



## Ricerca di Sistema elettrico

Studio dei processi chimico-fisici di upgrading  
del biogas a biometano con separazione di CO<sub>2</sub>  
mediante assorbimento con soluzioni amminiche  
in solvente organico

*S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni*



## STUDIO DEI PROCESSI CHIMICO-FISICI DI UPGRADING DEL BIOGAS A BIOMETANO CON SEPARAZIONE DI CO<sub>2</sub> MEDIANTE ASSORBIMENTO CON SOLUZIONI AMMINICHE IN SOLVENTE ORGANICO

S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni (Università di Firenze, Dipartimento di Chimica)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO<sub>2</sub> mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico"

Responsabile scientifico ENEA: Giulia Monteleone

Responsabile scientifico Università di Firenze: Piero Stoppioni

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 LA CATTURA DI CO <sub>2</sub> IN SOLVENTI NON ACQUOSI .....	6
2.1 STUDIO DELL'EFFICIENZA DI ASSORBIMENTO E DI DESORBIMENTO DI CO <sub>2</sub> CON AMMINE SINGOLE, MISCELE DI AMMINE E SOLVENTI ORGANICI IN PROCESSI BATCH .....	6
2.2 LA CHIMICA DELL'ASSORBIMENTO DI CO <sub>2</sub> NEI SOLVENTI ORGANICI E L'ANALISI DELLE SOLUZIONI CARBONATATE MEDIANTE SPETTROSCOPIA NMR DI <sup>13</sup> C .....	12
2.3 ASSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI CO <sub>2</sub> IN UN SISTEMA A CICLO CONTINUO CON SEPARAZIONE DI H <sub>2</sub> S .....	14
2.4 CENNI SUI PROBLEMI AMBIENTALI E DI SICUREZZA DELLE SOLUZIONI PROPOSTE .....	19
3 CONCLUSIONI .....	22
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	23
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	24
CURRICULA .....	25

## Sommario

Sono stati formulati nuovi assorbenti chimici non acquosi per separare efficacemente due componenti acidi, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, l'uno dall'altro e ambedue da un altro componente gassoso "neutro" contenuti in una miscela gassosa. Questi liquidi sono basati sull'ammina 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP), singola o miscelata ad altre ammine, e su miscele di glicol etilenico e propanolo oppure etere mono metilico del glicole dietilenico. Le ammine sono state scelte sulla base della loro efficienza nella cattura di CO<sub>2</sub>, della loro stabilità termica e, non ultimo, del costo; i solventi organici sulla base della loro temperatura di ebollizione, viscosità e capacità di dissolvere i prodotti carbossilati. La sostituzione dell'acqua con un solvente organico e la temperatura di desorbimento-rigenerazione relativamente bassa hanno la potenzialità di ridurre i principali svantaggi delle tradizionali soluzioni acquose delle ammine, in particolare la perdita dell'ammina per evaporazione e degradazione termica, la corrosione degli impianti e l'energia richiesta nello stadio di rigenerazione, pur mantenendone l'elevata efficienza.

La prima parte dello studio consiste in un'indagine preliminare per caratterizzare e quantificare la fissazione di CO<sub>2</sub> da parte dei diversi liquidi assorbenti. Mediante l'analisi spettroscopica NMR di <sup>13</sup>C delle soluzioni carbonatate, è stato trovato che CO<sub>2</sub> è catturato in soluzione come carbammato dell'ammina e carbonato dell'alcol in quantità relative differenti a seconda del rapporto CO<sub>2</sub>/ammina e della stabilità sia del carbonato dell'alcol che del carbammato dell'ammina. In queste prove sono state usate miscele gassose di aria contenenti CO<sub>2</sub> al 15 e 40% (v/v) ed anche 50 ppm di H<sub>2</sub>S.

Questi esperimenti di assorbimento-desorbimento di CO<sub>2</sub> sono stati effettuati in processi *batch* con l'obiettivo di individuare le formulazioni più efficienti da impiegare nella seconda parte dell'indagine sperimentale basata su processi continui a ciclo chiuso dove la soluzione carbonatata e quella rigenerata sono fatte circolare continuamente fra l'assorbitore e il desorbitore. L'efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> nei processi ciclici è stata misurata in funzione di diversi parametri operativi quali la temperatura di desorbimento (90-95 °C), il flusso del liquido (0,33-0,95 dm<sup>3</sup>/h), la quantità del liquido assorbente (0,400-0,450 dm<sup>3</sup>) e la composizione della miscela gassosa (CO<sub>2</sub>, 15%v - 40%v).

Nelle migliori condizioni operative, l'efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> è stata almeno del 95%. Infine, la separazione finale di H<sub>2</sub>S da CO<sub>2</sub> è stata effettuata per via ossidativa con perossido di idrogeno oppure mediante una reazione acido-base con un'ammina terziaria, trasformando H<sub>2</sub>S in un prodotto solido (zolfo elementare o CaSO<sub>3</sub>). L'ammina terziaria è rigenerata per il suo riutilizzo.

Con ambedue i metodi la cattura di H<sub>2</sub>S è stata completa e quindi CO<sub>2</sub> si libera allo stato puro alla fine del processo.

In sintesi, con i nuovi assorbenti chimici non acquosi è stato possibile separare in modo efficace CO<sub>2</sub> da H<sub>2</sub>S ed ambedue da un componente gassoso non acido (aria, nelle nostre prove).

## 1 Introduzione

Il liquido ideale per l'assorbimento chimico di CO<sub>2</sub> dovrebbe avere queste caratteristiche principali:

- 1) elevata capacità di cattura di CO<sub>2</sub> (rapporto CO<sub>2</sub>/base vicino a 1);
- 2) elevata velocità di reazione combinata con una bassa entalpia di reazione (in valore assoluto; minore energia necessaria alla rigenerazione);
- 3) bassa volatilità;
- 4) stabilità termica e ossidativa.

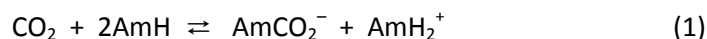
I liquidi più studiati sono soluzioni acquose di ammine, di carbonati alcalini e di ammoniaca, ma nessuna di queste soluzioni ha tutte le caratteristiche auspicabili.

Le ammine hanno una capacità di assorbimento intorno a 0,5, tendenza a degradarsi col tempo (MEA, il 50% per anno) e richiedono molta energia nella rigenerazione; i carbonati alcalini sono stabili, hanno bassa energia di reazione e una capacità assorbente teorica uguale a 1, ma hanno scarsa efficienza a causa della velocità di reazione troppo bassa.

L'ammoniaca in acqua sarebbe l'assorbente più vicino a quello ideale, ma soffre dello svantaggio fondamentale di essere un gas e quindi richiede processi aggiuntivi per impedirne la perdita sia nel processo di assorbimento che di desorbimento dove si libera insieme a CO<sub>2</sub> da cui deve essere necessariamente separata.

Nel nostro laboratorio abbiamo formulato e sperimentato nuovi liquidi assorbenti [1] con l'obiettivo di sfruttare i vantaggi delle soluzioni acquose delle ammine ma riducendone gli svantaggi. Siccome una parte considerevole dell'energia del processo di rigenerazione delle ammine in acqua è consumata per effettuare l'evaporazione dell'acqua (entalpia di evaporazione elevata, 2,44 kJ g<sup>-1</sup>) ed il suo riscaldamento dalla temperatura di assorbimento (30-40 °C) a quella di desorbimento (120-140 °C; elevata capacità termica dell'acqua, 4,18 kJ kg<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>), abbiamo sostituito l'acqua con solventi organici che hanno calore specifico ed entalpia di evaporazione minore dell'acqua (in media, la metà). Sono state scelte ammine che reagiscono velocemente con CO<sub>2</sub> in ambiente non acquoso, ma con minore entalpia di reazione (in valore assoluto) e che quindi richiedono temperature di rigenerazione più basse (90-95 °C a pressione ambiente) rispetto a quelle delle soluzioni acquose (120-140 °C sotto pressione). Inoltre, le temperature di esercizio più basse rallentano la decomposizione delle ammine e la corrosione dei reattori. Infine, l'uso di solventi organici non richiede modifiche importanti agli impianti che funzionano con le soluzioni acquose.

H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> sono ambedue acidi deboli (pK<sub>a</sub> ≈ 7) e dunque la loro separazione non è possibile mediante un unico processo di assorbimento-desorbimento con una base generica. Infatti, facendo assorbire la miscela gassosa contenente CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e anche un gas non acido (ad es. H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>) in una soluzione non acquosa di un'ammina generica (AmH), avvengono le due reazioni



Il processo termico di desorbimento-rigenerazione inverso delle reazioni (1) e (2) libera la miscela di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S di partenza. Con questo processo si possono evidentemente separare i due componenti acidi, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, dai componenti non reattivi (dal punto di vista acido-base), ma CO<sub>2</sub> contenente H<sub>2</sub>S non può essere immesso nell'atmosfera né sequestrato in cavità sotterranee a causa dell'estrema tossicità di H<sub>2</sub>S. Per questi motivi è necessario catturare selettivamente H<sub>2</sub>S, separandolo da CO<sub>2</sub>, e trasformarlo in un prodotto non nocivo e facilmente separabile dal mezzo assorbente.

## 2 La cattura di CO<sub>2</sub> in solventi non acquosi

### 2.1 Studio dell'efficienza di assorbimento e di desorbimento di CO<sub>2</sub> con ammine singole, miscele di ammine e solventi organici in processi batch

Per la cattura e la separazione di CO<sub>2</sub> sono state selezionate le seguenti ammine:

- 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(NH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH
- 2-amminopropanolo (AM2P); CH<sub>3</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH
- 2-amminoetanolo (MEA); NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- 2-metilamminoetanolo (MMEA); CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- 2-(*t*-butilammino)etanolo (TBMEA); (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- 2-(*i*-propilammino)etanolo (IPMEA); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- 2,2'-dietanolimina (DEA); HN-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>
- N-metil-2,2'-dietanolimina (MDEA); CH<sub>3</sub>-N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>
- 2-(2-amminoetossi)etanolo (DGA); NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH

La scelta delle ammine si è basata sulle nostre precedenti indagini in soluzione acquosa [2] che hanno indicato elevata capacità ed efficienza di assorbimento e/o di desorbimento di CO<sub>2</sub>.

I solventi non acquosi impiegati sono i seguenti:

1. miscele di glicol etilenico (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; EG) e propanolo (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; PrOH) in rapporto 1/1 in volume;
2. etere mono metilico del glicol dietilenico (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; DEGMME).

