



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Assorbimento di CO₂ con soluzioni alcaline di resorcinolo

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga

Report RdS/2012/195

ASSORBIMENTO DI CO₂ CON SOLUZIONI ALCALINE DI RESORCINOLO

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario.....	4
Introduzione.....	5
<i>Descrizione delle attività svolte e risultati</i>	5
Conclusioni.....	10

Sommario

I principali solventi utilizzati per l'assorbimento della CO₂, appartengono alla classe delle ammine e sono impiegati per questo scopo da diversi decenni. L'attività che qui si riferisce, riguarda l'impiego di un nuovo solvente che è stato brevettato da ENEA nel 2011. Questo nuovo solvente è il resorcinolo in soluzione basica. I campi di applicazione di questa nuova soluzione sono confrontabili con quelli delle ammine, sia in termini di temperatura di impiego che di pressione di esercizio.

Il resorcinolo in ambiente basico viene convertito in anione che, se è posto a contatto con la CO₂, può subire l'attacco in posizione 2 o 4 dell'anello aromatico per formare rispettivamente acido 2,6-di-idrossibenzoico e acido 2,4-di-idrossibenzoico. Questa reazione, nota come reazione di Kolbe-Shmitt è una reazione reversibile che può quindi essere utilmente impiegata per l'assorbimento della CO₂ e il successivo rilascio.

Durante la nostra attività sono state studiate le condizioni sperimentali per ottenere la carbossilazione nell'intervallo di temperatura 80 °C – 120 °C, e utilizzando pressioni parziali di CO₂ che vanno da 0,12 bar a 3 bar. I risultati della reazione di carbossilazione hanno mostrato che si riesce ad ottenere il prodotto desiderato nell'intero intervallo delle temperature testate, purchè la pressione parziale della CO₂ sia superiore a 0,2 bar. Le capacità di carico misurate sono paragonabili a quelle con le ammine, e sono superiori al 30 %.

Introduzione

L'uso delle ammine come assorbenti di CO₂ è ben documentato in letteratura e qualche impianto pilota già contempla il loro impiego per la sezione di cattura. Altrettanto noto è che la introduzione della cattura della CO₂ riduce considerevolmente i rendimenti negli impianti che adottano questa tecnologia rispetto a quelli che ne sono sprovvisti. Resta perciò valida la ricerca di soluzioni alternative alle ammine che risultino più vantaggiose dal punto di vista economico o sotto il profilo della sicurezza nell'impianto o dal punto di vista dell'impatto ambientale.

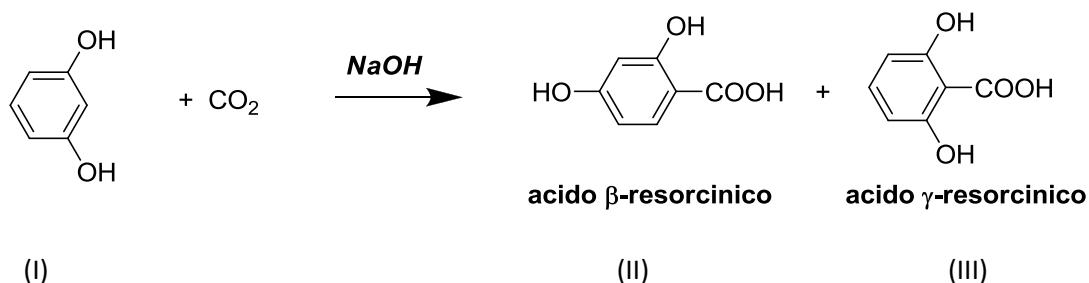
Il presente studio si riferisce ad una soluzione, brevettata ENEA, che potrebbe porsi come alternativa alle ammine, poichè opera negli stessi intervalli di temperatura e perchè si tratta di assorbimento di CO₂ da soluzioni liquide. I principi su cui si basa l'uso della resorcina (1,3 di-idrossi-benzene) sono stati riportati nel rapporto relativo alla precedente annualità, a cui si rimanda. Nel corso del presente anno è stata iniziata una indagine sistematica, in un apparato sperimentale controllabile, sui principali parametri sperimentali che influiscono sulle proprietà di assorbimento della CO₂ da parte di una soluzione alcalina di resorcina. L'indagine è stata limitata alla sola fase di assorbimento variando la temperatura di assorbimento e la pressione parziale della CO₂.

Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività svolta nel corso della precedente annualità ha permesso di fornire le basi sperimentali all'idea originale di usare la reazione di Kolbe-Schmitt nell'assorbimento della CO₂ e nella successiva fase di desorbimento del gas. Le condizioni sperimentali adottate, pur dando la certezza sperimentale della applicabilità dell'idea, non hanno permesso una indagine completa a causa del carattere esplorativo della ricerca. Nella presente annualità sono state studiate le condizioni sperimentali per ottenere la carbossilazione del resorcinolo ed è stato caratterizzato il prodotto ottenuto. Il prodotto dell'assorbimento della CO₂, cioè l'acido di-idrossi-benzoico è stato caratterizzato principalmente tramite spettroscopia IR.

In funzione delle diverse condizioni sperimentali, sono state calcolate le diverse capacità di carico (la quantità molare di CO₂ assorbita per mole di resorcinolo) ed efficienza di assorbimento (la quantità molare di CO₂ assorbita per moli di CO₂ inviate).

Il resorcinolo (o resorcina) si presenta come un solido bianco che ha punto di fusione di 110 °C ed è solubile in acqua. Per la cattura della CO₂ (reazione di carbossilazione), è necessario che la resorcina (I) sia presente come anione resorcinato e quindi è necessario trattarla con una base forte come l'idrossido di potassio, successivamente si ha l'ingresso della CO₂ in posizione 4 o 2 formando rispettivamente l'acido, 2,4 di-idrossi-benzoico (II), detto anche acido β-resorcinico; e l'acido 2,6 di-idrossi-benzoico (III), detto anche acido γ-resorcinico secondo il seguente schema di reazione:



La resa della reazione dipende dalla temperatura, dalla concentrazione della resorcina e dalla pressione parziale di CO₂, mentre le quantità relative dei due acidi benzoici dipendono principalmente dalla temperatura a cui la reazione è condotta.

Nella nostra indagine i reagenti sono stati usati senza ulteriore purificazione rispetto al prodotto commerciale e la CO₂ impiegata è stata CO₂ pura proveniente da bombola. La reazione è stata condotta in un reattore di acciaio inox (Parr 4567) che può lavorare fino alla temperatura di 250 °C e pressione di 200 bar. Il flusso del gas (CO₂) è controllato da flussimetri di massa (MKS 1179A). Il gas in uscita, dopo l'assorbimento è monitorato con un gascromatografo (Agilent 490). Uno schema dell'intero apparato sperimentale è riportato in figura 1.

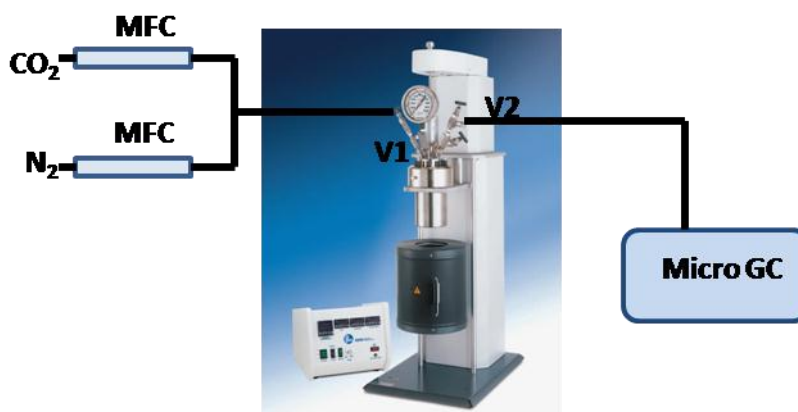


Figura 1. Schema dell'apparato sperimentale

Un tipico run sperimentale è condotto secondo la seguente procedura:

i) Preparazione della soluzione di resorcina.

100 ml di acqua sono flussati con N₂, per allontanare l'ossigeno che provocherebbe l'ossidazione della resorcina. Sotto flussaggio di azoto, si porta in soluzione il KOH (ca. 22 g) e poi la resorcina (ca. 30 g). Le quantità sono scelte in maniera da avere un eccesso di KOH con un rapporto molare fra i due reagenti di circa 1,4. La soluzione così preparata viene introdotta nel reattore d'acciaio e si inizia il riscaldamento.

ii) Assorbimento della CO₂.

Quando viene raggiunta la temperatura di lavoro (80 °C – 120 °C), si invia la CO₂ attraverso il flussimetro regolando la pressione all'interno del reattore agendo sulla valvola di uscita V₂. Il gascromatografo, in linea sull'uscita, misura la CO₂ non assorbita che fuoriesce dal reattore.

iii) Misura della CO₂ assorbita.

