



Ricerca di Sistema elettrico

Disidratazione del metanolo a DME su materiali silicoalluminati

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi e Francesco Pancrazzi

DISIDRATAZIONE DEL METANOLO A DME SU MATERIALI SILICOALLUMINATI

Autori Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi e Francesco Pancrazzi

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

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

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I Annualità

Work Package 3: “Power to Gas” (P2G)

Linea di Attività LA 3.12: Power-to-Gas/Liquid: studio di catalizzatori commerciali per la sintesi diretta di DME

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del WP3: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 MATERIALI	7
2.1.1 ZEOLITI BEA	7
2.1.2 SILICOALLUMINATI SAR	8
2.2 PARTE SPERIMENTALE	9
2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE	9
2.3.1 SILICE SOLFONATA	9
2.3.2 POLIMERI PERFLUORURATI	10
2.3.3 SILICOALLUMINATI SAR	11
2.3.4 ZEOLITE H-BEA	12
2.3.5 STABILITÀ E DISATTIVAZIONE	13
3 CONCLUSIONI	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	115

Sommario

La disidratazione del metanolo per la produzione di dimetiletere (DME) è stata affrontata nelle annualità precedenti ed ha portato all'individuazione di una promettente classe di catalizzatori innovativi costituiti da una matrice inorganica (SiO_2 , MCM 41) funzionalizzata con gruppi organo-solfonici.

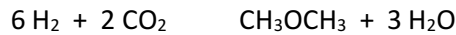
L'attività descritta nel presente report si riferisce all'ampliamento della tipologia di catalizzatori includendo le zeoliti ed i silicoalluminati sia funzionalizzati che non.

Sono state impiegate zeoliti commerciali a vario titolo di allumina e silicoalluminati di sintesi contenenti rapporti variabili Si/Al. Dei vari materiali sono state valutate le proprietà catalitiche ed è stata studiata la stabilità nel tempo e la sensibilità alla presenza di acqua nella miscela di alimentazione.

Lo studio condotto ha confermato l'aumento delle performances dei catalizzatori quando è presente il gruppo fenil-solfonico.

1 Introduzione

Con il PT 2019-21 l'attività sul DME, iniziata col PAR 2015, entra nella fase "one trough". In questa fase sarà affrontato il problema della sintesi diretta del DME da H₂ e CO₂ gassosi secondo la seguente reazione:



La conversione efficiente di 8 moli gassose di reagenti in 4 moli di prodotto richiede l'applicazione di alte pressioni – 50-100 bar -.

La predisposizione di un apparato sperimentale in grado di operare ad alte pressioni necessita di tempo, così la prima annualità del PT è stata impiegata per estendere lo studio sulla disidratazione del metanolo catalizzata da materiali a matrice zeolitica solfonata. Le zeoliti sono alluminosilicati porosi, naturali o sintetici, che vengono largamente utilizzate come catalizzatori e adsorbenti. Esse sono costituite da silicati (SiO₄) e alluminati (ioni AlO₄⁻) legati in una struttura tetraedrica attraverso gli atomi di ossigeno. L'impiego delle zeoliti nella sintesi di idrocarburi dalla disidratazione di composti organici è stato oggetto di studio da quasi un secolo [1]. Per la disidratazione del metanolo, le zeoliti più impiegate sono la ZSM-5 [2-16], la zeolite Y [2, 12, 15], la clinoptilolite [17, 18] e la mordenite [2, 12, 19]. La maggior parte di questi materiali sono usati nella loro forma H indicata come H-ZSM5, H-Y e H-mordenite. Nelle H-zeoliti il protone bilancia la carica negativa del gruppo alluminato per sostituzione di NH⁺ o di Na⁺ [6, 7, 12, 13, 14].

A differenza della γ -Al₂O₃, le zeoliti posseggono sia l'acidità di Lewis che quella di Bronsted per la presenza degli atomi di ossigeno nella struttura zeolitica che indebolisce il legame idrogeno attraverso il parziale trasferimento elettronico [20]. Questo comporta l'adsorbimento preferenziale del metanolo a discapito dell'acqua e quindi, le zeoliti modificate non mostrano una drammatica disattivazione quando l'acqua è presente nel feed iniziale in quanto probabilmente si ha la formazione di complessi che l'acqua forma con i siti acidi delle zeoliti, agendo come donatore debole [7, 21]. Ciò è un vantaggio molto importante sia per la produzione di acqua nella sintesi del metanolo da syngas così come nella disidratazione a DME [22]. D'altro canto, però, la selettività a DME è più bassa in generale nelle zeoliti in quanto, oltre alla formazione di DME, questi materiali catalizzano anche la formazione di idrocarburi; risulta quindi importante il controllo delle condizioni di reazione per controllare la selettività [7, 9]. Un altro importante parametro che ha effetto tanto sulla selettività quanto sulla stabilità nel tempo del catalizzatore è la sua morfologia. Nella mordenite, per esempio, la natura microporosa del materiale è responsabile della rapida disattivazione per la formazione di coke superficiale [17]. Nella ZSM-5 invece alle temperature di usuale esercizio la formazione di coke è notevolmente ridotta [21]. La formazione di coke, se da un lato abbassa l'attività del catalizzatore, dall'altro ha un effetto positivo sulla selettività a DME [7].

Le zeoliti sono composte principalmente da silicati e alluminati legati covalentemente, dove il rapporto Si/Al è molto importante. Infatti, diminuendo tale rapporto aumentano i siti attivi dell'allumina all'interno della struttura zeolitica, aumentando la forza acida. Alte frazioni di allumina aumentano l'attività catalitica nei confronti della disidratazione del metanolo a DME, ma ne riducono la selettività [23, 7]. Inoltre, le zeoliti che possiedono alti contenuti di allumina saranno soggette a parziale disattivazione in presenza di alte pressioni parziali dell'acqua nella miscela gassosa dovuta alla presenza di siti acidi di Lewis. Tuttavia tale processo non è così drammatico così come avviene nella gamma-allumina [4].

Per migliorare la selettività, il controllo dell'acidità e della distribuzione delle dimensioni dei pori nelle zeoliti diventano quindi un parametro fondamentale per massimizzare la sintesi del DME. Una delle strategie più comuni è la modifica delle zeoliti con il sodio [6-8] in quanto si bloccano parzialmente i siti acidi di Bronsted che sono probabilmente responsabili della formazione di idrocarburi. Kim et. al. [6] esaminando gli spettri FTIR delle varie zeolite modificate, trovarono che la banda a 1540 cm⁻¹ associata all'acidità di Bronsted scompariva con l'aggiunta del sodio. Un'altra strategia consiste nel doping della ZSM-5 riducendo i micropori a favore dei mesopori [6, 11]; si ritiene che i micropori limitano la diffusione

nella reazione di disidratazione del metanolo portando così alla formazione di prodotti indesiderati quali idrocarburi e formazione di coke.

