



Ricerca di Sistema elettrico

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

F. Barzagli, S. Lai, F. Mani, A. Scozzafava



Università degli Studi di Firenze

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

F. Barzagli (ICCOM, CNR)

S. Lai, F. Mani, A. Scozzafava (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze)

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: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Sviluppo e test di nuovi solventi liquidi per la cattura della CO₂ in impianti alimentati a gas e carbone

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: *"Studi modellistico/sperimentali sui processi di cattura della CO₂ con solventi"*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Barbarossa

Responsabile scientifico Università di Firenze: Andrea Scozzafava

Indice

SOMMARIO.....	4
1- INTRODUZIONE.....	5
1.1- <i>La cattura chimica di CO₂: stato dell'arte ed obiettivi della nostra ricerca</i>	5
2- CATTURA DI CO ₂ CON RESORCINOLO IN SOLUZIONI BASICHE DI GLICEROLO E ACQUA	6
2.1- <i>Prove batch di carbossilazione del resorcinolo in funzione dei parametri operativi</i>	6
2.2- <i>Il meccanismo di carbossilazione del resorcinolo con K₂CO₃ in assenza di CO₂</i>	11
2.3- <i>Efficienza di carbossilazione delle soluzioni di resorcinolo ossidate con aria e in presenza di H₂S</i>	12
2.4- <i>Cicli continui di assorbimento-desorbimento di CO₂ miscelato con aria e contenente H₂S</i>	13
2.5- <i>Separazione di H₂S da CO₂</i>	16
3- CATTURA DI CO ₂ CON SOLUZIONI INNON ACQUOSE DI AMMINE	17
3.1- <i>Cicli continui di assorbimento-desorbimento con ammine in alcol</i>	17
4- CONCLUSIONI	19
5- RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20
6- ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	20

Sommario

L'attività sperimentale svolta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze è il proseguimento di quella iniziata nel precedente Accordo di Collaborazione e ha come oggetto la cattura reversibile di CO₂. Per il presente lavoro sperimentale sono stati riformulati assorbenti chimici atti a separare efficacemente due componenti acidi, CO₂ e H₂S, l'uno dall'altro e ambedue da un altro componente gassoso "neutro" contenuti in una miscela gassosa. Il lavoro sperimentale è suddiviso in due parti distinte: una parte riguarda la cattura di CO₂ con soluzioni idroalcoliche di resorcinolo (1,3-benzendiolo) in ambiente basico, per verificarne l'efficienza sia come resa dell'acido β-resorcilico (acido 2,4-diidrossobenzoico) che come efficienza di assorbimento in sistemi continui a ciclo chiuso. Una parte distinta del lavoro è rivolta alla cattura di CO₂ con soluzioni non acquose di ammine secondo un protocollo messo a punto nel nostro laboratorio. Questi liquidi sono basati sull'ammina 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP), singola o miscelata ad altre ammine, e su alcoli alto bollenti.

Preliminarmente, sono stati necessari numerosi esperimenti *batch* per verificare le capacità di assorbimento e di desorbimento dei diversi liquidi assorbenti in funzione dei differenti parametri sperimentali. Sulla base dei risultati ottenuti in queste prove, sono state scelte le formulazioni e le condizioni operative che fanno prevedere la maggiore efficienza di assorbimento di CO₂ nei sistemi continui a ciclo chiuso.

Le prove sperimentali per verificare l'efficienza di cattura di CO₂ sono state eseguite in un sistema continuo di assorbimento e desorbimento con rigenerazione del solvente: in questi sistemi il liquido viene fatto circolare con continuità fra l'assorbitore e il desorbitore mantenuti alle temperature prefissate mediante sistemi termostatici; la miscela gassosa contenente percentuali variabili di CO₂ (il rimanente è aria oppure N₂ e può contenere anche H₂S) fluisce in controcorrente nell'assorbitore. L'efficienza di cattura di CO₂ è misurata con continuità mediante analisi GC ed è stata correlata alle specie carbonatate in soluzione identificate e quantificate mediante analisi NMR di ¹³C. Particolare attenzione è stata posta alla stabilità sia termica che chimica dei vari solventi, in particolare nei confronti di H₂S e O₂ e al loro effetto sull'efficienza di assorbimento e sulla ciclicità delle operazioni.

1- Introduzione

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

Soluzioni acquose di ammine contenenti anche la funzione alcolica (in particolare la monoetanolamina, MEA) 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 impianti pilota) per la cattura ed il sequestro di CO₂ 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]. Molte sono le possibili strategie per ridurre l'immissione di CO₂ di origine antropica in atmosfera, fra queste la cattura ed il sequestro di CO₂ è l'unica applicabile in tempi brevi. Il diossido di carbonio (l'anidride carbonica nel linguaggio commerciale) è probabilmente l'unico prodotto rinnovabile a disposizione in quantità illimitata e a bassissimo costo: la sua cattura da sistemi industriali stazionari trasformandolo in prodotti utili (la cosiddetta tecnologia CCU) è una delle sfide più impegnative dal punto di vista scientifico e tecnologico.

La cattura di CO₂ mediante ammine in soluzione acquosa è una tecnica molto efficiente, impiega ammine di basso costo e di larga produzione industriale. Tuttavia questa tecnologia ha costi economici ed energetici tali che, di fatto, ne impediscono l'uso generalizzato su scala industriale. L'obiettivo primario di qualsiasi tecnica di assorbimento rigenerativo di CO₂ 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 di 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 sostituzione dell'acqua con un solvente organico non richiede modifiche sostanziali agli impianti che funzionano con le soluzioni acquose ed ha numerosi vantaggi quali la minore capacità termica rispetto all'acqua (fino al 50% in meno), minore entalpia di evaporazione del solvente, scegliendo liquidi alto bollenti ed abbassando la temperatura di rigenerazione rispetto alle soluzioni acquose delle ammine (80-95 °C rispetto a 110-130 °C a pressioni maggiori di 1 bar). La minore temperatura di rigenerazione riduce inoltre la decomposizione termica delle ammine e anche la corrosione degli impianti. A questo scopo nel nostro laboratorio sono stati formulati numerosi nuovi assorbenti non acquosi con cui sono state condotte prove sperimentali di cattura di CO₂ e di rigenerazione dell'assorbente in condizioni più blande rispetto a quelle convenzionali in soluzione acquosa [3]. Rimane tuttavia il problema della compatibilità ambientale di un uso massivo di ammine, sostanze in genere nocive, e dei loro prodotti di degradazione termica ed ossidativa. Per questo motivo, sarebbe auspicabile sostituire le ammine con sostanze stabili e di minimo impatto ambientale.

Il resorcinolo (1,3-benzendiolo) in ambiente basico è un assorbente di CO₂ brevettato da ENEA [4]. La reazione di CO₂ con resorcinolo in ambiente basico produce prevalentemente l'acido β-resorcilico (acido 2,4-diidrossobenzoico): l'efficienza della reazione di carbossilazione dipende dalla temperatura di reazione, dalla base impiegata (K₂CO₃, KHCO₃, KOH), dal rapporto resorcinolo/base, dal flusso e dalla concentrazione di CO₂. Pur essendo sensibile all'ossidazione atmosferica, il resorcinolo è termicamente stabile, non volatile e non pone problemi di impatto ambientale. Per questi motivi il resorcinolo merita di essere investigato sperimentalmente come alternativa alle ammine per la cattura di CO₂.

2- Cattura di CO₂ con resorcinolo in soluzioni basiche di glicerolo e acqua

2.1- Prove batch di carbossilazione del resorcinolo in funzione dei parametri operativi

L'uso di soluzioni acquose di glicerolo (in rapporto 1/1, v/v) è imposto dalle alte temperature di esercizio (fino a 170 °C). L'acqua è indispensabile per garantire la solubilità dei prodotti carbossilati e per diminuire la viscosità delle soluzioni. Sono state fatte numerose prove preliminari di assorbimento-desorbimento impiegando condizioni operative differenti, principalmente la scelta e la concentrazione della sostanza basica, le temperature di assorbimento e di desorbimento, la concentrazione del resorcinolo, il rapporto molare resorcinolo/base, la concentrazione di CO₂, la presenza di O₂ e H₂S nella miscela gassosa. Gli obiettivi di questo studio preliminare sono quattro:

- 1) trovare le condizioni operative atte a ottenere la massima efficienza di carbossilazione del resorcinolo;
- 2) formulare ipotesi sui meccanismi di carbossilazione del resorcinolo;
- 3) verificare gli effetti di O₂ e di H₂S sull'efficienza della carbossilazione;
- 4) selezionare le soluzioni maggiormente adatte all'assorbimento reversibile di CO₂ in un processo a ciclo chiuso funzionante in continuo.

A questo scopo sono state eseguite numerose prove *batch* di assorbimento e, separatamente, di desorbimento variando la base impiegata (K₂CO₃, KHCO₃, KOH), la concentrazione del resorcinolo, il rapporto resorcinolo/base, le temperature di assorbimento e desorbimento, il tempo di reazione, la concentrazione di CO₂. Le prove di assorbimento sono state fatte in recipiente aperto a pressione ambiente con concentrazioni variabili di CO₂ (per il restante aria o N₂) contenente anche H₂S (50 ppm, nella miscela gassosa). Il solvente è una miscela di glicerina-acqua per avere temperature di ebollizione alte e minimizzare l'evaporazione del solvente. Le condizioni operative sono le seguenti:

- concentrazione del resorcinolo 0.50; 1.0; 2.0 mol dm⁻³;
- basi: K₂CO₃, KHCO₃, KOH in rapporti resorcinolo/base da 1/1 fino a 1/6;
- temperature di assorbimento comprese fra 90 e 140 °C;
- temperature di desorbimento comprese fra 150 e 170 °C;
- concentrazione di CO₂, 0; 12; 100 %;
- solvente: glicerina/H₂O, 1/1 in volume.