La scelta dei solventi è stata fatta in base ai requisiti seguenti:

- a) basso costo industriale;
- b) bassa volatilità (da soli o in miscela) alla massima temperatura di esercizio (90-95 °C);
- c) viscosità non troppo elevata.

Non è possibile usare il glicol etilenico da solo, che avrebbe le caratteristiche più favorevoli, perché la sua elevata viscosità riduce considerevolmente l'assorbimento di CO<sub>2</sub>.

Le condizioni operative dei processi di assorbimento e, separatamente, di desorbimento adottate sono le seguenti:

- 1) miscele di CO<sub>2</sub> al 15% e al 40% (rapporto in volume) con aria;
- 2) volume della miscela gassosa 2,20 dm<sup>3</sup> a 25 °C corrispondente a 0,0135 moli di CO<sub>2</sub> al 15% e a 0,0363 moli di CO<sub>2</sub> al 40%;
- 3) concentrazione delle ammine 3,0 mol dm<sup>-3</sup>, complessivamente; miscele di ammine in rapporto molare 1/1;
- 4) volume delle soluzioni 40·10<sup>-3</sup> dm<sup>3</sup> corrispondente a 0,120 moli di ammina;
- 5) temperature di assorbimento/desorbimento, 25/90 °C.

L'assorbimento è stato condotto in un pallone di vetro (volume nominale = 2 dm<sup>3</sup>) contenente il liquido assorbente e la miscela gassosa a pressione ambiente: la variazione di pressione è misurata con un manometro digitale collegato al pallone (Figura 1). All'inizio di ogni esperimento si elimina l'aria dal pallone con la tecnica del vuoto/gas ripetuta per 3 volte: così facendo il pallone è riempito con la miscela CO<sub>2</sub>/aria al 15% o al 40%. A questo punto si aggiunge rapidamente il liquido assorbente in corrente della miscela CO<sub>2</sub>/aria per impedire all'aria di entrare nel pallone, si dà inizio all'agitazione magnetica del liquido e si inizia a leggere nel manometro la diminuzione della pressione nel pallone dovuta all'assorbimento di CO<sub>2</sub> nel liquido.



**Figura 1. Apparato per la misura dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> con un'ammina in un solvente non acquoso**

L'esperimento termina quando la pressione residua nel pallone rimane costante nel tempo (20-45 min). Dalla progressiva diminuzione di pressione si calcola la quantità di CO<sub>2</sub> assorbito in funzione del tempo. Il desorbimento di CO<sub>2</sub> e la rigenerazione dell'ammina si ottengono riscaldando il pallone a 90 °C con bagno ad olio: il gas liberato viene riportato a temperatura ambiente con una serpentina raffreddata con acqua e misurato con una buretta riempita con acqua satura di CO<sub>2</sub> e munita di bolla equilibratrice. Dal volume di CO<sub>2</sub> raccolto su acqua se ne calcola la quantità desorbita. La velocità di desorbimento diminuisce rapidamente col tempo e l'equilibrio è raggiunto in 1 ora.

In un esperimento condotto con AMP in EG/PrOH, la soluzione è stata progressivamente saturata con aggiunte successive (in totale 7) di 2,2 dm<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> al 15% (0,0135 moli). Le prove sono state eseguite nel modo seguente: dopo che il primo assorbimento ha raggiunto l'equilibrio, il residuo gassoso viene rapidamente aspirato dal pallone e sostituito con una nuova miscela di CO<sub>2</sub> al 15%v (l'operazione è ripetuta due volte). Si fa nuovamente assorbire CO<sub>2</sub> fino a pressione costante: 30 min sono sufficienti per arrivare al nuovo equilibrio. L'assorbimento diminuisce fino a cessare del tutto dopo la settima aggiunta. I risultati sono riportati nella Tabella 1.

**Tabella 1. Assorbimenti additivi di CO<sub>2</sub> al 15 % a 25 °C e 1,0 bar nella soluzione di AMP in EG/PrOH**

Step	CO <sub>2</sub> assorbito (moli)	% CO <sub>2</sub> assorbito <sup>a</sup>	loading <sup>b</sup> (n/n)
1	0,0118	87,4	0,098
2	0,0102	76,6	0,085
3	0,0081	60,0	0,068
4	0,0072	53,3	0,060
5	0,0061	45,2	0,051
6	0,0040	29,6	0,033
7	0,0014	10,3	0,012
Totale	0,0488		0,407

<sup>a</sup> Percentuale di CO<sub>2</sub> assorbito rispetto a quello contenuto nel pallone (0,0135 moli)

<sup>b</sup> Rapporto molare fra CO<sub>2</sub> assorbito in ciascuna aggiunta e l'ammina iniziale (0,120 moli)

Le prove separate di assorbimento e desorbimento hanno lo scopo di ottenere una prima selezione delle ammine prevedibilmente più efficienti in un ciclo continuo. Le ammine primarie MEA, DGA, AM2P e secondarie DEA e MMEA in DEGMME hanno una efficienza di assorbimento molta alta ( $\geq 95\%$ ; calcolata come la percentuale di CO<sub>2</sub> assorbito rispetto a quello immesso nella soluzione). Al contrario, tutte hanno desorbimento basso (15-30%; calcolato come la percentuale di CO<sub>2</sub> riemesso rispetto a quello catturato)

rispetto alle altre ammine secondarie e terziarie IPMEA, TBMEA, MDEA e all'ammina primaria "ingombrata" AMP. L'efficienza di desorbimento a temperatura relativamente bassa è essenziale in un processo continuo a ciclo chiuso per cui MEA, DGA, AM2P, DEA e MMEA sembrano essere meno adatte all'utilizzo in cicli continui. Pertanto, i liquidi assorbenti che abbiamo utilizzato si basano su 2-amino-2-metil-1-propanolo (AMP), sia per la sua stabilità termica, sia per la bassa entalpia di reazione (in valore assoluto) con CO<sub>2</sub>.

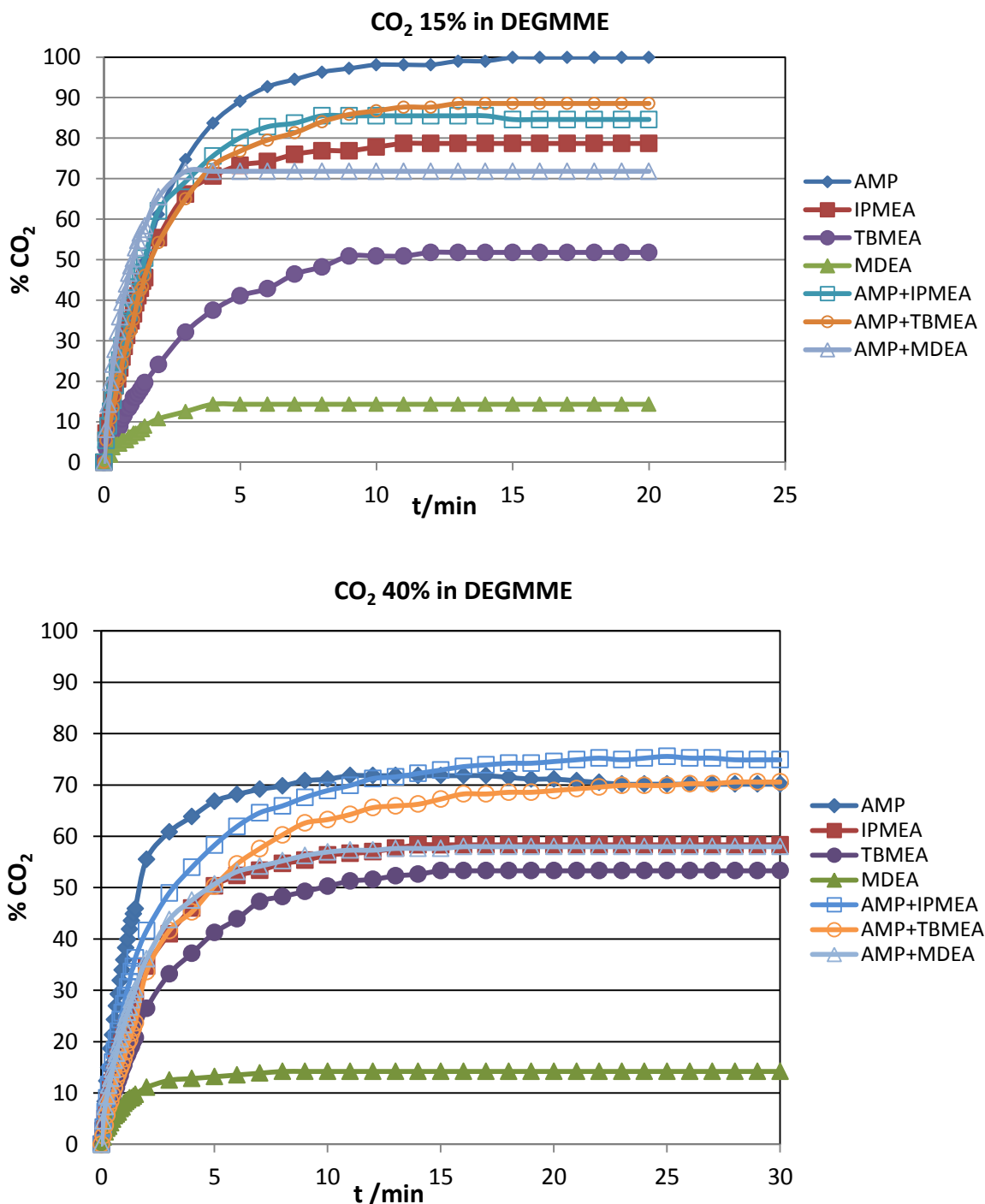
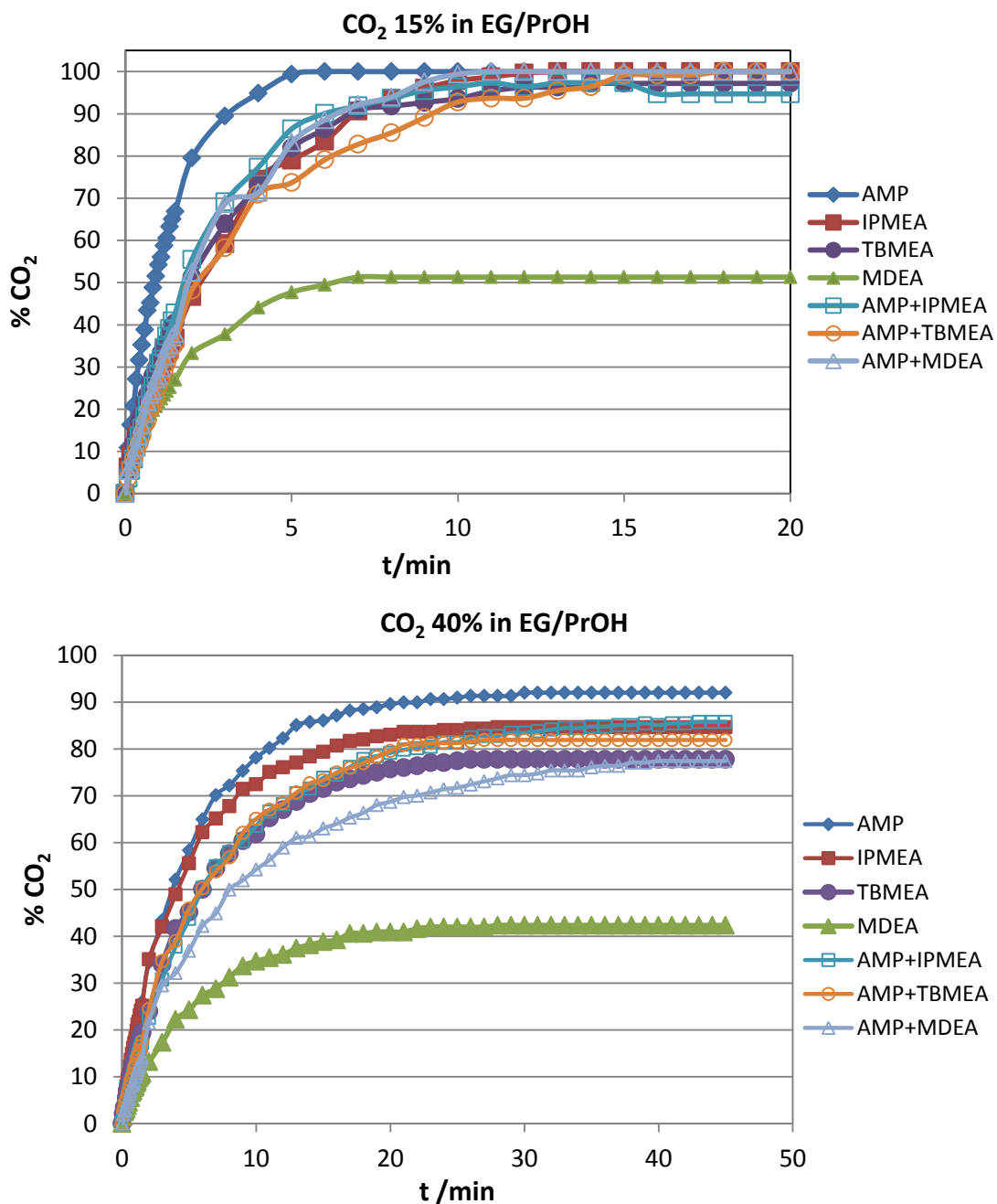