Questa strategia di modificazione delle strutture zeolitiche con metalli rappresenta un tema molto attuale nella ricerca degli ultimi anni. Khandan et al. [24] hanno studiato la reazione di disidratazione del metanolo utilizzando vari catalizzatori come la zeolite ZSM-5, la zeolite Y, la mordenite, la ferrierite e la beta zeolite, oltre alla silice e l'allumina. Le reazioni furono condotte a 3 MPa e 523 K in un reattore batch con la concentrazione iniziale di metanolo uguale a 0.962 mol/L. Sotto queste condizioni sperimentali le mordenite modificate con Na e H hanno mostrato la più alta selettività a DME. Inoltre, aumentando il rapporto Si/Al diminuiva sia la conversione che la selettività in quanto si aveva la formazione preferenziale degli idrocarburi anziché del DME. Sulla scia di questi risultati, vari tentativi di miglioramento sono stati fatti attraverso l'impregnazione dell'H-mordenite con metalli quali Cu, Mg, Ni, Zn, Al, Zr and Na. L'introduzione del metallo ha effetti sia sulla distribuzione della forza dei siti acidi in deboli, medi e forti, che sulle caratteristiche strutturali come dimensioni dei pori ed area superficiale.

In conclusione:

- 1) per la formazione di DME è necessario controllare la forza acida;
- 2) la mesoporosità è più importante della microporosità che può limitare la diffusione nella sintesi del DME.

Oltre all'impregnazione con i metalli sono state condotte ricerche anche sull'impregnazione con alogeni. Aboul-Fotouh et al. [28] hanno trattato la mordenite sia con cloruro e fluoruro di ammonio che con acido cloridrico e fluoridrico, per valutare l'effetto dell'alogenazione e dell'idroalogenazione nella reazione di disidratazione del metanolo. L'H-mordenite iniziale possedeva un rapporto Si/Al uguale a 6:1; il successivo doping aumentò questo valore e portò alla scomparsa di cristallinità. Gli autori hanno concluso così che l'allumina veniva rimossa dalla struttura zeolitica via alogenazione, rimpiazzando i legami Si-O-Al con quelli più corti Si-O-Si. L'alogenazione portava a conversioni e selettività a DME più alte; in particolare, l'effetto della fluorurazione fu più significativo di quello della clorazione, e la forma acida del trattamento (idroalogenazione) fu superato dalla sintesi con l'ammonio. Questo lavoro fu continuato nel 2016 [29] con la ZSM-5 zeolite, la mordenite e la zeolite Y, considerando inoltre il potenziale impatto della sonicazione sulla sintesi del catalizzatore. La mordenite Cl-H possedeva un volume dei pori più elevato (0.44 vs. 0.22 cm³/g) rispetto a quella non sonicata; questo effetto fu meno pronunciato nella mordenite F-H. L'ultrasonificazione (effetti della sonicazione e dell'irradiazione ultrasuoni) aumentava l'attività della mordenite e zeolite clorurata ma diminuiva quella fluorurata. Tutto ciò può essere correlato all'aumento dell'area superficiale del materiale; infatti sia la clorurazione che la fluorurazione aumentavano l'attività della H-ZSM-5 così come è stato visto anche per la H-Y zeolite. La differenza nell'attività poteva essere originata dall'aumento dei siti acidi dovuti alla clorurazione e all'aumento della forza acida in seguito alla fluorurazione.

Seo et al. [30] hanno usato per la disidratazione del metanolo la zeolite sintetica W che ha un basso rapporto Si/Al e una grande stabilità termica in quanto si decompone oltre gli 800°C. Sono stati utilizzati due metodi di preparazione; un trattamento idrotermico e un altro con le microonde. Le prime avevano conversioni 3-43% da 250 a 325°C mentre quelle trattate con le microonde, 0-28% nello stesso range di temperatura.

La clinoptilolite è una zeolite naturale comune con un basso rapporto Si/Al e canali aperti con 8 e 10 anelli tetraedrici. Royae et al. [17] hanno utilizzato una clinoptilolite con un rapporto Si/Al di 5.78 per la disidratazione del metanolo. In questo studio sono stati variati la temperatura di calcinazione, la concentrazione delle soluzioni a scambio ionico, il tempo di calcinazione e il tipo di soluzione. Gli autori hanno trovato che tra i vari fattori, quelli più importanti sono il tempo di calcinazione e la concentrazione della soluzione a scambio ionico.

Sia la silice-allumina amorfa che quella zeolitica (es. alluminosilicati e ZSM-5) possono quindi essere usati per la conversione del metanolo [31]. I catalizzatori a base di silice-allumina possiedono siti acidi forti di Bronsted e Lewis, dove i siti di Bronsted possono essere convertiti reversibilmente a Lewis con la

disidratazione ad elevate temperature [4, 32]. La presenza di molti siti acidi forti rende questi materiali più adatti alla conversione del metanolo a idrocarburi pesanti rispetto al DME [31]. Quindi la forza dei siti acidi deve essere controllata necessariamente per la preparazione di un materiale cataliticamente efficiente [33]. Così, fu usato il selettivo avvelenamento dei siti acidi forti attraverso basi deboli [32].

Sui silicoalluminati amorfi sono stati studiati gli effetti della forza acida e del diverso loading di silicio nella conversione diretta a DME. I risultati hanno mostrato una forte dipendenza delle caratteristiche catalitiche dalle modalità di preparazione del materiale. Xu et al. [4] hanno valutato l'effetto del silicio sulle performance di una silice-allumina amorfa commerciale ed hanno osservato come l'aumento della silice comporti una diminuzione della conversione a DME. Al contrario, Takeguchi et al. [35] hanno osservato la performance superiore della silice-allumina ricca di silicio nella sintesi diretta dei DME. Essi prepararono una serie di materiali a base di silice-allumina con differenti loading di silicio via attivazione mecanochimica della miscela del gel di silice e del precursore $Al(OH)_3$ seguita da calcinazione a $550^\circ C$ per 3.5 h. L'aumento del carico di Silicio portò ad un aumento dell'area superficiale e del rapporto dei siti acidi di Brønsted/Lewis mentre la forza acida del catalizzatore non fu modificata. L'abbondanza di siti acidi di Lewis nel catalizzatore con basso loading di silicio rese il materiale più suscettibile alla disattivazione con acqua.