L'identificazione e la quantificazione delle specie in soluzione sono state ottenute dall'analisi NMR di ¹³C secondo uno studio messo a punto nel nostro Laboratorio [5]. Nelle tabelle e nei grafici seguenti, la specie carbossilata del resorcinolo è indicata come RES-CO₂⁻; se non altrimenti specificato, è una miscela dell'acido β-resorcilico e della sua base coniugata in rapporti variabili in funzione del pH della soluzione, con prevalenza della base coniugata rispetto all'acido indissociato. In queste prove non sono state rilevate quantità apprezzabili dell'acido γ-resorcilico (2,6-diidrossobenzoico).

Nella Tabella 1 è riportata la percentuale di carbossilazione del resorcinolo 2.0 mol dm⁻³ con CO₂ 100 % alla pressione di 1 bar. L'efficienza della reazione di carbossilazione aumenta nell'ordine K₂CO₃ > KOH ≥ KHCO₃, con la concentrazione della base e, naturalmente, col tempo. Con K₂CO₃ non c'è sostanziale differenza fra i rapporti resorcinolo/base 1/1.5 e 1/2. C'è invece differenza nel desorbimento: la decarbossilazione del resorcinolo con K₂CO₃ in rapporto 1/2 è molto minore di quella col rapporto 1/1.5 e 1/1. Tutti i dati indicano che aumentando la base rispetto al resorcinolo, la decarbossilazione viene sfavorita (par. 2.2). Tutto considerato, il rapporto resorcinolo/K₂CO₃ 1/1.5 (Tabella 1, entry 4) sembra essere quello più favorevole, combinando buoni valori di carbossilazione e di decarbossilazione.

Per verificare l'efficienza della reazione di carbossilazione (CO₂ 100 %) in funzione della temperatura e del tempo sono state scelte le due soluzioni del resorcinolo 2.0 mol dm⁻³ con K₂CO₃ e KHCO₃, rapporto resorcinolo/base = 1/1.5. La temperatura di assorbimento è compresa fra 90 e 140 °C, mentre quella di desorbimento è fissata a 150 °C. I risultati sono riportati nella Tabella 2 e riassunti nella Figura 1. Alla fine del processo di assorbimento, HCO₃⁻ è circa 90-95 % e si riduce a circa il 30% alla fine delle 3 ore di desorbimento, il rimanente è CO₃²⁻.

Tabella 1. Percentuale dell'acido β -resorcilico che si forma in assorbimento con CO_2 100 % (assorbimento, ABS, a 90 °C) e che rimane indecomposto in desorbimento (desorbimento, DES, a 150 °C) in funzione della base, del rapporto resorcinolo/base e del tempo di reazione. La concentrazione del resorcinolo è fissata a 2.0 mol dm^{-3} . Le percentuali di RES-CO_2^- sono riferite al resorcinolo iniziale.

entry	BASE	conc. (mol/dm^{-3})	rapporto RES/BASE	% RES-CO_2^- (ABS)			% RES-CO_2^- (DES)		
				1h	2h	3h	1h	2h	3h
1	KOH	2.0	1/1	16	23	29	16	6	4
2		3.0	1/1,5	12	24	31	18	14	12
3	K_2CO_3	2.0	1/1	9	26	38	28	20	17
4		3.0	1/1,5	37	50	57	40	33	27
5		4.0	1/2	40	49	56	48	43	42
6	KHCO_3	2.0	1/1	3,6	8,5	16	16	11	9
7		3.0	1/1,5	8	22	35	30	20	16
8		4.0	1/2	11	28	41	36	25	21

Tabella 2. Percentuale di RES-CO_2^- che si forma in assorbimento con CO_2 100 % (ABS; 90-140 °C) e che rimane indecomposto nel desorbimento (DES; 150 °C) in funzione della temperatura e del tempo di assorbimento. Rapporto resorcinolo/base = 1/1.5 e concentrazione del resorcinolo 2.0 mol dm^{-3} .

entry	BASE	ABS (°C)	DES (°C)	% RES-CO_2^- (ABS)			% RES-CO_2^- (DES)		
				1h	2h	3h	1h	2h	3h
1	K_2CO_3	90	150	37	50	57	40	33	27
2		100	150	37	49	58	50	37	32
3		110	150	54	60	61	46	37	35
4		120	150	57	58	60	48	37	31
5		130	150	58	60	59	39	27	24
6		140	150	57	56	57	37	29	26
7	KHCO_3	90	150	8	22	35	30	20	16
8		100	150	12	34	44	24	19	15
9		110	150	26	43	45	27	19	15
10		120	150	35	43	45	27	18	14
11		130	150	40	40	40	28	19	15
12		140	150	41	42	40	27	18	15

La reazione di CO_2 con il resorcinolo è esotermica ma lenta a condizioni ambiente. Le percentuali in assorbimento di RES-CO_2^- indicano che alle temperature più basse (da 90 a 100 °C per K_2CO_3 e da 90 a 120 °C per KHCO_3) prevalgono gli effetti cinetici, nel senso che la resa della conversione aumenta, per ogni temperatura, col tempo. A temperature più alte, la velocità della reazione è sufficientemente grande da raggiungere l'equilibrio in un'ora e le percentuali non variano sostanzialmente col tempo. Per ogni temperatura e per ogni tempo, l'efficienza di KHCO_3 è minore di K_2CO_3 , sia per la sua minore basicità, sia anche perché non reagisce direttamente con CO_2 , al contrario di CO_3^{2-} (par. 2.2). Con K_2CO_3 , le percentuali dell'acido alla terza ora di assorbimento diminuiscono in modo regolare ma in piccola entità (da 61% a 57%)

con l'aumento della temperatura da 110 a 140 °C a causa della diminuzione del valore della costante di equilibrio della reazione esotermica (RES⁻ indica il resorcinolo deprotonato)



In altre parole, l'equilibrio (1) si sposta a sinistra e prevale di poco sull'aumento della velocità della reazione. La Figura 1 riassume i risultati della Tabella 2: alle temperature più alte non c'è variazione apprezzabile delle percentuali di RES-CO₂⁻ col tempo, mentre aumentano decisamente alle temperature più basse. In ogni caso l'efficienza di K₂CO₃ è maggiore di quella di KHCO₃.

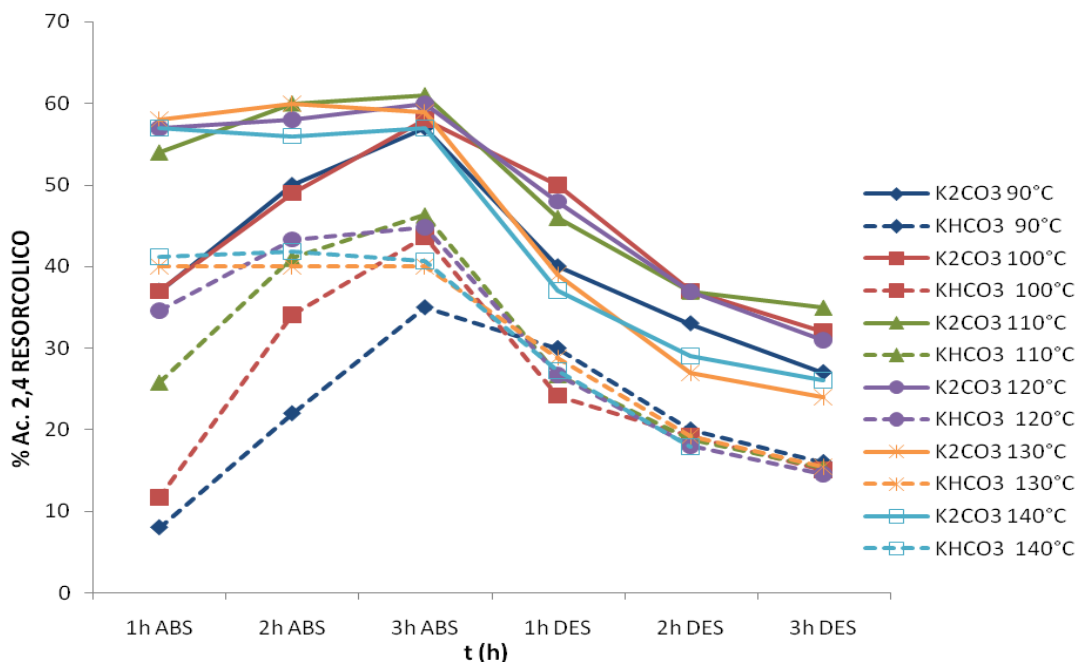


Figura 1. Percentuali di RES-CO₂⁻ in assorbimento (CO₂ al 100 %) in funzione del tempo e della temperatura (90-140 °C) con K₂CO₃ e KHCO₃; percentuali nel desorbimento (a 150 °C) in funzione del tempo.