Figura 2. Efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> (15 e 40%) con le diverse ammine in funzione del tempo. DEGME, CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH





**Figura 3. Efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> (15 e 40%) con le diverse ammine in funzione del tempo. EG/PrOH, glicol etilenico e propanolo in rapporto 1/1**

La Figura 2 e la Figura 3 riassumono l'efficienza di assorbimento, in funzione del tempo, di alcune ammine singole e delle loro miscele 1/1 (in moli) in soluzione di EG/PrOH e di DEGMME e alle due diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> (15 e 40%v).

Con la maggior parte delle ammine, l'assorbimento raggiunge l'equilibrio in 20 minuti: l'equilibrio dipende anche dal tipo di solvente e della percentuale di CO<sub>2</sub>, cioè delle quantità di CO<sub>2</sub> assorbito. In termini generali, l'efficienza di assorbimento decresce nell'ordine seguente:

- 1) AMP > IPMEA > TBMEA > MDEA
- 2) AMP/IPMEA ≥ AMP/TBMEA > AMP/MDEA
- 3) mix ammine > ammine singole (con l'eccezione di AMP)
- 4) EG/PrOH > DEGMME
- 5) CO<sub>2</sub> 15% > CO<sub>2</sub> 40%

Sebbene non sia possibile generalizzare i risultati delle velocità (iniziali) di assorbimento, alcune conclusioni possono essere tratte: fra le ammine singole, AMP e IPMEA sono i sorbenti più veloci, indipendentemente dal solvente e dalla percentuale di CO<sub>2</sub>, mentre fra le ammine miste AMP/TBMEA e AMP/MDEA sono più veloci delle rispettive ammine singole TBMEA e MDEA, ma non di AMP. Infine, l'assorbimento iniziale in DEGMME è, nella maggior parte dei casi, più veloce che in EG-PrOH, ma quantitativamente minore all'equilibrio.

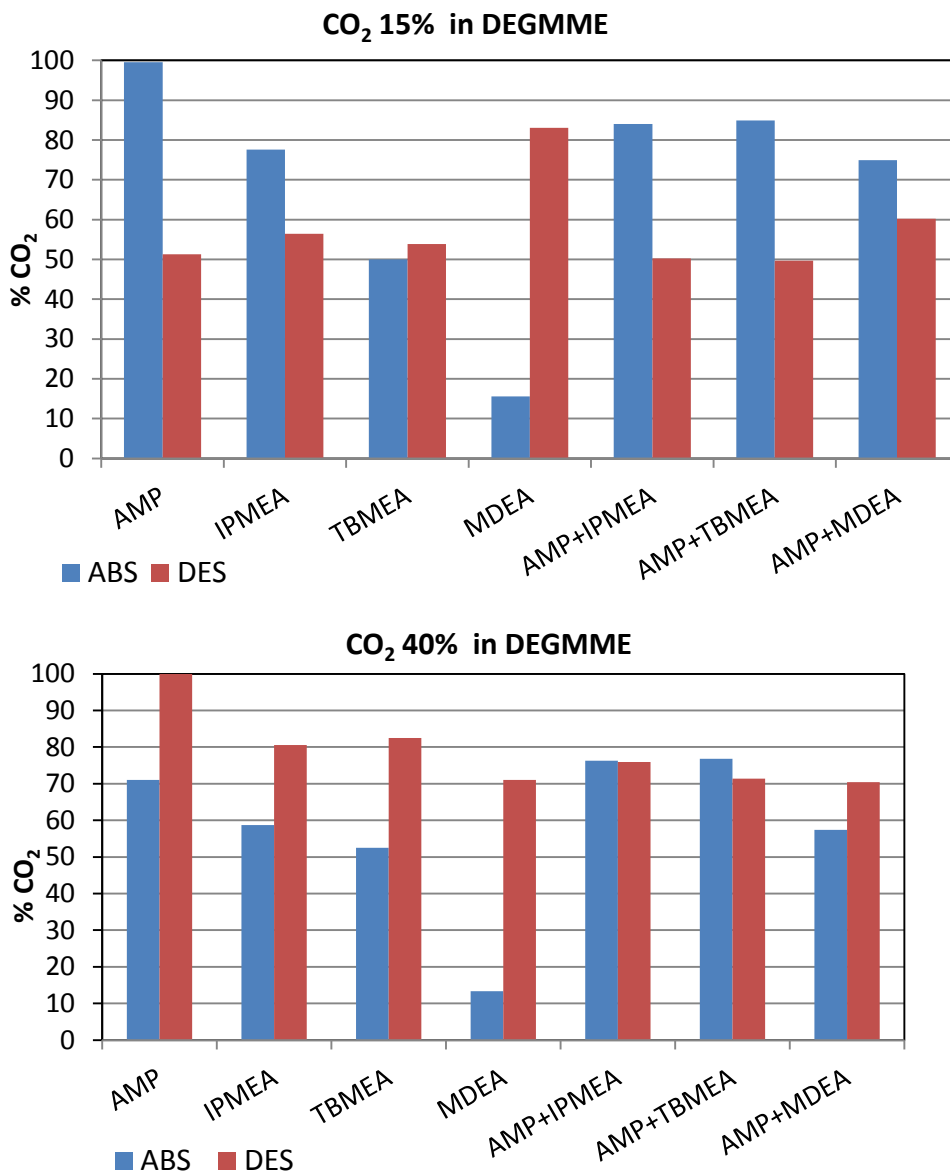
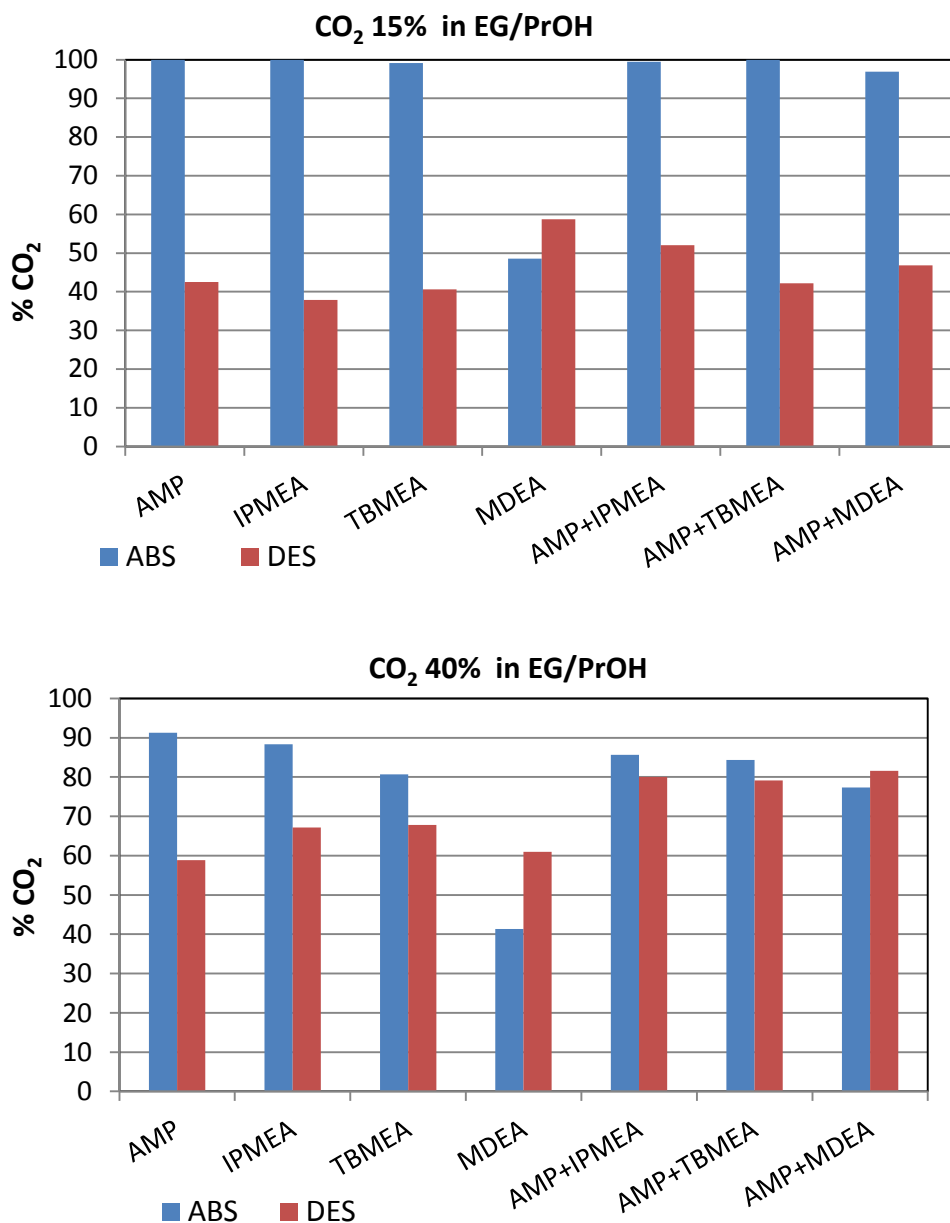