Gli alluminosilicati hanno dimostrato un promettente potenziale per la sintesi di DME per l'abbondanza di siti acidi di Bronsted; il rapporto Al/Si è un importante fattore nell'attività catalitica del catalizzatore [36, 37]. Varisli et al. [37] sintetizzarono una serie di alluminosilicati mesoporosi con vari rapporti di Al/Si nel range di 0.03–0.18 attraverso la sintesi idrotermica di silicato di sodio e nitrato di alluminio in presenza di surfattante. Il catalizzatore con il rapporto Al/Si uguale a 0.09 possedeva performance superiore senza la formazione di coke durante la reazione (fino a $400^\circ C$). La conversione di metanolo e la selettività a DME aumentava con la temperatura di reazione e raggiunse il 78 e il 99% rispettivamente a $400^\circ C$.

Il nostro studio ha riguardato due classi di zeoliti, una commerciale indicata con la sigla BEA e l'altra sintetizzata presso l'Università di Parma, individuata con la sigla SAR. Delle due classi di zeoliti, funzionalizzate e non, sono state studiate le attività catalitiche al variare della loro composizione espressa in termini di rapporto Si/Al.

E' proseguita inoltre la caratterizzazione dei catalizzatori solfonati usati nelle precedenti annualità in termini di stabilità nel tempo e disattivazione con acqua.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali

2.1.1 Zeoliti BEA

Le zeoliti Beta furono sintetizzate per la prima volta nel 1967 [38] mentre la loro struttura fu determinata definitivamente vent'anni dopo, nel 1988 [39,40]. Questa zeolite costituita da un sistema di 12 anelli con canali tridimensionali che si intersecano mutualmente ha alta stabilità, rapporti Si/Al che vanno da 10 a più di 100, ed è di solito nella forma di piccoli cristalliti nel range di 20-50 nm [41,42]. E' generalmente accettato che la zeolite Beta ha una struttura ordinata a caso di due polimorfi cresciuti e mescolati insieme, A e B [40, 43]. Il polimorfo A presenta una sequenza ABAB (...) mentre il polimorfo B una sequenza ABCA(...), come si può vedere nella Figura 1 [44]. A causa di questa struttura disordinata, l'Associazione Internazionale delle Zeoliti (IZA), nel 1992, ha aggiunto un asterisco al prefisso dato alla zeolite Beta, *BEA, [45].

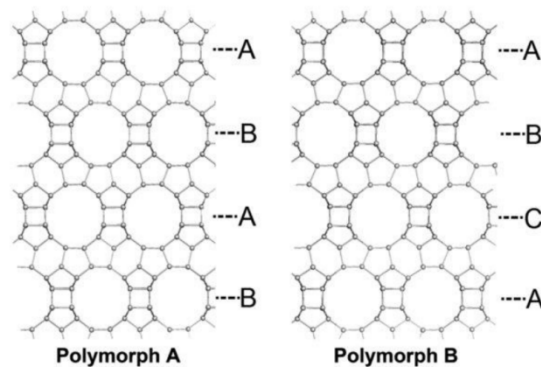


Figura 1. Ordini dei poliformi A e B nelle zeoliti BEA [44]

La struttura disordinata delle zeoliti Beta e le piccole dimensioni dei cristalliti le rendono altamente attive come catalizzatori [40, 42]. Mentre le direzioni a e b sono canali senza ostacoli, i canali nella direzione c sono condizionati dalle faglie causate dalle sovrapposizioni di diversi polimorfi, e quindi hanno una tortuosità maggiore [40], come mostrato nella Figura 2 [45]. I canali lineari delle direzioni a e b hanno pori aperti di $7.5 \times 5.7 \text{ \AA}$, mentre i canali tortuosi della direzione c hanno pori aperti di $6.5 \times 5.6 \text{ \AA}$ [39].

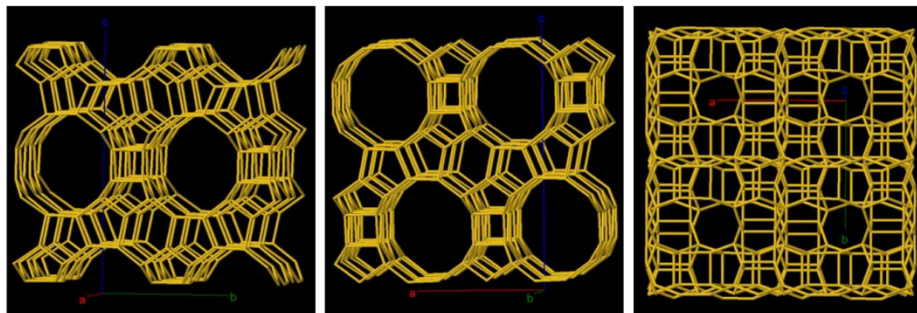


Figura 2. Sistema dei canali nelle zeoliti Beta lungo le direzioni a, b e c [45]

Come descritto sopra, dovuta alla sua inusuale configurazione e alle dimensioni generalmente piccole dei cristalliti, le zeoliti beta sono dei buoni catalizzatori, e sono usati in numerosi processi che coinvolgono idrocarburi quali: l'alchilazione dell'isobutano/butano, la produzione di cumene via alchilazione di benzene con propene, cracking, l'idroisomerizzazione dei lubrificanti e in altre sintesi organiche [41, 46].

I catalizzatori *H-BEA utilizzati in questo lavoro sono prodotti commerciali della SUD-CHEMIE AG-Munchen, e sono stati utilizzati come ricevuti in quanto nella loro forma protonica hanno una natura totalmente acida.

2.1.2 Silico alluminati SAR

La procedura di sintesi degli alluminosilicati SAR e dei SAR solfonati (SAR-S) a vario titolo è riportata di seguito.

Il supporto silicoalluminato è stato preparato mediante tecnica SOL-GEL mescolando le opportune dosi di tetraetilortosilicato (TEOS) (12,5 ml) e alluminio triisopropossido (AIP) in opportune quantità per ottenere differenti SAR: 1,79 g per ottenere SAR 12, 3,58 g per il SAR 6,2 e 7.2 g per il SAR 3,2. Alla soluzione

omogenea composta da TEOS, AIP e etanolo (7,5 ml) vengono aggiunti, tramite imbuto sgocciolatore, NH_4OH (2.4 ml 30%) e H_2O (2.6 ml) come agenti di gelazione. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione alla temperatura di riflusso fino alla completa gelazione (tempo variabile a seconda del SAR 15-45 min). Il gel viene asciugato in stufa alla temperatura di 100°C e, dopo essere stato lavato con etanolo, viene calcinato alla temperatura di 400°C per 72h.