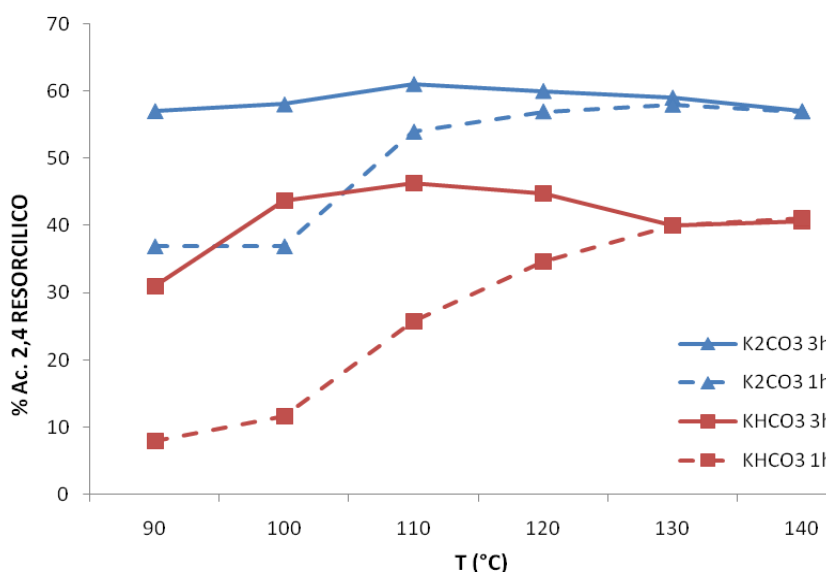


Figura 2. Percentuali di RES-CO₂⁻ in assorbimento (CO₂ 100 %) in funzione del tempo (prima e terza ora) e della temperatura (90-140 °C) con K₂CO₃ e KHCO₃.

La Figura 2 mostra gli effetti opposti dell'aumento di temperatura sulla velocità di reazione (che aumenta con la temperatura) e sull'equilibrio (che si sposta a sinistra). L'effetto cinetico prevale nella prima ora, quello termodinamico alla fine delle tre ore quando l'equilibrio è sostanzialmente raggiunto, almeno alle temperature più alte. Gli effetti sono più evidenti con KHCO_3 che con K_2CO_3 . Come aspettato, il desorbimento aumenta col tempo ed è maggiore con KHCO_3 che con K_2CO_3 (Tabella 2 e Figura 1), poiché il primo è un agente carbossilante meno efficiente del secondo (par.2.2). Il sistema più efficiente sembra essere quello formato da K_2CO_3 con assorbimento a 130°C (Tabella 2, entry 5), tenendo conto anche dell'efficienza di desorbimento.

Per verificare l'efficienza della reazione di carbossilazione in funzione della concentrazione del resorcinolo e del rapporto resorcinolo/ K_2CO_3 si sono usate concentrazioni del resorcinolo 0.50 , 1.0 e 2.0 mol dm^{-3} . I risultati sono riportati nella Tabella 3 e riassunti nella Figura 3. Per problemi di solubilità, è stato necessario diminuire la concentrazione del resorcinolo per aumentare il rapporto base/resorcinolo. Infatti con resorcinolo 2.0 mol dm^{-3} e rapporto base/resorcinolo > 1.5 , precipita KHCO_3 solido. In generale, l'efficienza della carbossilazione aumenta sia con la concentrazione del resorcinolo che col rapporto $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{resorcinolo}$. I tempi di assorbimento e di desorbimento son fissati in 3 ore.

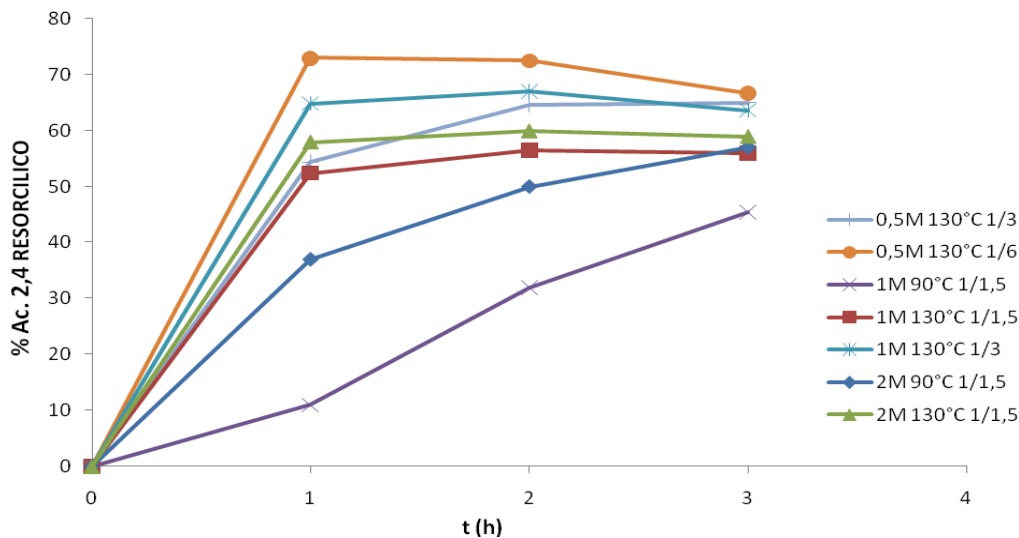


Figura 3. Percentuale di RES-CO_2^- in funzione del tempo per differenti rapporti resorcinolo/ K_2CO_3 (temperature di assorbimento 90 e 130°C ; CO_2 100%). Concentrazione del resorcinolo 0.50 e 1.0 mol dm^{-3} . Per confronto, sono riportati anche i valori del resorcinolo 2.0 mol dm^{-3} (Tabella 1, entry 4 e Tabella 2, entry 5) con rapporto $1/1.5$.

Tabella 3. Percentuale di RES-CO_2^- che si forma in assorbimento (ABS, 90 e 130°C) e che rimane indecomposto in desorbimento (DES, 150°C) in funzione delle temperature di assorbimento, della concentrazione del resorcinolo e del rapporto resorcinolo/ K_2CO_3 .

conc. RES (mol dm^{-3})	rapporto RES/ K_2CO_3	T_{Abs} ($^\circ\text{C}$)	% RES- CO_2^- (ABS)			% RES- CO_2^- (DES)		
			1 h	2h	3h	1h	2h	3h
1	1/1.5	90	11	32	45	32	22	16
	1/1.5	130	52	56	56	34	23	18
	1/3	130	65	67	64	51	39	31
0.5	1/3	130	54	64	65	46	30	22
	1/6	130	73	75	67	65	51	39

I dati della Tabella 3 e della Figura 3 indicano che diminuendo la concentrazione del resorcinolo da 2.0 mol dm⁻³ (Tabella 1, entry 4) a 1.0 mol dm⁻³ (rapporto 1/1.5), la percentuale dell'acido diminuisce sensibilmente a 90 °C, a parità di tutte le altre condizioni sperimentali; la diminuzione è invece più modesta a 130 °C. È evidente che l'equilibrio non è raggiunto a 90 °C, in 3 ore, ma lo è dopo la prima ora a 130 °C. Aumentando il rapporto K₂CO₃/resorcinolo a 3/1 e a 6/1 l'efficienza della carbossilazione a 130 °C aumenta ed è maggiore anche di quella con resorcinolo 2.0 M (Tabella 2, entry 5). Al contrario, l'efficienza della decarbossilazione a 150 °C diminuisce all'aumentare del rapporto K₂CO₃/resorcina. In ogni modo non sembra possibile decarbossilare l'acido oltre un certo limite. Questi risultati indicano che in un sistema a ciclo continuo di assorbimento-desorbimento occorre trovare il miglior compromesso fra l'efficienza di carbossilazione (assorbimento) e quella di decarbossilazione (desorbimento). L'origine dei due effetti contrastanti è spiegata dai risultati delle prove fatte in assenza di CO₂ e dalle ipotesi di meccanismo della reazione di carbossilazione (par.2.2).

Per verificare l'efficienza della carbossilazione in funzione della concentrazione di CO₂ (0; 12; 100 %), le prove sono state eseguite con resorcinolo 2.0 mol dm⁻³, base K₂CO₃ e KHCO₃ 3.0 mol dm⁻³, T(abs) = 90 e 130 °C, tempo di assorbimento 1-5 ore. I risultati sono riportati nella Tabelle 4, 5 e nella Figura 4.

Tabella 4. Efficienza di carbossilazione a 130 °C (3 ore) in funzione della concentrazione di CO₂

BASE	RES-CO ₂ ⁻ %		
	CO ₂ 100%	CO ₂ 12%	0
K ₂ CO ₃	59	45	29
KHCO ₃	40	34	21

Tabella 5. Efficienza di carbossilazione in funzione del tempo di riscaldamento a 130 °C, in assenza di CO₂

	% RES-CO ₂ ⁻				
	1h	2h	3h	4h	5h
K ₂ CO ₃	34	32	30	28	25
KHCO ₃	24	22	19	16	14

Come aspettato, l'efficienza della carbossilazione aumenta con la concentrazione di CO₂, ma a 130 °C si forma l'acido anche in assenza del flusso di CO₂. La prova senza CO₂ è stata ripetuta con riscaldamento da 1 a 5 ore a 90 e 130 °C (Tabella 5 e Figura 4). La formazione di dell'acido β-resorcilico è accompagnata da emissione di CO₂ e l'efficienza della carbossilazione a 130 °C diminuisce col tempo mentre aumenta quella a 90 °C: 130 °C il sistema è sostanzialmente all'equilibrio e dopo 1 ora la decarbossilazione prevale; a 90 °C la reazione di carbossilazione (1) è lenta e richiede più tempo. Questi risultati indicano che la cinetica e la termodinamica della reazione di carbossilazione agiscono in maniera opposta.

