



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo
sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Indagini sperimentali sulla cattura di CO₂ con nuovi metodi a basso consumo energetico

S. Lai, F. Mani, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni,



Università degli Studi di Firenze

Report RdS/2012/190

INDAGINI SPERIMENTALI SULLA CATTURA DI CO₂ CON NUOVI METODI A BASSO CONSUMO ENERGETICO

S. Lai, F. Mani, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

| | |
|--|-----------|
| Sommario..... | 4 |
| Introduzione..... | 5 |
| <i>La cattura chimica di CO₂: stato dell'arte ed obiettivi della nostra ricerca.....</i> | 5 |
| Cattura di CO₂ con assorbenti non acquosi in un sistema continuo rigenerativo..... | 6 |
| Cattura di CO₂ con resorcinolo (1,3-benzendiolo) | 11 |
| Conclusioni..... | 15 |
| Riferimenti bibliografici | 16 |
| Appendice | 17 |

Sommario

Il diossido di carbonio (l'anidride carbonica nel linguaggio commerciale) è, probabilmente, l'unico prodotto rinnovabile a disposizione in quantità illimitata; la sua cattura da sistemi industriali stazionari e la sua trasformazione in prodotti utili è una delle sfide più urgenti e impegnative.

L'obiettivo primario di qualsiasi tecnica di cattura di CO₂ dovrà essere quello di formulare nuovi sistemi assorbenti allo scopo di massimizzare il bilancio CO₂(assorbito) – CO₂(emesso), dove CO₂(emesso) è quello complessivamente emesso nell'atmosfera per produrre tutte le forme di energia (termica, elettrica, meccanica, usando i combustibili fossili) necessaria a sostenere l'intero processo.

Con questo obiettivo è stata condotta una ricerca sperimentale sulle proprietà assorbenti dell'ammina 2-ammino-2-metil-1-propanolo in miscele di glicol etilenico con etanolo o propanolo.

Gli esperimenti di assorbimento di CO₂ da una miscela gassosa con aria che ne contenente il 12%, sono stati effettuati mediante un sistema continuo a ciclo chiuso con rigenerazione termica dell'ammina a pressione ambiente. In soluzioni non acquose, CO₂ è catturato come carbammato dell'ammina e come carbonato degli alcoli. Le specie presenti in soluzione sono state identificate e quantificate mediante la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare di ¹³C: le quantità relative di carbammato e carbonato alchilico dipendono dal rapporto CO₂/ammina. L'efficienza di assorbimento di CO₂ è compresa fra 80 e 95% e dipende da numerosi parametri quali la concentrazione dell'ammina (2,0 - 3,0 mol dm⁻³), le temperature di assorbimento (20-30 °C) e di desorbimento (80-90 °C) e le tecniche adottate per incrementare la cinetica di desorbimento.

I vantaggi di questi assorbenti *water-free* rispetto a quelli tradizionali in soluzione acquosa sono:

- 1) risparmio energetico dovuto al minor calore specifico e di evaporazione degli alcoli rispetto all'acqua (ca. il 50%) ed al minore differenziale fra la temperatura di assorbimento e di rigenerazione;
- 2) risparmi economici dovuti all'assenza di decomposizione dell'ammina in virtù della minore temperatura di rigenerazione e della maggiore stabilità termica dell'ammina impiegata rispetto alle ammine tradizionali; minore o assenza di fenomeni di corrosione degli impianti.

Il maggior costo iniziale dovuto all'impiego degli alcoli, che sono interamente riciclati, è compensato dalla minore quantità di ammina impiegata rispetto a quella delle soluzioni acquose convenzionali.

In conclusione, i dati sperimentali che abbiamo ottenuto in questa ricerca sperimentale indicano che gli assorbenti non acquosi che noi abbiamo formulato hanno la potenzialità di coniugare l'elevata efficienza di assorbimento delle soluzioni acquose pur riducendone i loro svantaggi.

Introduzione

La cattura chimica di CO₂: stato dell'arte ed obiettivi della nostra ricerca.

Soluzioni acquose di ammine contenenti anche la funzione alcolica sono state impiegate da lungo tempo su scala industriale per la cattura chimica di CO₂ da miscele di gas, in particolare per la separazione di H₂ e CH₄ da CO₂[1]. In tempi più recenti, questa tecnica è stata studiata in modo molto approfondito in scala di laboratorio (molto meno in scala di impianto pilota) per la cattura ed il sequestro di CO₂ (la cosiddetta tecnica CCS) dai gas di combustione delle centrali termoelettriche alimentate dai combustibili fossili, dai gas prodotti dai cementifici, dall'industria siderurgica, dalla produzione di lana di vetro, ecc.[2]. CO₂ è un gas serra e c'è un generale consenso che l'immissione in atmosfera di enormi quantità di CO₂ di origine antropica (l'ordine di grandezza è 10¹⁰ t/anno) contribuisce al riscaldamento globale del pianeta ed ai conseguenti cambiamenti climatici. Molte sono le possibili strategie per ridurre l'immissione di CO₂ antropico in atmosfera, fra queste la cattura ed il sequestro di CO₂ da sistemi industriali stazionari è una delle sfide più urgenti e impegnative.

La cattura di CO₂ mediante ammine in soluzione acquosa è una tecnica molto efficiente (almeno 90%), impiega ammine di basso costo e di larga produzione industriale. Alcune delle ammine più usate sono 2-amminoetanolo (monoetanolamina, MEA), N-metil-2-amminoetanolo (metiletanolamina, MMEA), 2,2'-imminodietanolo (dietanolamina, DEA), 2-ammino-2-metil-1-propanolo (amminometilpropanolo, AMP). Tuttavia questa tecnica ha costi economici ed energetici tali che, di fatto, impediscono l'uso generalizzato di questa tecnologia su scala industriale.

I principali svantaggi sono la decomposizione termica ed ossidativa delle ammine, che devono essere riaggiate nell'impianto (spesso i prodotti di decomposizione sono anche nocivi), la corrosione dei reattori e, principalmente, l'energia necessaria (circa il 50% dell'energia richiesta dall'intero processo) per la rigenerazione delle ammine che devono essere riusate in un sistema continuo di assorbimento e di desorbimento-rigenerazione. L'obiettivo primario di qualsiasi tecnica di assorbimento rigenerativo di CO₂ basato sull'uso di ammine dovrà essere quello di formulare nuovi sistemi assorbenti potenzialmente capaci di minimizzare gli svantaggi delle soluzioni acquose delle ammine pur mantenendone i vantaggi, allo scopo di massimizzare il bilancio CO₂(assorbito) – CO₂(emesso), dove CO₂(emesso) è quello complessivamente emesso nell'atmosfera dalla combustione combustibili fossili per produrre tutte le forme di energia (termica, elettrica, meccanica) necessaria a sostenere l'intero processo, dalla produzione dei reagenti fino al trasporto e sequestro finale di CO₂. In assenza di un sicuro vantaggio del rapporto costo/beneficio, qualunque tecnica di cattura di CO₂ rimane confinata in scala di laboratorio o, al massimo, di impianto pilota.