Il materiale silicoalluminato ottenuto col metodo precedente (2,5 g) viene posto a riflusso per 24 h con feniltrietossi silano (1 ml, 4,15 mol) in toluene (25ml); il solido così ottenuto viene filtrato e lavato con Toluene e asciugato in stufa per una notte a 100°C . Il pendaglio solfonico così supportato viene quindi solfonato refluendo il materiale con acido clorosolfonico (8ml) sotto agitazione per 4 h in 1,2 dicloroetano (30 ml). Il catalizzatore solido, viene poi recuperato e lavato abbondantemente con 1,2 dicloroetano (3*20ml), acetone (3*20 ml) e infine con acqua (3*50 ml).

2.2 Parte sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato è già stato descritto nei precedenti report [47]. I catalizzatori solfonati $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ad acidità compresa fra 0.37 e 0.589 mmol H^+/g sono già stati discussi nei precedenti report [48] e lì si rimanda per la procedura di sintesi e per la loro prima caratterizzazione catalitica.

Per la valutazione della disattivazione con acqua è stata aggiunta acqua in misura del 10 % al metanolo di alimentazione. La stabilità nel tempo è stata valutata mantenendo la temperatura a 260, 280 e 300°C ed il flusso di metanolo gassoso a 1.15 sccm; i tempi sono stati compresi fra 20 h e 50 h.

E' stata valutata inoltre la disattivazione del perfluorurato Nafion con le stesse modalità, ma a temperatura di 140°C .

2.3 Risultati e discussione

2.3.1 Silice solfonata

Le proprietà catalitiche della silice solfonata con pendaglio propil-solfonico e fenil-solfonico sono state ampiamente discusse nei report delle precedenti annualità [47, 48, 49, 50] e sono state riportate in paper e convegni [51, 52, 53,54].

Per completare lo studio su questo materiale è stata valutata la risposta del catalizzatore $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ alla presenza di acqua nel metanolo di alimentazione. Il flusso d'ingresso al reattore catalitico è costituito da metanolo ed acqua (10 %) e la temperatura di reazione è stata fissata a 260°C . La valutazione delle prestazioni del catalizzatore in presenza di acqua sono particolarmente importanti perché l'acqua è, assieme al DME, uno dei prodotti della disidratazione del metanolo. Inoltre, in vista della sintesi diretta da miscele gassose CO_2/H_2 , la presenza di acqua nel flusso di CO_2 , in dipendenza della sua genesi, è un evento altamente probabile. Il catalizzatore di riferimento per la disidratazione del metanolo, cioè l'allumina, mostra una marcata disattivazione quando si usa metanolo contenente acqua al 10 %. Nella successiva Figura 3 è riportata la conversione a DME alla temperatura di 260°C per due catalizzatori solfonati di diversa acidità: 0.37 mmol H^+/g e 0.589 mmol H^+/g . nella stessa figura è riportato, per confronto, l'andamento della conversione a DME per l'allumina.

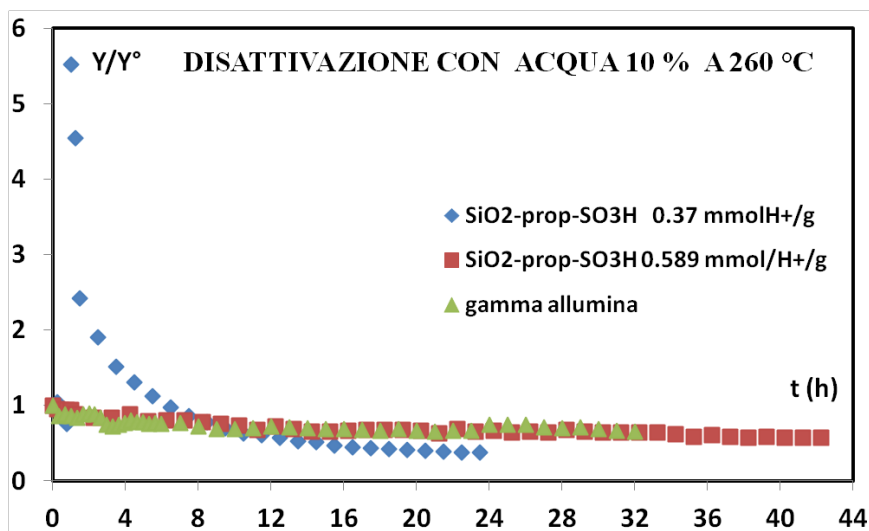


Figura 3. Test di disattivazione con H₂O a 260°C

Y/Y° indica la conversione a DME rispetto al suo valore iniziale. Come si può vedere il catalizzatore funzionalizzato, ad alta acidità, ha un comportamento analogo all'allumina. La conversione iniziale si riduce a poco meno del 60 % in 43 h. Questo effetto è riportato in letteratura [55] ed è interpretato come il risultato della competizione dell'acqua per gli stessi siti catalitici del metanolo.

Il catalizzatore con acidità 0.37 mmol H⁺/g, mostra una violenta attivazione iniziale seguita da una disattivazione esponenziale con una repentina riduzione della conversione che poi degrada lentamente fino a ridursi del 60 % rispetto al suo valore iniziale in circa 25 h di esercizio. Bisogna comunque notare che la conversione iniziale per l'allumina è superiore al 40 % mentre per i due solfonati è di circa il 4 %. Come già riportato precedentemente, la silice non presenta attività catalitica nei confronti della disidratazione del metanolo e la solfonazione non riesce a migliorare in maniera apprezzabile le prestazioni di questo materiale

2.3.2 Polimeri perfluorurati

E' stato riportato precedentemente [50] come i polimeri perfluorurati abbiano mostrato buone caratteristiche catalitiche nella disidratazione del metanolo a DME, in virtù della loro elevata acidità. Il Nafion è stato riportato come efficiente catalizzatore in una varietà di reazioni [56, 57]. Noi abbiamo introdotto, per la prima volta, l'Aquivion come catalizzatore per la sintesi di DME da metanolo ed abbiamo mostrato le grandi potenzialità di questo materiale che, grazie alla sua alta acidità riesce ad essere efficace nella disidratazione del metanolo già a temperature inferiori a 100 °C. Il principale limite al suo impiego deriva dalla bassa area superficiale e dalla sensibilità alla temperatura. Ottime sono invece le prestazioni dell'Aquivion nei confronti della presenza di acqua nella miscela di alimentazione: abbiamo registrato un aumento della conversione nel tempo quando al metanolo è stata aggiunta acqua (10 %). Lo stesso andamento non è stato osservato nel Nafion che invece ha mostrato, nelle stesse condizioni, una graduale disattivazione. Nella Figura 4 è riportata la resa di conversione a DME rispetto a quella iniziale, in funzione del tempo per Aquivion e per Nafion a 140 °C.

