

CO₂ di origine antropica: da gas serra da smaltire a materia prima per la produzione di sostanze utili

La comunità scientifica internazionale ha riconosciuto che l'immissione nell'atmosfera di miliardi di tonnellate di CO₂ ogni anno, originata dalla combustione dei combustibili fossili (petrolio e suoi derivati, metano e carbone) sta causando una significativa accelerazione del processo naturale di riscaldamento della Terra (il cosiddetto *global warming*; Metz et al., 2005). Nell'ultimo secolo l'aumento medio della temperatura è stato di circa 0,7 °C, mentre nei precedenti 20.000 anni l'aumento "naturale" della temperatura è stato di circa 0,04 °C ogni 100 anni. La maggior parte dei governi dei paesi più sviluppati, considera i cambiamenti climatici conseguenti all'aumento della temperatura una delle prime emergenze e la riduzione delle emissioni di CO₂ un impegno inderogabile.

Le emissioni di CO₂ di origine antropica, conseguenza ineliminabile della combustione dei combustibili fossili e di alcuni processi industriali (fig. 1), sono stimate essere circa 35 miliardi di tonnellate per anno: per un terzo derivano dalle centrali termoelettriche, per un terzo dai mezzi di trasporto, per il restante terzo dal riscaldamento e da attività industriali. Non esiste un sistema che da solo produca una sostanziale riduzione delle emissioni di CO₂, bensì il raggiungimento di tale obiettivo è legato a più azioni (fig. 2), quali il miglioramento dell'efficienza di tutti i sistemi energetici, dal riscaldamento domestico, alla produzione di energia elettrica e al trasporto, la graduale introduzione di fonti energetiche alternative che non producono direttamente CO₂, lo sviluppo di processi e tecnologie che richiedano minore energia (risparmio energetico: si pensi alla posta elettronica che sta sostituendo progressivamente quella tradizionale; all'infinità di dati, di documenti e di informazioni depositati sui PC e alla loro circolazione planetaria in rete che evita la loro circolazione in forma cartacea mediante mezzi di trasporto, tanto

* Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

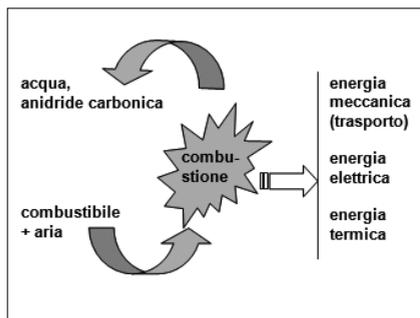


Fig. 1 *La combustione dei combustibili fossili produce per il 98% (escludendo l'acqua) anidride carbonica (CO₂); ad esempio un'automobile media produce circa 1,5 kg di CO₂ ogni 10 km; una lampadina da 60 watt accesa per 24 ore consuma una quantità di energia elettrica per la cui produzione vengono immessi nell'atmosfera 1,5 kg di CO₂*

per fare due esempi). Queste azioni, tuttavia, richiedono tempi lunghi per raggiungere una diffusione generalizzata e quindi per produrre effetti apprezzabili. Nell'immediato, la riduzione delle emissioni di CO₂ di origine antropica sarebbe possibile mediante la sua cattura dai sistemi energetici stazionari che utilizzano i combustibili fossili. Tuttavia, questa tecnologia, per quanto efficace, è applicabile soltanto a poco più di un terzo delle emissioni antropiche (sistemi energetici stazionari e processi industriali) ed è ancora troppo costosa, sia dal punto di vista economico che energetico. Ad esempio, è stato stimato (Rao e Rubin, 2006) che la cattura del 90% delle emissioni di CO₂ di una centrale termoelettrica alimentata da combustibili fossili richiede tanta energia da consumarne il 30-40% di quella prodotta: di altrettanto sarebbe l'aumento del costo dell'energia elettrica prodotta e del combustibile consumato in più. Questa valutazione è tuttavia ottimistica perché non tiene conto del costo dei materiali che servono alla cattura e dell'energia che serve per produrli. È evidente che fino a che permangono queste condizioni estremamente penalizzanti, la cattura di CO₂ non può avere un'applicazione generalizzata.

Tutte le tecnologie tradizionali di cattura di CO₂ si basano sul medesimo principio: nel primo stadio, una sostanza basica assorbe CO₂ contenuto dal 5 al 15% nei gas combusti (assorbimento) e nel secondo stadio esso viene riottenuto puro al 100% (desorbimento), compresso e smaltito confinandolo nelle profondità degli oceani o in miniere dismesse. La sostanza assorbente viene rigenerata mediante riscaldamento (rigenerazione).

Nell'ambito del progetto Hydrolab, noi abbiamo sviluppato la ricerca per la cattura chimica di CO₂. L'obiettivo che ci siamo proposti fin dall'inizio è stato quello di una cattura sostenibile e a questo scopo abbiamo pensato a un processo che coniughi la cattura di CO₂ con la produzione di sostanze utili (fig. 3), con basso consumo energetico e usando quegli stessi reagenti che servono per la produzione industriale convenzionale delle medesime sostanze. In altre parole, CO₂ non dovrebbe essere considerato come un rifiuto da smaltire (a caro

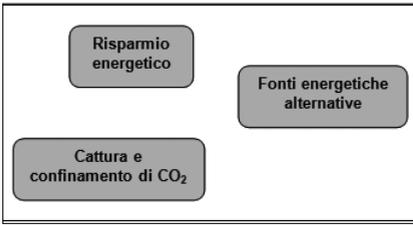


Fig. 2 Cosa si può fare per limitare le emissioni di CO₂?