La cattura chimica di CO₂ nelle soluzioni acquose delle ammine è data dalla reazione dell'acido debole CO₂ (K_a(25 °C) = 4,08·10⁻⁷) con una base debole (K_b(25 °C) = 10⁻⁵÷10⁻⁶); le reazioni più importanti dal punto di vista quantitativo sono (AmH indica un'ammina primaria o secondaria)



con formazione dell'idrogenocarbonato (bicarbonato) e del carbammato dell'ammina. Le ammine terziarie e quelle primarie e secondarie con ingombro sterico sulla funzione ammina (ad esempio AMP) formano esclusivamente l'idrogenocarbonato [reazione (1)]. Le quantità relative di idrogenocarbonato e di carbammato dipendono dal rapporto CO₂/ammina: dalla stechiometria delle due reazioni (1) e (2) si deduce che la formazione del carbammato è favorita dall'eccesso di ammina. Sia l'idrogenocarbonato che il carbammato delle ammine più comuni (MEA, MMEA, DEA) sono specie stabili e, di conseguenza, la rigenerazione dell'ammina libera [inverso delle reazioni (1) e (2)] richiede temperature di rigenerazione elevate (circa 110-140 °C, a pressioni maggiori di 1 bar). Le temperature elevate accelerano la decomposizione delle ammine e la corrosione dei reattori, mentre la maggior parte dell'energia richiesta

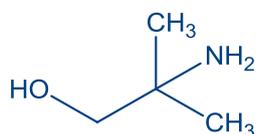
nello stadio di rigenerazione dell'ammina per il suo riutilizzo in assorbimento è consumata dall'evaporazione dell'acqua (entalpia di evaporazione elevata, $2,44 \text{ kJ g}^{-1}$) e dal riscaldamento dell'acqua dalla temperatura di assorbimento ($30-40 \text{ }^\circ\text{C}$) a quella di desorbimento ($110-140 \text{ }^\circ\text{C}$), data l'elevata capacità termica dell'acqua ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ grado}^{-1}$). In conclusione, la maggior parte dell'energia impiegata nello stadio di rigenerazione dell'ammina e di desorbimento di CO_2 è sprecata nel riscaldamento e nell'evaporazione dell'acqua, piuttosto che per rigenerare l'ammina.

Le possibili soluzioni a questo problema sono solo due: la rimozione dell'acqua dallo stadio di desorbimento o la sua sostituzione con un solvente organico. La prima soluzione implica un sistema eterogeneo liquido/solido che è realizzabile in scala di laboratorio, ma che richiede una completa riprogettazione degli impianti se applicato su larga scala. La seconda soluzione non richiede modifiche sostanziali agli impianti che funzionano con le soluzioni acquose, con il vantaggio di una minore capacità termica rispetto all'acqua (fino al 50% in meno), e di minore entalpia di evaporazione del solvente, scegliendo liquidi alto bollenti ed abbassando, possibilmente, la temperatura di rigenerazione.

La seconda soluzione è stata la scelta per la nostra ricerca. A questo scopo sono stati formulati numerosi nuovi assorbenti non acquosi con cui sono state condotte prove sperimentali di cattura di CO_2 e di rigenerazione dell'assorbente in condizioni più blande rispetto a quelle convenzionali in soluzione acquosa. I risultati più significativi di questa ricerca sono qui riportati.

Cattura di CO_2 con assorbenti non acquosi in un sistema continuo rigenerativo

Per gli esperimenti di cattura di CO_2 abbiamo scelto l'ammina primaria 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP) in miscele di glicol etilenico (EG) ed etanolo o propanolo.



2-ammino-2-metil-1-propanolo, AMP

La scelta di AMP come assorbente è dovuta a due sue caratteristiche: la stabilità termica dell'ammina libera e l'instabilità del suo carbammato. Il glicol è necessario per impedire la formazione di prodotti solidi dalla reazione dell'ammina con CO_2 ed è utile per diminuire la tensione di vapore della soluzione (minore evaporazione). Poiché la viscosità del glicol è molto elevata ($\mu = 19.9 \text{ Pa s}$ a 20°C) e l'efficienza di assorbimento di CO_2 diminuisce all'aumentare della viscosità dell'assorbente, si sono usate miscele EG/etanolo e EG/propanolo per diminuirne la viscosità. Gli esperimenti di assorbimento di CO_2 in scala di laboratorio sono stati condotti con un sistema continuo di assorbimento e desorbimento-rigenerazione: in questi esperimenti le soluzioni carbonatate e rigenerate sono fatte circolare continuamente, mediante una pompa peristaltica, fra l'assorbitore e il desorbitore in un ciclo chiuso (Figura 1). L'assorbitore ed il desorbitore sono colonne di vetro (diametro 56 mm; altezza 400 mm) riempite di anelli di vetro; le temperature delle colonne sono mantenute ai valori prefissati mediante circolazione di un liquido (acqua o glicol) nella incamiciatura esterna. In alcuni esperimenti si è inserito uno scambiatore termico fra le due colonne. L'assorbimento di CO_2 avviene in controcorrente con il liquido rigenerato che percola dall'alto dell'assorbitore e la miscela gassosa (12% di CO_2 in aria umidificata) che sale dal basso. Nelle prove condotte alle temperature di desorbimento più elevate, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, e con le soluzioni contenenti l'alcol più volatile, etanolo, sulla testa del desorbitore è inserito un condensatore raffreddato ad acqua per ricondensare l'etanolo evaporato. Le condizioni sperimentali sono riportate nella Tabella 1. Il gas in uscita dalla colonna di assorbimento è analizzato mediante un gas cromatografo.

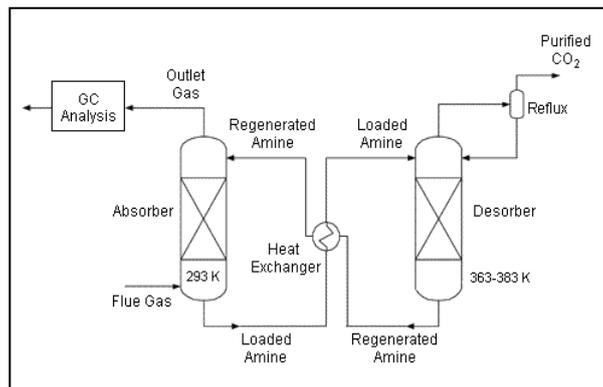
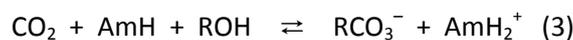


Figura 1- Diagramma di flusso, semplificato, della configurazione ciclica di assorbimento e di desorbimento-regenerazione.