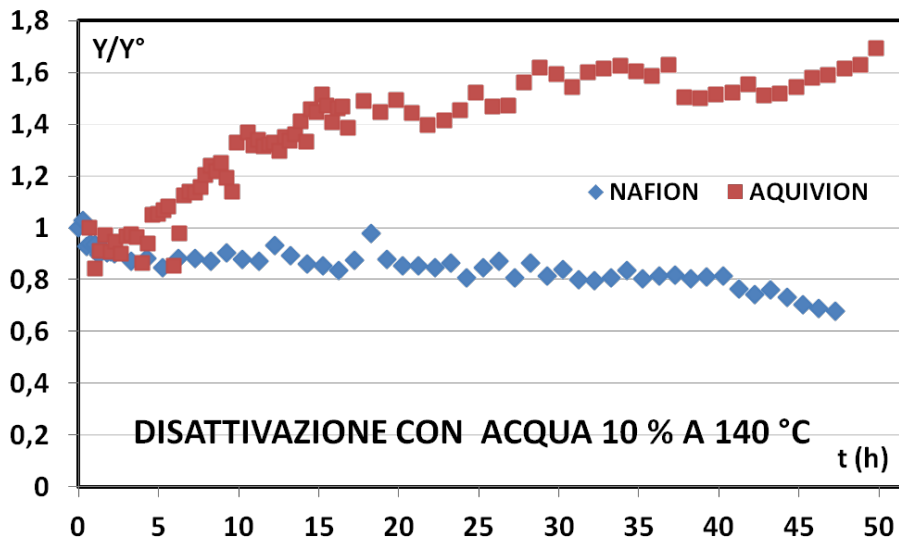


Figura 4. Test di disattivazione con H₂O a 140°C

L'aumento della conversione, nel caso dell'Aquivion, può essere ascritto ad una sorta di *cleaning* della superficie catalitica ad opera dell'acqua rispetto a possibili prodotti carboniosi formati. Lo stesso effetto non è presente col Nafion che riduce gradualmente la resa di conversione ed in circa 50 h perde quasi il 40 % della efficienza iniziale.

2.3.3 Silicoalluminati SAR

Sono stati testati 3 tipi diversi di silicoalluminati SAR per i quali i rapporti Si/Al sono 3.2, 6.4 e 12.5; la frazione di silice è via via crescente passando da SAR 3.2 a SAR 12.5. I rapporti Si/Al si riferiscono ai rapporti con cui i rispettivi precursori sono stati miscelati durante la sintesi. Non avendosi sottoprodotti o materiale di risulta durante la sintesi, si ritiene che lo stesso rapporto sia mantenuto nel materiale finale. I vari catalizzatori SAR e SAR-S risultano costituiti da una matrice amorfa.

La conversione a DME è riportata nella Figura 5 per i tre diversi silicoalluminati. Nella stessa figura, sono riportate le conversioni dei rispettivi silicoalluminati funzionalizzati col gruppo fenil-solfonico.

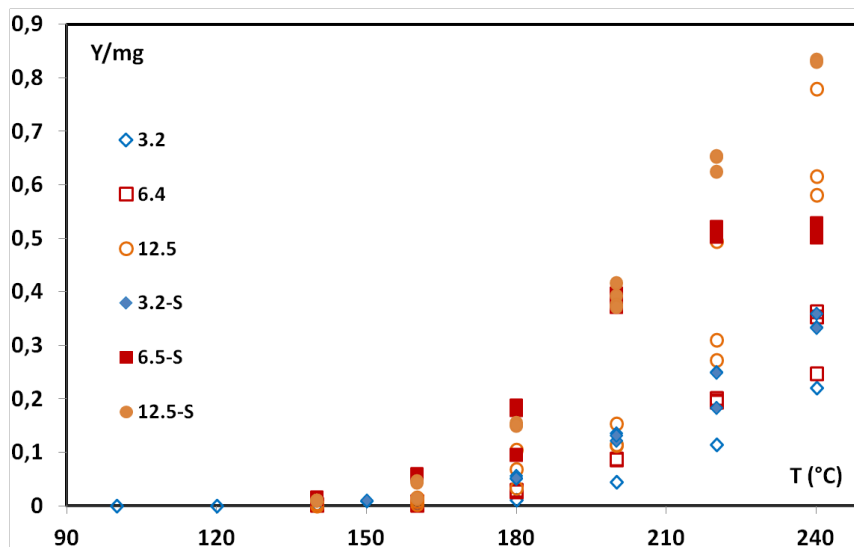


Figura 5. Resa di conversione a DME per le zeoliti sintetizzate

La resa di conversione è rapportata alla massa di catalizzatore e la temperatura è compresa fra 100 e 250 °C. Possiamo notare come all'aumentare della frazione di silice aumenta la resa di conversione per tutte le temperature. L'introduzione della funzione fenil-solfonica ha effetti positivi per tutti i catalizzatori portando ad un netto aumento della resa a tutte le temperature. Poiché la funzionalizzazione è a carico della componente silicea, è da attendersi un maggiore grado di solfonazione nella SAR 12.5 e poi SAR 6.5 ed infine SAR 3.2. Le acidità misurate sui materiali solfonati confermano quanto atteso; infatti i risultati sono riassunti nella seguente tabella 1:

Tabella 1. Acidità dei silicoalluminati

Catalizzatore	Acidità (mmoli H ⁺ /g)
SAR 3.2-S	0.6
SAR 6.5-S	0.7
SAR 12.5-S	0.9

2.3.4 Zeoliti H-BEA

Le zeoliti H-BEA utilizzate, presentano rispetto ai silicoalluminati, una frazione di allumina molto inferiore ed hanno una struttura μ -cristallina. La presenza di una fase μ -cristallina potrebbe essere la ragione della loro maggiore attività catalitica rispetto alle SAR, come mostrato nella Figura 6 che riporta la resa di conversione normalizzata alla massa di catalizzatore in funzione della temperatura, fino a 200 °C.