Figura 4. Efficienza di assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> (15 e 40%) all'equilibrio. Valori medi su tre misure in DEGMME

Nelle Figura 4 e nella Figura 5 sono riassunti i valori medi (su tre misure) dell'assorbimento all'equilibrio con combinazioni diverse di ammine (AMP, MDEA, IPMEA, TBMEA), solvente e percentuale di CO<sub>2</sub>. L'efficienza di assorbimento è compresa fra il minimo del 13% per MDEA in DEGME e CO<sub>2</sub> 40% ed il massimo del 100% per diverse ammine nella miscela EG/PrOH e CO<sub>2</sub> 15%. La maggiore efficienza con CO<sub>2</sub> al 15% rispetto a CO<sub>2</sub> al 40% è facilmente spiegabile con il maggior rapporto ammina/CO<sub>2</sub> nel primo caso. A parità delle altre condizioni sperimentali, la miscela glicol etilenico-propanolo ha un significativo vantaggio rispetto all'etere metilico del glicol dietilenico, in virtù di una maggiore reattività nei confronti di CO<sub>2</sub> [par. 2.2, reazione (3)].



**Figura 5. Efficienza di assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> (15 e 40%) all'equilibrio. Valori medi su tre misure nella miscela EG/PrOH**

Particolarmente evidente è l'esempio di MDEA, con l'efficienza che aumenta dal 16% in DEGMME al 48% in EG-PrOH (miscela CO<sub>2</sub>, 15%). MDEA, in particolare, ha la minore efficienza di assorbimento poiché è un'ammina terziaria e quindi reagisce con CO<sub>2</sub> soltanto in ambiente acquoso. Anche DEGMME ha scarsa tendenza a reagire con CO<sub>2</sub> a differenza del glicol e del propanolo.

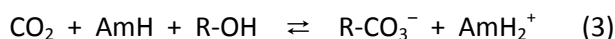
Considerando le diverse ammine singole, l'efficienza di assorbimento diminuisce mano a mano che aumenta l'ingombro sterico adiacente oppure sulla funzione amminica e quindi nell'ordine AMP > IPMEA > TBMEA. Infine, la miscela di due ammine è più efficiente di ciascuna singola ammina, a parità di tutte le altre condizioni sperimentali, ma meno efficiente della singola AMP. In particolare, l'efficienza di AMP/MDEA (75% in DEGMME) è molto maggiore di quella della singola MDEA (16% in DEGMME) con CO<sub>2</sub> al 15%.

L'efficienza di desorbimento (Figura 4 e Figura 5), calcolata come la percentuale di CO<sub>2</sub> desorbito rispetto a quello catturato, aumenta all'aumentare della quantità di CO<sub>2</sub> assorbito, cioè dal 15% al 40% di CO<sub>2</sub>. La dipendenza dell'efficienza di desorbimento dal tipo di sorbente (ammina singola, miscela di ammine, solvente) non sembra essere razionalizzabile in modo evidente.

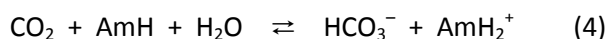
In conclusione, combinando insieme l'efficienza di assorbimento con quella di desorbimento, considerando anche la velocità di assorbimento e l'assenza di precipitati, AMP, IPMEA e AMP/IPMEA (in EG/PrOH) sembrano essere i sistemi prevedibilmente più efficienti in un ciclo continuo di assorbimento-desorbimento. Tuttavia, nelle prove in un ciclo chiuso con circolazione continua di liquido e di gas, non si raggiunge l'equilibrio e dunque l'aspetto cinetico potrebbe essere prevalente su quello termodinamico: in conclusione, solo le prove sperimentali ci potranno indicare le migliori soluzioni.

## 2.2 *La chimica dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> nei solventi organici e l'analisi delle soluzioni carbonatate mediante spettroscopia NMR di <sup>13</sup>C*

In soluzioni non acquose, le reazioni di CO<sub>2</sub> con un'ammina primaria o secondaria sono la (1) e, in soluzioni di alcoli



Nella reazione (3) R- è il residuo alchilico dell'alcol, nel nostro caso CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- e, in minor quantità, CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. La differenza più evidente rispetto alle reazioni in acqua è la formazione di carbonati alchilici [reazione (3)] al posto del bicarbonato



Di fatto, l'alcol reagisce in maniera analoga all'acqua. Le quantità relative di carbammato e di carbonato alchilico dipendono dal rapporto CO<sub>2</sub>/ammina e dalla stabilità del carbammato dell'ammina rispetto a quella del carbonato dell'alcol: un eccesso di CO<sub>2</sub> indirizza la reazione verso il carbonato dell'alcol, un eccesso dell'ammina verso il carbammato dell'ammina, purché stabili.

Alcoli con più di quattro atomi di carbonio nella catena alchilica non formano quantità apprezzabili del carbonato corrispondente. Con quelle ammine (MEA, MMEA, DGA, AM2P, DEA) che danno carbammati stabili, CO<sub>2</sub> non forma carbonati alchilici: l'efficienza di assorbimento è alta (pur con un loading teorico di 0,5) ma bassa è l'efficienza di desorbimento. Infatti, la decomposizione termica di un carbammato stabile avviene più lentamente e a temperatura più alta di quella del carbonato dell'alcol.

Al contrario, con le ammine che formano carbammati meno stabili (AMP, TBMEA, IPMEA) in EG/PrOH, CO<sub>2</sub> forma anche il carbonato dell'alcol e queste soluzioni possono essere efficienti sia in fase di assorbimento che nel desorbimento.

L'efficienza di assorbimento dell'ammina terziaria MDEA molto più alta in EG-PrOH (41-48%) che in DEGMME (13-16%), è spiegata dalla maggiore quantità dei carbonati del glicol e del propanolo [reazione

(3)] rispetto a quella, molto minore, del carbonato di DEGMME. D'altra parte l'ammina terziaria MDEA non può dare il corrispondente carbammato [reazione (1)].

L'efficienza di desorbimento delle soluzioni carbonatate con CO<sub>2</sub> 15%v (intorno al 40-50%; a parte MDEA) è minore di quelle carbonatate con CO<sub>2</sub> 40%v (intorno all'60-80%): queste differenze sono il risultato di cause diverse, cioè della quantità di CO<sub>2</sub> assorbito, molto maggiore con CO<sub>2</sub> al 40% rispetto a quella con CO<sub>2</sub> al 15%, della quantità del carbonato alchilico, maggiore con CO<sub>2</sub> al 40% e con EG/PrOH e degli equilibri (1) e (3) che non sono completamente spostati a sinistra e devono contenere la stessa quantità delle specie carbonatate dettata dal valore della rispettiva costante di equilibrio a 90 °C, indipendentemente dalla percentuale di CO<sub>2</sub>.

L'identificazione delle specie in soluzione e la misura delle loro quantità relative sono state ottenute mediante l'analisi degli spettri NMR di <sup>13</sup>C, con metodi messi a punto nel nostro laboratorio [2], [3]. Analizzando l'intensità dei segnali di risonanza degli atomi di carbonio dei gruppi -CH<sub>2</sub> delle ammine (in particolare i gruppi -CH<sub>2</sub>-OH) e dei gruppi -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e -OCO<sub>2</sub><sup>-</sup> dei carbammati delle ammine e, rispettivamente, dei carbonati degli alcoli, è possibile determinare le quantità relative delle varie specie in soluzione.

CO<sub>2</sub> è catturato dalle ammine primarie "non ingombrate" MEA, DGA, AM2P e secondarie DEA e MMEA in DEGMME e EG/PrOH esclusivamente sotto forma dei carbammati corrispondenti (O-C=O; δ = 164,28-164,99 ppm) che costituiscono il 20-30% della miscela di equilibrio AmH/AmH<sub>2</sub><sup>+</sup>/Am-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> [reazione (1); AmH indica una qualunque delle ammine precedenti]. Gli spettri NMR non mostrano segnali attribuibili ai carbonati di EG e di PrOH [reazione (3)] in quantità apprezzabili e tantomeno a quello di DEGMME. Nel processo di desorbimento a 90 °C, la percentuale del carbammato si riduce al 10-24%.

L'assorbimento di CO<sub>2</sub> con le ammine "ingombrate" AMP, IPMEA e TBMEA (indicate come AmH) in DEGMME, produce i carbammati corrispondenti [Am-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>][AmH<sub>2</sub><sup>+</sup>] che si separano dalla soluzione allo stato solido. I carbammati di queste ammine sono relativamente stabili soltanto allo stato solido in virtù dei legami ionici e a ponte di idrogeno che si instaurano fra Am-CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e AmH<sub>2</sub><sup>+</sup>, come è stato determinato dalla loro struttura cristallina ai raggi X [1a], [4]. Il desorbimento a 90 °C decompone il carbammato solido liberando CO<sub>2</sub> e rigenerando l'ammina. Del tutto analogo è il comportamento della miscela AMP/TBMEA. Il modesto assorbimento di CO<sub>2</sub> con l'ammina terziaria MDEA (13-16%), che non può dare il carbammato corrispondente, può essere dovuto sia alla formazione di una piccola quantità del carbonato di DEGMME (poco stabile; δ = 158,76 ppm) sia ad una forma di assorbimento fisico di CO<sub>2</sub> nel solvente organico: lo spettro NMR di <sup>13</sup>C non permette di rivelare la piccola quantità di CO<sub>2</sub> disciolto a causa del tempo di rilassamento molto alto di questo atomo di carbonio. La miscela AMP/MDEA, al contrario, ha efficienza di assorbimento più elevata (57-75%) per la formazione del carbammato dell'AMP in fase solida. L'assorbimento di CO<sub>2</sub> con la miscela AMP/IPMEA produce i carbammati corrispondenti (ca. 20%) che si riducono a < 5% nel desorbimento. Da questa soluzione si separano lentamente i carbammati corrispondenti allo stato solido.