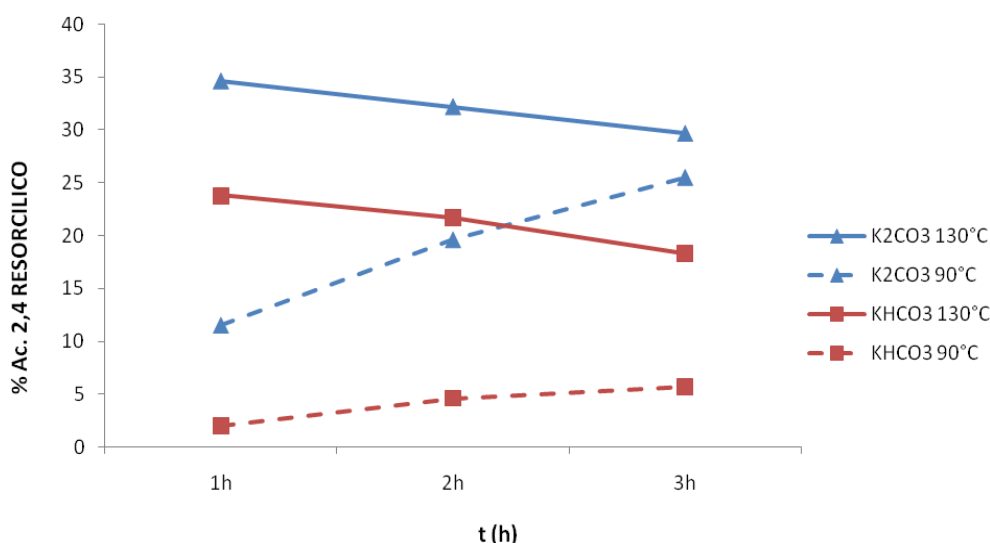


Figura 4. Percentuale di RES-CO₂⁻ con K₂CO₃ e KHCO₃ (rapporto resorcinolo/base 1/1.5), senza CO₂, in funzione del tempo di riscaldamento a 90 e 130 °C

Queste considerazioni sono confermate dall'efficienza di carbossilazione (in assenza di CO₂) in funzione della temperatura: ciascuna soluzione è stata scaldata per un'ora e la massima carbossilazione è raggiunta a 130 °C (Figura 5). A temperature comprese fra 90 e 130 °C la velocità di carbossilazione, che aumenta con la temperatura, prevale sull'equilibrio esotermico (1) che si sposta a sinistra. Aumentando ulteriormente la temperatura, prevale l'effetto dello spostamento dell'equilibrio a sinistra, ovvero la decarbossilazione.

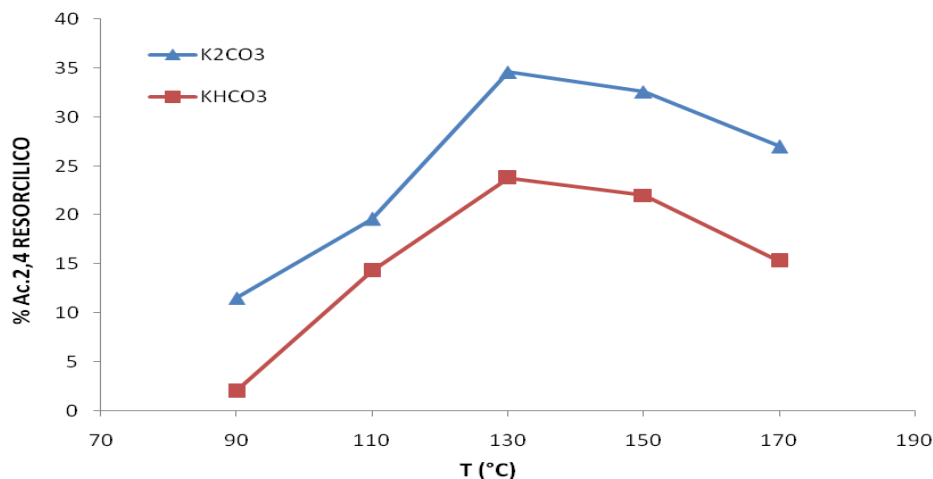
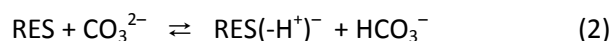


Figura 5. Percentuale di RES-CO₂⁻ in funzione della temperatura di riscaldamento per 1 ora, in assenza di CO₂.

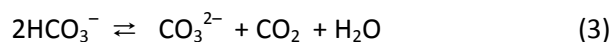
2.2- Il meccanismo di carbossilazione del resorcinolo con K₂CO₃ in assenza di CO₂

Sulla base dei risultati precedenti, in particolare di quelli in assenza di CO₂, si può ipotizzare il seguente meccanismo di carbossilazione con K₂CO₃ (con KHCO₃ è analogo ma meno efficiente a causa della sua minore basicità).

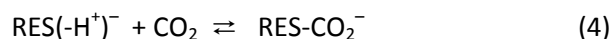
La carbossilazione ha inizio con la deprotonazione del resorcinolo:



A temperature superiori a 90 °C avviene la decomposizione di HCO₃⁻



Parte di CO₂ fuoriesce dalla soluzione e parte va a reagire col resorcinolo deprotonato



La reazione (3), che produce CO₂, è endotermica e quindi è favorita dalla temperatura. Ma l'aumento della temperatura favorisce anche la perdita di CO₂ dalla soluzione e sposta l'equilibrio (4) (reazione esotermica, ma lenta) a sinistra, pur aumentandone la velocità. Quindi, la temperatura di 130 °C sembra essere il miglior compromesso fra i vari effetti cinetici e termodinamici contrastanti. Aggiungendo CO₂ gassoso a queste soluzioni, parte di esso si aggiunge a quello della reazione (3) nella carbossilazione di RES(-H⁺)⁻ e parte reagisce con CO₃²⁻ [inverso della reazione (3)] e l'efficienza aumenta. Secondo questo meccanismo la specie che reagisce è CO₂, aggiunto alla soluzione o formato *in situ*, con un attacco elettrofilo al carbonio(-) del resorcinolo deprotonato [Schema 1-(1)] e quindi la carbossilazione aumenta con la concentrazione di CO₃²⁻ e la pressione parziale di CO₂.

Questo meccanismo spiega anche perché la decarbossilazione termica di RES-CO₂⁻ diminuisce col diminuire del rapporto resorcinolo/K₂CO₃: aumentando la concentrazione di K₂CO₃, aumenta la carbossilazione dovuta alla formazione *in situ* di CO₂ che, a sua volta, si forma da K₂CO₃ [reazione (2)], anche in assenza di CO₂. Come ulteriore riprova, è stato decarbossilato un campione puro dell'acido β-resorcilico a 150 °C: dopo 1,5 ne rimane il 7%. Lo stesso acido con K₂CO₃ in rapporto 1/1 è stato decarbossilato a 170 °C: dopo

1,5 ore ne rimane il 40%, malgrado la temperatura più alta. La carbossilazione del resorcinolo con K_2CO_3 può avvenire solo a partire dalla reazione (2). Ciò è stato verificato con una soluzione di resorcinolo/ K_2CO_3 /KOH in rapporto 1/1/2 scaldata per 5 h a 110 °C: l'analisi NMR di ^{13}C non ha dato segnali dovuti alla formazione di di $RES-CO_2^-$. In questo caso il resorcinolo è deprotonato da OH^- piuttosto che da CO_3^{2-} che quindi rimane inalterato. La minore efficienza di carbossilazione con CO_2 della soluzione resorcinolo/KOH rispetto a resorcinolo/ K_2CO_3 (Tabella 1), malgrado la maggiore basicità di KOH rispetto a K_2CO_3 , sembra indicare che CO_2 formatosi *in situ* [reazione (3)] all'interno del liquido reagisca più velocemente di CO_2 gassoso inviato nell'assorbitore che deve andare in soluzione prima di poter reagire. In base a questa analisi si può prevedere che una soluzione di resorcinolo/ $KHCO_3$ /KOH abbia un'efficienza paragonabile a quella di resorcinolo/ K_2CO_3 . Ciò è stato verificato nei sistemi ciclici (par. 2.4).

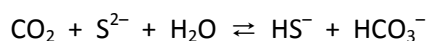
2.3- Efficienza di carbossilazione delle soluzioni di resorcinolo ossidate con aria e in presenza di H_2S

Le soluzioni impiegate sono quelle standard di resorcinolo 2.0 mol dm^{-3} contenenti K_2CO_3 3.0 mol dm^{-3} in glicerolo/acqua 1/1. Le soluzioni sono preparate all'aria. L'assorbimento è fatto con CO_2 100% con un flusso di $14 \text{ dm}^3/\text{h}$ a 130 °C alternato a un flusso di aria: dopo 1 h, si interrompe il flusso di CO_2 sostituito da un flusso di aria per la durata di 1 h e si termina con 2 h di ulteriore flusso di CO_2 nella soluzione ossidata. La prova è stata ripetuta con 2 h di flusso di CO_2 , 1h di aria e 1 h di CO_2 . Le specie in soluzione sono identificate e quantificate mediante l'analisi NMR di ^{13}C . L'efficienza di carbossilazione è intorno al 57-60 % , con un modesto incremento col tempo di assorbimento di CO_2 e non cambia in modo sostanziale per effetto dell'ossidazione del resorcinolo con aria. Gli spettri NMR di ^{13}C mostrano che insieme all'acido β -resorcilico (C3, $\delta=132.37 \text{ ppm}$) si forma anche una piccola quantità (3-5 % sul totale) di acido γ -resorcilico (C3, $\delta=134.36 \text{ ppm}$) che aumenta col tempo di assorbimento di CO_2 . Non ci sono segnali apprezzabili di altre specie (Figura 6). Esperimenti analoghi sono stati condotti con soluzioni contenenti anche Na_2S (30 mg), oppure con miscele di gas contenenti H_2S (50 ppm in aria). I risultati sono comparabili con quelli ottenuti senza il solfuro con un modesto aumento sia dell'efficienza complessiva di carbossilazione (60-65%) che anche della percentuale dell'acido γ -resorcilico (4-8% sul totale). Probabilmente è l'effetto dell'aggiunta della base forte solfuro che si aggiunge a quella del carbonato.

