzatore per un tempo fino a 30 h alla temperatura di 137 °C e con un flusso di metanolo pari a 1.07 sccm. La conversione iniziale pari a circa il 79 % è mantenuta praticamente inalterata per tutta la durata.

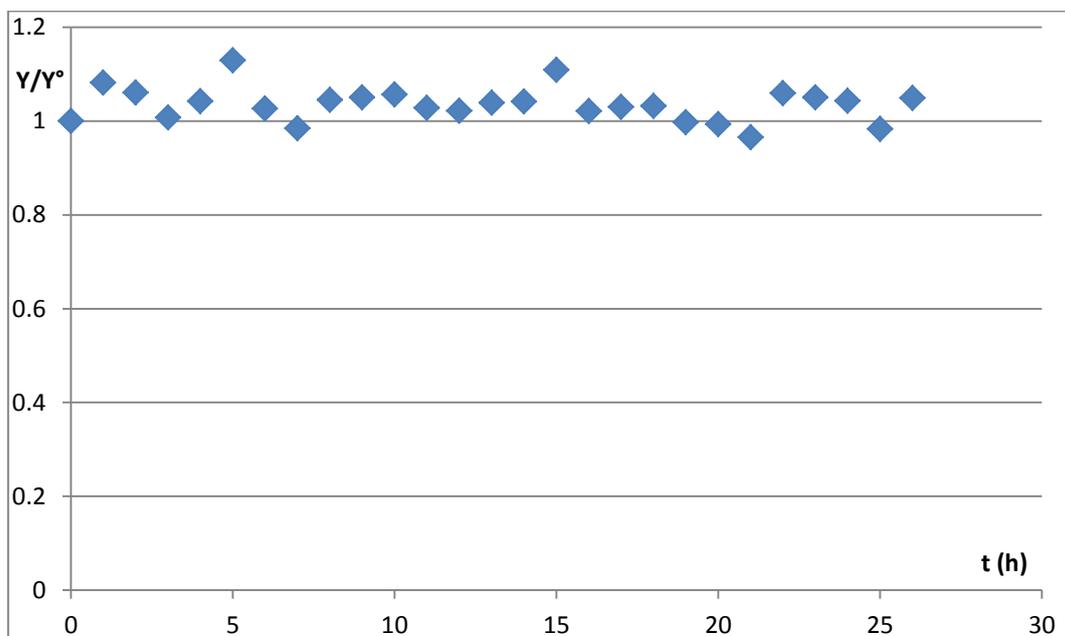


FIG.6. Stabilità della conversione, nel tempo, per l'Aquivion a 137 °C con solo MeOH

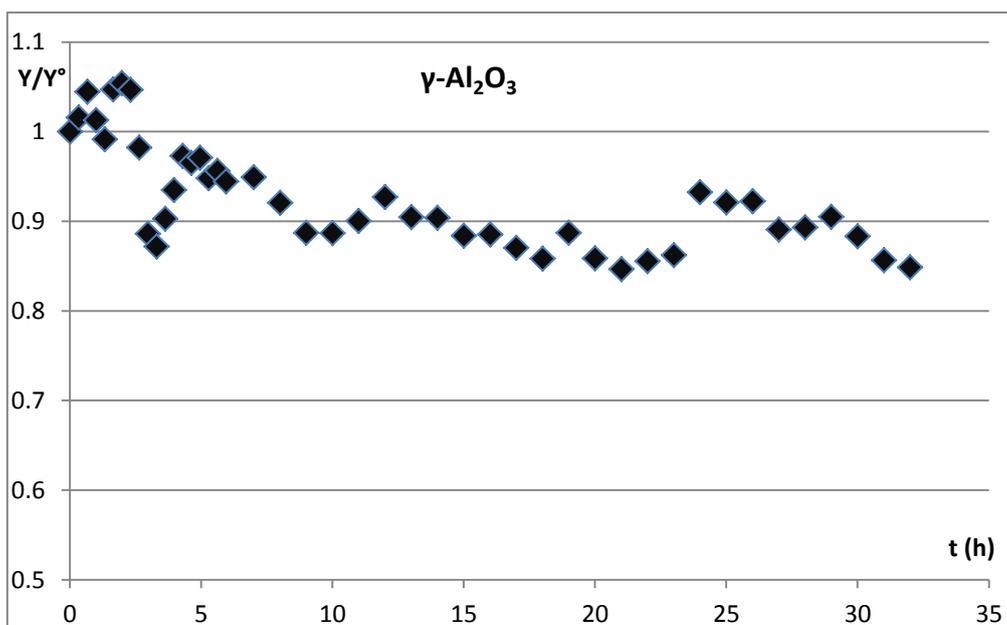
Guardando gli andamenti della conversione in funzione della temperatura, per tutti i catalizzatori: SiO<sub>2</sub>-Prop-SO<sub>3</sub>H, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zeolite Y, Aquivion, si nota come per tutti sia possibile una buona interpolazione con una funzione esponenziale del tipo:  $Y = B T^x$  con i parametri B e x riportati nella seguente tabella 2:

