



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Metodo di cattura selettivo della CO₂

V. Barbarossa, G. Vanga, G. Battipaglia

Report RdS/2011/207

METODO DI CATTURA SELETTIVO PER LA CO₂

V. Barbarossa, G. Vanga, G. Battipaglia (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Brevetto n. RM2011A000110, Roma 8/3/2011

Brevetto per invenzione Industriale dal Titolo:

“Metodo per la cattura selettivo della CO₂”

di ENEA

inventori: Barbarossa Vincenzo, Vanga Giuseppina, Battipaglia Giovanna

Riassunto dell'invenzione

La resorcina, o resorcinolo, è un composto organico che è in grado di reagire, in condizioni piuttosto blande, con la anidride carbonica. Il prodotto della reazione è un acido idrossicarbossilico dotato di apprezzabile stabilità. Questo prodotto è il risultato della fissazione della CO₂ nell'anello aromatico della resorcina. Quando l'acido idrossicarbossilico viene scaldato, rilascia la CO₂ e ripristina la resorcina.

La sequenza ora brevemente descritta rappresenta l'oggetto della presente invenzione che propone un nuovo metodo per assorbire la CO₂ presente negli effluenti gassosi provenienti dai grossi impianti di combustione. L'invenzione propone un metodo selettivo per l'assorbimento della CO₂ che fornisce quindi, nella successiva fase di rilascio, un flusso di sola anidride carbonica. La semplicità delle fasi del processo lo rendono particolarmente adatto all'impiego ciclico poiché alla fine delle due fasi di assorbimento-desorbimento il reagente viene ripristinato.

Le fasi del processo oggetto del presente brevetto possono essere schematizzate alla seguente maniera:

1. Assorbimento della CO₂ mediante reazione a caldo (100 – 200 °C) con la resorcina sciolta in una soluzione acquosa di un idrossido alcalino (NaOH o KOH). Il prodotto della reazione è un acido diidrossibenzoico chiamato acido resorcinico.
2. Interruzione del flusso di CO₂ ed aumento della temperatura (200 – 300 °C) per desorbire la CO₂ e ripristinare la resorcina.

La reazione di desorbimento può essere effettuata sia nello stesso reattore della reazione di assorbimento che in altro ambiente; inoltre può essere effettuata sia direttamente sul prodotto della carbossilazione (il sale dell'acido resorcinico) che sull'acido resorcinico (solido) ottenuto per acidificazione della miscela di reazione.

Nelle pagine seguenti si riporta il testo brevettuale.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO DI CATTURA SELETTIVO DELLA CO₂"

di AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E
LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA)

di nazionalità italiana

con sede: LUNGOTEVERE G.A. THAON DI REVEL 76

ROMA (RM)

Inventori: BARBAROSSA Vincenzo, VANGA Giuseppina,

BATTIPAGLIA Giovanna

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo di
cattura selettivo della CO₂.

Per ovvie problematiche di carattere ambientale, la
cattura dell'anidride carbonica (CO₂) presente negli
effluenti gassosi prodotti dai grandi impianti di
combustione è un tema di particolare importanza ed
attualità. Nello specifico, allo scopo di limitare
drasticamente l'emissione di CO₂ in atmosfera, è sempre più
sentita l'esigenza di introdurre degli efficienti sistemi
di cattura da inserire sia negli impianti di nuova
costruzione sia negli impianti già esistenti. Come può
risultare ovvio ad un tecnico del ramo, per soddisfare
quest'ultima esigenza i sistemi di cattura della CO₂ devono
poter essere integrabili sugli impianti già operativi senza

per questo richiedere grandi interventi strutturali.

Allo scopo di limitarne i costi di gestione, un'altra prerogativa che i sistemi di cattura della CO₂ devono poter avere è relativa alla possibilità di rilasciare la CO₂ in maniera semplice e di poter utilizzare ciclicamente il mezzo assorbente. Inoltre, il sistema di cattura della CO₂ utilizzato deve poter soddisfare i requisiti legati alla sicurezza del procedimento che incorpora ed alla tossicità delle sostanze utilizzate.

Fino ad oggi, i sistemi utilizzati hanno riguardato dei sorbenti (solidi o liquidi) atti a legare chimicamente la CO₂ per poi rilasciarla in opportune condizioni.