Terminata la fase di assorbimento, il reattore viene isolato chiudendo le valvole V₁ e V₂, e si lascia raffreddare a temperatura ambiente. La soluzione, contenente il sale di potassio dell'acido di-idrossibenzoico, formato a seguito dell'assorbimento, viene acidificata con HCl conc. per precipitare l'acido di-idrossibenzoico. Questo acido viene filtrato, asciugato e pesato. Le moli di acido ottenute corrispondono alle moli di CO₂ assorbita.

La prima grandezza misurata è stata la capacità di carico (C.C.) del solvente. Questa misura si riferisce ad una proprietà all'equilibrio del sistema, perciò sono state eseguite misure di assorbimento a tempi variabili per valutarne la massima capacità sorbente. I risultati sono riportati nella figura 2 per quattro diverse temperature: 80 °C, 90 °C, 100 °C, 120 °C. Il gas in ingresso è costituito da CO₂ pura e la sua pressione parziale è 3 bar.

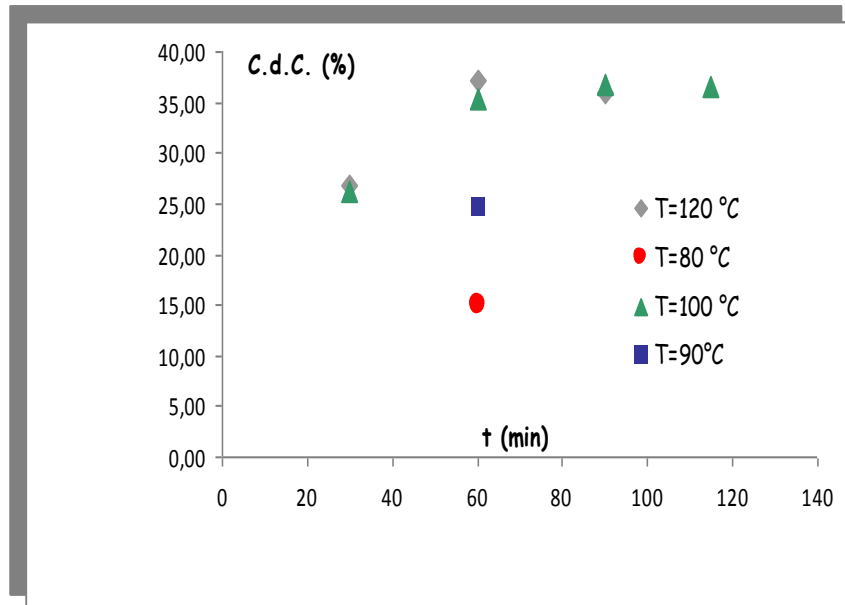


Figura 2. Capacità di carico per quattro diverse temperatura, con $p\text{CO}_2 = 3 \text{ bar}$

I dati mostrano che l'equilibrio viene raggiunto dopo 1 h e che la C.C. aumenta con la temperatura fino a 100 °C, mentre è poco sensibile all'ulteriore aumento a 120 °C. I valori di C.C. ottenuti per le temperature di 80 °C, 90 °C, 100 °C e 120 °C, sono rispettivamente del 15 %, 25 %, 35 % e 37 %.

Dai dati riportati si può concludere che una temperatura di assorbimento intorno a 100 °C è sufficiente a far lavorare il solvente al meglio delle sue prestazioni. Tuttavia, indipendentemente dalla temperatura (nel range 80 °C – 120 °C) quando la $p\text{CO}_2 = 3 \text{ bar}$, la reazione di carbossilazione procede formando l'atteso acido di-idrossibenzoico. Per considerare una situazione più realistica sono state effettuate prove di assorbimento utilizzando un gas di alimentazione che oltre alla CO_2 contiene N_2 . La composizione del gas è stata fatta variare dal 100 % di CO_2 fino al 12,5 % di CO_2 e la temperatura è stata fissata a 95 °C. In queste condizioni si è osservato che la reazione di carbossilazione procede purchè la pressione parziale di CO_2 sia superiore a 0,2 bar. La figura 3 riassume le considerazioni ora svolte.