Tabella 1- Condizioni sperimentali impiegate negli esperimenti di assorbimento-desorbimento.

| | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| volume della soluzione | 0.300 dm ³ |
| temperature di assorbimento | 20-40 °C |
| temperature di desorbimento | 80-90 |
| concentrazione AMP | 2.0-3.0 mol dm ⁻³ |
| flusso del liquido | 0.150-0.600 dm ³ /h |
| flusso del gas | 14 dm ³ /h |
| CO ₂ nella miscela gassosa | 12% (v/v) in aria |

In ambiente non acquoso, le reazioni di CO₂ con la miscela ammina/alcol sono (AmH indica l'ammina AMP):



Nella reazione (3) R = CH₃CH₂, CH₃(CH₂)₂, HOCH₂CH₂. La differenza più evidente rispetto alle reazioni in acqua è la formazione di carbonati alchilici (reazione (3), carbonato di etile, di propile e monocarbonato del glicol). Le quantità relative di carbammato e carbonato alchilico dipendono dal rapporto CO₂/AMP: un eccesso di CO₂ indirizza la reazione verso il carbonato dell'alcol, un eccesso dell'ammina verso il carbammato (Figura 2). L'identificazione delle specie in soluzione e la misura delle loro quantità relative sono state ricavate dall'analisi degli spettri NMR di ¹³C, con metodi messi a punto precedentemente nel nostro laboratorio [3]. Un esempio di tali spettri con l'assegnamento dei segnali è riportato nella Figura 3.

L'efficienza di assorbimento, definita come rapporto percentuale fra CO₂ in entrata e CO₂ in uscita dalla colonna di assorbimento, di questi liquidi non acquosi è stata sperimentata in funzione di alcuni parametri quali la concentrazione dell'ammina (2,0-3,0 mol dm⁻³), le temperature di assorbimento (20-40 °C) e di desorbimento (80-90 °C), la composizione della miscela di alcoli, i flussi del liquido e, infine, adottando alcune metodologie sperimentali per incrementare la cinetica di rilascio di CO₂ dalla colonna di desorbimento. I risultati di questi esperimenti sono riassunti nella Tabella 2.

Dall'esame dei numerosi risultati sperimentali riportati nella Tabella 2 si possono trarre alcune considerazioni generali:

- 1) a parità di tutte le altre condizioni sperimentali, l'efficienza di assorbimento aumenta all'aumentare della temperatura di desorbimento e al diminuire della temperatura di assorbimento in virtù della spontaneità delle reazioni dirette (3) e (4) e della non spontaneità delle medesime reazioni inverse (Tabella 2, esperimenti 2 e 4; 4 e 5; 7 e 9; 15 e 17; 17 e 18; 20 e 21; 25 e 26; 26 e 27; 28 e 29; 29 e 30);

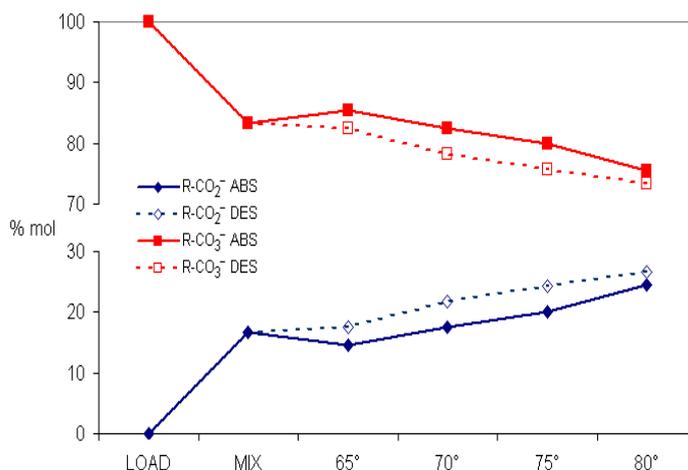
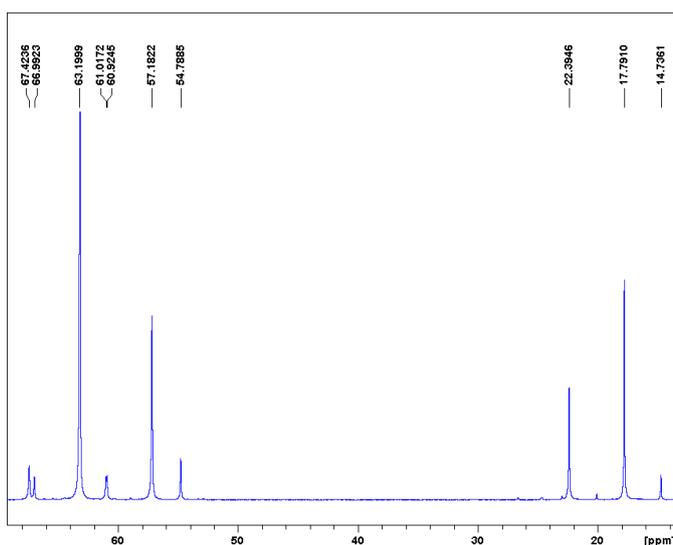


Figura 2- Percentuali relative (in mol) del carbammato di AMP e dei carbonati complessivi di etanolo e glicol in funzione del rapporto CO₂/AMP e della temperatura di desorbimento. LOAD indica la soluzione saturata di CO₂; MIX indica la soluzione saturata al 50% di CO₂.



AMP/AMPH⁺ δ = 64.42; 54.79; 22.39 ppm
 HO(CH₂)₂CO₃⁻ δ = 68.99; 60.92 ppm
 C₂H₅CO₃⁻ δ = 61.02; 14.74 ppm
 R-CO₃⁻ δ = 160.10; 159.46 ppm

Figura 3- Spettro NMR di ¹³C della soluzione AMP/EG/Etanolo saturata di CO₂. I segnali più intensi sono quelli del glicol e dell’etanolo. Gli assegnamenti dei segnali significativi sono riportati a margine. I segnali degli atomi di carbonio carbonilici, molto meno intensi, non sono riportati nello spettro.

- 2) l’efficienza di assorbimento aumenta, in genere, all’aumentare della concentrazione dell’ammina (Tabella 2, esperimenti: 1 e 6; 2 e 7; 3 e 8; 10 e 15; 31 e 32). Tuttavia, l’effetto della concentrazione è minore di quello della temperatura per cui in due esperimenti (11 e 18) non c’è differenza fra 2,5 e 3,0 mol dm⁻³;
- 3) anche la scelta degli alcoli ha effetto sull’efficienza di assorbimento: ad esempio l’efficienza di AMP 3,0 mol dm⁻³ nella miscela glicol/etanolo 1/1 (Tabella 2, esperimenti 7-9) è maggiore di quella della miscela glicol/propanolo 1/3 (esperimenti 15-17). Le miscele metanolo/etanolo sono particolarmente efficienti (esperimenti 37 e 38) presumibilmente in virtù della minore viscosità della miscela che favorisce un miglior scambio liquido-gas. Tuttavia, questo liquido non è utilizzabile su larga scala a causa della sua elevata evaporazione e dei limiti imposti dalle normative europee sull’uso del metanolo;