L'assorbimento di CO<sub>2</sub> con le medesime ammine "ingombrate" in EG-PrOH è il risultato della competizione fra la stabilità relativa dei carbonati dei due alcoli e dei carbammati delle ammine. Nelle soluzioni carbonatate di AMP, TBMEA, AMP/TBMEA e AMP/MDEA il segnale più intenso è quello del monocarbonato del glicol, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (O-C=O<sub>2</sub>; δ = 159,20-159,90 ppm), mentre i segnali del carbonato del propanolo, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (O-C=O<sub>2</sub>; δ = 159,83-160,11 ppm) e del carbammato di AMP (O-C-O; δ = 164,27-164,71 ppm; < 5%) sono molto meno intensi. Non sono evidenti segnali assegnabili al carbammato di TBMEA. L'ammina terziaria MDEA, che non forma il carbammato corrispondente, ha la minore efficienza di assorbimento (< 50%) dovuta alla sola formazione dei carbonati alchilici. Nelle soluzioni di IPMEA e di AMP/IPMEA carbonatate con CO<sub>2</sub> al 15% è prevalente il carbammato di IPMEA (70-75% in AMP/IPMEA; AMP-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, < 3%) rispetto ai carbonati degli alcoli, mentre in quelle con CO<sub>2</sub> al 40% è prevalente il carbonato dei due alcoli (60%) rispetto al carbammato di IPMEA (Figura 6). La concentrazione di tutte queste specie diminuisce di tanto nel desorbimento da non essere più valutabile dagli spettri NMR di <sup>13</sup>C.

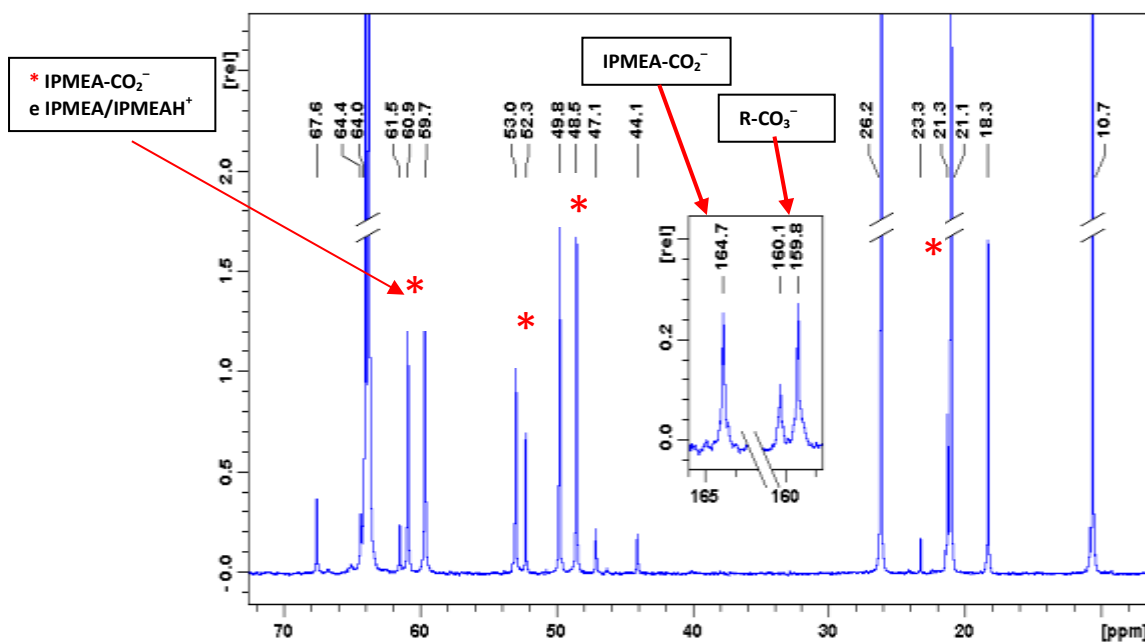


Figura 6. Spettro NMR di <sup>13</sup>C della soluzione di IPMEA nella miscela EG/PrOH carbonatata con CO<sub>2</sub> al 40%. Nell'inserito sono indicati i segnali degli atomi di carbonio dei gruppi carbammato dell'IPMEA e carbonato degli alcoli

### 2.3 Assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> in un sistema a ciclo continuo con separazione di H<sub>2</sub>S

Il sistema di assorbimento-desorbimento di CO<sub>2</sub> a ciclo chiuso è formato da due unità, una assorbente e l'altra desorbente, connesse fra loro con una pompa peristaltica a due teste (Figura 7) per il ricircolo del liquido. L'assorbitore e il desorbitor sono due cilindri in vetro a parete doppia (diametro interno, 56 mm e altezza 400 mm) riempiti con anelli di vetro (5 mm di diametro).



Figura 7. Sistema di assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> in continuo. La temperatura delle due colonne incamiciate è controllata mediante la circolazione di glicol etilenico termostattizzato

Due termostati mantengono l'assorbitore e il desorbitore alle temperature prefissate facendo circolare glicol etilenico nell'incamicatura delle due colonne. L'assorbitore funziona in controcorrente: il liquido assorbente rigenerato percola continuamente dall'alto dell'assorbitore mentre la miscela dei gas è introdotta nella parte inferiore della colonna.

Il liquido assorbente carbonatato esce dal fondo della colonna e viene introdotto nella sommità del desorbitore. Il gas in uscita dall'assorbitore, dopo essere stato appropriatamente seccato, è analizzato con un gas cromatografo. Sulla base dei risultati ottenuti nelle prove *batch* (par. 2.1), le prove in continuo sono state limitate a quelle miscele che fanno prevedere i risultati migliori: AMP, AMP/IPMEA e AMP/TBMEA in EG/PrOH 1/1 (v/v).

La carbonatazione delle medesime ammine nell'etere DEGME provoca la precipitazione dei carbammati corrispondenti allo stato solido nell'assorbitore e quindi preclude la loro rigenerazione nel desorbitore. La formazione di carbammati solidi può presentare alcuni vantaggi rispetto ai sistemi omogenei liquidi, poiché i carbammati solidi si decompongono a temperature più basse delle stesse specie in soluzione e, separata la fase liquida, si evita il calore sensibile del liquido. Tuttavia, la formazione di una fase solida richiede il ridisegno del sistema di assorbimento-desorbimento.

L'efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> con un'ammina, singola o in miscela, dipende da una varietà di parametri, in particolare dalle temperature di assorbimento e di desorbimento, dalla concentrazione e dalla quantità delle ammine, dai flussi della miscela gassosa e del liquido, dalle percentuali di CO<sub>2</sub> nella miscela gassosa. Per limitare il numero delle prove sperimentali ad un numero ragionevole, alcuni parametri sperimentali sono stati tenuti fissi in tutte le prove. Essi sono:

1. concentrazione complessiva delle ammine (singola o in miscela molare 1/1), 3,0 mol dm<sup>-3</sup>;
2. temperatura di assorbimento, 20 °C;
3. flusso del gas, 12,2 dm<sup>3</sup>/h.

Conseguentemente, l'efficienza dell'assorbimento è stata misurata in funzione di:

- 1) temperatura di desorbimento, 90 e 95 °C;
- 2) flusso del liquido pari a 0,330, 0,650 e 0,950 dm<sup>3</sup>/h;
- 3) volume del liquido, 0,400 e 0,450 dm<sup>3</sup>;
- 4) composizione della miscela gassosa, 15 e 40% di CO<sub>2</sub> (v/v);
- 5) presenza di H<sub>2</sub>S, 50 ppm (v/v) nella miscela gassosa.

Un ciclo completo di assorbimento-rigenerazione dura 24-36 ore e termina quando si raggiunge uno stato stazionario fra la cattura di CO<sub>2</sub> e la rigenerazione dell'ammina. I risultati delle prove cicliche sono riportati nella Tabella 2. Efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> nei sistemi a ciclo chiuso in funzione dei parametri operativi è riassunta nella Figura 8. I dati riportati nella Tabella 2 indicano che l'assorbimento di CO<sub>2</sub> al 40%v è più efficiente di quello al 15%v. A parità di percentuale di CO<sub>2</sub> nella miscela, l'efficienza aumenta con la temperatura di desorbimento e con il volume del liquido contenuto, complessivamente, nei due reattori (tranne AMP-IPMEA, ma probabilmente si rientra negli errori sperimentali). Questi risultati sono abbastanza prevedibili e non richiedono commenti. Il flusso del liquido agisce in modo differente in funzione della percentuale di CO<sub>2</sub>, 15 o 40%, nella miscela gassosa. Il flusso più basso, a 0,330 dm<sup>3</sup>/h, fa aumentare il tempo di residenza del liquido sia nell'assorbitore che nel desorbitore e quindi ne massimizza l'efficienza; il flusso più alto, a 0,950 dm<sup>3</sup>/h, trasferisce una maggiore quantità di liquido rigenerato dal desorbitore all'assorbitore e viceversa: il miglior compromesso fra i due effetti è il flusso del liquido che trasferisce la maggior quantità di ammina rigenerata dal desorbitore all'assorbitore nell'unità di tempo. Ciò si verifica con 0,330 dm<sup>3</sup>/h per CO<sub>2</sub> al 15% (eccetto AMP-TBMEA) e con 0,650 dm<sup>3</sup>/h per CO<sub>2</sub> al 40%. In conclusione, l'efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> è stata 91-96%, impiegando i parametri operativi migliori. Prove cicliche fatte in precedenza hanno mostrato che ulteriori miglioramenti (2-3%) sono possibili con l'impiego di due colonne di desorbimento, a parità di tutti gli altri parametri. Ulteriori miglioramenti si possono ottenere aumentando il volume del liquido fino a 0,600 dm<sup>3</sup>.