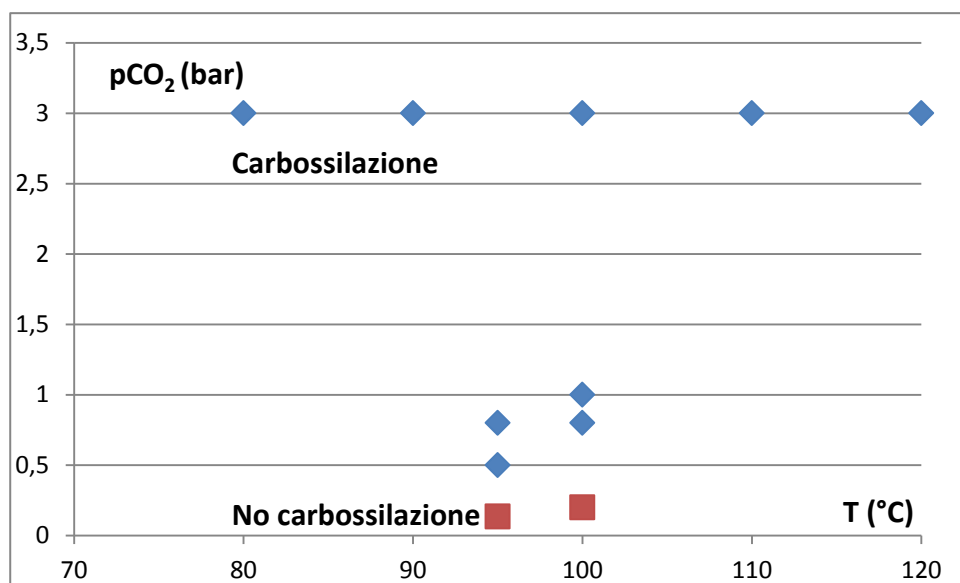


Figura 3. Condizioni di carbossilazione della resorcina in funzione della temperatura e della pressione

La verifica della avvenuta o meno carbossilazione, è stata effettuata mediante spettroscopia IR sull'acido precipitato. Un tipico spettro IR del prodotto ottenuto dall'assorbimento di CO₂ su resorcina è riportato nella figura 4, dove per confronto sono riportati gli spettri IR della resorcina e di uno standard dell'acido 2,4-di-idrossibenzoico. Gli spettri sono stati ottenuti su un FT-IR Varian (Scimitar 1000) utilizzando la tecnica della pasticca di KBr.