Tabella 2- Risultati delle prove di assorbimento-desorbimento in funzione delle condizioni sperimentali usate. Negli esperimenti 19-27 e 33-36 sono state impiegate tecniche specifiche per aumentare la cinetica di desorbimento.

| esper. | conc. ¹ | Solvente ² | T abs-des | flusso liq dm ³ /h | gas/liq ³ | abs% | note |
|--------|--------------------|-----------------------|-----------|-------------------------------|----------------------|------|--|
| 1 | 2,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,600 | 20,4 | 88,6 | |
| 2 | 2,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 92,4 | |
| 3 | 2,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,150 | 81,6 | 77,7 | |
| 4 | 2,00 | EG/EtOH (1/2) | 30-80 | 0,300 | 40,8 | 78,4 | |
| 5 | 2,00 | EG/EtOH (1/2) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 92,3 | |
| 6 | 3,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,600 | 20,4 | 90,5 | |
| 7 | 3,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 94,3 | |
| 8 | 3,00 | EG/EtOH (1/2) | 20-80 | 0,150 | 81,6 | 88,3 | |
| 9 | 3,00 | EG/EtOH (1/2) | 30-80 | 0,300 | 40,8 | 83,5 | |
| 10 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 89,0 | |
| 11 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 91,7 | |
| 12 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 89,2 | + 5% H ₂ O |
| 13 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 91,4 | + 5% H ₂ O |
| 14 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,600 | 20,4 | 84,6 | |
| 15 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 92,3 | |
| 16 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,150 | 81,6 | 78,6 | |
| 17 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 30-80 | 0,300 | 40,8 | 80,6 | |
| 18 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 91,5 | |
| 19 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 20-80 | 0,300 | 40,8 | 91,1 | 2 colonne desorbimento |
| 20 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 93,5 | 2 colonne desorbimento |
| 21 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 20-90 | 0,300 | 40,8 | 96,6 | 2 colonne desorbimento |
| 22 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 20-90 | 0,200 | 61,2 | 93,4 | 2 colonne desorbimento |
| 23 | 2,50 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,200 | 61,2 | 91,3 | 2 colonne desorbimento |
| 24 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,300 | 40,8 | 92,1 | V = 0,400 dm ³ , reboiler |
| 25 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 30-90 | 0,150 | 81,6 | 86,4 | V = 0,400 dm ³ , reboiler |
| 26 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 30-100 | 0,150 | 81,6 | 93,4 | V = 0,400 dm ³ , reboiler |
| 27 | 3,00 | EG/PrOH (1/3) | 40-100 | 0,150 | 81,6 | 86,1 | V = 0,400 dm ³ , reboiler |
| 28 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 20-80 | 0,600 | 20,4 | 86,5 | |
| 29 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-80 | 0,600 | 20,4 | 70,6 | |
| 30 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-80 | 0,600 | 20,4 | 80,5 | |
| 31 | 3,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-90 | 0,600 | 20,4 | 88,1 | |
| 32 | 4,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-90 | 0,600 | 20,4 | 89,6 | |
| 33 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 30-80 | 0,600 | 20,4 | 98,4 | cicloesano, gas di trasporto |
| 34 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-80 | 0,600 | 20,4 | 91,8 | cicloesano, gas di trasporto |
| 35 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 30-80 | 0,600 | 40,8 | 89,4 | cicloes., flusso gas 28 dm ³ /h |
| 36 | 2,00 | EG/EtOH (1/1) | 40-80 | 0,600 | 40,8 | 82,3 | cicloes., flusso gas 28 dm ³ /h |
| 37 | 3,00 | MeOH/EtOH (1/1) | 30-75 | 0,600 | 20,4 | 83,4 | |
| 38 | 3,00 | MeOH/EtOH (1/1) | 30-90 | 0,600 | 20,4 | 92,1 | |

¹ Le concentrazioni sono espresse in mol dm⁻³. ² In parentesi è riportato il rapporto in volume fra i due alcoli. ³ Rapporto in volume fra i flussi del gas e del liquido.

- 4) l'efficienza di assorbimento dipende anche dal flusso del liquido nel sistema. Facendo misure con flussi di liquido di 0,600, 0,300 e 0,150 dm³/ora, la maggior efficienza corrisponde al flusso intermedio, 0,300 dm³/ora (Tabella 2, esperimenti 1-3; 6-8). Il valore intermedio di 0,300 dm³/ora è il miglior compromesso fra due effetti contrastanti, ovvero il maggior tempo di residenza del liquido nelle colonne che favorisce sia il desorbimento che l'assorbimento e il minor apporto, nell'unità di tempo, di ammina rigenerata nell'assorbitore che quindi penalizza l'assorbimento.

L'efficienza di assorbimento dei sistemi AMP/EG/EtOH e AMP/EG/PrOH in funzione di alcuni parametri operazionali è riportata nelle Figure 4 e 5. Dalla Tabella 2 si deduce che molte sono le combinazioni con efficienza di assorbimento maggiore di 90%; tuttavia considerando che la temperatura di assorbimento maggiore (30 °C) è preferibile a quella minore (20 °C), che è preferibile l'assorbente che ha una maggiore temperatura di ebollizione e che minore è la concentrazione dell'ammina minore è la sua decomposizione e la corrosione dei reattori, la miscela AMP/EG/propanolo con rapporto di flussi L/G = 40,8 e temperature di assorbimento-desorbimento 30-90 °C (Tabella 2, esperimento 11) è presumibilmente quella preferibile avendo un'efficienza di assorbimento del 91,7%. Inoltre, l'aggiunta del 5% (v/v) di acqua a questa soluzione (i gas di combustione contengono sempre anche acqua) non influisce sul risultato.

Partendo da questa base abbiamo utilizzato alcune tecniche specifiche per migliorare la cinetica di desorbimento. Aggiungendo una ulteriore colonna di desorbimento, a parità di tutte le altre condizioni sperimentali, l'efficienza aumenta dal 91,7% (Tabella 2, esperimento 11) al 93,5% (esperimento 20). L'aggiunta di un preriscaldatore (*reboiler*) in ingresso alla colonna di desorbimento, fa aumentare l'efficienza dal 91,5% (esperimento 18) al 92,1% (esperimento 24).

La velocità di rilascio di CO₂ dal desorbitore aumenta considerevolmente se è trascinato via da un gas (N₂ oppure aria) immesso nel desorbitore che, tuttavia, andrebbe a diluire CO₂ desorbito, vanificando in questo modo l'intero processo. Pertanto, abbiamo evitato la diluizione di CO₂ in uscita impiegando un liquido basso bollente immiscibile con il liquido assorbente ed introdotto nella parte inferiore del desorbitore. Il liquido impiegato è cicloesano (T_{eb} = 80,7 °C) che, appena introdotto nel desorbitore a 80 °C, passa allo stato di vapore (per la formazione di un azeotropo basso bollente) agitando la soluzione e trascinando via velocemente CO₂ assorbito. Un condensatore recupera il cicloesano in un serbatoio da cui viene continuamente reintrodotta nel desorbitore. Con questa tecnica, l'efficienza di assorbimento della miscela AMP/EG/EtOH nel ciclo condotto a 40-80 °C passa dal 70,6% (esperimento 29, senza gas di trasporto) al 91,8% (esperimento 34).