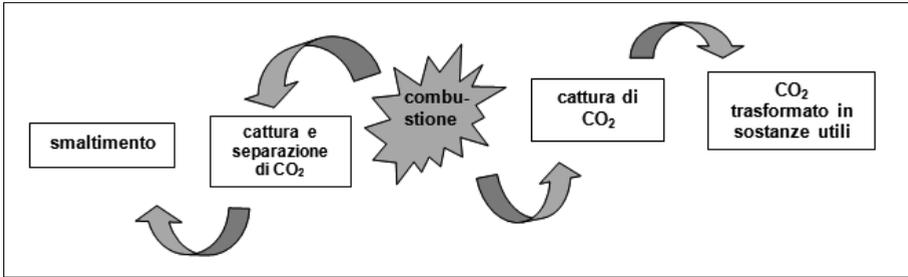


Fig. 3 Nei processi convenzionali, CO₂ catturato è un rifiuto da smaltire sequestrandolo sotto terra o sotto gli oceani (CCS technology); nei nostri esperimenti è la materia prima per ottenere sostanze utili

prezzo), bensì una risorsa da sfruttare: CO₂ è l'unica vera risorsa rinnovabile in quantità illimitata. Tuttavia, l'impiego di CO₂ come materia prima non può prescindere dalla considerazione che CO₂ è una sostanza termodinamicamente molto stabile e, spesso, anche cineticamente inerte: si dovrebbero mettere in atto solo quei processi in cui sia massima la differenza fra CO₂(catturato) – CO₂(emesso), dove il secondo termine rappresenta la quantità complessiva di gas immesso nell'atmosfera dalla combustione dei combustibili fossili necessaria a produrre tutta l'energia (elettrica, termica, meccanica) richiesta per sostenere l'intero processo, dalla cattura di CO₂ alla sua utilizzazione.

Una differente linea di ricerca che abbiamo sviluppato è stata dedicata all'ottimizzazione della tecnologia dei processi rigenerativi di cattura chimica di CO₂ per ridurne il costo energetico di almeno il 50%.

Questi obiettivi sono stati raggiunti nei processi condotti su microimpianti in scala di laboratorio, utilizzando come mezzo assorbente soluzioni acquose di ammoniaca (NH₃), di carbonato di potassio (K₂CO₃) e di varie sostanze organiche. Per simulare i gas di combustione o quelli provenienti da processi industriali (produzione di H₂, "gassificazione" del carbone, industria siderurgica e del cemento) è stata impiegata una miscela gassosa contenente il 12% in volume di CO₂ e per il restante aria. La composizione della miscela gassosa (flusso di ca. 15 dm³/ora) che entra ed esce dall'assorbitore è analizzato in continuo mediante un gas cromat-

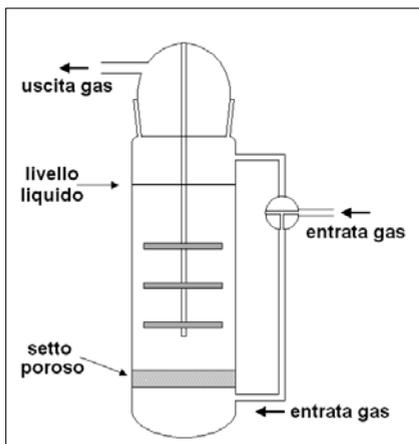


Fig. 4 Schema semplificato del reattore di assorbimento usato nei processi di assorbimento che producono sostanze solide

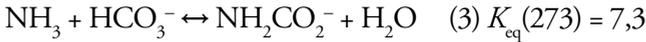
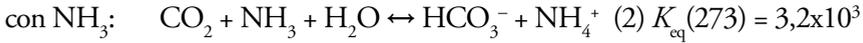
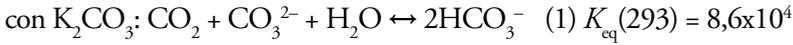
tografo, mentre la composizione delle soluzioni e delle (eventuali) sostanze solide che si formano durante il processo di assorbimento di CO_2 è analizzata mediante spettroscopia NMR di carbonio-13 con una metodologia originale sviluppata da noi (Mani et al., 2006). Le soluzioni delle differenti sostanze assorbenti hanno una concentrazione massima pari a $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

PROCESSI INTEGRATI DI CATTURA DI CO_2 E PRODUZIONE DI SOSTANZE UTILI DI VALORE COMMERCIALE

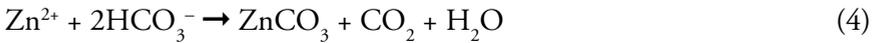
Il reattore utilizzato nei processi volti all'ottenimento di sostanze solide è un cilindro in vetro equipaggiato con termometro e misuratore di pH contenente $0,275\text{-}0,335 \text{ dm}^3$ del liquido assorbente (NH_3 o K_2CO_3 in soluzione acquosa); la miscela gassosa viene immessa dal basso attraverso un setto poroso di vetro sinterizzato che suddivide il gas in microbolle e fuoriesce dall'alto dopo aver attraversato il liquido in tutta la sua altezza (fig. 4). Altri dispositivi presenti nel reattore sono stati progettati per realizzare il massimo scambio gas-liquido e, quindi, accelerare le reazioni di cattura di CO_2 . Il reattore è immerso in un termostato a temperatura costante ($0\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$, a seconda del liquido assorbente usato).