I sorbenti liquidi più utilizzati sono quelli che comprendono i composti appartenenti alla classe delle alcanol-ammine. Un esempio è rappresentato dalla mono-etanol-ammina (MEA) la quale fu introdotta negli anni '30 del XX secolo e che per molti anni è stato il solvente maggiormente utilizzato per assorbire la CO₂. Migliori prestazioni sono state successivamente raggiunte dalla introduzione delle ammine secondarie e terziarie, come la metil-dietil-ammina (MDEA) introdotta attorno agli anni '70 del XX secolo. Questa tipologia di sorbenti prevede un meccanismo di cattura della CO₂ definito da una o più reazioni reversibili della CO₂ stessa con il gruppo amminico e la formazione di carbonati, bicarbonati e

carbammati. La reversibilità di queste reazioni garantisce il desorbimento della CO₂ che sarà inviata allo stoccaggio. Tuttavia, per le suddette reazioni il recupero della CO₂ non può essere completo a causa della formazione di prodotti di decomposizione delle ammine a causa soprattutto di reazioni di ossidazione e di degradazione termica. Inoltre, la volatilità delle ammine rende critiche tutte le operazioni di movimentazione e trasferimento del sorbente. In particolare, si è constatato che i sorbenti appartenenti alla classe delle alcanol-ammine dopo pochi cicli di esercizio perdono di efficacia e, quindi, richiedono un notevole consumo di materiale.

Per quanto riguarda i sorbenti solidi vanno menzionati gli ossidi metallici, i quali garantiscono la cattura della CO₂ grazie alla formazione di carbonati. Gli ossidi più usati sono quelli di zinco e di calcio. Per questi ossidi le temperature di assorbimento e desorbimento sono notevolmente più elevate (800-1000°C) rispetto a quelle utilizzate per le ammine. Inoltre, tali sorbenti, soffrono lo svantaggio di non essere selettivi alla CO₂ ma di comportare la cattura contemporanea di H₂S (o in generale dei mercaptani) richiedendo, così, la necessaria introduzione di opportuni sistemi di separazione durante la fase di desorbimento per permettere lo stoccaggio della CO₂ ed il contemporaneo abbattimento dei composti solforati.

Come può sembrare ovvio da quanto sopra riportato, a conoscenza della richiedente i sistemi di cattura della CO₂ sino ad oggi realizzati non soddisfano le esigenze sopra riportate e qui di seguito elencate:

- essere altamente selettivo;
- essere facilmente integrabili in impianti già esistenti;
- rilasciare la CO₂ in maniera il più possibile semplice e completa senza per questo richiedere temperature particolarmente elevate;
- utilizzare ciclicamente il mezzo assorbente senza che lo stesso si consumi; e
- utilizzare un mezzo assorbente a bassa tossicità.

Era quindi sentita l'esigenza di disporre di un sistema di cattura della CO₂ che fosse selettivo, che non richiedesse una elevata energia di esercizio, che garantisse un completo recupero della CO₂ catturata, che garantisse un completo riutilizzo dell'agente di assorbimento della CO₂ e che garantisse elevati livelli di sicurezza.

Oggetto della presente invenzione è un metodo di cattura della CO₂, comprendente una fase di assorbimento della CO₂ in cui una soluzione liquida comprendente una sostanza atta a legare la CO₂ mediante una reazione chimica viene fatta attraversare da una miscela gassosa, e una

successiva fase di desorbimento della CO₂, in cui detta reazione chimica viene indotta a procedere in senso inverso liberando la CO₂ precedentemente assorbita; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la detta sostanza atta a legare la CO₂ è la resorcina e che la detta soluzione ha un pH basico.

Preferibilmente, la detta soluzione liquida comprende un solvente scelto nel gruppo tra acqua, alcool o alcossi-alcol.

Preferibilmente, la detta soluzione liquida comprende resorcina in una concentrazione molare compresa tra 0,2 e 10.

Preferibilmente, la detta fase di assorbimento avviene ad una temperatura compresa tra 80°C e 150°C.

Preferibilmente, la detta fase di assorbimento avviene in presenza di una pressione parziale di CO₂ uguale o maggiore di 2 bar.

Preferibilmente, la fase di desorbimento avviene ad una temperatura uguale o maggiore di 100°C.

Preferibilmente, la CO₂ legata alla resorcina viene fatta precipitare come acido carbossilico.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso della resorcina come agente atto a legare selettivamente la CO₂ in un sistema di cattura della CO₂.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un

gruppo di cattura della CO₂ atto a realizzare il metodo oggetto della presente invenzione.