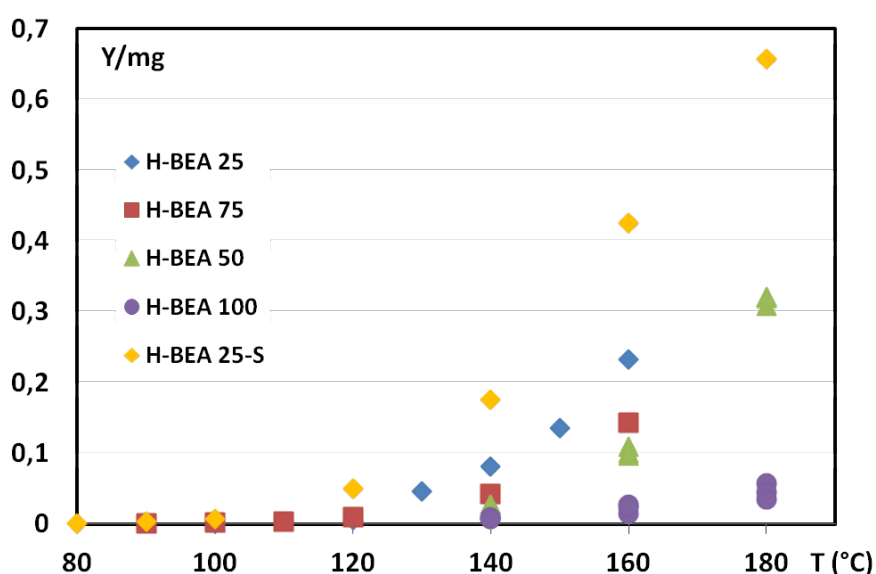


Figura 6. Resa di conversione a DME per le zeoliti H-BEA

In questo tipo di materiale, si nota come l'efficienza catalitica aumenti con l'aumentare della frazione di allumina; le conversioni infatti aumentano passando da H-BEA 100 ad H-BEA 25. Anche in questo caso la solfonazione ha l'effetto di migliorare le proprietà catalitiche come è evidente dall'andamento riportato per la H-BEA 25-S

2.3.5 Stabilità e disattivazione

Per stabilità intendiamo la valutazione delle prestazioni catalitiche, attraverso la resa di conversione, nel tempo. Per disattivazione intendiamo la valutazione delle proprietà catalitiche, attraverso la resa di conversione, quando la miscela di alimentazione è costituita da metanolo e acqua (10 %). La Figura 7 riporta gli andamenti nel tempo per la zeolite H-BEA 25 e H-BEA 25-S alla temperatura di 260 °C.

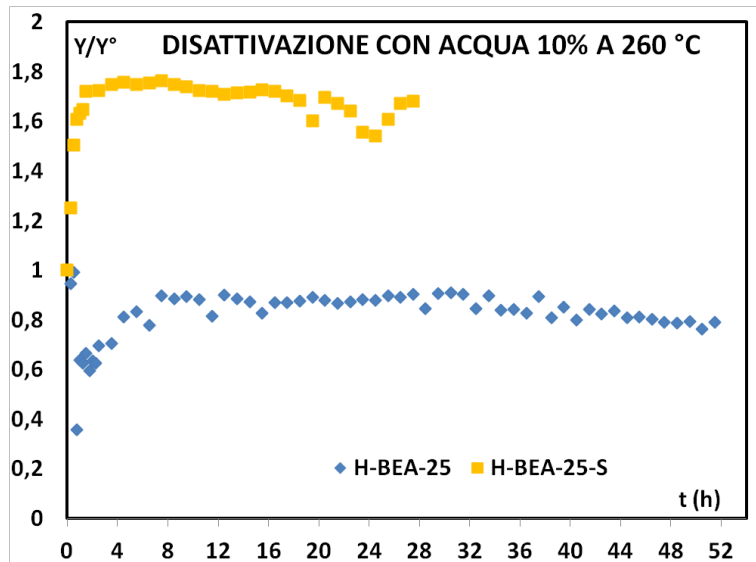


Figura 7. Test di disattivazione con H₂O a 260°C le zeoliti H-BEA-25 e H-BEA-25-S

Come si nota dalla figura nel caso della H-BEA 25 si ha una iniziale rapida disattivazione seguita da una graduale ripresa fino a valori confrontabili con quelli iniziali dopo circa 20 h. L'effetto positivo della solfonazione è chiaramente evidente in figura con una attivazione iniziale che perdura nel tempo. Questi comportamenti potrebbero essere attribuiti ad un effetto combinato di deposizione di coke (inibente) e di *cleaning* dell'acqua. Sul catalizzatore H-BEA 25, a 260 °C, potrebbe essere veloce la formazione di coke che in seguito viene rimosso dall'acqua prodotta dalla reazione; sul catalizzatore H-BEA 25-S non si ha formazione di coke. La presenza di acqua nella miscela di alimentazione, disattiva il catalizzatore H-BEA in maniera permanente. In Figura 8 è riportato l'effetto per i catalizzatori H-BEA 25, H-BEA 50 ed H-BEA 100.

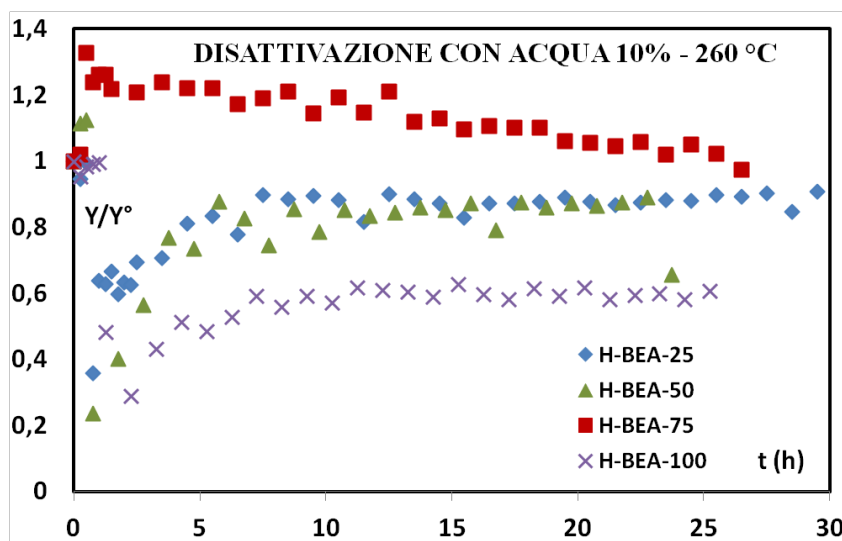


Figura 8. Test di disattivazione con H₂O a 260°C le zeoliti H-BEA

Gli andamenti sono analoghi per i tre materiali con l'H-BEA 100 che peggiora notevolmente la resa di conversione che cala in 5 h a circa il 60 % del suo valore iniziale.

La solfonazione della H-BEA 25 migliora le prestazioni del catalizzatore come è evidente dai dati riportati nella successiva Figura 9.