Tabella 2. Valori dei parametri di fitting per la funzione esponenziale  $Y = B T^x$

catalizzatore	B	x
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.23 meq.H <sup>+</sup> /g)	$3 \cdot 10^{-7}$	4.34
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.37 meq.H <sup>+</sup> /g)	$6 \cdot 10^{-16}$	7.58
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.59 meq.H <sup>+</sup> /g)	$1 \cdot 10^{-6}$	4.09
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3 \cdot 10^{-17}$	8.93
Zeolite Y		
Aquivion	$8 \cdot 10^{-7}$	5.32

Le buone caratteristiche dell'Aquivion si confermano anche nei confronti della resistenza alla presenza di acqua nella miscela di alimentazione. Quando al metanolo viene aggiunta acqua in misura del 10 %, nel caso dell'allumina, che può essere considerato come catalizzatore di riferimento, si osserva una riduzione nel tempo della sua attività. La figura 7A riporta la conversione normalizzata a quella iniziale, nel caso di allumina a 232 °C: si nota il graduale peggioramento delle caratteristiche catalitiche con la conversione che si riduce del 20 % rispetto a quella iniziale in 30 ore. Questo fenomeno ben documentato in letteratura [10], dovuto alla competizione dell'acqua per gli stessi siti catalitici del metanolo, rappresenta uno delle principali limitazioni all'uso dell'allumina.

Il comportamento dell'Aquivion nei confronti di una miscela MeOH/H<sub>2</sub>O (10 %) è invece opposto, come si può notare nella figura 7B, la conversione aumenta col tempo fino ad incrementare del 75 % rispetto al suo valore iniziale dopo 50 ore.



A-

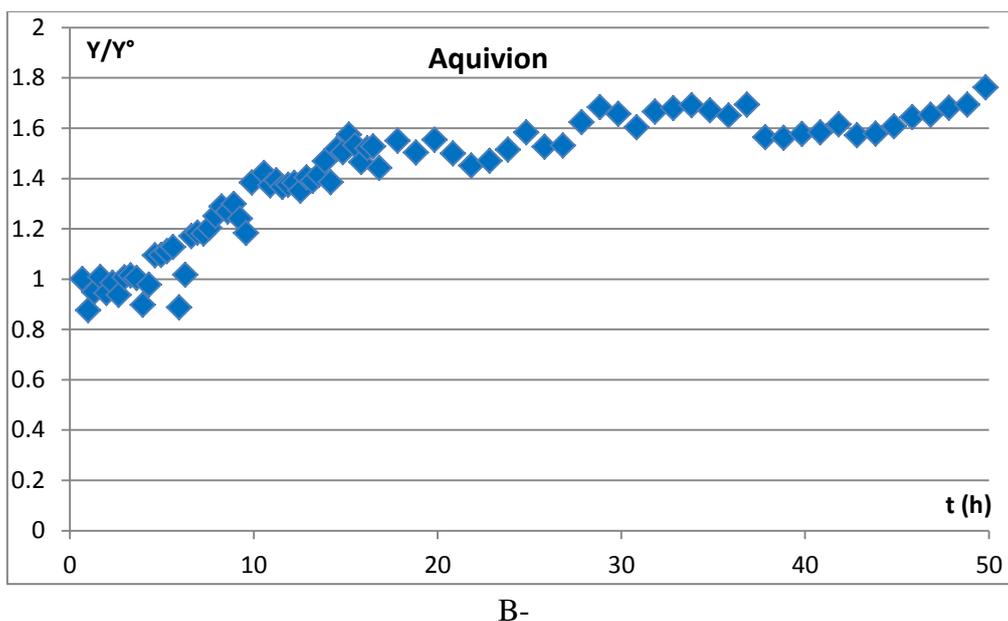


FIG. 7. Stabilità della conversione, nel tempo, per la  $\gamma$ -allumina (A) e per l'Aquivion (B) con una miscela di alimentazione costituita da MeOH con H<sub>2</sub>O (10 %v/v)

Il comportamento dell'Aquivion, cioè la sua elevata attività catalitica a basse temperature e al sua stabilità nel tempo, fanno di questo materiale un ottimo catalizzatore per la disidratazione del metanolo e ci incoraggiano sulla opportunità della scelta operata e sulla necessità delle ulteriori indagini.

### 2.3 Modello cinetico

Il primo passo, quando si vuole affrontare un'indagine cinetica, è trovare le condizioni sperimentali che ci consentano di escludere le limitazioni alla conversione dovute alla diffusione esterna ed alla diffusione interna.

In prima approssimazione trascuriamo il contributo della diffusione interna, cioè il trasporto del materiale reagente dalla superficie della particella catalitica al suo sito attivo, perché i nostri catalizzatori sono in polvere di dimensioni quasi nanometriche o hanno porosità piuttosto elevata. Per valutare invece la presenza di limitazioni dovute alla diffusione esterna, cioè il trasporto del reagente dal bulk del reattore alla superficie del catalizzatore, bisogna verificare che la conversione resti costante al variare del flusso mantenendo inalterato il tempo di contatto.

Per evitare infine che le limitazioni siano di carattere termodinamico, bisogna mantenere la conversione a valori piuttosto bassi. Quest'ultima condizione ci permetterà anche di trascurare la reazione inversa e considerare la disidratazione del metanolo una reazione irreversibile. Mantenere bassa la conversione significa lavorare a bassa temperatura e questa condizione ci consente di trascurare la formazione di sottoprodotti di reazione diversi dal DME e quindi assumere la conversione del metanolo equivalente alla resa di produzione del DME. D'altro canto, l'alta temperatura semplificherebbe lo schema cinetico perché riduce l'adsorbimento competitivo di acqua e DME per i siti catalitici.