Per una migliore comprensione dell'invenzione è riportata di seguito una forma di realizzazione a puro titolo illustrativo e non limitativo con l'ausilio della figura del disegno annesso, in cui è illustrato in forma schematica un gruppo per la verifica del metodo di cattura della CO₂ secondo la presente invenzione.

Nella figura viene indicato nel suo complesso con 1 un gruppo di cattura della CO₂. Il gruppo 1 comprende un contenitore cilindrico 2 in pyrex, nel quale viene alloggiata una soluzione acquosa di NaOH, un reattore cilindrico 3 di acciaio inox, dentro il quale è alloggiato il contenitore cilindrico 2, e un forno tubolare 4 riscaldato elettricamente, dentro il quale è alloggiato il reattore cilindrico 3.

Dentro il reattore cilindrico 3 opera un manometro 5 atto a misurarne la pressione gassosa all'interno e una termocoppia 6 atto a misurare la temperatura della soluzione acquosa.

Il gruppo 1 comprende una linea di immissione del gas 7 realizzata in teflon e alimentata sia con CO₂ sia con N₂. La linea di immissione del gas 7 pesca all'interno della soluzione acquosa nel contenitore cilindrico 2.

Il gruppo 1 comprende, inoltre, una linea di prelievo

del gas 8 anch'essa realizzata in teflon e presentante una prima estremità affacciantesi all'interno del reattore cilindrico 3 e una seconda estremità connessa ad un gascromatografo 9.

La linea di prelievo 8 comprendente in successione dalla prima alla seconda estremità una prima diramazione 10 che termina all'interno di una soluzione acquosa di $Ba(OH)_2$ e una seconda diramazione 11 che termina sopra la superficie della soluzione acquosa di $Ba(OH)_2$. Sulla linea di prelievo 8 è prevista una prima valvola 12 disposta tra la prima estremità e la prima diramazione 10 e una seconda valvola 13 disposta tra la prima diramazione 10 e la seconda diramazione 11. Inoltre, sia la prima diramazione 10 sia la seconda diramazione 11 comprendono una rispettiva valvola 14 e 15.

Con il gruppo 1 è stato testato il metodo oggetto della presente invenzione verificando l'efficacia di cattura della CO_2 rilevando la presenza della CO_2 stessa sia attraverso l'analisi gascromatografica sia attraverso la quantificazione del precipitato $BaCO_3$ formatosi per reazione tra CO_2 e $Ba(OH)_2$.

Di seguito sono riportati i parametri con cui è stato testato il metodo oggetto della presente invenzione. A tale riguardo, è importante specificare che i parametri usati sono serviti al solo scopo di verificare la fattibilità del

metodo oggetto della presente invenzione e non l'ottimizzazione delle sua efficienza.

15 g di resorcina sono stati sciolti in 55 ml di una soluzione acquosa 4,55 M di NaOH. La soluzione è stata mantenuta ad una temperatura di 120°C e è stata insufflata attraverso la linea di immissione 7 un gas ad una pressione totale di 5 bar comprendente una pressione parziale di 3 bar di CO₂. La reazione di assorbimento è stata protratta per 24 minuti.

La reazione di assorbimento viene interrotta bloccando il flusso di CO₂ nella soluzione e sostituendolo con una miscela gassosa in cui il flusso di N₂ è di 50 sccm. In questo modo viene innescata la reazione di desorbimento la quale è condotta ad una temperatura di soli 112°C al fine di verificare se anche a temperature così basse fosse possibile recuperare la CO₂ precedentemente assorbita.

La quantità di CO₂ assorbita è stata calcolata sia mediante il gascromatografo misurando la diversa composizione del gas (CO₂/N₂) prima e dopo il passaggio attraverso la soluzione comprendente la resorcina, sia mediante la quantificazione del precipitato BaCO₃ formatosi per reazione tra CO₂ e Ba(OH)₂.

Attraverso l'apertura e la chiusura delle valvole 12 - 15 è stato possibile selezionare la metodologia di misura.

Dalle misure effettuate si è verificato che, senza

ottimizzare i parametri di processo quali la pressione o la temperatura, la reazione di assorbimento è proceduta con una efficienza (moli di CO₂ assorbite rispetto alle moli di CO₂ insufflate in soluzione) pari al 15,5% e una capacità di carico (moli di CO₂ assorbite rispetto alle moli di resorcina presenti in soluzione) del 39,5%.