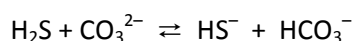
In conclusione, né l'ossidazione né la presenza del solfuro o di H_2S influiscono in modo significativo sull'efficienza di carbossilazione del resorcinolo: sicuramente non ne diminuisce l'efficienza.

Una spiegazione plausibile del primo risultato si basa sulle peculiari proprietà elettroniche del resorcinolo ossidato: esse sono sostanzialmente differenti da quelle dei due composti confrontabili, il catecolo (1,2-benzendiolo) e l'idrochinone (1,4-benzendiolo). L'ossidazione blanda di questi composti in ambiente basico produce i due chinoni corrispondenti, *o*-benzochinone e *p*-benzochinone, con elettroni π di legame localizzati: formule a cariche separate, che hanno minor peso, producono atomi di carbonio elettrofili e quindi incapaci di reagire con CO_2 . Al contrario, non è possibile scrivere una formula analoga (l'ipotetico *meta*-chinone) per il resorcinolo. L'ossidazione del resorcinolo con ossigeno in ambiente basico può produrre specie neutre ($-2H^+/-2e^-$ oppure $-1H^+/-1e^-$) non reattive, una specie monopositiva ($-1H^+/-2e^-$) elettrofila e, infine, una specie mononegativa ($-2H^+/-1e^-$) con un elettrone spaiato delocalizzato ed un atomo di carbonio nucleofilo e quindi capace di reagire con CO_2 formando l'acido β -resorcilico oppure γ -resorcilico come è mostrato nello Schema 1-(2). Malgrado la specie ossidata, di colore molto scuro, sia paramagnetica, l'elettrone spaiato è delocalizzato su tutto l'anello e non influisce in modo apprezzabile sulla larghezza dei segnali NMR di ^{13}C .

Per quanto riguarda il solfuro, esso reagisce in ambiente acquoso con la specie più acida, CO_2



mentre H_2S con la specie basica, CO_3^{2-}



In ambedue i casi, la specie idrogenosolfuro (in quantità piccola rispetto agli altri reagenti) non influisce sulla reattività del resorcinolo. Tuttavia, ambedue i processi di carbossilazione e di decarbossilazione ad alta

temperatura possono produrre H₂S che si libera insieme a CO₂: per questo motivo H₂S deve essere separato da CO₂ nel ciclo continuo (par. 2.5).

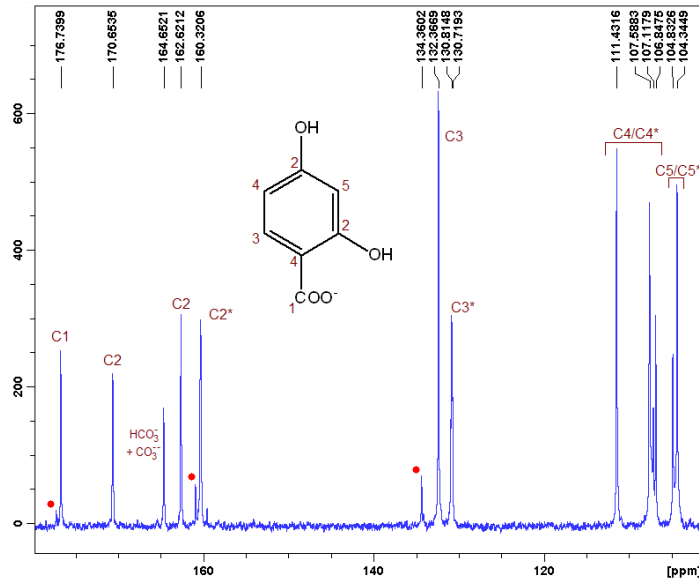
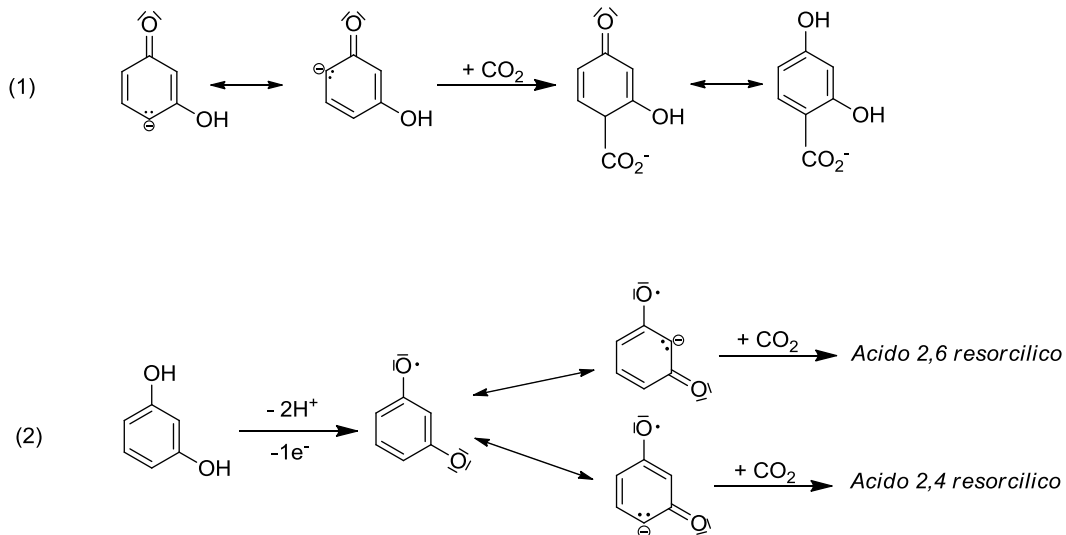


Figura 6. Spettro NMR di ¹³C della soluzione ossidata dall'aria e carbonatata di resorcinolo/K₂CO₃. I carboni con asterisco si riferiscono al resorcinolo, quelli senza asterisco all'acido β-resorcilico. I segnali più deboli contrassegnati con * si riferiscono all'acido γ-resorcilico. La numerazione arbitraria degli atomi di carbonio sull'anello serve a identificare i *chemical shifts* dello spettro.

Schema 1. (1) Inserzione di CO₂ nel resorcinolo deprotonato con formazione dell'acido β-resorcilico. (2) Inserzione di CO₂ nel resorcinolo deprotonato (-2H⁺) ed ossidato (-1e⁻) con formazione degli acidi β-resorcilico e γ-resorcilico. In questo schema gli atomi di idrogeno dell'anello non sono disegnati.

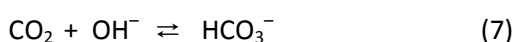
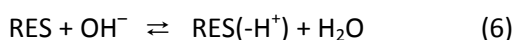


2.4- Cicli continui di assorbimento-desorbimento di CO₂ miscelato con aria e contenente H₂S

In questi processi a ciclo chiuso il liquido viene fatto circolare continuamente fra l'assorbitore e il desorbitor con una pompa peristaltica. L'assorbitore è un cilindro in vetro a parete doppia (diametro interno, 56 mm e altezza 400 mm) riempito con anelli di vetro (5 mm di diametro); un termostato mantiene l'assorbitore alla temperatura prefissata (70-130 °C) facendo circolare glicol etilenico nell'incamiciatura

della colonna. Il desorbimento avviene in un pallone con agitazione magnetica immerso in un bagno di olio al silicone mantenuto a 170 °C. L'assorbimento 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 carbonatato esce dal fondo della colonna e viene introdotto nel desorbitore (Figure 7 e 8). Le prove sono condotte con resorcinolo 2.0 mol dm⁻³, il rapporto molare resorcinolo/base è 1/1.5, il solvente è glicerina/acqua in rapporto 1/1 in volume (0.600 dm³, flusso 0.330-0.650 dm³/h), la percentuale di CO₂ è 15 %, in aria o N₂ e contiene anche H₂S (50 ppm; flusso del gas, 12.2 dm³/h). Ciascuna prova termina quando si raggiunge uno stato stazionario in cui l'efficienza di assorbimento di CO₂ non varia col tempo: ciò può richiedere fino a 36 ore per ogni coppia di temperature scelte, a seconda del tipo di esperimento.

Oltre a quelli delle reazioni (2)-(4), i principali equilibri coinvolti sono:



La percentuale delle varie specie all'equilibrio dipende dalla temperatura delle soluzioni che, a loro volta, determinano le varie costanti di equilibrio; inoltre gli equilibri subiranno spostamenti a destra o a sinistra a causa dell'immissione [reazioni (4) e (7)] o dell'emissione di CO₂ [reazione (3)]. Naturalmente anche la cinetica ha una grande importanza, presumibilmente anche maggiore della termodinamica, poiché la continua circolazione del liquido non permette alle reazioni di carbosilazione e di decarbosilazione di raggiungere l'equilibrio: le reazioni sono solo parziali. In un sistema ciclico in cui le varie reazioni non raggiungono l'equilibrio, l'efficienza di assorbimento di CO₂ con le basi K₂CO₃ e KHCO₃ è condizionata dalla reazione (3) che produce CO₂ in assorbimento a 110-130 °C, aggiungendosi a quello immesso nell'assorbitore: la percentuale di RES-CO₂⁻ aumenta ma l'efficienza di cattura di CO₂ diminuisce fino a diventare "negativa", cioè nello stadio di assorbimento viene emesso CO₂ anziché essere assorbito. Per risolvere questo problema sono state necessarie numerose prove di assorbimento-desorbimento a ciclo chiuso variando la sostanza basica, i rapporti resorcinolo/base e le temperature di assorbimento e di desorbimento: alla fine sono state adottate due diverse strategie che hanno dato risultati analoghi.