Tabella 2. Efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> nei sistemi a ciclo chiuso in funzione dei parametri operativi

Ammine	Flusso liquido (L/h)	T <sub>assorb</sub> (°C)	T <sub>desorb</sub> (°C)	Efficienza %
<b>CO<sub>2</sub> 40%v</b>				
<b>AMP</b>	0,33	20	95	95,0
	0,65	20	90	93,5 <sup>a</sup>
	0,65	20	95	96,5 <sup>a</sup>
	0,95	20	95	92,0 <sup>a</sup>
<b>AMP + IPMEA</b>	0,33	20	90	89,1
	0,65	20	90	92,1
	0,65	20	95	94,0
	0,65	20	95	94,7 <sup>a</sup>
	0,95	20	90	89,4
<b>AMP + TBMEA</b>	0,65	20	95	95,7 <sup>a</sup>
<b>CO<sub>2</sub> 15%v</b>				
<b>AMP</b>	0,33	20	90	91,3
	0,33	20	95	93,3
	0,33	20	95	95,4 <sup>a</sup>
<b>AMP + IPMEA</b>	0,33	20	90	88,9
	0,33	20	95	91,3
	0,33	20	95	89,4 <sup>a</sup>
	0,65	20	95	86,7
<b>AMP + TBMEA</b>	0,33	20	95	91,0 <sup>a</sup>
	0,65	20	95	93,3 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Volume del liquido 0,450 dm<sup>3</sup>; in tutti gli altri esempi è 0,400 dm<sup>3</sup>

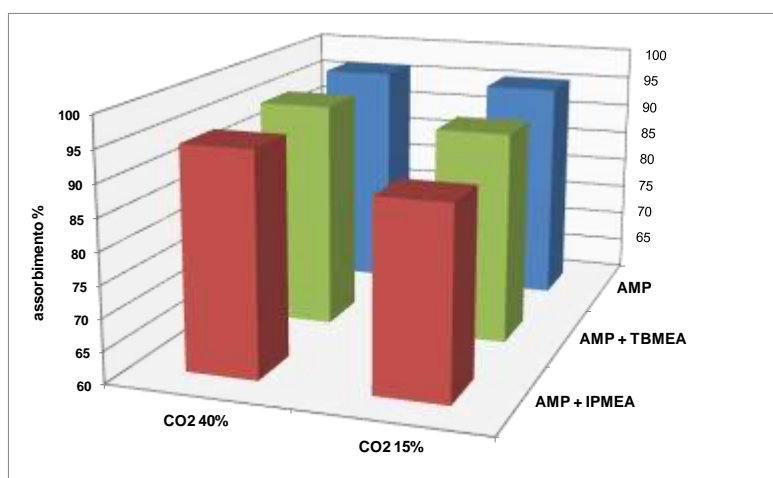
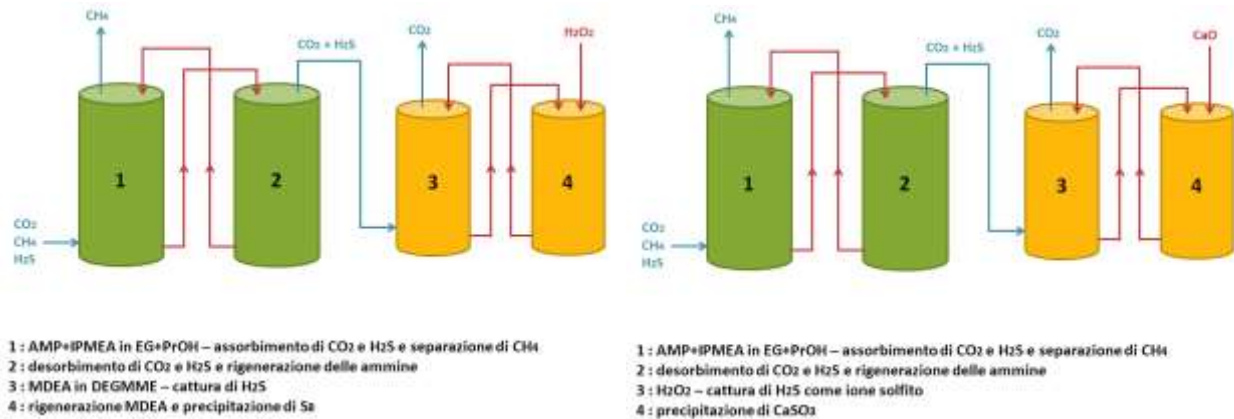


Figura 8. Efficienza massima di assorbimento di CO<sub>2</sub> (15 e 40%v) nella miscela glicol-propanolo

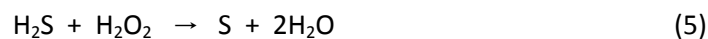


La stabilità termica delle ammine impiegate nei cicli è stata verificata riscaldando le loro soluzioni in EG/PrOH a 100 °C per la durata di 30 giorni. L'analisi NMR di <sup>13</sup>C delle soluzioni finali non mostra segnali in più rispetto a quelli delle ammine e dei solventi delle prove in bianco: le diverse ammine impiegate nei cicli hanno dunque ottima stabilità termica.

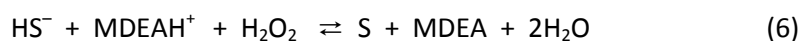


**Figura 9. Diagramma di flusso semplificato della configurazione ciclica di assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> con separazione finale di H<sub>2</sub>S da CO<sub>2</sub> mediante una ammina terziaria in solvente organico oppure con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acqua**

La separazione di CO<sub>2</sub> da H<sub>2</sub>S e la trasformazione di quest'ultimo in un prodotto non nocivo è stata effettuata successivamente al desorbimento di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub>S (Figura 9, cilindro 3), facendo passare la miscela gassosa, attraverso un setto poroso, in una colonna di vetro contenente un liquido che reagisca con H<sub>2</sub>S ma non con CO<sub>2</sub>. A questo scopo sono state usate, in alternativa, una soluzione acquosa di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e una soluzione di un'ammina terziaria in un solvente organico. La reazione di H<sub>2</sub>S con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è



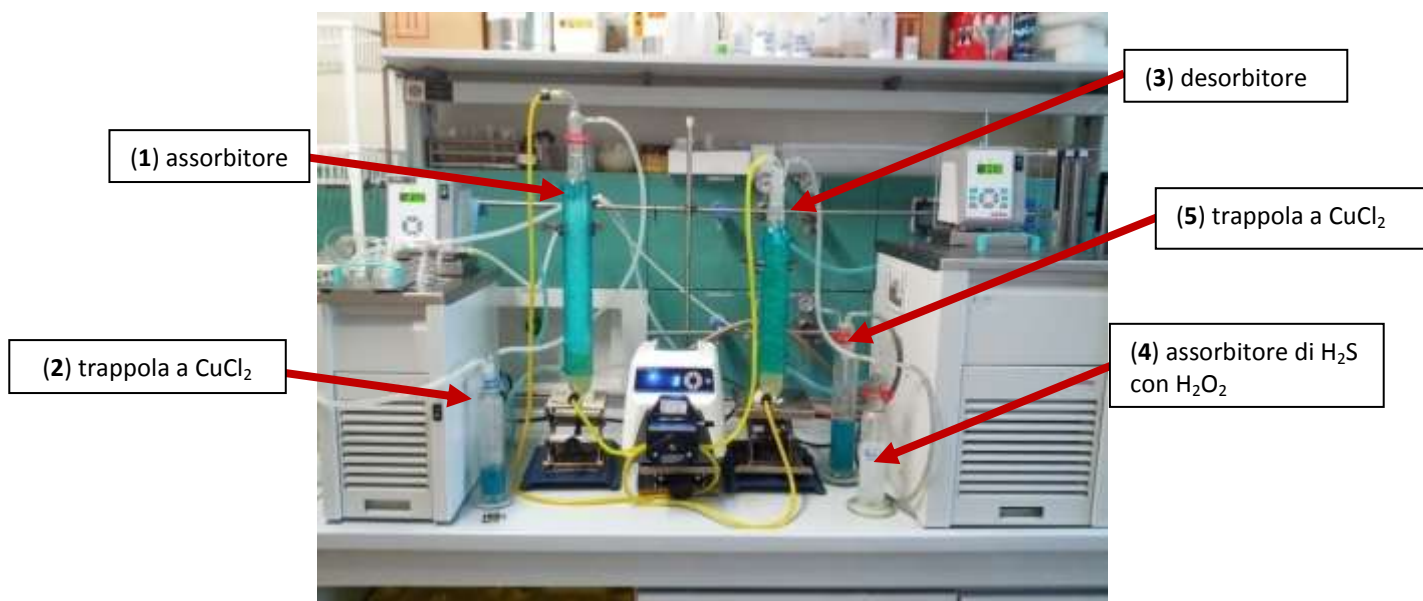
In questo modo lo zolfo elementare si separa dalla soluzione e CO<sub>2</sub> passa inalterato. Un metodo alternativo è la cattura di H<sub>2</sub>S con un'ammina terziaria in un solvente organico secondo la reazione (2): CO<sub>2</sub> non reagisce né con l'ammina terziaria né col solvente purché non contenga la funzione alcolica (-OH) oppure l'alcol abbia una catena alifatica con più quattro atomi di carbonio. A questo scopo è stato usato l'etere dietilico del glicol dietilenico [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, DEGDEE] e DEGME, mentre l'ammina terziaria è MDEA, DMMEA, TEA (trietilammina), EDIPA (etil-diisopropilammina). La solubilità (presumibilmente per assorbimento fisico) di CO<sub>2</sub> in questi solventi è modesta: in ogni modo, raggiunta la massima solubilità, non se ne scioglie ulteriormente. La rigenerazione dell'ammina terziaria per il suo riuso avviene per via ossidativa con acqua ossigenata



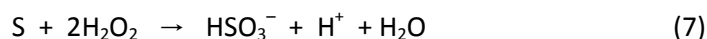
Con ambedue i metodi, l'assorbimento di H<sub>2</sub>S è stato totale. Questo risultato è stato verificato mettendo a valle della colonna di assorbimento di H<sub>2</sub>S una trappola a CuCl<sub>2</sub> sciolto in acqua in cui si fa gorgogliare il gas in uscita: tracce anche minime di H<sub>2</sub>S che escono dalla colonna di assorbimento (3, Figura 9) farebbero precipitare CuS, effetto mai verificato.