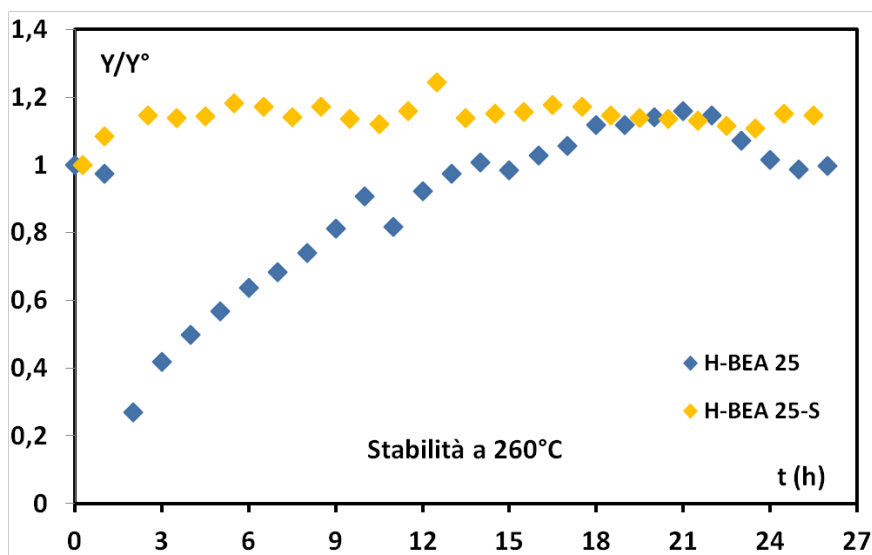


Figura 9. Test di stabilità nel tempo a 260°C le zeoliti H-BEA-25 e H-BEA-25-S

Si ha un rapido incremento della resa di conversione che si stabilizza a valori superiori a quello iniziale.

3 Conclusioni

L'attività di questo primo anno del triennio 2019-21 ha permesso di estendere lo studio sulla disidratazione del metanolo ad una nuova classe di catalizzatori: zeoliti e silicoalluminati. Questi materiali si sono mostrati stabili e selettivi nei confronti della produzione di DME fino alla temperatura di circa 200 °C. La funzionalizzazione col gruppo fenilsolfonico migliora sia le proprietà catalitiche, in termini di resa di conversione, che la stabilità dei materiali tanto nei confronti dell'alimentazione con solo metanolo che nell'alimentazione con miscele metanolo/acqua (10 %).

Fra i materiali polimerici perfluorurati, l'Aquivion si è dimostrato superiore al Nafion sia come efficienza catalitica che come stabilità nei confronti delle miscele metanolo/acqua.

La buona efficienza di questi ultimi catalizzatori, attivi già a temperature inferiori a 100 °C, pone le basi per un loro positivo impiego, in forma modificata, nella sintesi diretta del DME da miscele gassose CO₂/H₂.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. O. Jaeger, "Catalytic dehydration of organic compounds", US Patent 1914722, 1933.
2. S. Hosseininejad, A. Afacan, and R. Hayes, "Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether" *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90 no. 6 (2012), pp. 825–833.
3. I. Sierra, J. Ereña, A. Aguayo, J. Arandes, A. Gayubo, and J. Bilbao, "Optimum water/syngas molar ratio in the feed for minimizing deactivation by coke in the single step synthesis of DME", *Abstracts of Papers, Proc. Sixth Eur. Congr. Chem. Eng. (ECCE-6)*, Copenhagen, 2007, pp. 16–20.
4. M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", *Appl. Catal., A*, vol. 149, no. 2 (1997), pp. 289–301.
5. V. Vishwanathan, K. W. Jun, J. W. Kim, and H. S. Roh, "Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts", *Appl. Catal., A* vol. 276 (2004), pp. 251–255.
6. S. D. Kim, S. C. Baek, Y. J. Lee, K. W. Jun, M. J. Kim, and I. S. Yoo, "Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether", *Appl. Catal., A*, vol. 309, no. 1 (2006), pp. 139–143.
7. S. Jiang, J. S. Hwang, T. H. Jin, T. Cai, W. Cho, Y. S. Baek, and S. E. Park, "Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 25, no. 2 (2004), pp. 185–189.
8. J. H. Kim, M. J. Park, S. J. Kim, O. S. Joo, and K. D. Jung, "DME Synthesis from Synthesis Gas on the Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5", *Appl. Catal. A*, vol. 264 no. 1 (2004), pp. 37–41.
9. O. S. Joo, K. D. Jung, and S. H. Han, "Modification of H-ZSM-5 and γ -Alumina with Formaldehyde and its Application to the Synthesis of Dimethyl Ether from Syn-gas", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 23 no. 8 (2002), pp. 1103–1105.
10. J. Xia, D. Mao, B. Zhang, Q. Chen, and Y. Tang, "One-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas with Fe-modified Zeolite ZSM-5 as Dehydration Catalyst", *Catal. Lett.*, vol. 98, no. 4 (2004), pp. 235–240.
11. Y. Sang, H. Liu, S. He, H. Li, Q. Jiao, Q. Wu, and K. Sun, "Catalytic Performance of hierarchical H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether", *J. Energy Chem.*, vol. 22, no. 5 (2013) pp. 769–777.
12. L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, P. Munno, J. Rodríguez, S. Dupuy, S. Pallier, I. Pitault, and C. De Bellefon, "Methanol dehydration over commercially available zeolites: Effect of hydrophobicity", *Catal. Today*, vol. 215 (2013), pp. 239–242.
13. Ordonsky, V., Cai, M., Sushkevich, V., Moldovan, S., Ersen, O., Lancelot, C., Valtchev, V., and Khodakov, A., *Appl. Catal., A*, 2014, vol. 486, pp. 266–275.
14. D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, and Q. Chen, "Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component", *J. Catal.*, vol. 230 no. 1 (2005), pp. 140–149.
15. A. C. Sofianos, and M. S. Scurrill, "Conversion of synthesis gas to dimethyl ether over bifunctional catalytic systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 11 (1991), pp. 2372–2378.
16. M. Migliori, A. Aloise, E. Catizzone, and G. Giordano, "Kinetic analysis of methanol to dimethyl ether reaction over H-MFI catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 38 (2014), pp. 14885–14891.
17. S. J. Royae, M. Sohrabi, and C. Falamaki, "Methanol dehydration to dimethyl ether using modified clinoptilolite", *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 25, no. 4 (2007), pp. 1149–1160.
18. R. Khoshbin, and M. Haghghi, "Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 6 (2013), pp. 1111–1122.
19. J. Bandiera, and C. Naccache, "Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres", *Appl. Catal.*, vol. 69, no. 1 (1991), pp. 139–148.
20. C. Mirodatos, and D. Barthomeuf, "Superacid sites in zeolites", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 2 (1981), pp. 39–40.
21. R. Montesano Lopez, Selectivity and deactivation in the single-stage synthesis of dimethyl ether from CO₂/CO/H₂, PhD Thesis, London: Imperial College, 2014.
22. M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalyst", *Appl. Catal., A*, vol. 149, no. 2 (1997), pp. 289–301.