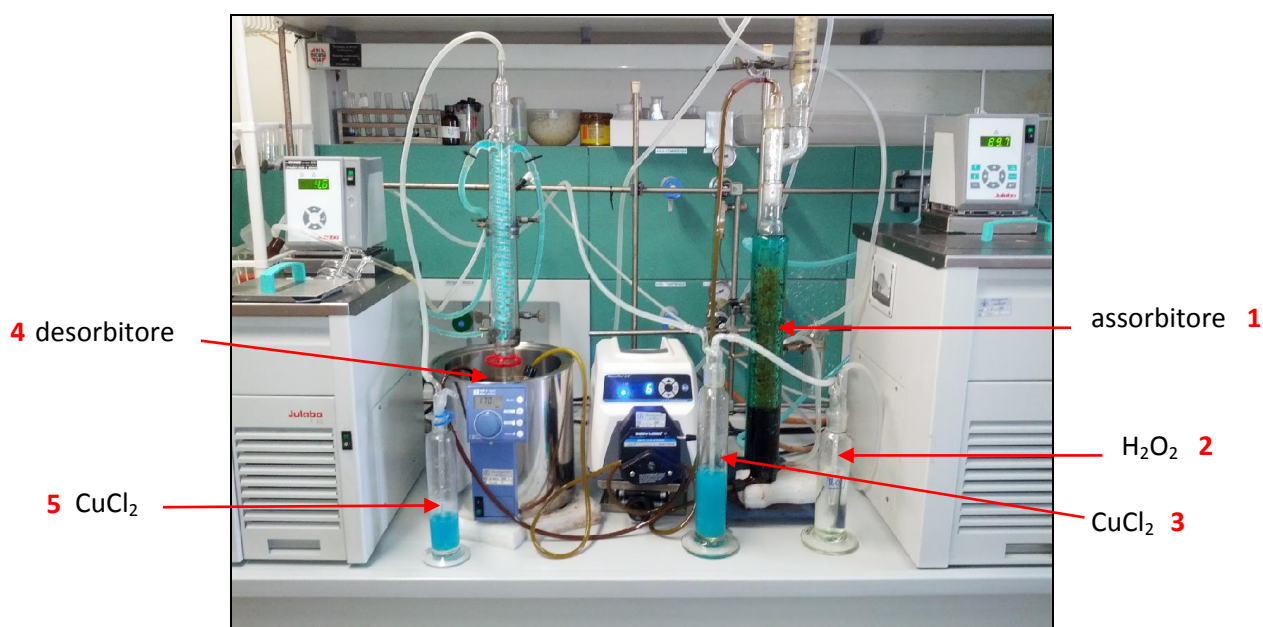


Figura 7. Configurazione ciclica di assorbimento e desorbimento di CO₂ con separazione di H₂S da CO₂ mediante una soluzione acquosa di H₂O₂. Le soluzioni acquose di CuCl₂ rivelerebbero perdite di H₂S, sia dall'assorbitore che dal desorbitor. I numeri indicano la sequenza di passaggio dei gas in uscita dall'assorbitore e dal desorbitor

Tabella 6. Efficienza di assorbimento di CO₂ in funzione delle temperature di assorbimento e desorbimento. La base è KHCO₃/KOH.

T(°C) ABS/DES	Tempo (h)	Efficienza %	RES-CO ₂ ⁻ ABS (%)	RES-CO ₂ ⁻ DES (%)
130/150	9	50	49	43
130/170 ^a	3	60	40	33
110/170 ^a	6	80	40	34

^aaggiunta di 100 mL H₂O per evitare la formazione di solidi e per diminuire la viscosità della soluzione.

In un caso la soluzione di resorcinolo/base viene preventivamente riscaldata in recipiente aperto per 7-10 h a 130-170 °C in corrente di N₂: la soluzione emette CO₂ producendo 5-34 % di RES-CO₂⁻. Questa soluzione degassata viene usata nei cicli continui con temperature di assorbimento di 110-130 °C, di desorbimento 150-170 °C. Con K₂CO₃, con miscele 1/1 di KHCO₃/KOH oppure KHCO₃/K₂CO₃ l'efficienza massima di assorbimento è stata dell'80% con temperature di assorbimento a 110 °C e di desorbimento a 170 °C (Tabella 6; base = KHCO₃/KOH). Con altre combinazioni di temperature di assorbimento e desorbimento (110-150; 150-170) l'efficienza è inferiore all'80%. Per poter ottenere un'efficienza di assorbimento accettabile (80%) bisogna condurre l'assorbimento a non più di 110 °C, temperatura che rappresenta il miglior compromesso fra una buona velocità di inserzione di CO₂ [reazione (4)] ed una emissione non eccessiva di CO₂ per decomposizione di HCO₃⁻ [reazione (3)]. Il desorbimento a 170 °C è necessario per avere la maggiore decomposizione possibile di RES-CO₂⁻ con la minima formazione della stessa specie a partire dalla decomposizione di HCO₃⁻.

Secondo l'altra metodologia, le soluzioni del resorcinolo con le basi K₂CO₃, KHCO₃/KOH, K₂CO₃/KOH oppure KHCO₃/K₂CO₃ sono usate tal quali nel processo ciclico con assorbimento a temperature crescenti di 70, 90, 110 °C e di desorbimento a 170 °C. Questo metodo è preferibile dal punto di vista del risparmio energetico. Con resorcinolo/KOH 1/1 e 1/2 oppure con resorcinolo/K₂CO₃/KOH 1/1/2 l'efficienza di assorbimento è stata molto minore dell'80 % con RES-CO₂⁻ 6-12 %, confermando l'ipotesi del meccanismo di carbossilazione proposto (par. 2.2). Risultati migliori sono stati ottenuti con K₂CO₃, KHCO₃/K₂CO₃ e KHCO₃/KOH: la massima efficienza di assorbimento è stata 78-82 % alle temperature di assorbimento di 70-90 °C (Tabella 7) con percentuali di RES-CO₂⁻ comprese fra 33 e 40 (valori medi su quattro prove).

Tabella 7. Efficienza di assorbimento di CO₂ e di formazione dell'acido β-resorcilico in funzione delle temperature di assorbimento e delle basi nei cicli continui.

Base ^a	T _{abs} ^b	ABS % ^c	RES-CO ₂ ⁻ ^c
K ₂ CO ₃	70	74	40
	90	78	37
	110	38	35
KHCO ₃ /KOH 1/1	70	82	33
	90	79	33
	110	50	26
KHCO ₃ /K ₂ CO ₃ 1.5/1	70	80	37
	90	80	39
	110	73	27

^a rapporto resorcinolo/base 1/1.5; ^b T_{des} = 170°C; ^c valori medi su 4 misure

L'efficienza di cattura di CO₂ è presumibilmente limitata dalla reazione (3) che libera CO₂ e dall'inefficiente processo di desorbimento-rigenerazione del resorcinolo anche a 170 °C: ad esempio, a 170 °C, in assenza di CO₂, la soluzione di resorcinolo/K₂CO₃ contiene il 27 % di RES-CO₂⁻ (Figura 5) e sotto questa percentuale non si può scendere nel desorbimento.

2.5- Separazione di H₂S da CO₂

H₂S è un acido debole come CO₂ e dunque la separazione dei due gas miscelati richiede, in generale, un procedimento selettivo per H₂S. La cattura selettiva di H₂S, trasformandolo in un prodotto non nocivo, è stata condotta con reagenti e con procedure differenti sia prima che dopo l'assorbimento della miscela gassosa, sia anche successivamente allo stadio di desorbimento. La miscela gassosa usata, contenente 15 % di CO₂ (v/v), H₂S 50 ppm e aria per il restante, è fatta passare, attraverso un setto poroso, in una colonna di vetro contenente un liquido che reagisca con H₂S ma non con CO₂. A questo scopo sono state usate, in alternativa, una soluzione acquosa di H₂O₂ e una soluzione di un'ammina terziaria in un solvente organico. La reazione di H₂S con una soluzione diluita di H₂O₂ è

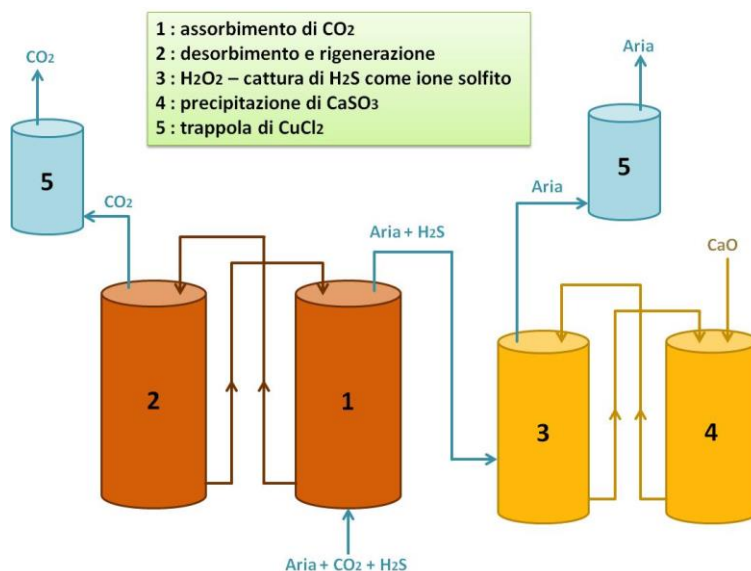
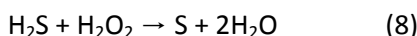
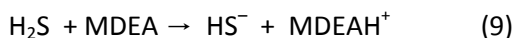


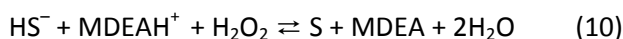
Figura 8. Diagramma di flusso semplificato della cattura di H₂S con H₂O₂, precipitandolo come CaSO₃.

Lo zolfo elementare si separa dalla soluzione e CO₂ passa inalterato.