I dati sopra riportati dimostrano che il metodo oggetto della presente invenzione ha le capacità di intrappolare selettivamente la CO₂ assorbendola da una miscela gassosa e rilasciandola per un suo immagazzinamento e successivo riutilizzo. A tale riguardo va considerato che la CO₂ ha un interesse applicativo in molteplici settori tecnologici e che, quindi, la possibilità di isolarla per poi immagazzinarla può avere un sicuro interesse economico.

Il metodo oggetto della presente invenzione soddisfa tutte le prerogative necessarie sopra riportate. Nello specifico è selettivo, risulta facilmente integrabili in impianti già esistenti, utilizza basse temperatura sia per la fase di assorbimento che per la fase di desorbimento, utilizza un agente deputato a legare la CO₂ che si rigenera ciclicamente e che presenta una bassa tossicità. Relativamente a quest'ultimo aspetto va sottolineato che da un confronto delle ammine comunemente utilizzate per la cattura della CO₂, quali MEA, MDEA, MMEA e DMMEA, e la resorcina quest'ultima risulta sicuramente più sicura in

722

termini di tossicità infatti la resorcina rispetto alle ammine sopra riportate presenta una temperatura di ebollizione più bassa, un punto di infiammabilità più elevato nonché valori più favorevoli in termini di TWA, STEL e LD50.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di cattura della CO₂, comprendente una fase di assorbimento della CO₂ in cui una soluzione liquida comprendente una sostanza atta a legare la CO₂ mediante una reazione chimica viene fatta attraversare da una miscela gassosa, e una successiva fase di desorbimento della CO₂, in cui detta reazione chimica viene indotta a procedere in senso inverso liberando la CO₂ precedentemente assorbita; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la detta sostanza atta a legare la CO₂ è la resorcina e che la detta soluzione ha un pH basico.

2. Metodo di cattura della CO₂ secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la detta soluzione liquida comprende un solvente scelto nel gruppo tra acqua, alcool o alcossi-alcol.

3. Metodo di cattura della CO₂ secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che la detta soluzione comprende resorcina in una concentrazione molare compresa tra 0,2 e 10.

4. Metodo di cattura della CO₂ secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la detta fase di assorbimento avviene ad una temperatura compresa tra 80°C e 150°C.

5. Metodo di cattura della CO₂ secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la

detta fase di assorbimento avviene in presenza di una pressione parziale di CO₂ uguale o maggiore di 2 bar.

6. Metodo di cattura della CO₂ secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la fase di desorbimento avviene ad una temperatura uguale o maggiore di 100°C.

7. Metodo di cattura della CO₂ secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la CO₂ legata alla resorcina viene fatta precipitare come acido carbossilico.

8. Uso della resorcina come agente atto a legare selettivamente la CO₂ in un sistema di cattura della CO₂.

9. Gruppo di cattura della CO₂ atto a realizzare il metodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7.

p.i.: AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,

L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA)