Alla luce delle considerazioni su esposte, a seguito delle varie verifiche sperimentali effettuate, le misure cinetiche sono state eseguite su Al-MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Prop-SO<sub>3</sub>H, ed Aquivion nelle condizioni riportate nella seguente tabella 3:

Tabella 3. Parametri sperimentali per le misure cinetiche

Catalizzatore	Temperatura (°C)	Flusso N <sub>2</sub> (sccm)	Flusso MeOH(g) (sccm)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	226 – 286	19.7	0.9 – 1.9
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H	200 – 280	19.7	0.9 – 1.9
Aquivion	110 - 144	19.7	0.9 – 1.9

L'approccio più semplice è una indagine empirica del tipo Arrhenius considerando la velocità della reazione ( $\rho$ ) dipendente dai parametri macroscopici temperatura di reazione ( $T_r$ ) e pressione parziale del metanolo ( $p_{MeOH}$ ) secondo una legge:

$$\rho = K'(T,P) p_{MeOH}^x$$

Dove in  $K'(T,P)$  sono inglobate le costanti di adsorbimento per le varie specie che partecipano alla reazione, cioè MeOH, H<sub>2</sub>O, DME. Nelle ipotesi discusse prima, possiamo trascurare l'adsorbimento di H<sub>2</sub>O e DME e considerare  $K'$  dipendente solo dall'adsorbimento del metanolo, oltre che dalla temperatura.

È riportato in letteratura [11] che su un vasto range di temperatura (320 – 713 K) e su catalizzatori tipo ZSM (zeoliti), la superficie del catalizzatore risulta essere saturata dal metanolo (in reazioni di metilazione); così possiamo considerare un coverage unitario e trascurare la dipendenza di  $K'(T,P)$  dalla pressione parziale del metanolo:  $K'(T)$ . In queste approssimazioni si può ricavare, da un plot di Arrhenius, un valore per la energia di attivazione apparente per i nostri tre tipi di catalizzatori. I risultati di tale analisi sono riassunti nella seguente tabella 4:

Tabella 4. Energie di attivazione apparente calcolate per vari catalizzatori

catalizzatore	Ea (KJ/mol)
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.23 meq.H <sup>+</sup> /g)	43.8
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.37 meq.H <sup>+</sup> /g)	54.3
SiO <sub>2</sub> -Prop-SO <sub>3</sub> H (0.59 meq.H <sup>+</sup> /g)	52.6
Al-MCM-41	101.4
Aquivion	169.8

Il dato di Ea trovato per l'Al-MCM-41 va confrontato coi valori riportati in letteratura per materiali analoghi: 69 KJ/mol su zeolite HZSM-5 [12] e 80 KJ/mol su H-mordentite [13]. Non è possibile, ovviamente, trovare dati in letteratura su materiali come i nostri solfonati e l'Aquivion; per una amberlite è riportato un valore di energia di attivazione pari a 98 KJ/mol [14].

Una considerazione preliminare, che è possibile fare, riguarda il confronto fra Al-MCM-41 e Aquivion da una parte e silice funzionalizzata dall'altra: poiché i primi funzionano meglio dei secondi che pure hanno una Ea minore, possiamo concludere che la maggiore efficienza di Al-MCM-41 ed Aquivion può essere dovuta ad una maggiore facilità di accesso ai loro siti catalitici.

L'approccio cinetico/meccanicistico più dettagliato fa riferimento alle reazioni eterogenee che hanno luogo sulla superficie del catalizzatore ed alle specie coinvolte. I due principali modelli a cui si fa riferimento sono

quelli di Langmuir-Hinshelwood (L-H) e quello di Eley-Rideal (E-R). Nel primo modello (L-H) lo stadio lento nella sequenza delle reazioni è la reazione fra due specie adsorbite sulla superficie; mentre nel secondo (E-R) lo step determinante la velocità della reazione è fra una specie adsorbita ed una in fase gassosa. Non è semplice discriminare fra i due modelli ed alle misure sperimentali spesso vengono associate simulazioni teoriche. Una analisi mirata dei dati sperimentali raccolti sarà oggetto di interesse nel prossimo futuro, mentre è iniziata una analisi teorica di modellazione con metodi tipici della termofluidodinamica e dell'analisi numerica. Nel paragrafo seguente sono descritti i risultati preliminari ottenuti con questi due approcci applicati al caso dell'Aquivion.