Un metodo alternativo è la cattura di H₂S con un'ammina terziaria in un solvente organico

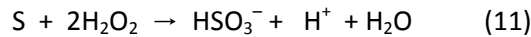


CO₂ non reagisce né con l'ammina terziaria né col solvente purché non contenga la funzione alcolica (-OH) oppure l'alcol abbia una catena alifatica con più quattro atomi di carbonio. A questo scopo sono stati usati l'etere dietilico del glicol dietilenico [C₂H₅-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-C₂H₅] oppure l'etere monometilico del glicol dietilenico [CH₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH], mentre l'ammina terziaria è MDEA (metil-dietanolammina), DMMEA (dimetil-etanolammina), TEA (trietanolammina). La rigenerazione dell'ammina terziaria per il suo riutilizzo avviene per via ossidativa con acqua ossigenata



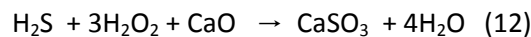
Con ambedue i metodi, l'assorbimento di H₂S è stato totale. Questo risultato è stato verificato mettendo a valle della colonna di assorbimento di H₂S e di desorbimento di CO₂ una trappola a CuCl₂ sciolto in acqua in cui si fa gorgogliare il gas in uscita: la perdita di tracce anche infinitesime di H₂S dalla colonna di H₂O₂ farebbe precipitare CuS, effetto mai osservato. Poiché la rigenerazione dell'ammina terziaria nel solvente organico con acqua ossigenata [reazione (10)] ha creato alcuni problemi sperimentali che, seppure risolti, complicano il processo, la cattura di H₂S con H₂O₂ è il sistema più conveniente. Nelle Figure 7 e 8 è riportata la cattura con H₂O₂ a valle dell'assorbimento di CO₂ che, empiricamente, sembra essere quella più conveniente.

Negli esperimenti precedenti di cattura di H₂S (50 ppm), la precipitazione di zolfo elementare non è stata evidente: dopo 24 h di flusso della miscela gassosa contenente di H₂S, si possono formare teoricamente 22 mg di zolfo elementare in forma colloidale che, al massimo, danno una leggera opalescenza gialla alla soluzione di H₂O₂. Per verificare la funzionalità del sistema anche in presenza di quantità apprezzabili del solfuro, è stato condotto un ciclo aggiungendo 5.0 g di Na₂S·9H₂O (0.021 mol) alla soluzione del resorcinolo. Con H₂O₂ 0.65 mol dm⁻³ e rapporto 3/1 rispetto a Na₂S, lo zolfo elementare si ossida pressoché istantaneamente dando una soluzione limpida e incolore



HSO₃⁻ è stato separato dalla soluzione precipitandolo con la quantità stechiometrica di CaO che neutralizza, contemporaneamente, l'acidità prodotta dalla reazione (11).

La reazione complessiva è



Anche con questa quantità di solfuro molto maggiore, l'assorbimento di H₂S con H₂O₂ è stato totale.

3- Cattura di CO₂ con soluzioni non acquose di ammine

3.1- Cicli continui di assorbimento-desorbimento con ammine in alcol

Proseguendo i nostri studi già avviati nel precedente Accordo di Collaborazione, sono state selezionate le seguenti ammine:

2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP); (CH₃)₂-C(NH₂)-CH₂-OH

2-(*t*-butilammino)etanolo (TBMEA); [(CH₃)₃C]-NH-CH₂-CH₂-OH

2-(*i*-propilammino)etanolo (IPMEA); [(CH₃)₂CH]-NH-CH₂-CH₂-OH

Queste ammine fanno prevedere elevata capacità ed efficienza di assorbimento e/o di desorbimento di CO₂, stabilità termica e bassa entalpia di reazione (in valore assoluto) con CO₂. Il solvente non acquoso impiegato è una miscela di glicol etilenico (HO-CH₂-CH₂-OH; EG) e propanolo (CH₃-CH₂-CH₂-OH; PrOH) in rapporto 1/1 in volume: questo solvente garantisce la solubilità dei prodotti carbossilati, bassa volatilità alla massima temperatura di esercizio (90-95 °C; da soli o in miscela) e viscosità non troppo elevata.

L'assorbitore e il desorbitore sono, ciascuno, un cilindro in vetro (diametro, 56 mm e altezza 400 mm) incamiciato per il circolo del liquido riscaldante e riempito con anelli di vetro (5 mm di diametro). Due termostati mantengono l'assorbitore e il desorbitore alle temperature prefissate (20°C e, rispettivamente, 90-95°C) facendo circolare il liquido nell'incamiciatura. L'assorbimento funziona in controcorrente: il liquido assorbente rigenerato percola continuamente dall'alto dell'assorbitore mentre la miscela dei gas (in alcune prove contiene anche 50 ppm di H₂S) è introdotta nella parte inferiore della colonna. Il liquido assorbente carbonatato esce dal fondo della colonna e viene introdotto nella sommità del desorbitore (Figura 9). Il gas in uscita, dopo essere stato appropriatamente seccato, è analizzato con un gas cromatografo. Un ciclo completo di assorbimento-rigenerazione dura 24-36 ore e termina quando si raggiunge lo stato stazionario fra la cattura di CO₂ e la rigenerazione dell'ammina.

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

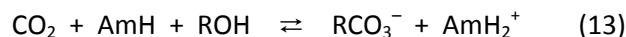




Figura 9- Sistema a ciclo chiuso per l' assorbimento e il desorbimento di CO₂ con le soluzioni non acquose delle ammine. La temperatura nei due cilindri è controllata con circolazione di glicol etilenico termostattizzato.

Nella reazione (13) $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2, \text{HOCH}_2\text{CH}_2$. La differenza fondamentale rispetto alle reazioni in acqua è la formazione di carbonati alchilici [reazione (13), carbonato di propile e monocarbonato del glicol]. Le medesime ammine in acqua danno generalmente HCO_3^- . Sia i carbonati alchilici che i carbammati di AMP, TBMEA e IPMEA 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, TBMEA e IPMEA [inverso delle reazioni (13) e (14)] a temperature relativamente più basse di quelle impiegate nelle soluzioni acquose.

Le quantità relative di carbammato e carbonato alchilico dipendono dal rapporto CO_2/AMP : un eccesso di CO_2 indirizza la reazione verso il carbonato dell'alcol, un eccesso dell'ammina verso il carbammato, purché esso sia sufficientemente stabile. L'identificazione delle specie in soluzione e la misura delle loro quantità relative sono state ricavate dall'analisi degli spettri NMR di ^{13}C .

L'efficienza di assorbimento di CO_2 dipende da una varietà di parametri quali le temperature di assorbimento e di desorbimento, la concentrazione e la quantità delle ammine, i flussi della miscela gassosa e del liquido, le percentuali di CO_2 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:

- Miscela di CO_2 al 15% (rapporto in volume) con aria;
- concentrazione delle ammine 3.0 mol dm^{-3} , complessivamente; miscele di ammine in rapporto molare 1/1;
- temperature di assorbimento $20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- flusso del gas, $12,2 \text{ dm}^3/\text{h}$

L'efficienza dell'assorbimento è stata misurata in funzione di:

- temperatura di desorbimento, 90 e $95 \text{ }^\circ\text{C}$;
- flusso del liquido, 0.330 ; 0.650 ; $0.950 \text{ dm}^3/\text{h}$;
- volume del liquido, 0.400 e 0.450 dm^3 (1.20 e 1.35 mol ammina)

L'efficienza di assorbimento di CO_2 aumenta con la temperatura di desorbimento e con il volume del liquido contenuto, complessivamente, nei due reattori. Questi risultati sono abbastanza ovvi e non richiedono commenti. Il flusso più basso del liquido, $0.330 \text{ dm}^3/\text{h}$, fa aumentare il tempo di residenza del liquido sia nell'assorbitore che nel desorbitore e quindi massimizza l'efficienza dei liquidi; il flusso più alto, $0.950 \text{ dm}^3/\text{h}$, 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 (in mol) di ammina rigenerata* dal desorbitore all'assorbitore nell'unità di tempo. Ciò si verifica con $0.330 \text{ dm}^3/\text{h}$ con AMP e AMP/IPMEA e $0.650 \text{ dm}^3/\text{h}$ per AMP/TBMEA. L'efficienza di assorbimento in questi casi è il 90 % con desorbimento a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e 95% a $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

La stabilità termica delle ammine impiegate è stata verificata dopo il loro riscaldamento a 100 °C per 30 giorni: gli spettri NMR di ¹³C delle soluzioni finali sono identici a quelli delle ammine e dei solventi delle prove in bianco. Le diverse ammine impiegate nei cicli hanno dunque ottima stabilità termica.

La separazione di CO₂ da H₂S e la trasformazione di quest'ultimo in CaSO₃ è stata effettuata con H₂O₂ e CaO in successione alla colonna di desorbimento di CO₂, in modo analogo a quello fatto col resorcinolo.

La carbonatazione di AMP (CO₂ 15 %) e TBMEA (CO₂ 40 %) nell'etere monometilico del glicol dietilenico provoca la precipitazione dei carbammati corrispondenti allo stato solido nell'assorbitore e quindi preclude la loro rigenerazione nel desorbitor. Tuttavia, la formazione di carbammati solidi può presentare alcuni vantaggi rispetto ai sistemi omogenei liquidi precedenti, poiché i carbammati solidi si decompongono a temperature più basse delle stesse specie in soluzione e, separandoli dalla fase liquida, si evita il calore sensibile del liquido. Per questi motivi ci è parso utile provare l'efficienza anche di questi sistemi eterogenei. In questi esperimenti, lo stesso reattore (analogo a quello descritto in precedenza) funziona da assorbitore (a 20 °C) nel primo stadio del processo e, dopo che l'assorbimento è stato completato (il tempo di assorbimento, 3 h, è fissato in modo da ottenere un'efficienza media di assorbimento del 90 %), funziona da desorbitor a 80 °C. Un refrigerante raffreddato ad acqua ricondensa i vapori nel desorbitor. La rigenerazione richiede ca. 60 min e termina quando non è rilasciato ulteriore CO₂.