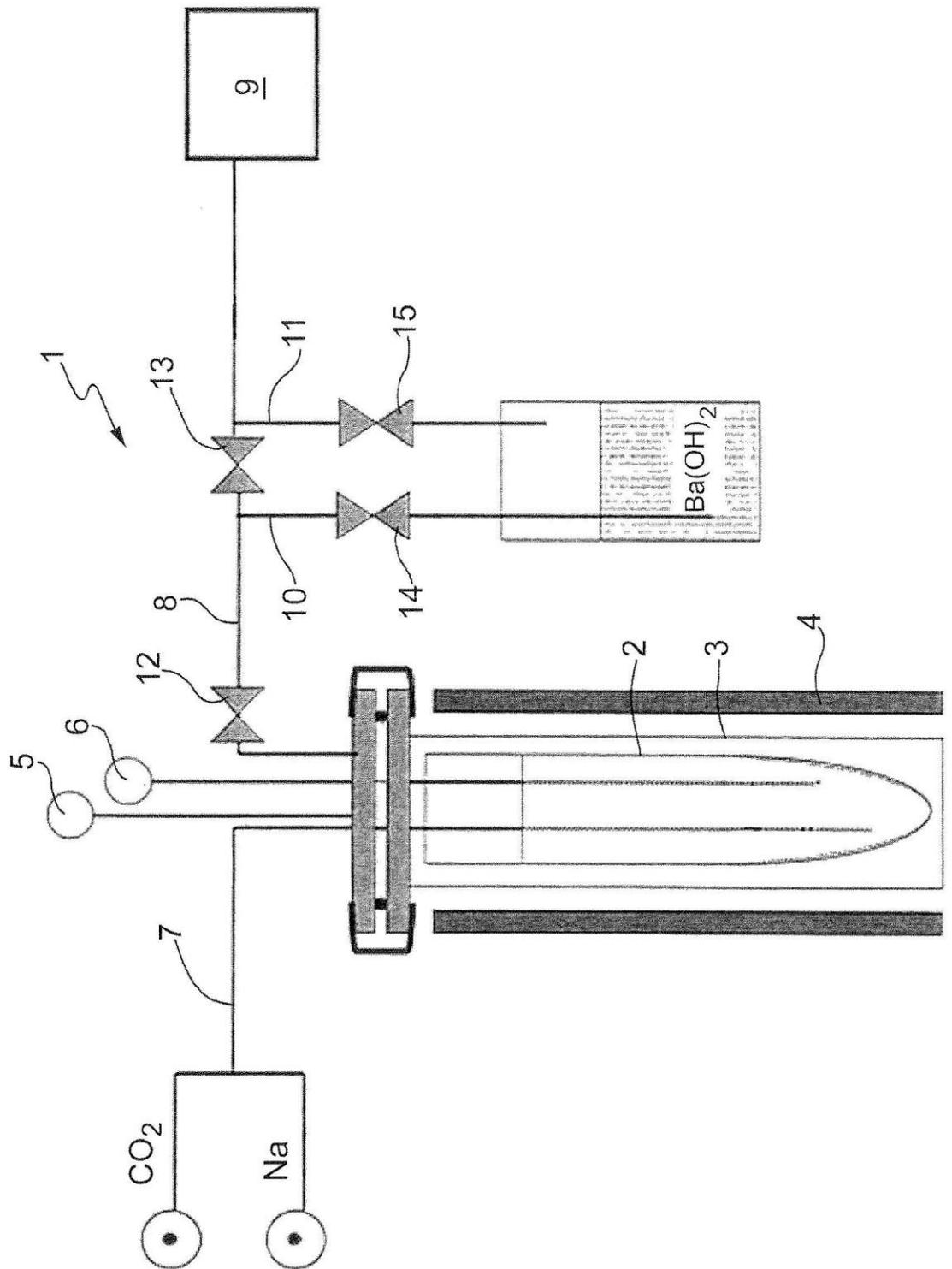
Cesare BOSMAN

TITOLO: "METODO DI CATTURA SELETTIVO DELLA CO₂"

RIASSUNTO

Un metodo di cattura della CO₂, comprendente una fase di assorbimento della CO₂ in cui una soluzione liquida comprendente una sostanza atta a legare la CO₂ mediante una reazione chimica viene fatta attraversare da una miscela gassosa, e una successiva fase di desorbimento della CO₂, in cui detta reazione chimica viene indotta a procedere in senso inverso liberando la CO₂ precedentemente assorbita. La sostanza atta a legare la CO₂ è la resorcina e che la soluzione liquida ha un pH basico.

Figura unica



CLAIMS

1. CO₂ capture method comprising a CO₂ absorption step, in which a gaseous mixture is caused to flow through a liquid solution comprising a substance suited to bond with CO₂ by means of a chemical reaction, and a subsequent CO₂ desorption step, in which said chemical reaction is allowed to proceed in the opposite direction, releasing the CO₂ which has been previously absorbed; said method being characterised in that said substance suited to bond with CO₂ is resorcinol and in that said solution has a basic pH.

2. CO₂ capture method according to claim 1, characterised in that said liquid solution comprises a solvent selected from the group comprising water, alcohol or alkoxy-alcohol.

3. CO₂ capture method according to claim 1 or 2, characterised in that said solution comprises resorcinol with a molar concentration ranging from 0.2 to 10.

4. CO₂ capture method according to any of the previous claims, characterised in that said absorption step takes place at a temperature ranging from 80°C to 150°C.

5. CO₂ capture method according to any of the previous claims, characterised in that said absorption step takes place in presence of a CO₂ partial pressure which is equal to or higher than 2 bar.

6. CO₂ capture method according to any of the previous

claims, characterised in that said desorption step takes place at a temperature which is equal to or higher than 100°C.

7. CO₂ capture method according to any of the previous claims, characterised in that the CO₂ bonded to the resorcinol is precipitated as carboxylic acid.

8. Use of resorcinol as an agent suited to selectively bond with CO₂ in a CO₂ capture system.

9. CO₂ capture assembly suited to perform the method described in any of the claims from 1 to 7.

722