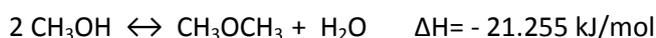
## 2.4 Modellazione numerica del reattore

Nello studio dei reattori a letto fisso la simulazione termo-fluidodinamica può essere un valido strumento di supporto. In questo tipo di analisi vengono risolte numericamente le complesse equazioni differenziali del moto, di conservazione dell'energia e quelle di trasporto delle specie chimiche. In questo modo è possibile simulare il mescolamento e le reazioni. In questo caso è stato utilizzato un approccio pseudo-continuo, utilizzando il software Ansys-Fluent, in cui il letto solido dal punto di vista del moto è trattato come una zona porosa, aggiungendo un termine sorgente alle equazioni della quantità di moto del gas. Avendo la sezione di prova una simmetria cilindrica, è stato utilizzato un modello 2D assial-simmetrico, a 10000 celle di calcolo. La zona porosa è lunga 10 mm ed ha un raggio di 2.4 mm. Un dettaglio della griglia computazionale è riportato in figura 8. La reazione è stata limitata quindi alla sola zona porosa, che corrisponde al volume occupato dal catalizzatore. Per la tipologia di catalizzatore impiegato, si è fissato un grado di vuoto o una porosità di 0.45, in analogia a quanto noto per letti costituiti da frammenti di vetro delle stesse dimensioni.



FIG. 8. Modello 2D assial-simmetrico e griglia di calcolo

La pressione operativa è stata imposta pari a 1.05 atm. Il gas in ingresso è una miscela di metanolo e azoto. La portata di azoto è stata fissata a  $3.76 \cdot 10^{-4}$  g/s, mentre la portata di metanolo e la temperatura variano a seconda delle condizioni di prova. La cinetica è stata implementata nel modello con un'apposita routine di calcolo. Per fare ciò è stato necessario valutare la funzione che esprime il rate della reazione:



attraverso lo studio cinetico riportato nel paragrafo successivo.

### 2.4.1 Analisi cinetica

Il meccanismo di reazione segue il classico schema adsorbimento dei reagenti/reazione di superficie/desorbimento dei prodotti, secondo l'approccio di Langmuir-Hinshelwood, e tutti i modelli cinetici includono l'effetto della concentrazione di reagenti e prodotti. È noto dalla letteratura che la concentrazione del DME non influenza il rate di reazione, mentre l'acqua gioca un ruolo importante e quindi il suo contributo deve essere valutato attentamente attraverso esperimenti che comportino alte conversioni del metanolo.

Il modello scelto in questo caso [14] esprime il rate di disidratazione del metanolo  $r_M$  per unità di massa secondo la relazione (1):

$$-r_M(x_M) = \frac{k(K_M P_{M,0}(1-x_M))^2}{1 + K_M P_{M,0}(1-x_M) + K_W P_{M,0} \frac{x_M}{2}} \quad (1)$$

in cui  $x_M$  è la conversione,  $P_{M,0}$  è la pressione parziale iniziale del metanolo,  $K_M$  e  $K_W$  sono le costanti di adsorbimento del metanolo e dell'acqua, espresse dall'equazione di Van't Hoff e  $k$  è la costante cinetica in forma Arrhenius:

$$K_M(T) = K_M(T_0) e^{-\frac{\Delta H_{ads,M}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2a)$$

$$K_W(T) = K_W(T_0) e^{-\frac{\Delta H_{ads,W}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2b)$$

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_{ak}}{RT}} \quad (2c)$$

$\Delta H_{ads,M}$  è l'entalpia di adsorbimento del metanolo,  $\Delta H_{ads,W}$  è l'entalpia di adsorbimento dell'acqua,  $k_0$  è il fattore pre-esponenziale e  $E_{ak}$  l'energia di attivazione.

Nelle prove sperimentali effettuate, per le condizioni di temperatura imposte, la conversione è risultata sempre superiore a circa il 10 %. Quindi il comportamento del reattore è descritto, utilizzando un approccio integrale, dalla relazione:

$$\frac{W}{F_{M,0}} = \int_0^{x_M} \frac{1}{-r_M(x_M)} dx_M \quad (3)$$

ottenuta partendo dall'equazione generale differenziale isoterma di progetto di un reattore catalitico:

$$d \left( \frac{W}{F_{M,0}} \right) = \frac{dx_M}{-r_M(x_M)} \quad (4)$$

in cui  $F_{M,0}$  è il flusso di metanolo e  $W$  la quantità di catalizzatore. Dalla (3) si ricava quindi un'equazione in cui  $x_M$  è funzione dei sei parametri  $K_M(T_0)$ ,  $K_W(T_0)$ ,  $\Delta H_{ads,M}$ ,  $\Delta H_{ads,W}$ ,  $k_0$ ,  $E_{ak}$  da determinare con un fitting e di  $T$ ,  $P_{M,0}$ ,  $\frac{W}{F_{M,0}}$ , imposti nelle prove sperimentali. Il risultato finale è una funzione del tipo  $x_{M,calc} = f(\beta; \varepsilon)$ , in cui  $\beta$  è l'insieme dei parametri da calcolare ed  $\varepsilon$  quello delle grandezze fisiche imposte nelle prove (Tabella 5):

$$\beta = \{K_M(T_0), K_W(T_0), \Delta H_{ads,M}, \Delta H_{ads,W}, k_0, E_{ak}\} \text{ e } \varepsilon = \left\{ T, P_{M,0}, \frac{W}{F_{M,0}} \right\} \quad (5)$$

Questi parametri possono essere ricavati (stimati) mediante un algoritmo di ottimizzazione che riduca al minimo gli scostamenti tra i valori sperimentali (Tabella 5) e calcolati della conversione, minimizzando la somma dei quadrati residui (*RSS*):

$$RSS \equiv \sum (x_{M,calc} - x_{M,exp})^2 \quad (6)$$

L'algoritmo utilizzato per la minimizzazione della funzione obiettivo utilizza il metodo Monte Carlo con una tolleranza di convergenza sui valori di *RSS* pari a  $10^{-7}$ . I risultati sono riportati in Tabella 6.