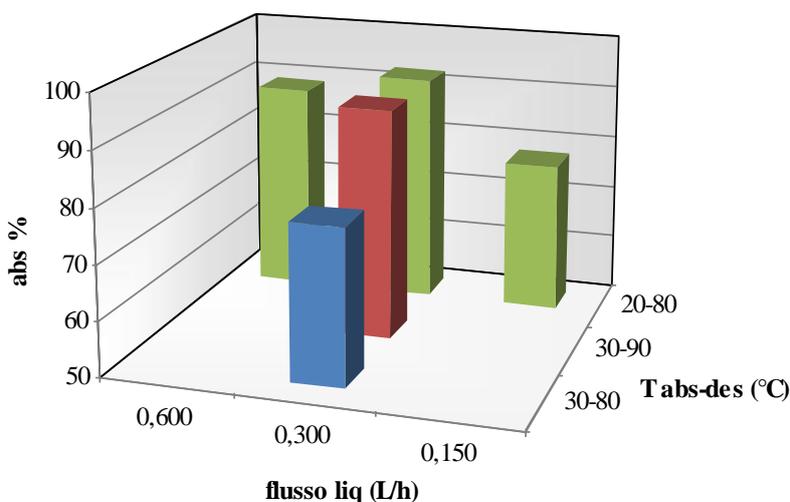


Figura 4- Variazione dell'efficienza di assorbimento di CO₂ della miscela AMP/EG/EtOH in funzione delle temperature di assorbimento/desorbimento e del flusso del liquido

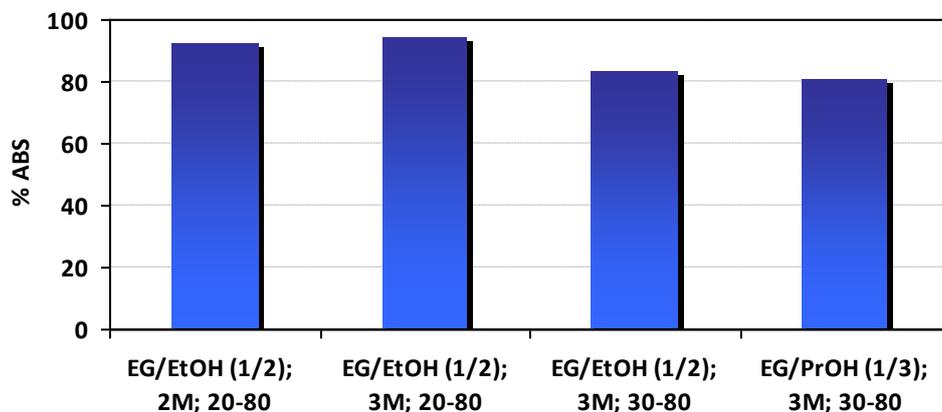


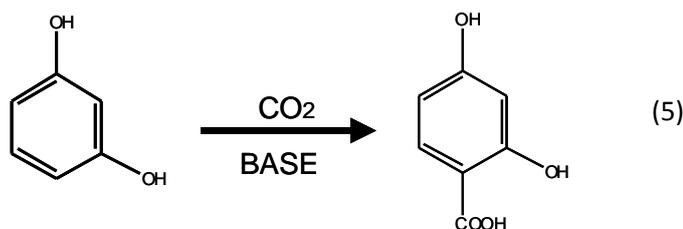
Figura 5- Variazione dell'efficienza di assorbimento in funzione della concentrazione di AMP e della miscela alcolica.

Da un punto di vista puramente formale, le due reazioni (3) e (4) sono simili alle reazioni (1) e (2) in acqua; tuttavia esse presentano differenze fondamentali che hanno la potenzialità di ridurre considerevolmente gli svantaggi energetici delle soluzioni acquose. Sia i carbonati alchilici che il carbammato dell'AMP che si formano nelle soluzioni *water free* sono specie molto meno stabili, rispettivamente, dell'idrogenocarbonato e dei carbammati di MEA, MMEA, DEA, che si formano in soluzione acquosa. Questo significa che è possibile rigenerare AMP, per il suo riutilizzo, [inverso delle reazioni (3) e (4)] a temperature relativamente più basse di quelle impiegate nelle soluzioni acquose. Infatti, la massima temperatura di desorbimento dei nostri esperimenti è stata di 90 °C con temperature di assorbimento di 20-30 °C.

Da un lato, le temperature di desorbimento più basse di quelle delle soluzioni acquose riducono la decomposizione delle ammine e la corrosione dei reattori anche in virtù della bassa concentrazione delle ammine e dell'assenza di acqua, compensando in tal modo il maggior costo dovuto agli alcoli che tuttavia sono interamente riciclati. Inoltre, gli alcoli impiegati hanno capacità termica e calore di evaporazione molto inferiori a quelli dell'acqua (ca. il 50%), riducendo in questo modo sia il calore sensibile (a questo coopera anche la bassa differenza di temperatura fra l'assorbitore ed il desorbitore, al massimo 60 °C) che l'entalpia di evaporazione. Alla riduzione di questo parametro contribuiscono anche le temperature di ebollizione delle soluzioni (intorno a 150 °C) molto superiori a quelle di desorbimento.

In conclusione, i risultati che abbiamo ottenuto in questa ricerca sperimentale indicano che gli assorbenti non acquosi che noi abbiamo formulato hanno la potenzialità di coniugare l'elevata efficienza di assorbimento delle soluzioni acquose pur riducendone i loro svantaggi.

Cattura di CO₂ con resorcinolo (1,3-benzendiolo)