23. W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength", *ACS Catal.*, vol. 5, no. 12 (2015), pp. 7186–7193.
24. N. Khandan, M. Kazemeini, and M. Aghaziarati, "Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether", *Appl. Catal., A*, vol. 349, nos. 1–2 (2008), pp. 6–12.
25. S. Hassanpour, F. Yaripour, and M. Taghizadeh, "Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether", *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 10 (2010) pp. 1212–1221.
26. J. Zheng, J. Ma, Y. Wang, Y. Bai, X. Zhang, and R. Li, "Synthesis and Catalytic Property of a Zeolite Composite for Preparation of Dimethyl Ether from methanol dehydration", *Catal. Lett.*, vol. 130, nos. 3–4 (2009), pp. 672–678.
27. Y. Wang, W. L. Wang, Y. X. Chen, J. J. Zheng, and R. F. Li, "Synthesis of dimethyl ether from syngas using hierarchically porous composite zeolite as the methanol dehydration catalyst", *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 41, no. 7 (2013), pp. 873–880.
28. S. M. K., Aboul-Fotouh, N. A. K. Aboul-Gheit, and M. M. I. Hassan, "Conversion of methanol using modified H-MOR zeolite catalyst", *Chin. J. Catal.*, vol. 32, nos. 3–4 (2011), pp. 412–417.
29. S. M. K. Aboul-Fotouh, N. A. K. Aboul-Gheit, and M. A. Naghmash, "Dimethyl ether production on zeolite catalysts activated by Cl⁻, F⁻ and/or ultrasonication", *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 44, no. 4 (2016), pp. 428–436.
30. C. W. Seo, K. D. Jung, K. Y. Lee, and K.S. Yoo, "Dehydration of methanol over Nordstandite based catalysts for dimethyl ether synthesis", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, no. 5 (2009), pp. 649–652.
31. R. Espinoza, C. Stander, and W. Mandersloot, "Catalytic conversion of methanol to hydrocarbons over amorphous or zeolitic silica-alumina", *Appl. Catal.*, vol. 6, no. 1 (1983), pp. 11–26.
32. J. M. Parera, and N. S. Figoli, "Active sites and mechanisms of dehydration of methanol and methylation of methylaniline on alumina and on silica-alumina", *J. Catal.*, vol. 14, no. 4 (1969), pp. 303–310.
33. J. J. Spivey, *Chem. Eng. Commun.*, "Review: dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction", vol. 110, no. 1 (1991), pp. 123–142.
34. K. W. Jun, H. S. Lee, H. S. Roh, and S. E. Park, "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid acid catalysts", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 23, no. 6 (2002), pp. 803–806.
35. T. Takeguchi, K. I. Yanagisawa, T. Inui, and M. Inoue, "Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethylether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids", *Appl. Catal., A*, vol. 192, no. 2 (2000), pp. 201–209.
36. M. D. Alba, A. A. Romero, M. L. Ocelli, and J. Klinowski, "Kinetic studies of the dehydration of methanol over aluminosilicate and gallosilicate offretites", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, no. 6 (1997), pp. 1221–1224.
37. D. Varişli, K. C. Tokay, A. Ciftçi, T. Doğu, and G. Doğu, "Methanol dehydration reaction to produce clean diesel alternative dimethylether over mesoporous aluminosilicate-based catalysts", *Turk. J. Chem.*, vol. 33, no. 3 (2009), pp. 355–366.
38. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, "Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite" New York, United States of America Patent US3308069, 7 March 1967.
39. J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. Rohrman, J. Wood, G. Kerr and W. J. Rohrbaugh, "The framework topology of zeolite beta," *Zeolites*, vol. 8:6, pp. 446-452, 1988.
40. J. M. Newsam, M. J. Treacy and W. T. Koetsier, "Structural Characterization of Zeolite Beta," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 420, pp. 375-405, 1988.
41. K. Shanjiao, G. Yanjun, D. Tao, Z. Ying and Z. Yanying, "Preparation and Characterization of Zeolite Beta with Low SiO₂/Al₂O₃ Ratio," *Petroleum Science*, vol. 4:1, pp. 70-74, 2007.
42. J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. Râmoa Ribeiro and M. Guisnet, "Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, pp. 251-262, 2003.
43. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs and J. C. Jansen, Eds., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Second ed., Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2001.

44. M. Tong, D. Zhang, W. Fan, J. Xu, L. Zhu, W. Guo, W. Yan, J. Yu, S. Qiu, J. Wang, F. Deng and R. Xu, "Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route," *Nature: Scientific Reports*, vol. 5:11521, 2015.
45. International Zeolite Association, "Framework Type *BEA," [Online]. Available: http://rcsr.fos.su.se/IZA-SC/ftc_fw.php?STC=BEA.
46. A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, I. Gener and M. Guisnet, "Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 316, pp. 75-82, 2007.
47. V. Barbarossa, R. Viscardi, "Utilizzo della CO₂ per la produzione di combustibili", Report RdS/PAR2014/251.
48. V. Barbarossa, R. Viscardi, "Studio della reazione di disidratazione del metanolo per la produzione del dimetiletere (DME)", RdS/PAR2015/229.
49. V. Barbarossa, R. Viscardi, "Studio della disidratazione del metanolo a dimetiletere (DME)", RdS/PAR2016/203.
50. V. Barbarossa, R. Viscardi, "Messa a punto di un processo di conversione catalitica di miscele gassose CO₂/H₂ in dimetiletere (DME)", RdS/PAR2017/215.
51. V. Barbarossa, R. Viscardi, D. Mirabile Gattia, G. Maestri, R. Maggi, E. Paris, "Sulfonated catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether (DME)", *Materials Research Bulletin* 113 (2019) 64–69.
52. V. Barbarossa, R. Viscardi, A. Di Nardo, A. Santagata, "Kinetic parameter estimation for methanol dehydration to dimethyl ether over sulfonic and polymeric acid catalysts", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020 DOI:10.1002/jctb.6372.
53. R. Viscardi, V. Barbarossa, D. Mirabile Gattia, R. Maggi, G. Maestri, E. Paris, "Catalytic conversion of methanol to dimethyl ether (DME) over supported sulfonic acid catalysts", 3rd International Conference on Applied Surface Science, June 17-20, 2019, Pisa.
54. F. Pancrazzi, R. Viscardi, V. Barbarossa, R. Maggi "P2G: From Hydrogen To Oxygenated Fuels", First Italian Conference on Carbon Dioxide Capture and Utilization, December 5-6, 2019, Bari.
55. F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina", *Fuel* 87 (2008) 2967–2971.
56. G. A. Olah, S. I. Pradeep, G. K. S. Prakash, "Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H) Catalysis in Synthesis", *Synthesis* (1986) 513-531.
57. M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q- Sun, "High Surface Area Nafion Resin/ Silica Nanocomposites: A New Class Of Solid Acid Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7708-7715.