In figura 9 è invece riportato il confronto tra i valori sperimentali e quelli calcolati del fattore di conversione. Il coefficiente di correlazione tra i dati sperimentali e quelli misurati è  $r^2 = 0.9895$  e risulta sufficientemente buono tenendo conto che i dati devono disporsi sulla retta bisettrice. Buona è anche la distribuzione dei punti lungo la bisettrice in quanto effettuando il test di Shapiro-Wilk con un livello di significatività pari a 0.05 risulta che le distanze dalla bisettrice seguono una distribuzione normale con media nulla. Infine il massimo scarto percentuale tra i valori attesi (calcolati) e osservati (sperimentali) risulta essere del 17.6%.

Tabella 5. Dati sperimentali utilizzati per il fitting

T(°C)	PM0(bar)	xM	W/FM0(gcat*h/mol)
144	0.064	0.838	49.511
144	0.064	0.911	49.511
144	0.064	0.931	49.511
144	0.064	0.950	49.511
144	0.082	0.922	37.886
144	0.082	0.898	37.886
144	0.082	0.910	37.886
144	0.082	0.906	37.886
144	0.089	0.925	34.495
144	0.089	0.932	34.495
144	0.089	0.972	34.495
144	0.089	0.932	34.495
144	0.089	0.993	34.815
144	0.089	0.906	34.815
144	0.089	0.898	34.815
144	0.089	0.916	34.815
144	0.089	0.853	34.815
120	0.054	0.254	58.876
120	0.054	0.296	58.876
120	0.054	0.301	58.876
120	0.064	0.248	49.511
120	0.064	0.272	49.511
120	0.064	0.277	49.511
120	0.064	0.277	49.511
120	0.076	0.240	40.858
120	0.076	0.251	40.858
120	0.076	0.249	40.858
120	0.076	0.242	40.858
120	0.085	0.225	36.489
120	0.085	0.226	36.489
120	0.085	0.234	36.489
120	0.085	0.235	36.489
120	0.085	0.233	36.489
120	0.085	0.226	36.489
120	0.089	0.224	34.495
120	0.089	0.228	34.495
120	0.089	0.230	34.495
120	0.089	0.217	34.495
120	0.090	0.230	34.215
120	0.090	0.235	34.215

Tabella 6. Parametri cinetici ottenuti dal fitting

$k_0$ [mol/(g <sub>cat</sub> h)]	$E_{ak}$ [J/(g mol)]	$K_M(T_0)$ [bar <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{ads,M}$ [J/(g mol)]	$K_W(T_0)$ [bar <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{ads,W}$ [J/(g mol)]	RSS
4400±200	45300±200	136±4	76900±200	0.89±0.04	7300±400	0.0443

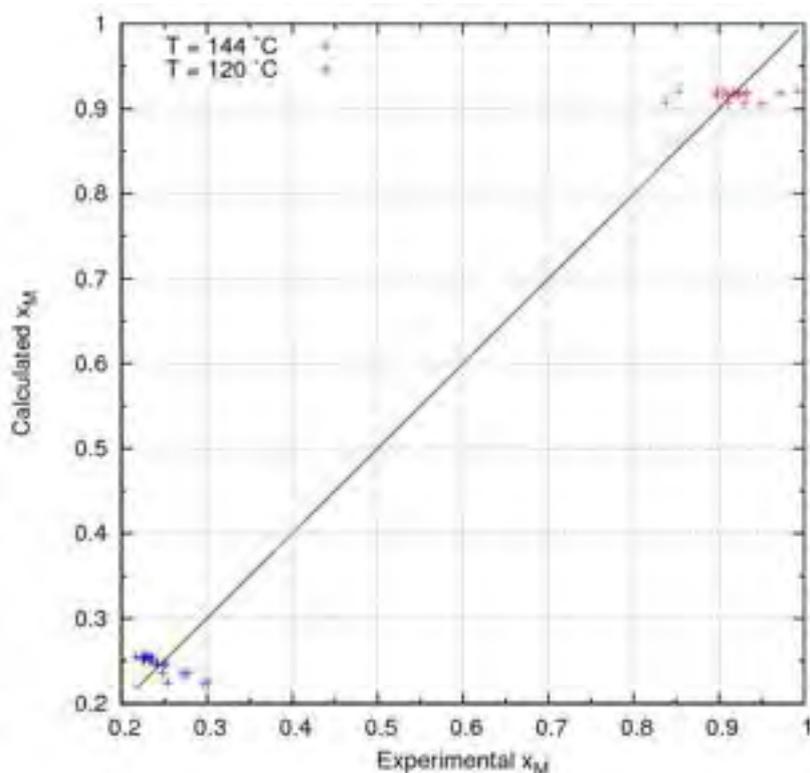


FIG. 9. Confronto tra valori sperimentali e calcolati per i fattori di conversione. In rosso sono indicati i valori sperimentali misurati ad una temperatura di 144 °C e in blu quelli relativi alla temperatura di 120 °C