La miscela liquido-solido che si forma dalla reazione di CO_2 con l'assorbente è trasferita continuamente in un sistema di filtrazione che separa il solido dal liquido: quest'ultimo è rimesso in circolo e nuova sostanza assorbente può essere aggiunta per compensare quella consumata. Impiegando una soluzione acquosa di NH_3 (Mani et al., 2008) o di K_2CO_3 (Mani et al., 2008) contenente anche sali di zinco(II) (Mani et al., 2007), si ottengono carbona-

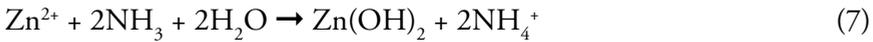
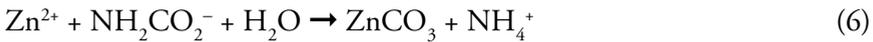
ti basici di zinco di composizione compresa fra $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ e $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$. Le reazioni principali responsabili dell'assorbimento di CO₂ sono



Le principali reazioni di formazione dei carbonati basici di zinco sono



Nel solo caso della soluzione di NH₃



La formazione di carbonati basici poco solubili sposta quantitativamente a destra le reazioni (4)–(7). Tutto il processo è condotto alla temperatura e pressione ambiente.

Con questo metodo, la maggior parte di CO₂ catturato è trasformato in un prodotto solido e parte è liberato allo stato puro. L'unica energia richiesta è quella necessaria ad azionare le pompe di circolazione del liquido. Questo processo che integra la cattura di CO₂ con la produzione di carbonati basici di zinco è adatto per applicazione su piccola-media scala, cioè per quei processi industriali che emettono quantità relativamente piccole di CO₂ (dell'ordine di 10⁴–10⁵ t/anno) poiché il carbonato basico di zinco è un prodotto "di nicchia", sebbene di valore economico e abbia molteplici usi, dall'industria cosmetica e farmaceutica, a quella della ceramica e della gomma, solo per citarne i più importanti.

Per sperimentare processi integrati di cattura di CO₂ e di sintesi di prodotti utili applicabili su larga scala, abbiamo impiegato ammoniaca in soluzione idroalcolica. Con questo metodo si ottengono carbammato d'ammonio [NH₄CO₂NH₂, reazione (3)], in prevalenza, con minor quantità

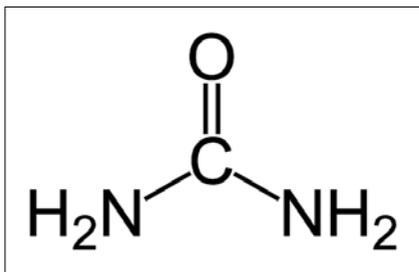


Fig. 5 Formula di struttura dell'urea

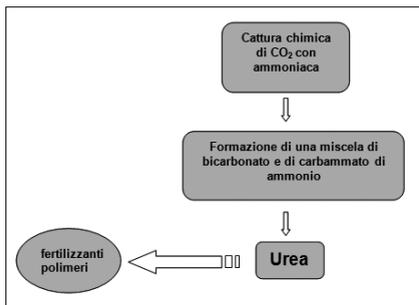


Fig. 6 Nel processo sviluppato in scala di laboratorio, CO₂ catturato con ammoniaca, è trasformato in prodotti intermedi che, decomposti a 140–160 °C, producono urea. L'urea è il fertilizzante usato in maggior quantità ed è anche un componente delle resine urea-formaldeide. L'urea potrebbe essere usata anche per «hydrogen storage»

di bicarbonato di ammonio [NH₄HCO₃, reazione (2)] e ancora meno di carbonato di ammonio [(NH₄)₂CO₃], tutti allo stato solido. Carbammato e bicarbonato d'ammonio hanno valore di mercato con molteplici usi, come fertilizzanti (impiegati specialmente in Cina), per il disinquinamento del suolo dalla presenza di metalli pesanti (Warren e Devuyt, 1972), per la produzione di acqua “dolce” dall'acqua del mare per mezzo di un processo di osmosi diretta (McCutcheon et al., 2005). Tuttavia, l'impiego del carbammato di ammonio assume la massima importanza come intermedio per la produzione dell'urea (fig. 5), il fertilizzante più usato, e per la produzione di materiali polimerici (resine urea-formaldeide). In una prospettiva futura di *hydrogen economy*, l'urea potrebbe essere impiegata anche come deposito organico dell'idrogeno (*hydrogen storage*), perché offre grandi garanzie in termini di sicurezza intrinseca e perché la sua decomposizione elettrochimica produce, oltre all'idrogeno, solo sostanze inerti. L'urea è prodotto dall'industria in centinaia di milioni di tonnellate per anno a partire da CO₂ e NH₃ a temperatura (ca 200 °C) e pressione (200-250 bar) entrambi alte.