4- Conclusioni

L'obiettivo che ci siamo posti nella nostra ricerca sperimentale è stato quello di modificare o riformulare liquidi assorbenti per massimizzarne i vantaggi riducendone gli svantaggi, in mancanza del solvente ideale che non è stato ancora trovato. Per alcune loro caratteristiche peculiari, il resorcinolo in soluzioni di glicerina-acqua oppure alcune specifiche ammine in solventi non acquosi potrebbero essere valide alternative alle tradizionali soluzioni acquose della monoetanolamina (MEA).

Le condizioni operative per ottenere la massima conversione del resorcinolo nell'acido β-resorcilico sono sostanzialmente diverse da quelle che servono per ottenere la massima efficienza di cattura di CO₂ in un processo ciclico di assorbimento-desorbimento: in un sistema non all'equilibrio, il miglior bilanciamento dei vincoli cinetici e termodinamici delle varie reazioni detta le condizioni operative atte a raggiungere la maggiore efficienza possibile. Il vantaggio maggiore delle soluzioni idroalcoliche del resorcinolo risiede nella sua funzionalità costante anche nell'uso molto prolungato in atmosfera di O₂ e di H₂S ad alta temperatura: non sembrano esistere problemi di degradazione e l'efficienza della carbosilazione e della cattura di CO₂ delle soluzioni ossidate di resorcinolo non sono differenti da quelle ottenute in atmosfera inerte (N₂). Lo svantaggio maggiore di questo assorbente sembra essere l'efficienza non molto elevata (80%) a fronte di temperature di assorbimento e desorbimento (70-90 °C e, rispettivamente, 170 °C) molto più elevate di quelle delle ammine: ciò richiede l'uso di liquidi alto bollenti, nel nostro caso una miscela di glicerolo e acqua. L'acqua è indispensabile per impedire la precipitazione dei sali e per diminuire la viscosità del liquido.

Proseguendo gli studi sperimentali di cattura di CO₂ con ammine in solventi non acquosi, abbiamo formulato ulteriori liquidi assorbenti formati da AMP, AMP/IPMEA e AMP/TBMEA in miscela di glicol etilenico e propanolo. Questi liquidi garantiscono un'efficienza di cattura di CO₂ maggiore del 90 % a temperature di desorbimento relativamente basse (90 °C). Inoltre, le ammine impiegate mostrano di avere un'apprezzabile stabilità termica, ossidativa e nei confronti dei prodotti solforati. D'altra parte, l'assenza di acqua presenta potenziali vantaggi energetici nel processo di desorbimento-rigenerazione poiché i solventi organici impiegati hanno capacità termica ed entalpia di evaporazione circa 1/2 rispetto all'acqua. Anche la corrosione degli impianti è minore nel solvente organico rispetto alle soluzioni acquose. A fronte di questi potenziali vantaggi, l'uso delle ammine, potenzialmente nocive, ed i loro prodotti di degradazione, pongono problemi di compatibilità ambientale, finora scarsamente presi in considerazione. Bisogna porre la massima attenzione a non catturare CO₂ sostituendolo nell'atmosfera con sostanze nocive.

Infine, ci pare opportuno puntualizzare che l'applicazione su larga scala di una nuova tecnologia richiede uno studio accurato dei costi di investimento e di funzionamento e dei potenziali benefici, rispetto ai

sistemi tradizionali, considerando anche un possibile utilizzo di CO₂ puro come *building block* per la produzione di sostanze utili.

5- Riferimenti bibliografici

1. R.J. Hook, "An investigation of some sterically hindered amines as potential carbon dioxide scrubbing compounds", *Ind., Eng., Chem., Res.*, 36 (1997), 1779-1790; G. Astarita, D.W. Savage, A. Bisio, "Gas Treating with Chemical Solvents", Wiley, New York, 1984; M. Caplow, "Kinetics of carbamate formation and breakdown", *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 6795-6803; A.J. Teller, R.E. Ford, "Packed column performances of carbon dioxide-monoethanolamine system", *Ind. Eng. Chem.*, 50 (1958), 1201-1206; R.R. Bottoms, "Organic bases for gas purification", *Ind. Eng. Chem.* 23 (1931), 501-504.
2. M.S. Jassim, G.T. Rochelle, "Innovative absorber/stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 2465-2472; B.A. Oyenekan, G.T. Rochelle, "Energy performances of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 2457-2464; D. Bonenfant, M. Mimeault, R. Hausler, "Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO₂ and regeneration in aqueous solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 3720-3725; M. Wilson, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, R. Idem, A. Veawab, A. Aroonwilas, D. Gelowitz, J. Barrie, C. Mariz, "Tests results from a CO₂ extraction pilot plant at boundary dam coal-fired power station", *Energy*, 29 (2004), 1259-1267; J.T.Yeh, H.W. Pennline, K.P. Resnik, "Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column", *Energy Fuels*, 15 (2001), 274-278.
3. V. Barbarossa, F. Barzagli, F. Mani, S. Lai, P. Stoppioni, G. Vanga, "Efficient CO₂ capture by non-aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration", *RCS Adv.* 3(30), (2013), 12349-12355; F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini, "Efficient CO₂ absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)", *Int. J. Greenhouse Gas Contr.*, 16 (2013), 217-223; F. Barzagli, M. De Vaira, F. Mani, M. Peruzzini, "Improved solvent formulations for efficient CO₂ absorption and low-temperature desorption", *ChemSusChem*, 5 (2012), 1724-1731.
4. V. Barbarossa, G. Vanga, G. Battipaglia. Brevetto per invenzione industriale RM2011A000111 dal titolo: "Metodo per la cattura selettiva di CO₂". 8-3-2011.
5. F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, "CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbamate by a ¹³C NMR study", *Green Chem.*, 8 (2006), 995-1000; 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. Greenhouse. Gas Contr.*, 5 (2011), 448-456.

6- Abbreviazioni e acronimi

AMP, 2-ammino-2-metil-1-propanolo
 DEGDEE, etere dietilico del glicol dietilenico
 DEGMME, etere monometilico del glicol dietilenico
 DMMEA, 2-dimetilammino etanolo
 EG, glicol etilenico
 IPMEA, 2-(i-propil)
 MDEA, N-metildietanol ammina
 MEA, 2-amminoetanolo
 PrOH, 1-propanolo

RES-CO₂⁻, acido 2,4-diidrossobenzoico (β -resorcilico) deprotonato
RES(-H⁺)⁻, 1,3-benzendiolo (resorcinolo) deprotonato
TBMEA, 2-(*t*-butilammino)etanolo
TEA, trietanolamina

Negli esperimenti precedenti di cattura di H₂S (50 ppm) non è stato possibile verificare, almeno in modo evidente, la precipitazione di zolfo elementare. Infatti, dopo 24 h di flusso della miscela gassosa contenente anche 50 ppm di H₂S, 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 H₂O₂. Curricula dei ricercatori impegnati nel progetto

Andrea Scozzafava

Professore Ordinario di Chimica Generale ed Inorganica alla Facoltà di Farmacia dell'Università di Firenze. Le sue ricerche sono rivolte ai campi della caratterizzazione spettroscopica e strutturale di composti di coordinazione, nello studio della relazione struttura-funzione nei metalloenzimi coinvolti nei processi di biodegradazione di molecole organiche. Fra i metalloenzimi investigati si può citare l'anidrasi carbonica che è coinvolta nei processi naturali di cattura e rilascio di CO₂. E' coautore di più di 400 pubblicazioni su riviste internazionali di prestigio. Al momento attuale e' responsabile locale di due European Collaborative Research Projects.

Fabrizio Mani

Già Professore Ordinario di Chimica presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Firenze, dal novembre 2010 è in congedo 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, reattività di complessi metallici verso molecole piccole, progettazione e sintesi di nuovi leganti.

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. 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. E' Ricercatore Associato presso ICCOM-CNR di Firenze. 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. Attualmente svolge la sua attività di ricerca presso l'università di Firenze nel Dipartimento di Chimica Ugo Schiff. L'assegno di ricerca, finanziato dall'ENEA, è finalizzato allo studio di metodi innovativi e a basso costo per la cattura di CO₂. In questo campo, ha collaborato alla pubblicazione di 2 articoli a stampa su riviste internazionali qualificate.

Francesco Barzagli

Laureato presso l'Università degli Studi di Firenze in data 23/10/2006 (110/110) con tesi dal titolo "n-Alcane, IPA e Carbonio totale in campioni atmosferici raccolti in siti urbani con differente grado di antropizzazione". Dal 2007 ad ora ha svolto attività di ricerca presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze e ICCOM-CNR, sotto la direzione scientifica del Prof. Mani. L'attività svolta ha riguardato lo studio di metodi innovativi per la cattura di CO₂ a basso costo e possibili utilizzi di questo per la produzione di composti utili.

Ha contribuito alla pubblicazione di 11 articoli a stampa su riviste internazionali di prestigio sulla materia oggetto dello studio e ha presentato relazioni orali ad alcuni congressi internazionali. Attualmente è iscritto al corso di dottorato in Scienze Chimiche presso l'Università degli Studi di Firenze, con un progetto di ricerca intitolato "Metodi innovativi per efficienti assorbimenti di CO₂ a basso consumo energetico e riutilizzo del biossido di carbonio catturato per la sintesi di sostanze utili".