E' stata studiata la capacità di assorbimento di CO₂ in soluzioni acquose di resorcinolo impiegando condizioni sperimentali differenti per la sostanza basica usata, KOH, K₂CO₃, KHCO₃, per i rapporti base/resorcinolo, 1/1; 1.5/1 e 2/1 e per i tempi di reazione compresi fra 1 e 3 ore. Gli esperimenti sono stati

condotti con CO₂ puro alla pressione di 1 bar ed alla temperatura di 90 °C con un reattore a bolle [4] in cui il gas viene introdotto attraverso un setto poroso nella parte inferiore di una soluzione 2.0 mol dm⁻³ di resorcinolo contenente disciolta anche la sostanza basica. Il solvente impiegato è una miscela 1/1 in volume di glicerina ed acqua. L'impiego della glicerina permette di innalzare la temperatura di ebollizione della soluzione sopra 100 °C a pressione ambiente nel processo di rigenerazione (si veda dopo); è utile anche a diminuire l'evaporazione della soluzione. Siccome il resorcinolo viene ossidato velocemente dall'ossigeno atmosferico, le soluzioni sono state preparate degassando preventivamente il solvente con un flusso di azoto. Il flusso di CO₂ in queste soluzioni ne previene, successivamente, l'ossidazione. Tuttavia, l'assorbimento di CO₂ in soluzioni non ossidate pressoché incolori e in soluzioni ossidate di colore marrone scuro danno risultati del tutto simili. Per mezzo dell'analisi degli spettri NMR di ¹³C delle soluzioni sono state identificate e quantificate le specie che si formano in soluzione durante il progressivo assorbimento di CO₂ ad intervalli di 1 ora. L'acido 2,4-resorcilico (acido β-resorcilico,) è l'unico prodotto della reazione di CO₂ col resorcinolo (reazione 5) che è stato trovato in soluzione. I risultati più significativi che si sono ottenuti in funzione delle basi impiegate, del rapporto base/resorcinolo e del tempo di reazione sono riportati nella Tabella 3 e riassunti nelle Figure 6-9. Nella Figura 10 è riportato, come esempio, lo spettro NMR di ¹³C della soluzione K₂CO₃/resorcinolo 1.5/1 dopo tre ore di assorbimento di CO₂ a 90 °C.

Tabella 3- Percentuale dell'acido β-resorcilico nello stadio di assorbimento a 90°C e nello stadio di desorbimento a 150 °C in funzione del rapporto base/resorcinolo; sono riportati i valori massimo (tre ore) e minimo (un'ora).

| | Base | Base/resorcinolo Rapporto molare | % acido. β-resorcilico | |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | assorbimento ¹ | desorbimento ² |
| 1 | KOH | 1/1 | 16-29 | 16-4 |
| 2 | | 1,5/1 | 12-31 | 18-12 |
| 3 | K ₂ CO ₃ | 1/1 | 9-38 | 28-17 |
| 4 | | 1,5/1 | 37-57 | 40-27 |
| 5 | | 2/1 | 40-56 | 48-42 |
| 6 | KHCO ₃ | 1/1 | 4-16 | 16-9 |
| 7 | | 1,5/1 | 8-35 | 30-16 |
| 8 | | 2/1 | 11-41 | 36-21 |

¹ Percentuale dell'acido β-resorcilico presente nello stadio di assorbimento; ² percentuale dell'acido β-resorcilico che rimane indecomposto nello stadio di desorbimento.

Dall'esame dei dati sperimentali riportati nella Tabella 3 e riassunti nelle Figure 6-9, si possono trarre alcune considerazioni generali:

- 1) a parità di tutte le altre condizioni sperimentali K₂CO₃ è la base che maggiormente favorisce la formazione dell'acido resorcilico, con un rendimento massimo del 57% dopo tre ore di assorbimento di CO₂;
- 2) il rendimento dell'acido aumenta, in genere, aumentando il rapporto base/resorcinolo, anche se con K₂CO₃ non c'è una sostanziale differenza fra i due rapporti 1.5/1 e 2/1;
- 3) come aspettato, il rendimento dell'acido aumenta all'aumentare del tempo di assorbimento;
- 4) la forza basica non sembra influenzare la resa dell'acido, tanto che il rendimento aumenta nell'ordine K₂CO₃ > KHCO₃ > KOH a parità di rapporto base/resorcinolo 1.5/1.

Oltre a formare l'acido resorcilico, CO₂ reagisce con H₂O e la base formando HCO₃⁻. Alla fine di ogni esperimento (3 ore), la soluzione contiene dal 95% al 98% di HCO₃⁻, essendo il restante CO₃²⁻.

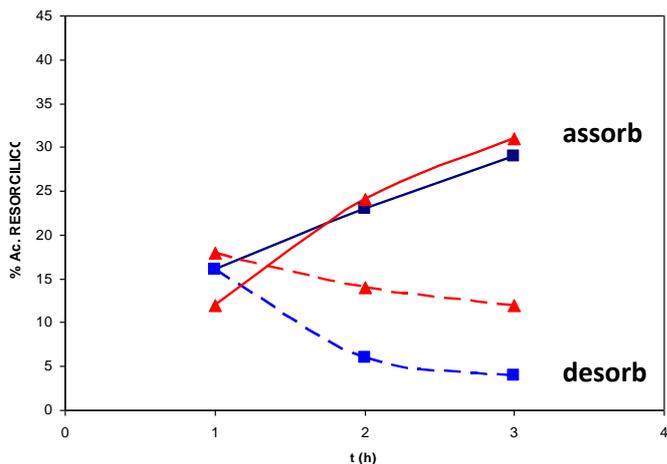


Figura 6- Percentuale dell'acido β -resorcilico in assorbimento e desorbimento per rapporti KOH/Resorcina 1/1 e 1.5/1 in funzione del tempo di reazione (1-3 h).

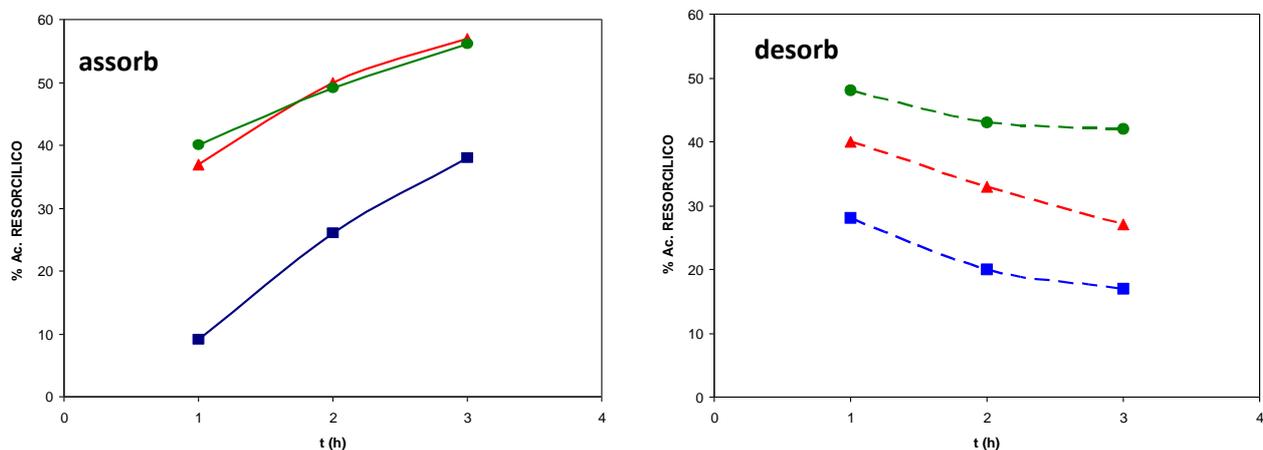


Figura 7- Percentuale dell'acido β -resorcilico in assorbimento e desorbimento per rapporti K_2CO_3 /Resorcina 1/1, 1.5/1 e 2/1 in funzione del tempo di reazione (1-3 h).