La metodologia messa a punto nel nostro laboratorio (Barzagli et al., 2011) consiste in due processi distinti (fig. 6): nel primo stadio la miscela gassosa è assorbita da una soluzione di ammoniaca in acqua-etanolo (l'etanolo è necessario per diminuire la solubilità dei sali, altrimenti troppo solubili in acqua) che

CONCENTR. (mol dm ⁻³)	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH ^A (v/v)	T ^B (min)	CO ₂ ABS ^C (%)	CO ₂ /NH ₃ ^D (nl/n)	COMPOSIZIONE % ^E (nl/n)			SOLIDO/CO ₂ ^F (nl/n)
					NH ₃ CO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
1.10	0.0741	128	86.8	0.385	75.5	15.8	8.8	0.354
		192	78.5	0.537	48.7	42.6	8.6	0.431
2.06	0.148	114	90.5	0.181	97.5	2.2	0.3	0.340
		184	89.8	0.289	86.8	8.6	4.6	0.481
2.72	0.222	124	100	0.145	87.3	8.3	4.5	0.127
		187	98.9	0.215	83.3	10.3	6.6	0.245

^a rapporto in volume ammoniacca in acqua/etanolo; ^b tempo di assorbimento in minuti; ^c efficienza media di assorbimento durante il tempo di assorbimento; ^d quantità in moli di CO₂ assorbito rispetto alla quantità di NH₃; ^e composizione molare percentuale della miscela solida; ^f rapporto molare fra la miscela solida e CO₂ assorbito.

Tab. 1 Efficienza di assorbimento di CO₂ e composizione della miscela solida di carbammato e bicarbonato di ammonio ottenuta da differenti soluzioni di ammoniacca in acqua-etanolo

trasforma CO_2 in prodotti solidi, in massima parte carbammato di ammonio ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$) e, in minor quantità, bicarbonato di ammonio (NH_4HCO_3)



La composizione di queste miscele solide, determinata sperimentalmente mediante analisi NMR su carbonio-13, è variabile e dipende dalla concentrazione dell'ammoniaca e dal rapporto CO_2/NH_3 .

Con una soluzione *ca.* 2,0 M di NH_3 si ottiene un'efficienza di assorbimento di CO_2 del 90% e una miscela solida contenente dall'87 al 97% di carbammato di ammonio (tab. 1). Questo stadio è condotto alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 bar. La temperatura più bassa di quella ambiente favorisce la cristallizzazione dei solidi e, soprattutto, riduce la perdita di ammoniaca gassosa. La stessa reazione condotta in etanolo in ambiente anidro, produce carbammato di ammonio puro.

Nel secondo stadio del processo, la miscela solida di carbammato e di bicarbonato di ammonio (oppure il carbammato di ammonio puro), separata dalla soluzione assorbente, che viene riciclata, e addizionata del catalizzatore (*ca.* 1% in mol rispetto ai reagenti), è trasferita in un reattore a tenuta stagna (*autoclave* in acciaio) dove avviene la decomposizione-disidratazione termica dei prodotti solidi con formazione dell'urea



Le reazioni (8) e (9) sono endotermiche [$\Delta H^\circ = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$, per la reazione (9)] e molto lente e non vanno a compimento a temperatura ambiente per cui una parte dei reagenti permane insieme ai prodotti in uno stato di non equilibrio. Nel processo che noi abbiamo sviluppato in scala di laboratorio, i reagenti sono scaldati a 140-160 °C (nei processi industriali convenzionali a 200 °C) per spostare gli equilibri (8) e (9) verso destra; inoltre, per accelerare le reazioni, sono stati impiegati catalizzatori ideati nel nostro laboratorio in sostituzione delle altissime pressioni usate nei processi industriali tradizionali (150-250 bar) e quindi con notevole risparmio energetico, pur raggiungendo rese (50% circa) e impiegando tempi (1-2 ore) comparabili con quelle dei processi industriali. Un ulteriore vantaggio del nostro processo è l'assenza di biureto, un prodotto secondario nocivo che, invece, accompagna sempre la produzione industriale dell'urea. I catalizzatori sono preparati con facilità

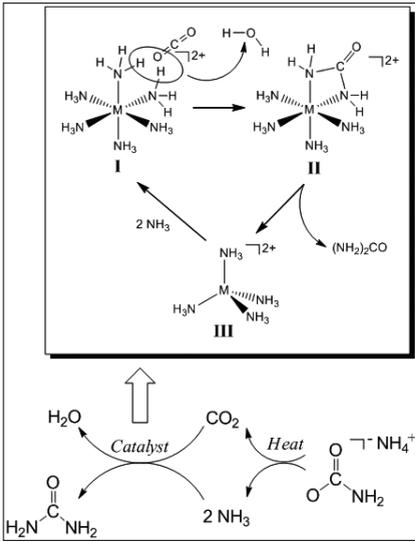


Fig. 7 *Meccanismo proposto per la conversione del carbammato di ammonio in urea catalizzato da un centro metallico legato a molecole di ammoniaca, queste ultime prodotte, insieme a CO₂, dalla decomposizione termica del carbammato e del bicarbonato di ammonio*

e a basso costo in laboratorio a partire da sali di metalli comuni. In questo processo, si formano, oltre all'urea e a carbammato di ammonio che non ha reagito, CO₂ e NH₃ gassosi che vengono riutilizzati per la sintesi di nuovo carbammato di ammonio che, aggiunto a quello che non ha reagito, viene rimesso in circolo. In conclusione, l'unico prodotto di scarto della reazione è, inevitabilmente, acqua.