#### 2.4.2 Risultati delle simulazioni

In figura 10 è riportato proprio il profilo del rate di reazione, il quale cresce al crescere delle temperatura. Più alta è la temperatura, maggiore è il picco iniziale, ma più rapidamente decresce al procedere della conversione. La conversione finale ottenuta (fig. 11) è in buon accordo con i dati sperimentali disponibili a 120 °C e a 144 °C e vale 21% e 83%, rispettivamente, mentre a 132 °C il modello prevede una conversione del 53% circa. L'andamento della conversione con la temperatura predetto dal modello è in buona approssimazione lineare (fig. 12). Modesta è invece la variazione della conversione al variare della concentrazione iniziale di metanolo. La reazione di disidratazione del metanolo in dimetiletere è esotermica ed in figura 13 ne è riportato l'incremento di temperatura calcolato dal modello numerico.

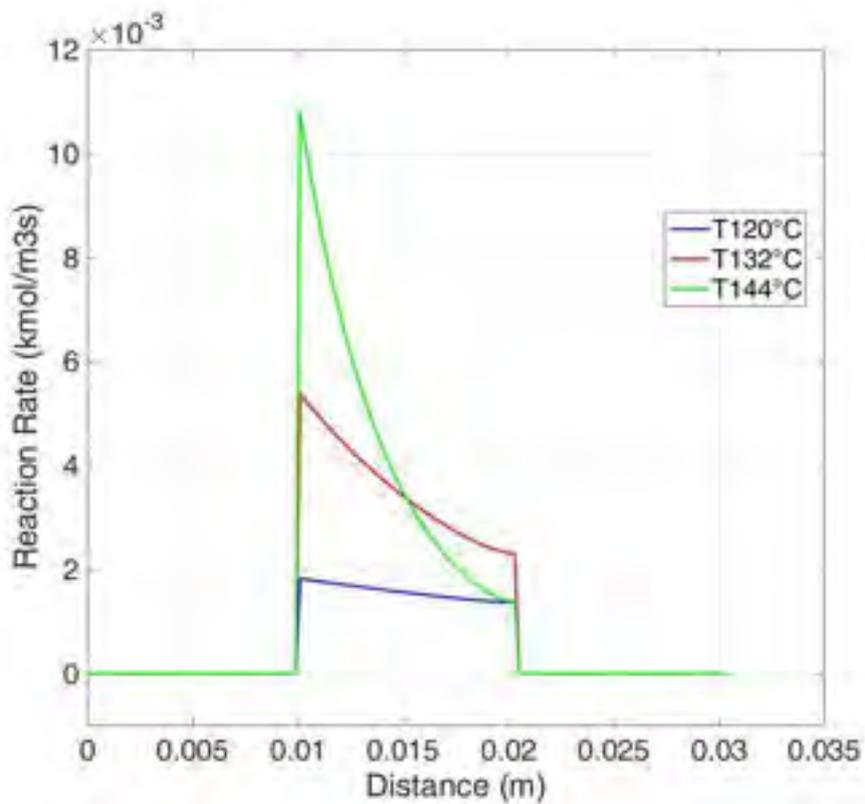


FIG. 10. Profilo del rate di reazione

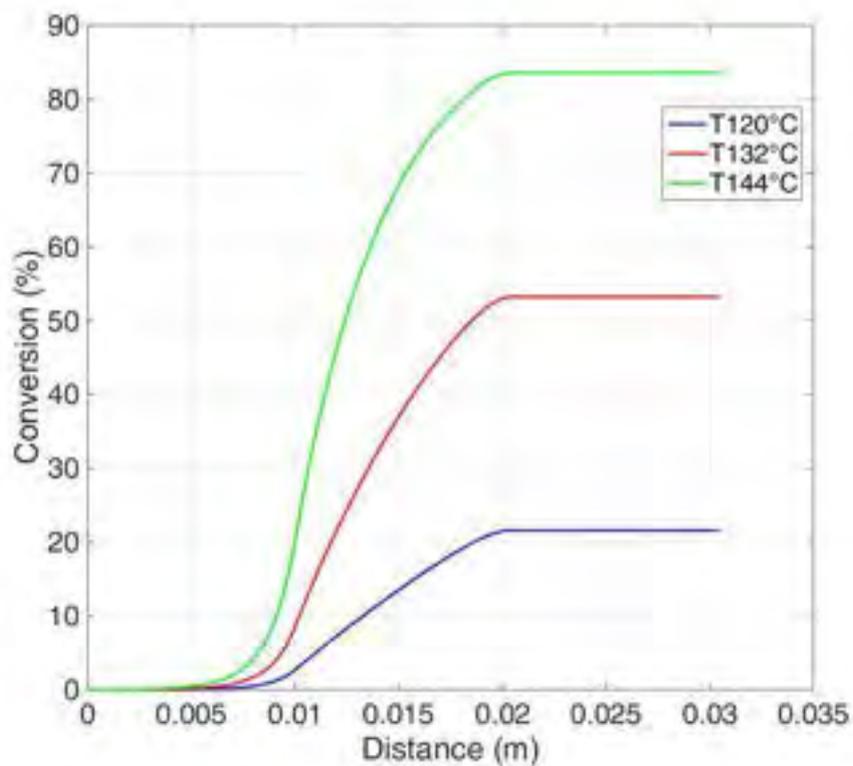


FIG. 11. Profilo della conversione del metanolo

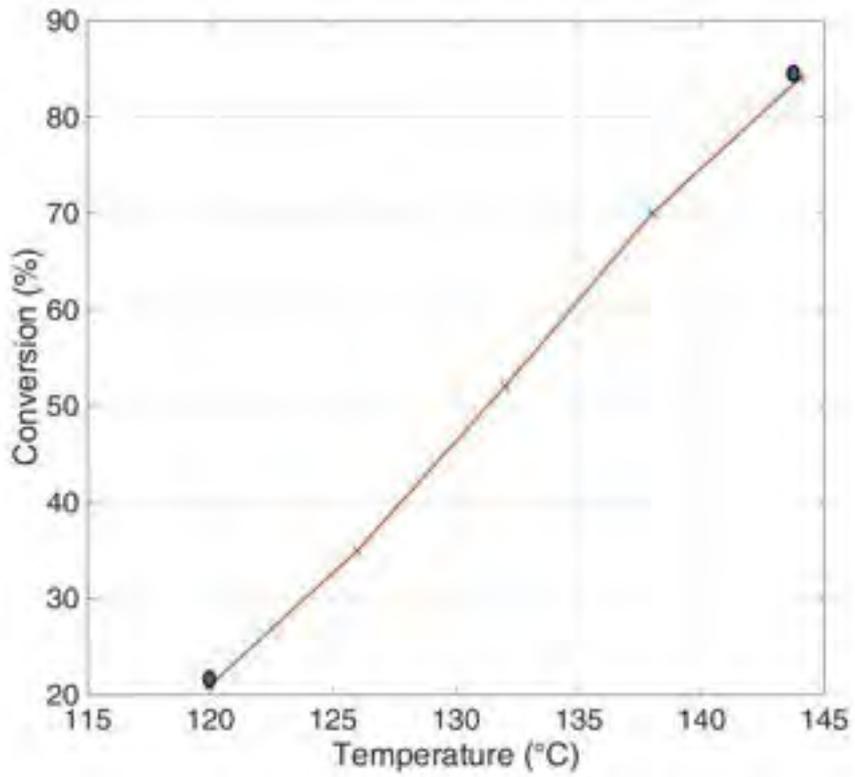


FIG. 12. Andamento della conversione in funzione della temperatura

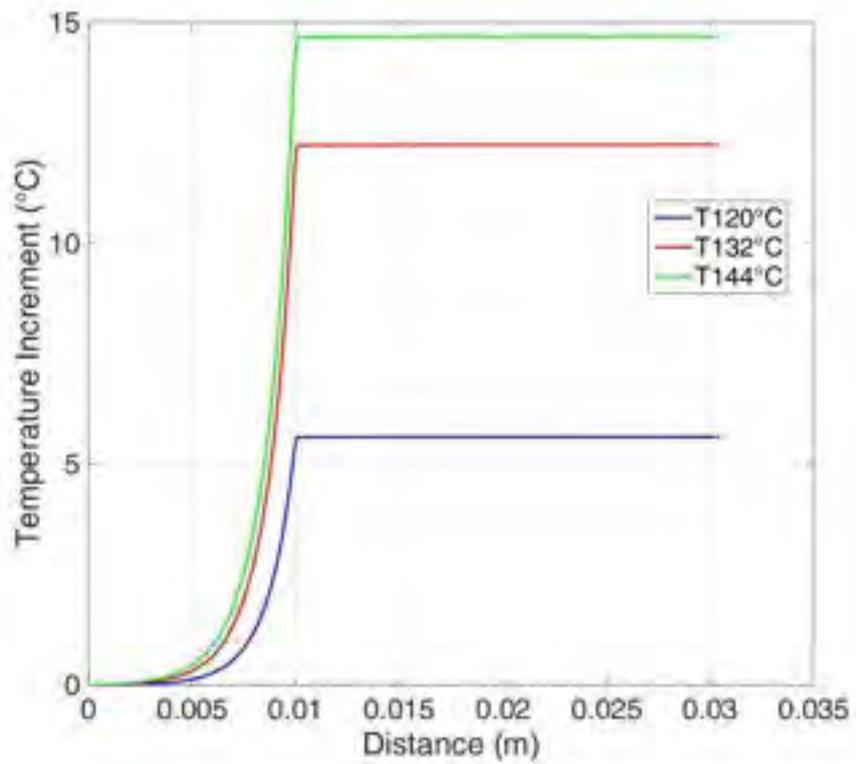


FIG. 13. Profilo dell'incremento di temperatura

## 2.5 Set-up sperimentale per la sintesi diretta del DME da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

Al fine di poter condurre la sintesi diretta del DME da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, è stato progettato e realizzato un impianto scala laboratorio per la sperimentazione anche su correnti gassose in pressione (massimo 10 bar). Tale apparato sperimentale risulta essere molto versatile in quanto attualmente ci consente di poter lavorare anche sulla disidratazione del MeOH.