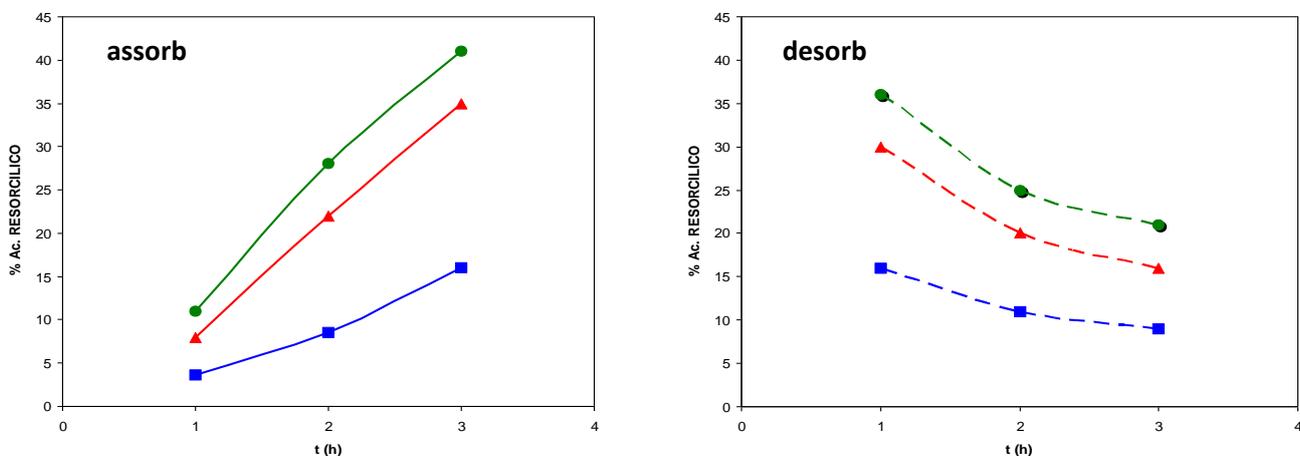


Figura 8- Percentuale dell'acido β -resorcilico in assorbimento e desorbimento per rapporti $KHCO_3$ /Resorcina 1/1, 1.5/1 e 2/1 in funzione del tempo di reazione (1-3 h).

Il processo di desorbimento di CO₂ e di rigenerazione del resorcinolo è stato condotto a 150 °C alla pressione ambiente, grazie alla temperatura alta di ebollizione della miscela glicerina/acqua. I risultati riportati nella Tabella 3 indicano che nella maggior parte degli esperimenti (soluzioni con K₂CO₃ e KHCO₃) non più del 50% dell'acido resorcilico che si è formato nella stadio di assorbimento di CO₂ si decarbosila (inverso della reazione 5) nello stadio di desorbimento. E' invece molto minore (dal 3.4 al 12.2%) l'acido residuo nel caso delle soluzioni con KOH che, tuttavia, avevano prodotto, nello stadio di assorbimento, una minore percentuale dell'acido resorcilico. Per quanto riguarda la decomposizione termica di HCO₃⁻ a 150 °C



alla fine di ogni esperimento della durata di tre ore, dal 25 al 30% di HCO₃⁻ rimane indecomposto, con un massimo del 42%. Questo risultato è alquanto sorprendente data l'alta temperatura (150 °C) ed il tempo (3 ore) di riscaldamento della soluzione.

In conclusione, i processi di rigenerazione del resorcinolo e del carbonato avvengono in modo parziale, tuttavia il carbonato si rigenera in percentuale maggiore del resorcinolo, ovvero la rigenerazione del resorcinolo è più lenta e/o richiede maggiore energia di quella del carbonato.

Per verificare l'efficienza di cattura di CO₂ in un ciclo continuo di assorbimento-desorbimento con l'apparato schematizzato nella Figura 1, abbiamo impiegato la soluzione di K₂CO₃ e resorcinolo in rapporto 1.5/1, e una miscela gassosa contenente il 12% in volume di CO₂ (il restante è azoto). Le temperature di assorbimento e di desorbimento sono state 60-90 e 150-170 °C, rispettivamente. In tutti gli esperimento condotti, l'efficienza di assorbimento non è mai stata superiore al 50%. L'analisi degli spettri NMR di ¹³C ha mostrato che anche alla temperatura più alta di riscaldamento (170 °C) la rigenerazione del resorcinolo e del carbonato sono modeste, molto inferiori a quelle ottenute nei processi *batch* prima descritti.

In conclusione, la cattura di CO₂ in soluzioni basiche di resorcinolo, in particolare con K₂CO₃/resorcinolo 1.5/1, a 90 °C e 1 bar è un metodo efficace per ottenere l'acido 2,4-resorcilico con buona resa (> 50%) in soluzione. Sono necessarie, tuttavia, ulteriori prove sperimentali per ottenere l'acido allo stato solido mediante un processo ciclico continuo di assorbimento di CO₂ e separazione del prodotto solido.

Il resorcinolo non sembra essere invece un mezzo efficiente per l'assorbimento rigenerativo di CO₂, almeno nelle condizioni che noi abbiamo sperimentato.

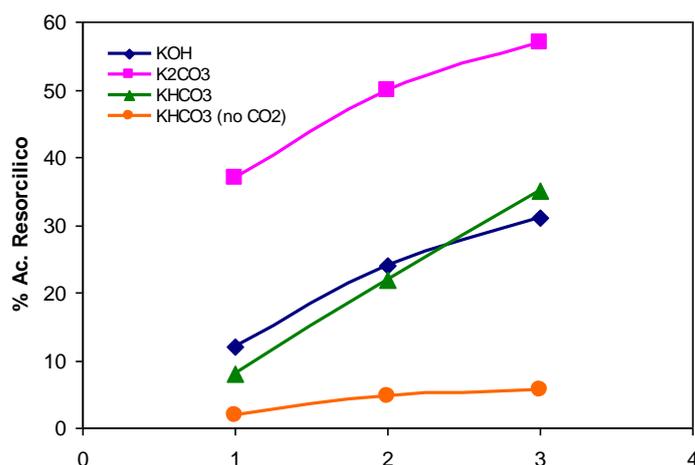


Figura 9- Confronto delle percentuali dell'acido β-resorcilico con rapporto base/resorcina 1.5/1 in funzione della base, del tempo di reazione (1-3 h) ed in assenza di CO₂.