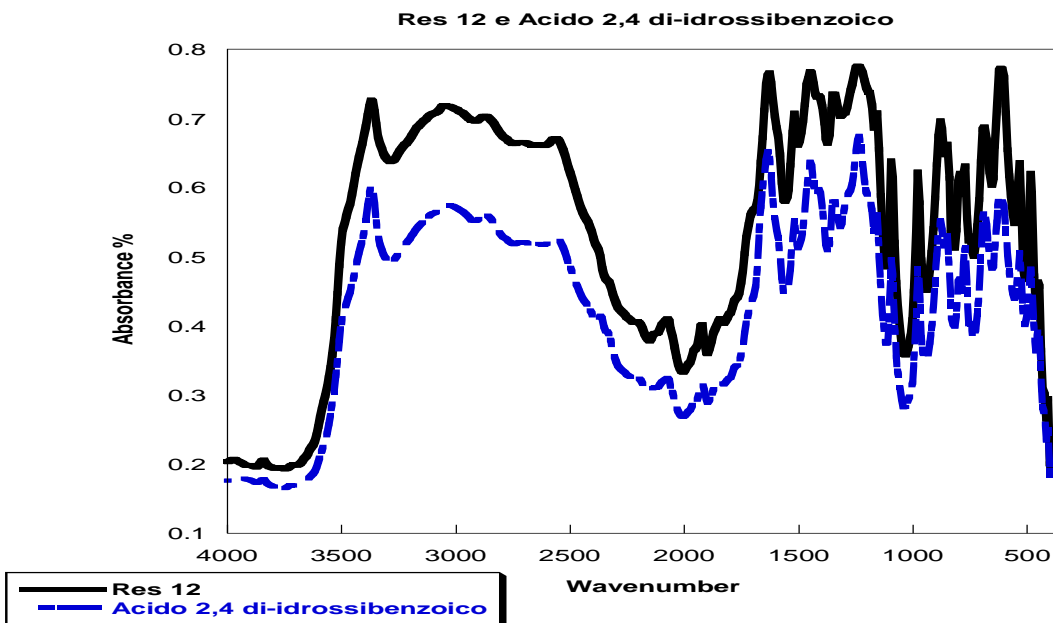
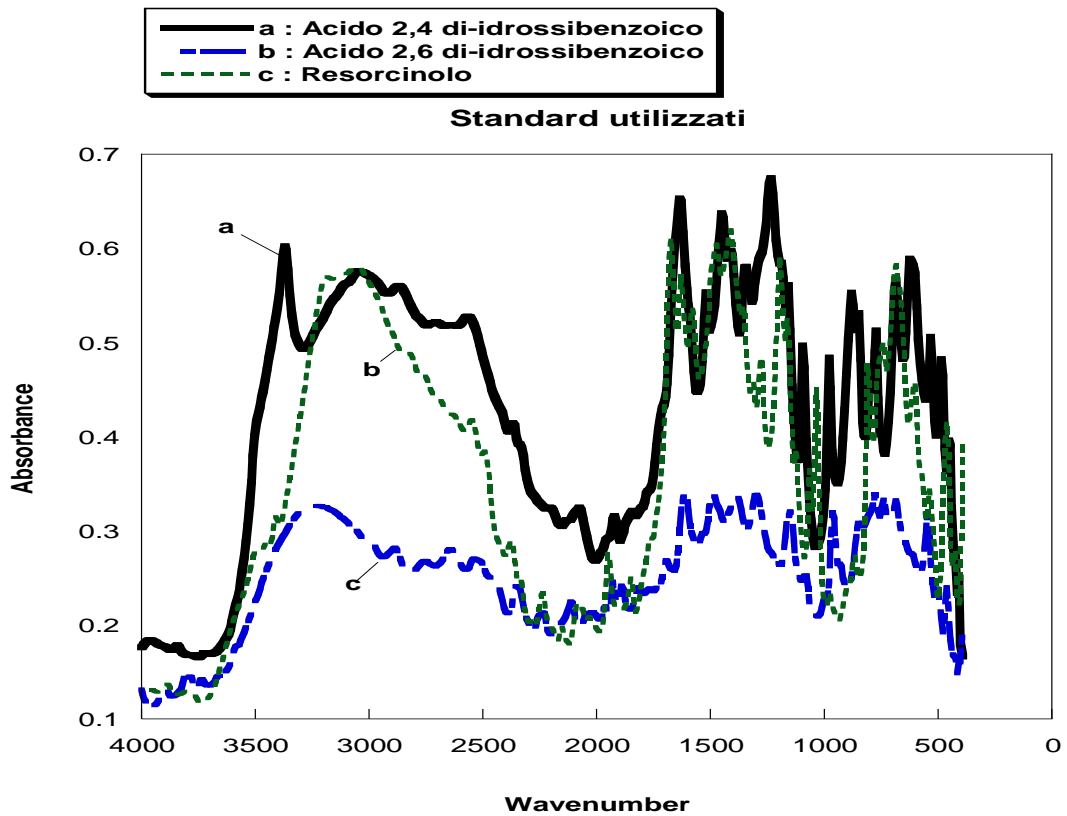


Figura 4. Spettri FT-IR di: (sopra) resorcina, acidi benzoici (standard); (sotto) Res 12-carbossilazione a 100 °C e $p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$, acido 4,4 di-idrossibenzoico (standard)

L'analisi dello spettro IR mostra chiaramente che la carbossilazione è avvenuta e che il prodotto formato può essere considerato acido 2,4-di-idrossibenzoico puro. Dei due acidi possibili, infatti, l'acido 2,4-di-idrossibenzoico è quello che si forma in condizioni di temperatura non molto elevata ed in tempi di reazione brevi. Se la temperatura di reazione eccede i 120 °C e se i tempi di reazione si protraggono oltre le 2 ore si ha la formazione prevalente dell'acido 2,6-di-idrossibenzoico.

Sul prodotto da noi ottenuto, dovrà ora essere verificata la possibilità di operare la decarbossilazione per desorbire la CO₂. Tale attività sarà condotta nel corso della successiva annualità.

Conclusioni

La reazione di Kolbe-Shmitt, può essere usata per assorbire la CO₂ in intervalli di temperatura che sono confrontabili con quelli utilizzati per l'assorbimento con le ammine. Nel rapporto della precedente annualità è stato mostrato che la resorcina ha alcuni vantaggi rispetto alle ammine, come la ridotta tossicità e la ridotta volatilità; nel presente rapporto sono state riportate le condizioni sperimentali che permettono la carbossilazione della resorcina. L'assorbimento della CO₂ è stato verificato nell'intervallo di temperatura 80 °C – 120 °C; la pressione parziale di CO₂ deve essere almeno di 0,2 bar. Il prodotto della carbossilazione è stato individuato principalmente nell'acido 2,4,-di-idrossibenzoico.

Non sono ancora state effettuate prove di decarbossilazione per verificare la reversibilità della reazione e per poter effettuare una analisi della ciclicità del processo.