Il meccanismo proposto per la conversione del carbammato di ammonio in urea in presenza dei catalizzatori segue gli stadi descritti dalla figura 7.

In conclusione, il processo integrato di cattura di CO₂ con NH₃ e di conversione della miscela solida ottenuta in urea in presenza di catalizzatori specifici, funziona in modo efficiente in scala di laboratorio e richiede molta meno energia del processo industriale convenzionale che pure parte da CO₂ e NH₃. Questa tecnologia potrebbe avere enormi potenzialità di essere trasferita su scala industriale, previa verifica e conferma in un impianto pilota.

OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI RIGENERATIVI DI CATTURA DI CO₂
VOLTA AL CONTENIMENTO DEL LORO COSTO ECONOMICO ED ENERGETICO

Nell'ambito di questa linea di ricerca abbiamo condotto l'assorbimento di CO₂ con soluzioni di ammine sia in acqua sia in alcoli, seguito dal processo di rigenerazione termica dell'ammina, per il suo riutilizzo, con conseguente liberazione di CO₂

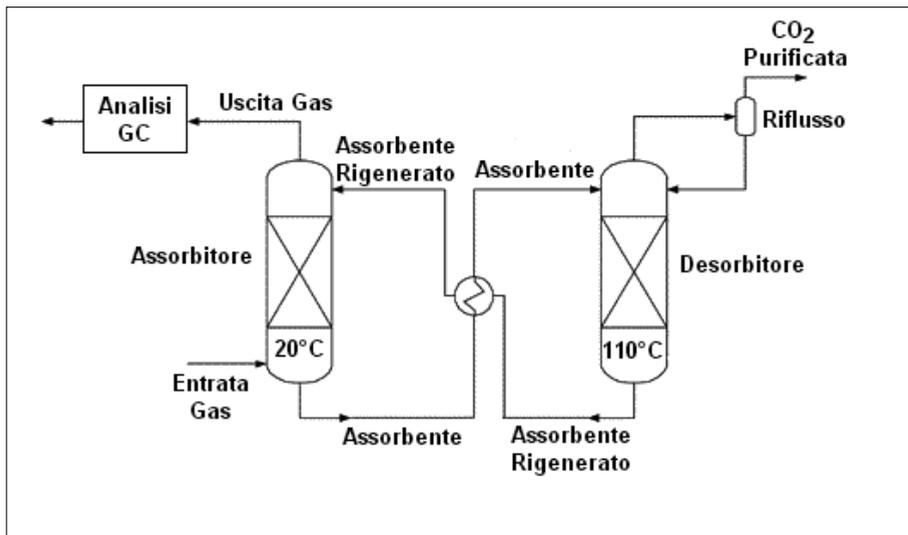


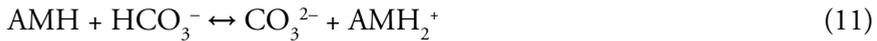
Fig. 8 *Diagramma di flusso semplificato del dispositivo sperimentale di assorbimento-rigenerazione in un circuito chiuso che funziona in continuo*

puro che potrebbe essere usato come tale o sequestrato. Lo stadio preliminare di questo studio ha avuto lo scopo di individuare le ammine più convenienti come capacità ed efficienza di cattura di CO_2 e massima efficienza di rigenerazione alla temperatura minima possibile e quelle più stabili termicamente. Gli esperimenti sono stati condotti in un sistema chiuso formato da un reattore di assorbimento di CO_2 e da uno di rigenerazione dell'ammina, mantenuti alle temperature appropriate mediante termostati. Il liquido fluisce con continuità fra i due reattori, mediante due pompe peristaltiche: quello che ha assorbito CO_2 passa dall'assorbitore al desorbitore dove viene rigenerato e rimandato di nuovo all'assorbitore. In alcuni esperimenti, uno scambiatore termico è interposto fra i due reattori con lo scopo di preriscaldare il liquido carbonatato prima di entrare nel desorbitore e, contemporaneamente, di raffreddare il liquido rigenerato prima di entrare nell'assorbitore (fig. 8). L'assorbimento è condotto a 20°C , la rigenerazione dell'ammina a $90\text{-}110^\circ\text{C}$. Le concentrazioni delle ammine sono comprese fra $0,667$ e $2,00\text{ mol dm}^{-3}$. Tutto il sistema contiene complessivamente $0,400\text{-}0,600\text{ dm}^3$ di liquido. Sono stati impiegati sia un reattore di assorbimento analogo a quello descritto in precedenza sia uno riempito con anelli di vetro o di teflon. In quest'ultimo reattore che funziona in controcorrente, il liquido percola dall'alto mentre il gas fluisce dal basso: il rapporto dei flussi liquido/gas espresso come dm^3 di liquido per Nm^3 della miscela gassosa è pari a *ca.* 45.

HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ 2-amminoetanolo (MEA)	HO-CH ₂ -CH ₂ -NH(CH ₃) 2-metilamminoetanolo (MMEA)	HO-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ 2-dimetilamminoetanolo (DMMEA)
(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH 2,2'-imminodietanolo (DEA)	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N(CH ₃) N-metil-2,2'-imminodietanolo (MDEA)	(CH ₃) ₂ -C(NH ₂)-CH ₂ -OH 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP)

Fig. 9 Formule delle ammine usate nei processi rigenerativi di assorbimento-desorbimento di CO₂

Le ammine impiegate devono soddisfare alcuni requisiti fondamentali, quali la solubilità in acqua, la temperatura di ebollizione elevata e stabilità termica (fig. 9). Le reazioni principali delle ammine con CO₂ sono descritte dalle equazioni (10)-(12) dove AMH indica una generica ammina primaria (MEA, AMP) o secondaria (MMEA, DEA)



Le reazioni (10) e (11), ma non la (12), avvengono anche con le ammine terziarie (DMMEA, MDEA). Nei processi di assorbimento le reazioni (10)-(12) avvengono da sinistra a destra, mentre nei processi di desorbimento-rigenerazione, per riscaldamento delle soluzioni, avvengono in senso contrario. La composizione dei liquidi carbonatati e rigenerati è monitorata con continuità mediante analisi NMR su carbonio-13. Come esempio, la speciazione delle soluzioni carbonatate e rigenerate di MEA e MMEA in funzione del tempo è riportata nelle figure 10 e, rispettivamente, 11 (Barzagli et al., 2009).

I risultati ottenuti indicano che la formazione dei carbammati di MEA e MMEA riduce sia l'efficienza della cattura chimica di CO₂, parzialmente compensata da un certo grado (10-20%) di assorbimento fisico, sia la rigenerazione delle ammine. Il confronto dei risultati ottenuti con DEA, MDEA e AMP (Barzagli et al., 2010) in funzione della concentrazione delle ammine e della temperatura di desorbimento-rigenerazione, indica che l'efficienza di assorbimento diminuisce con la diminuzione della temperatura di desorbimento (da 90 a 110°C) non essendo compensata dal concomitante aumento della concentrazione dell'ammina

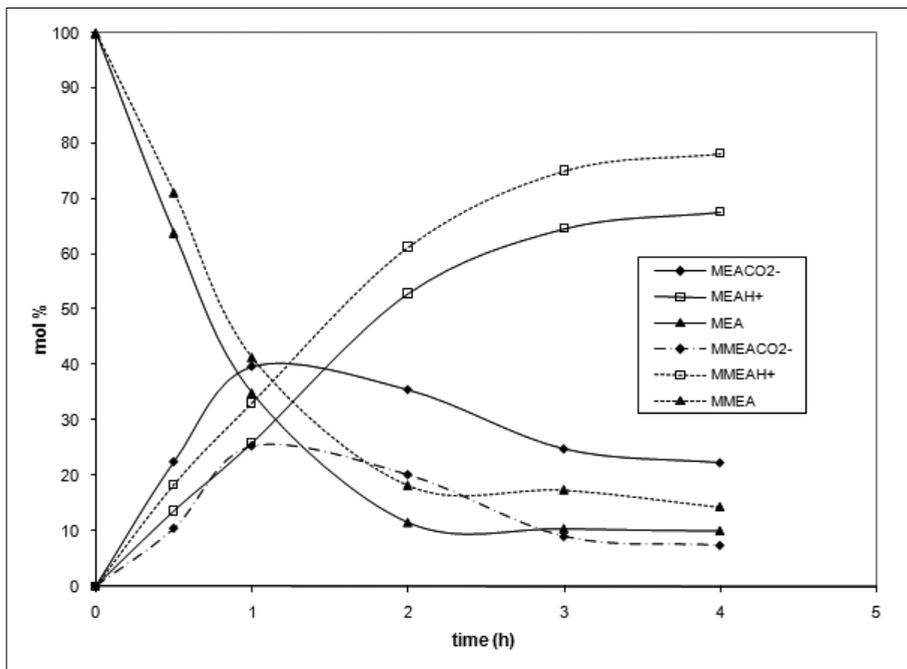


Fig. 10 Assorbimento di CO_2 con soluzioni $0,667 \text{ mol dm}^{-3}$ di MEA o MMEA: quantità relative (in mol) di carbammato, ammina libera e ammina protonata in funzione del tempo

(da $0,667$ a $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$). Fra le diverse ammine impiegate, AMP presenta la maggiore efficienza di assorbimento (69-81% a seconda della concentrazione e della temperatura di desorbimento) mentre MDEA ha la maggiore efficienza di desorbimento in funzione della temperatura. L'efficienza di assorbimento aumenta del 7-14% impiegando miscele di due ammine, AMP-MDEA e AMP-DEA, rispetto alle ammine singole, nelle medesime condizioni sperimentali. Dalla comparazione di tutti i risultati ottenuti, si evince che la miscela AMP-MDEA in soluzione acquosa potrebbe essere quella più adatta come assorbente di CO_2 su scala industriale; tuttavia la sua rigenerazione a $100\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$ richiede ancora un inaccettabile costo energetico, a causa del differenziale di temperatura fra assorbimento e rigenerazione ($80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$), della elevata capacità termica dell'acqua ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1}$ per grado centigrado) e della sua entalpia di evaporazione ($2,44 \text{ kJ g}^{-1}$). In conclusione, la maggior parte della tanta energia necessaria per il processo di desorbimento-rigenerazione è impiegata, ma sarebbe più appropriato dire sprecata, per scaldare l'acqua piuttosto che per rigenerare l'ammina.