L'impianto, consta essenzialmente di un sistema di alimentazione, un bubbler, un micro reattore e un forno, un sistema di analisi e acquisizione dati, oltre ai sistemi di controllo di temperatura, pressione e portate. Le linee e i raccordi sono in acciaio inox (Swagelok). L'impianto è alimentato da quattro linee: due di Azoto delle quali una è linea di diluizione, una di Anidride Carbonica e una di Idrogeno. Le prime due linee di gas sono controllate da due Mass Flow Meter/Controller MKS con fondo scala rispettivamente di 10 NmL/min e 500 NI/min, per le operazioni a pressione atmosferica. Le ultime due linee di gas sono controllate da due Mass Flow Meter/Controller (MFM/C) Bronkhorst, serie EI- Flow e sono connessi ad un'unità di controllo on line, per la parte in pressione.

Il forno tubolare verticale apribile è della Carbolite ed è operante a temperature fino a 1000-1200 °C. Attraverso una rampa termica, ci si porta alla temperatura desiderata che poi rimane costante. Si isola con lana di roccia le zone di ingresso e uscita del reattore mentre una termocoppia di tipo K registra la temperatura del reattore.

La figura 14 riporta la foto del reattore e dei vari componenti.



FIG. 14. Fotografia dell'apparato sperimentale

### 3 Conclusioni

Il lavoro svolto, se pure di carattere ancora preliminare, ha permesso di accertare l'opportunità tecnica della ricerca sulle tecnologie di conversione di CO<sub>2</sub> a fuel e chemicals. Il DME è un prodotto che sta suscitando sempre maggiore interesse presso la comunità scientifica internazionale e ci conferma nella iniziale intuizione di affiancare alla conversione a metano la conversione a DME.

L'attività è iniziata con una indagine sui catalizzatori comunemente impiegati per questa trasformazione, allumina e zeoliti, per poi introdurre catalizzatori innovativi e studiarne le peculiari caratteristiche catalitiche. Questi catalizzatori sono caratterizzati dalla funzione acida solfonica che può essere inserita su supporto inorganico (SiO<sub>2</sub>) o su matrice polimerica perfluorurata (Aquivion®).

Dei catalizzatori solfonati sono state studiate le proprietà catalitiche rispetto alla disidratazione del metanolo a pressione atmosferica in un range di temperatura fino a 300 °C. Per l'Aquivion, in particolare, i risultati sono stati positivi: questo materiale è attivo già a meno di 100 °C e mantiene inalterate le sue prestazioni nel tempo. Molto positivo è anche il suo comportamento nei confronti di uno dei tipici inibitori della reazione: l'acqua. L'Aquivion migliora la sua attività catalitica quando al metanolo si aggiunge il 10% di acqua. L'attività sperimentale è stata arricchita di una prima indagine di tipo numerico che concorrerà a definire un quadro cinetico e meccanicistico.

Ultima parte dell'attività è stata la predisposizione di una nuova linea in pressione sul sistema sperimentale già in uso, questo ci consentirà di iniziare lo studio della sintesi diretta del DME da miscele gassose CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> che richiede l'uso di pressioni superiori a quella atmosferica.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] V. Barbarossa, R. Viscardi, "Studio della reazione di disidratazione del metanolo per la produzione di dimetiletere (DME)", Report RdS/PAR/2015/229
- [2] R. Maggi, G. Maestri, "Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori solidi funzionalizzati con gruppi solfonici per la produzione di DME da disidratazione di metanolo", Report RdS/2016/
- [3] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 82, 1 (2005)
- [4] J. J. Spivey, "Review: dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction", *Chem. Eng. Comm.*, 110 (1991),123-142
- [5] W. An, K. I. T. Chuang and A. R. Sanger, "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether by Catalytic Distillation", *Can. J. Chem. Eng.*, 82 (2004),948-955
- [6] B. C. Gates and L. N. Johanson, "The dehydration of methanol and ethanol catalyzed by polystyrene sulfonate resins", *J. Catal.*, 14 (1969),69-76
- [7] L. Bianchi, E. Ballerini, M. Curini, D. Lanari, A. Marrocchi, C. Oldani and L. Vaccaro, "Aquivion PFSA as a Novel Solid and Reusable Acid Catalyst in the Synthesis of 2-Pyrrolidin-2-ones in Flow", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, (2015),1873-1880
- [8] Varisli D., Dogu T., "Production of Clean Transportation Fuel Dimethylether by. Dehydration of Methanol Over Nafion Catalyst", *Journal of Science*, 21, 2 (2008), 37-41
- [9] Ciftci A., Sezgi N.A., Dogu T., "Nafion-Incorporated Silicate Structured Nanocomposite Mesoporous Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 15 (2010), 6753-676
- [10] F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi and F. Yaripour, "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -alumina ", *Fuel*, 87 (2008), 2967-2971
- [11] S. Ilias and A. Bhan, "Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons", *ACS Catalysis*, 3 (2013), 18-31
- [12] Y. Tavan, S. H. Hosseini, M. Ghavipour, M. Nikou, A. Shariati, "From laboratory experiments to simulation studies of methanol dehydration to produce dimethyl ether-Part I: Reaction kinetic study", *Chemical Engineering and Processing* 73 (2013), 144- 150
- [13] J. Bandiera and C. Naccachè, "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres", *Applied Catalysis*, 69 (1991), 139-148

[14] S. Hosseinienejad, A. Afacan and R. E. Hayes, "Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether", Chem. Eng. Res. Des., 90 (2012), 825-833.