Negli esperimenti precedenti di cattura di H<sub>2</sub>S (50 ppm) non è stato possibile verificare, almeno in modo evidente, la precipitazione di zolfo elementare. Infatti, dopo 24 ore di flusso della miscela gassosa contenente anche 50 ppm di H<sub>2</sub>S, si possono formare teoricamente 22 mg di zolfo elementare che, per di più, si separerebbe in forma colloidale e quindi, al massimo, si osserva una leggera opalescenza gialla nella soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Per verificare la funzionalità del sistema anche in presenza di quantità apprezzabili del solfuro, è stato fatto un ciclo (20-95 °C) con la soluzione formata da AMP/IPMEA-DEGME (0,400 dm<sup>3</sup>, 3,00

moli  $\text{dm}^{-3}$ ) a cui sono stati aggiunti 5,0 g di  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,021 moli) sciolti nella minima quantità di acqua e flusso di  $\text{CO}_2$  al 15%v. Preventivamente è stato verificato, mediante la solita colonna contenente  $\text{Cu(II)}$ , che  $\text{H}_2\text{S}$  non fuoriesce dalla colonna di assorbimento di  $\text{CO}_2$  a 20 °C (Figura 10: (1)) mentre si libera da quella di desorbimento a 95 °C (Figura 10:(3)). Dopo questa verifica, è stata messa in serie alla colonna di desorbimento, quella di assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 10: (4)) contenente la soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{O}_2$ : usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,10 mol  $\text{dm}^{-3}$  con rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}$  1/1 si forma inizialmente zolfo elementare che lentamente scompare dando una soluzione limpida. Con  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,65 mol  $\text{dm}^{-3}$  e rapporto 3/1 lo zolfo elementare si ossida pressoché istantaneamente dando una soluzione limpida e incolore



**Figura 10. Apparatto per l'assorbimento di  $\text{CO}_2$  e la sua separazione selettiva da  $\text{H}_2\text{S}$  nel sistema a ciclo chiuso. I numeri indicano la sequenza con cui la miscela gassosa attraversa i vari liquidi**



$\text{HSO}_3^-$  è stato separato dalla soluzione precipitandolo con la quantità stechiometrica di  $\text{CaO}$ . La reazione complessiva è



Anche con questa quantità di solfuro, molto maggiore di 50 ppm, l'assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  è stato totale. Questo sistema non è rigenerativo e richiede la reintegrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  nella soluzione assorbente e l'aggiunta di  $\text{CaO}$  in funzione delle quantità di  $\text{H}_2\text{S}$  da assorbire. L'uso dell'ossido al posto di un qualsiasi sale di calcio è dettato dalla necessità di neutralizzare l'acidità che si forma progressivamente nell'ossidazione [reazione (7)]: essa farebbe diminuire la solubilità di  $\text{H}_2\text{S}$  e porterebbe alla formazione anche di  $\text{SO}_2$  che si ritroverebbe insieme a  $\text{CO}_2$ .

La cattura di  $\text{H}_2\text{S}$  con le ammine terziarie in solvente organico è efficiente come quella con  $\text{H}_2\text{O}_2$  in acqua, ma la rigenerazione delle ammine con la soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{O}_2$  [reazione (6)] ha posto alcuni problemi pratici. In alcuni casi l'aggiunta della soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{O}_2$  determina la separazione di due fasi liquide, con l'ammina rigenerata (MDEA, DMMEA) che si ripartisce prevalentemente nella fase acquosa e in misura minore nella fase organica. L'ammina rigenerata in acqua non serve per il riuso perché assorbe  $\text{CO}_2$  al posto di  $\text{H}_2\text{S}$ . Usando un'ammina terziaria non contenente gruppi idrofili e non volatile, ad esempio la trietilammina o la etil-diisopropilammina in DEGDEE, oppure MDEA nel solvente idrofilo DEGMMME, il problema è stato risolto. La solubilità di  $\text{CO}_2$  in questi solventi è 10-15%, ma raggiunta la saturazione non si

scioglie ulteriormente. La soluzione acquosa di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con etil-diisopropilammina in DEGDEE forma due fasi, ma l'ammina si ripartisce nel solo solvente organico: le due fasi devono essere separate e la fase organica riusata. Il sistema più efficace sembra essere MDEA o DMMEA in DEGMME perché si forma una sola fase liquida. A parte la necessità del processo rigenerativo, la criticità dell'uso delle ammine è la loro possibile degradazione nell'uso prolungato in ambiente ossidante. Per questi motivi, la cattura di H<sub>2</sub>S con la soluzione acquosa di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è preferibile a quella con le ammine.

## 2.4 Cenni sui problemi ambientali e di sicurezza delle soluzioni proposte

Per valutare l'impatto delle soluzioni assorbenti proposte in termini di sicurezza e ambiente, vengono di seguito riportate alcune delle caratteristiche fisiche e chimiche più interessanti delle singole sostanze facenti parte delle soluzioni stesse.

**AMP:** 2-amino-2-metil-1-propanolo  
**IPMEA:** 2-(isopropilammino)etanolo  
**TBMEA:** 2-(terz-butilammino)etanolo  
**EG:** glicole etilenico  
**PrOH:** 1-propanolo

**Tabella 3. Caratteristiche fisiche e chimiche più interessanti delle singole sostanze presenti nelle soluzioni**

	AMP	IPMEA	TBMEA	EG	PrOH
Peso molecolare (g mol <sup>-1</sup> )	89,14	103,16	117,19	62,07	60,10
Punto di ebollizione (°C)	165	172	176,6	197,6	97
Punto di fusione (°C)	24	16	41-43	-12,9	-127
Flash point - Punto di infiammabilità (°C)	78	78	87	111	22
Temperatura di autoignizione (°C)	437,7			410	405
Limite superiore di esplosività (% vol)				15,3	13,7
Limite inferiore di esplosività (% vol)				3,2	2,1
Tensione di vapore a 20°C (hPa)	< 1 (25°C)			0,13	19,90
Densità di vapore (aria=1.0)	3,08			2,14	2.07
Densità relativa a 25 °C (g cm <sup>-3</sup> )	0,934	0,897		1,113	0,804
Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (log Pow)	-0,63			-1,36	0,25

Il punto di infiammabilità (*flash point*) è la temperatura più bassa alla quale si formano vapori in quantità tale che, in presenza di ossigeno (aria) e di un innesco, danno luogo a combustione.

La temperatura di autoignizione (o di autoaccensione) è la temperatura minima alla quale la sostanza inizia spontaneamente a bruciare in presenza di ossigeno, senza sorgenti esterne di innesco. La stessa temperatura costituisce infatti innesco sufficiente alla combustione.

I limiti di esplosività sono riferiti ai vapori di un liquido, e sono dei limiti che definiscono l'intervallo di concentrazione entro cui, se la miscela aria-vapore è opportunamente innescata (ad esempio da una scintilla), si verifica l'accensione della miscela. Per concentrazioni nell'aria al di sotto del limite inferiore, non vi è abbastanza combustibile per l'accensione. Se invece si hanno concentrazioni maggiori del limite superiore, il combustibile ha reso l'atmosfera satura (troppa poca aria), pertanto non vi è sufficiente ossigeno per la propagazione della reazione.

Il coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (log Pow) esprime la capacità di accumulo dei composti in “fasi” apolari. La sostanza viene ripartita fra gli strati liquidi di un sistema bifasico costituito dall’acqua e dall’ 1-ottanolo come fase apolare il quale, per la sua lunga catena idrocarburica e la sua funzione terminale alcolica, rappresenta un buon modello dei tessuti lipidici degli organismi.

Per quello che riguarda i rischi per la salute umana e per l'ambiente, viene di seguito si riporta la classificazione delle sostanze utilizzate per la realizzazione dei sorbenti in esame, sia secondo la Direttiva Europea 67/548/CEE (alla quale fa riferimento la Direttiva “Seveso II”), sia secondo il più recente Regolamento (CE) n.1272/2008.

**Tabella 4. Classificazione secondo la Direttiva Europea 67/548/CEE e successive modifiche**

	Classificazione	frasi "R"	frasi "S"
<b>AMP</b>	Irritante per gli occhi e la pelle	R36/38	S26
	Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	R52/53	S61
<b>IPMEA</b>	Nocivo a contatto con la pelle e per ingestione	R21/22	S26
	Irritante per le vie respiratorie e la pelle	R37/38	S36/37/39
	Rischio di gravi lesioni oculari	R41	S61
	Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	R52/53	
<b>TBMEA</b>	Provoca ustioni	R34	S26
	Nocivo a contatto con la pelle	R21/22	S36/37/39
			S45
<b>EG</b>	Nocivo	R22	
<b>1-PrOH</b>	Facilmente infiammabile	R11	S7
	L'inalazione dei vapori può provocare sonnolenza e vertigini	R41	S16
		R67	S24
	Rischio di gravi lesioni oculari		S26
			S39

**Tabella 5. Classificazione secondo il Regolamento (CE) n.1272/2008 [EU-GHS/CLP]**

	<b>Classificazione</b>	<b>frasi "R"</b>	<b>frasi "S"</b>
	classificazione	indicazioni di pericolo	consigli di prudenza
<b>AMP</b>	Irritazione cutanea (Categoria 2)	H315	P273
	Irritazione oculare (Categoria 2)	H319	P305+351+338
	Tossicità cronica per l'ambiente acquatico (Categoria 3)	H412	
<b>IPMEA</b>	Tossicità acuta, Dermico (Categoria 4)	H302	P261
	Tossicità acuta, Orale (Categoria 4)	H312	P273
	Irritazione cutanea (Categoria 2)	H315	P280
	Lesioni oculari gravi (Categoria 1)	H318	P305+351+338
	Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione singola (Categoria 3)	H335	
		H412	
Tossicità cronica ambiente acquatico (Categoria 3)			
<b>TBMEA</b>	Tossicità acuta, Dermico (Categoria 4)	H312	P280
	Corrosione cutanea (Categoria 1B)	H314	P305+351+338
			P310
<b>EG</b>	Tossicità acuta, Orale (Categoria 4)	H302	
<b>1-ProH</b>	Liquidi infiammabili (Categoria 2)	H225	P210
	Lesioni oculari gravi (Categoria 1)	H318	P261
	Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione singola (Categoria 3)	H336	P280
			P305+351+338

### 3 Conclusioni

I nuovi liquidi assorbenti non acquosi che abbiamo formulato presentano l'ottima efficienza delle soluzioni acquose delle medesime ammine riducendone alcuni svantaggi. In particolare, questi assorbenti organici combinano un'efficienza del 91-96% con una temperatura di desorbimento relativamente bassa (90-95 °C) a pressione ambiente. Questi risultati sono stati ottenuti in virtù dei prodotti derivanti dalla carbonatazione nei solventi organici, differenti e meno stabili di quelli che si ottengono nelle soluzioni acquose delle medesime ammine. L'analisi spettroscopica NMR di  $^{13}\text{C}$  ha permesso di identificare e quantificare questi prodotti: carbammati delle ammine e carbonati degli alcoli. La ridotta temperatura di desorbimento, la minore capacità termica ed entalpia di evaporazione degli alcoli, la presumibile minore entalpia di reazione (in valore assoluto) dovuta alla minore stabilità termodinamica dei prodotti, rispetto a quelli delle soluzioni acquose, presi tutti insieme hanno la potenzialità di ridurre l'energia spesa nel processo di rigenerazione delle specie carbonatate. Inoltre, la temperatura di desorbimento inferiore a quella delle soluzioni acquose, riduce la degradazione delle ammine e la corrosione dei reattori. L'analisi NMR di  $^{13}\text{C}$  ha mostrato che le ammine impiegate nei processi ciclici non subiscono alterazioni apprezzabili dopo 30 giorni di riscaldamento a 100 °C. La separazione finale di  $\text{H}_2\text{S}$  da  $\text{CO}_2$  avviene in modo completo trasformando  $\text{H}_2\text{S}$  in un prodotto solido non nocivo (zolfo elementare o solfito di calcio) mediante reagenti,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{CaO}$ , di basso costo e di larga produzione industriale.