Per trarre vantaggio dall'elevata efficienza delle ammine ed evitare gli svantaggi prima enunciati, è stato necessario cambiare la "chimica" dei sistemi

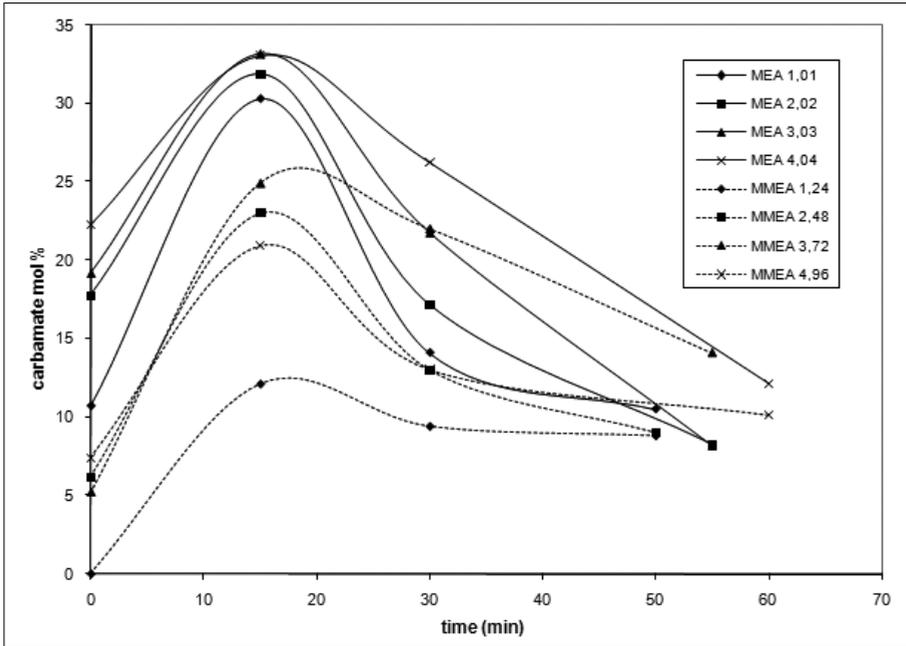


Fig. 11 Desorbimento di CO₂ da soluzioni carbonatate di MEA o MMEA: variazione della concentrazione di carbammato in funzione del tempo

ammina-CO₂, con l'obiettivo di indirizzare le reazioni di assorbimento verso specie meno stabili che si rigenerano a temperature più basse, senza tuttavia perdere in efficienza, escludendo anche l'uso dell'acqua. L'assorbente ideale dovrebbe coniugare un'energia di rigenerazione relativamente bassa (< 100 °C a pressione ambiente) con bassa capacità termica, trascurabile evaporazione ed elevata stabilità termica e chimica. Questi obiettivi sono stati raggiunti in scala di laboratorio con alcuni liquidi assorbenti che non contengono acqua e da noi formulati in modo originale: essi assicurano elevata efficienza di assorbimento a 40 °C (maggiore del 90%) pur con temperature di desorbimento-rigenerazione non superiori a 80 °C e una capacità di assorbimento prossima a uno (rapporto molare fra CO₂ assorbito e assorbente). Questi liquidi originali sono stati protetti da brevetto (Peruzzini e Mani, 2010). Il minor differenziale di temperatura (40 °C) fra assorbimento e desorbimento di questi liquidi rispetto alle soluzioni acquose di ammine (80-90 °C), la loro bassa capacità termica (ca. la metà di quella dell'acqua), trascurabile evaporazione e stabilità chimica e termica elevate, fanno prevedere un abbattimento di almeno il 50% dell'energia richiesta dal processo di desorbimento-rigenerazione rispetto a quella delle

soluzioni acquose. Sebbene questi nuovi liquidi abbiano un costo economico maggiore di quello delle soluzioni acquose delle ammine, il loro maggior costo può essere compensato del tutto o in parte dalla minore quantità di assorbente impiegata e dalla maggiore stabilità termica rispetto alle ammine in soluzione acquosa. Tuttavia, è necessaria un'analisi accurata dei costi e dei benefici di questa tecnologia condotta in un impianto pilota per verificare i reali vantaggi economici rispetto alle soluzioni acquose tradizionali delle ammine.