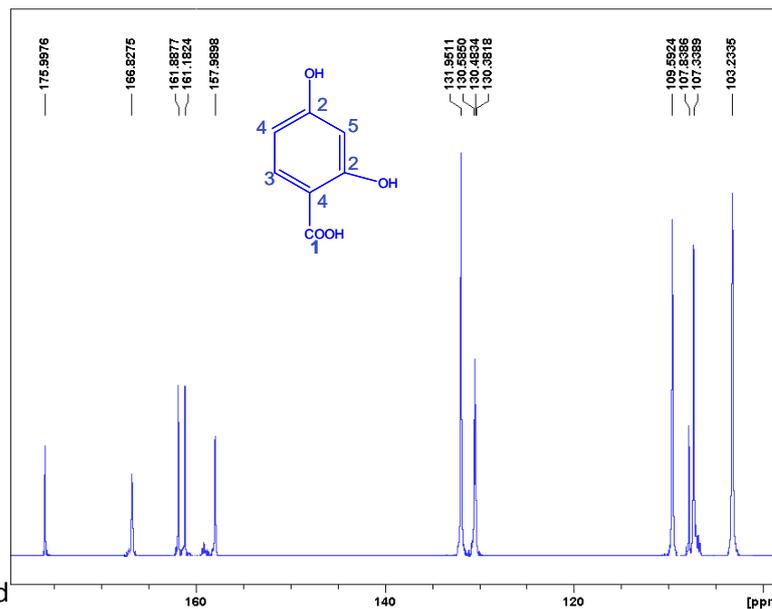


Figura 10- Spettro NMR d'assorbimento di CO₂. Assegnamenti dell'acido resorcilico (δ , ppm): 176.0, C(1); 166.8, 161.9, C(2); 131.9, C(3); 109.6, 107.8, C(4); 103.2, C(5).

Conclusioni

Nello studio qui presentato si è descritto la cattura chimica di CO₂ in solventi non acquosi mediante la formazione di carbonati alchilici e carbammato dell'ammina 2-ammino-2-metil-1-propanolo. In virtù della minore stabilità di queste specie rispetto a quelle che si formano in soluzioni acquose, sono sufficienti temperature di rigenerazione dell'assorbente relativamente basse (75-80 °C). Queste caratteristiche unite alle basse concentrazioni dell'ammina (17-22% in peso), riducono la perdita dell'ammina per evaporazione e decomposizione e la corrosione degli impianti che potrebbero essere costruiti con materiali meno costosi dell'acciaio inox. Inoltre, ancora più importante, la minore capacità termica ed entalpia di evaporazione degli alcoli rispetto all'acqua e la temperatura di rigenerazione più bassa rispetto agli assorbenti acquosi, cooperano insieme a ridurre la richiesta energetica del processo di rigenerazione che, da sola, costituisce circa il 50% di quella necessaria per sostenere l'intero processo [5].

Ci pare opportuno puntualizzare a questo punto che una possibile applicazione di questa tecnologia *water free* su larga scala richiede uno studio accurato dei costi di investimento e di funzionamento e dei potenziali benefici energetici, considerando anche un'eventuale utilizzo di CO₂ puro ottenuto come *building block* per la produzione di sostanze utili.

L'assorbimento di CO₂ in soluzioni basiche di resorcinolo, in particolare con K₂CO₃/resorcinolo 1.5/1, a 90 °C e 1 bar è un metodo efficiente per ottenere l'acido 2,4-resorcilico con buona resa (> 50%) in soluzione. Sono necessarie, tuttavia, ulteriori prove sperimentali per ottenere l'acido o il suo sale di potassio allo stato solido e separarlo dalla soluzione satura, che deve essere riciclata, in un processo ciclico continuo di assorbimento di CO₂ e separazione del prodotto solido.

Riferimenti bibliografici

1. R. R. Bottoms, "Organic bases for gas purification", *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931), 501-504; A.J. Teller, H.E. Ford, "Packed Column Performance of Carbon Dioxide-Monoethanolamine System", *Ind. Eng. Chem.*, 50 (1958), 1201-1206; M Caplow, "Kinetics of carbamate formation and breakdown", *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 6795-6803; G. Astarita, D.W. Savage, A. Bisio, "Gas Treating with Chemical Solvents", John Wiley & Sons, New York, 1984.
2. R. Idem, M. Wilson, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, A. Veawab, A. Aroonwilas, D. Gelowitz, "Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 2414-2420; W.-J. Choi, K.-C. Cho, S.-S. Lee, J.-G. Shim, H.-R. Hwang, S.-W. Park, K.-J. Oh, "Removal of carbon dioxide by absorption into blended amines: kinetics of absorption into aqueous AMP/HMDA, AMP/MDEA, and AMP/piperazine solutions", *Green Chem.*, 9 (2007), 594-598; W. Böttinger, M. Maiwald, H. Hasse, "Online NMR Spectroscopic Study of Species Distribution in MDEA-H₂O-CO₂ and MDEA-PIP-H₂O-CO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 7917-7926.
3. F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "A ¹³C 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; F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "A ¹³C NMR investigation of CO₂ absorption and desorption in aqueous 2,2'-iminodiethanol and N-methyl-2,2'-iminodiethanol", *Int. J. Greenh. Gas Contr.*, 5 (2011), 448-456.
4. F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, "Combined Process of CO₂ Capture by Potassium Carbonate and Production of Basic Zinc(II) Carbonates: CO₂ Release from Bicarbonate Solutions at Room Temperature and Pressure", *Energy Fuels.*, 21 (2008), 1714-1719.
5. A.B. Rao, E.S. Rubin, "Identifying Cost-Effective CO₂ Control Levels From Amine-Based CO₂ Capture Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 2421-2429; L. Raynal, P.A. Bouillon, A. Gomez, P. Broutin, "From MEA to demixing solvents and future steps, a road map for lowering the cost of post-combustion carbon capture", *Chem. Eng. J.*, 171 (2011), 742-752..

Appendice

Curriculum del gruppo di ricerca

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 nei confronti di piccole molecole.

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 Stoppioni 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 di 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 CO₂ con metodi innovativi applicando la spettroscopia NMR di ¹³C alla caratterizzazione delle specie in soluzione.

Questi studi hanno sviluppato efficienti strategie di cattura di CO₂ usando reagenti a basso costo, largamente disponibili e rinnovabili a basse temperature. Questi studi hanno portato anche a scoprire i meccanismi di reazione fra CO₂ e alcoli con formazione dei carbonati alchilici corrispondenti in condizioni di

reazione molto blande. E' tuttora impegnato in vari progetti di ricerca riguardanti la cattura di CO₂ e la sua valorizzazione come *building block* per la produzione di composti utili.

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

Ha presentato numerose comunicazioni a Congressi nazionali ed Internazionali.

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-TiO₂ 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_x) 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:

Attualmente svolge la sua attività di ricerca presso l'università di Firenze nel Dipartimento di Chimica Ugo Schiff. L'assegnio di ricerca, finanziato dall'ENEA, è finalizzato allo studio di metodi innovativi e a basso costo per la cattura di CO₂.

Stefano Seniori Costantini

E' un funzionario tecnico del Dipartimento di Chimica che afferisce al nostro gruppo di ricerca. Si occupa della manutenzione dello spettrometro NMR Bruker AVANCE III da 400 MHz ed ha partecipato a questo progetto registrando gli spettri NMR di ¹³C che abbiamo utilizzato per la speciazione delle sostanze in soluzione.