La cattura di  $\text{CO}_2$  in DEGMME, precipitandolo in fase solida come carbammato delle ammine, potrebbe essere presa in considerazione come valida alternativa ai processi in fase omogenea descritti in precedenza. Il vantaggio principale di questo sistema eterogeneo consiste nella rigenerazione della sola fase solida, dopo che sia stata separata dal liquido, e quindi non è sprecata energia per riscaldare il liquido alla temperatura di desorbimento (calore sensibile). Inoltre, la decomposizione dei carbammati allo stato solido di AMP e, presumibilmente, di IPMEA e TBMEA, richiede temperature relativamente basse (65-70 °C). Tuttavia, questo processo eterogeneo richiede un diverso disegno dell'impianto poiché la fase solida deve essere continuamente separata dal liquido durante lo stadio di assorbimento, rigenerata e reintrodotta in circolo.

Sebbene i sorbenti organici a base di ammine che abbiamo formulato rappresentino un miglioramento rispetto alle loro soluzioni acquose impiegate tradizionalmente, tuttavia alcune ammine e i loro prodotti di degradazione termica possono essere sostanze potenzialmente nocive e il loro impiego su scala industriale potrebbe porre anche problemi di impatto ambientale che fino ad ora non sono stati presi nella dovuta considerazione. Le ammine potrebbero essere ancora vantaggiose, purché la loro rigenerazione possa essere condotta a temperature non superiori a 50-60 °C, per un decisivo risparmio energetico. Tuttavia, la ricerca futura dovrebbe indirizzarsi alla formulazione di nuovi assorbenti chimici efficienti quanto le ammine, ma senza i loro svantaggi.

## Riferimenti bibliografici

1. F. Barzagli, M. Di Vaira, F. Mani, M. Peruzzini, "Improved solvent formulations for efficient CO<sub>2</sub> absorption and low-temperature desorption", *ChemSusChem*, 5 (2012), 1724-1731.
2. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "Efficient CO<sub>2</sub> absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 16 (2013), 217-223.
3. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "A <sup>13</sup>C NMR study of the carbon dioxide absorption and desorption equilibria by aqueous 2-aminoethanol and N-methyl-substituted 2-aminoethanol", *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009), 322-330.
4. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "Continuous cycles of CO<sub>2</sub> absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: a comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy", *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), 772-779.
5. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "A <sup>13</sup>C NMR investigation of CO<sub>2</sub> absorption and desorption in aqueous 2,2'-iminodiethanol and N-methyl-2,2'-iminodiethanol", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5 (2011), 448-456.
6. F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, "CO<sub>2</sub> absorption by aqueous NH<sub>3</sub> solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a <sup>13</sup>C NMR study", *Green Chem.*, 8 (2006), 995-1000.
7. E. Jo, Y.H. Jhon, S.B. Choi, J.-G. Shim, J.-H. Kim, J.-H. Lee, I.-Y. Lee, K.-R. Jang, J. Kim, "Chem Commun. 46 (2010), 9158-9160.

## Abbreviazioni ed acronimi

AMP: 2-ammino-2-metil-1-propanolo

AM2P: 2-amminopropanolo

DEA: 2,2'-dietanolimina

DEGDDE: etere dietilico del glicol dietilenico

DEGMME: etere mono metilico del glicole dietilenico

DGA: 2-(2-amminoetossi)etanolo

DMMEA: 2-dimetilamminoetanolo

EDIPA: etil-diisopropilammina

EG: glicol etilenico

IPMEA: 2-(*i*-propilammino)etanolo

MDEA: N-metil-2-2'-dietanolimina

MEA: 2-amminoetanolo

MMEA: 2-metilamminoetanolo

TBMEA: 2-(*t*-butilammino)etanolo

TEA: trietilammina



## Curricula

### Piero Stoppioni

Piero Stoppioni ha svolto i propri studi universitari presso la Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi Di Firenze, dove ha conseguito il Diploma di Laurea in Chimica.

Egli ha ricoperto diversi uffici presso la Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali di Firenze. Attualmente è professore ordinario di Chimica Generale ed Inorganica.

Ha svolto e svolge la propria attività di ricerca nel campo della sintesi e dello studio della reattività di composti dei metalli di transizione.

I risultati delle ricerche sono stati riportati in 120 pubblicazioni a stampa apparse sulle riviste internazionali di maggior prestigio.

E' stato invitato a tenere una conferenza plenaria al

- 3rd International Conference on the Chemistry of the Platinum Group Metals, organizzato dalla Royal Society of Chemistry (Sheffield 1987).
- 209th American Chemical Society National Meeting, organizzato dalla Società Chimica Americana (Anaheim 1995).

Piero Stoppioni ha presentato numerosissime comunicazioni a congressi internazionali ed a numerosi congressi nazionali. Ha presentato inoltre comunicazioni orali su invito ai seguenti congressi internazionali:

- International Conference on Phosphorus Chemistry, Nizza 1983;
- International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna 1985;
- First International Conference on Heteroatom Chemistry, Kioto 1987;
- XIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Torino 1988.

Ha inoltre tenuto conferenze e lezioni a Seminari di Chimica Inorganica e Metallorganica. Ha svolto la propria attività di ricerca per sei mesi (anno 1980) presso il Chemistry Department dell'Università di Sheffield. Ha avuto ed ha tuttora numerose collaborazioni con gruppi di ricerca di altri paesi (Inghilterra, Francia, Germania).

Il premio Nobel Sir J. Wilkinson ha chiamato nel 1984 Piero Scoppioni a far parte dell'Editorial Board della rivista internazionale di Chimica Inorganica, Bioinorganica ed Organometallica POLYHEDRON; carica che è stata ricoperta fino all'anno 2002.

Attualmente è membro del Management Committee (MC) dell'azione COST CM0802 finanziata dalla Comunità Europea.

### Fabrizio Mani

Fabrizio Mani ha ottenuto la Laurea di Dottore in Chimica presso l'Università di Firenze nel 1965: è stato Professore incaricato dal 1966, Assistente Ordinario dal 1974, Professore Associato dal 1980. E' diventato Professore Ordinario in Chimica presso la Facoltà di Ingegneria nel 1980. Dal novembre 2010 è in congedo dall'Università di Firenze per raggiunti limiti di età.

Le sue ricerche sono state dedicate a:

- struttura elettronica, proprietà magnetiche e reattività di complessi metallici;
- spettroscopia di risonanza magnetica nucleare;
- progettazione e sintesi di nuovi leganti tripodali e macrociclici;
- reattività di complessi metallici verso molecole piccole, quali acetone, urea, carbammati di ammine.

Dal 2005 ha intrapreso uno studio sistematico sulla cattura di CO<sub>2</sub> con metodi innovativi applicando la spettroscopia NMR di <sup>13</sup>C alla caratterizzazione delle specie in soluzione.

Questi studi hanno sviluppato efficienti strategie di cattura di CO<sub>2</sub> usando reagenti a basso costo, largamente disponibili e rinnovabili a basse temperature. Questi studi hanno portato anche a scoprire l

meccanismi di reazione fra CO<sub>2</sub> e alcoli con formazione dei carbonati alchilici corrispondenti in reazioni molto blande.

F.M. è autore di più di 100 articoli a stampa su riviste internazionali di prestigio ed è coautore di alcune reviews che sono state largamente citate.

Ha presentato numerose comunicazioni a Congressi nazionali ed Internazionali. E' tuttora impegnato in vari progetti di ricerca riguardanti la cattura di CO<sub>2</sub> e la sua valorizzazione come building block per la produzione di composti utili.

E' membro della Royal Society of Chemistry, London.

### **Sarah Lai**

Laureata presso l'Università di Cagliari in data 20/12/2007 (110/110 e lode) con tesi dal titolo "Sintesi e caratterizzazione di catalizzatori Au-TiO<sub>2</sub> supportati per l'ossidazione del CO a bassa temperatura". Dal 07/04/2008 al 06/04/2009 ha lavorato presso la Magneti Marelli *Exhaust Systems* (Venaria Reale, TO) nel settore Ricerca e Sviluppo. Durante questo periodo ha svolto la sua attività nell'ambito della riduzione di inquinanti (NO<sub>x</sub>) con la tecnologia Urea-SCR. Nel 21/06/2012 ha conseguito il Dottorato di ricerca in Scienze e Tecnologie Chimiche (ciclo XXIV) durante il quale si è occupata dello studio sulla rimozione dei composti solforati dai gasoli mediante l'uso di catalizzatori Co-Mo, Ni-Mo supportati e di materiali per l'adsorbimento in fase liquida. Il dottorato è stato finanziato e condotto in collaborazione con la Sartec (Saras Ricerche e Tecnologie). Nel corso dei tre anni ha partecipato a diversi convegni nei quali sono stati presentati dei lavori.

### **Maurizio Passaponti**

E' un tecnico del Dipartimento di Chimica: ha costruito tutti gli apparecchi in vetro utilizzati nelle prove condotte nel presente studio sperimentale. Si occupa della manutenzione ordinaria dello spettrometro NMR.