Come considerazione finale dell'argomento trattato, è opinione generale che la cattura e lo smaltimento di CO₂ di origine antropica, in particolare dalle centrali termoelettriche, abbia ancora un costo economico ed energetico troppo elevato per raggiungere un impiego generalizzato su larga scala e quindi ridurre in modo apprezzabile le emissioni di questo gas serra. Tuttavia, noi pensiamo che ci siano due eccezioni alle considerazioni precedenti:

i) l'utilizzo di CO₂ come tale o come intermedio per la produzione di "*commodity chemicals*", purché questi processi non richiedano una quantità di energia maggiore di quella usata attualmente dall'industria per produrre le medesime sostanze (la sintesi dell'urea da noi ottenuta, seppure in scala di laboratorio, è un esempio), oppure l'energia impiegata provenga da una fonte che non emette gas serra (fotovoltaico, eolico, nucleare, solare termico);

ii) la cattura di CO₂ da centrali termoelettriche alimentate da carbone. Sebbene la combustione del carbone produca almeno il doppio di CO₂ rispetto agli altri combustibili fossili, il suo costo molto minore, le sue riserve molto maggiori e per di più distribuite in molte regioni della terra socialmente e politicamente più stabili rispetto alle zone dove sono concentrati i maggiori depositi di petrolio, potrebbe più che compensare il costo della cattura e sequestro di CO₂.

RINGRAZIAMENTI

Un doveroso ringraziamento all'Ente CRF che ha finanziato la ricerca nell'ambito del Progetto "Firenze Hydrolab", e un riconoscente ringraziamento al Dr. Francesco Barzagli per gli esperimenti condotti con competenza e precisione e per le proficue discussioni sui risultati ottenuti.

RIASSUNTO

La cattura del diossido di carbonio nelle soluzioni idroalcoliche di ammoniaca è veloce ed efficiente e produce prevalentemente carbammato di ammonio, con minori quantità di bicarbonato e carbonato di ammonio allo stato solido. Queste miscele solide sono state

impiegate per produrre urea in condizioni più blande di temperatura e senza alcuna pressione esterna rispetto ai processi industriali tradizionali, pur mantenendo la stessa resa in tempi comparabili. Processi rigenerativi di cattura di CO₂ e di rigenerazione dell'assorbente sono stati sperimentati usando liquidi originali non acquosi che presentano svariati vantaggi rispetto agli stessi processi condotti con soluzioni acquose delle ammine. Quelli più importanti sono la temperatura di rigenerazione molto più bassa, la minore capacità termica, l'entalpia di evaporazione trascurabile, la minore concentrazione, pur con elevata efficienza e capacità di assorbimento di CO₂.

ABSTRACT

The capture of carbon dioxide by ammonia in water-ethanol solutions is fast and efficient and is accompanied by the precipitation of ammonium carbamate with small amount of ammonium bicarbonate and carbonate, as inferred by ¹³C NMR spectroscopic analysis. The mixtures of the solid compounds obtained from these processes have been used in turn to produce urea in mild conditions and with the same yield with respect to the traditional industrial processes that require much higher temperature and pressure. Regenerative processes of CO₂ capture and amine regeneration have been performed using original non-aqueous absorbents that have several advantages to conventional aqueous solutions of amines: these include a lower stripping temperature, a lower heat capacity and negligible evaporation enthalpy of the solvents, reduced concentrations, yet preserving comparable efficiency.

BIBLIOGRAFIA

- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2009): *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, pp. 322-330.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2010): *Continuous cycles of CO₂ absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: a comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by ¹³C NMR spectroscopy*, «Energy, Environ. Sci.», 3, pp. 772-779.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2011): *A ¹³C NMR investigation of CO₂ absorption and desorption in aqueous 2,2'-iminodiethanol and N-methyl-2,2'-iminodiethanol*, «Int. J. Greenhouse Gas Control», 5, pp. 448-456.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2011): *From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO₂ and NH₃ in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions*, «Green Chemistry», 13, pp. 1267-1274.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2006): *CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study*, «Green Chemistry», 8, pp. 995-1000.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2007): *Processo di rimozione di CO₂ da scarichi gassosi e produzione di carbonati basici di Zinco*, Brevetto Italiano Fi2007A000199.
- MANI F., PERUZZINI M., BARZAGLI F. (2008): *The role of zinc(II) in the absorption-desorption of CO₂ by aqueous NH₃, a potentially cost-effective method for CO₂ capture and*

- recycling*, «ChemSusChem», 1, pp. 228-235.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2008): *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», 22, pp. 1714-1719.
- MCCUTCHEON J.R., MCGINNIS R.L., ELIMELEC M. (2005): *A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process*, «Desalination», 174, pp. 1-11.
- METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H.C. LOOS M., MEYER L.A. (2005): *Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- PERUZZINI M., MANI F. (2010): *Processo di separazione e rimozione di CO₂ da miscele gassose mediante ammine in soluzione di alcoli*, Brevetto Italiano FI2010A000190.
- RAO A.B., RUBIN E.S. (2006): *Identifying cost-effective control levels for amine-based CO₂ capture systems*, «Ind. Eng. Chem. Res.», 45, pp. 2421-2429.
- WARREN I.H., DEVUYUST E.A. (1972): *Leaching of iron and manganese with ammonium carbamate*, «Trans. Soc. Mining Eng.», 252, pp. 388-391.

Finito di stampare in Firenze
presso la tipografia editrice Polistampa
nel gennaio 2012