



Ricerca di Sistema elettrico

## Assorbimento di CO<sub>2</sub> con soluzione basiche di resorcinolo

*V. Barbarossa, G. Vanga, R. Viscardi*

## ASSORBIMENTO DI CO<sub>2</sub> CON SOLUZIONI BASICHE DI RESORCINOLO

V. Barbarossa, G. Vanga, R. Viscardi (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Sviluppo e test di nuovi solventi liquidi per la cattura della CO<sub>2</sub> in impianti alimentati a gas e carbone

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11

## Sommario

La cattura della CO<sub>2</sub> è uno dei passaggi chiave in tutta la filiera tecnologica di contenimento delle emissioni di gas serra. Le soluzioni più diffuse fanno uso di sorbenti a base di ammine. Tale soluzione presenta ancora notevoli criticità, riassumibili negli elevati costi di esercizio degli impianti che adottano la cattura della CO<sub>2</sub>. Ulteriori ricerche sono necessarie, e sono in corso, per trovare metodi più efficienti, più sicuri ed economicamente più convenienti. Nel solco di questa strategia, si inserisce la proposta di sfruttare la reazione di Kolbe-Schmitt per l'assorbimento della CO<sub>2</sub> ed il suo successivo rilascio.

L'attività svolta nel corso di questa annualità volge a consolidare le iniziali esperienze sull'argomento e ad acquisire le conoscenze necessarie alla definizione di un layout per un eventuale impianto dimostrativo. I principali parametri che definiscono le prestazioni di un sistema assorbente, cioè la Capacità di Carico e l'Efficienza di Assorbimento, sono state misurate in un sistema in flusso che ha la capacità di operare in continuo le due fasi di assorbimento/desorbimento. Lo studio è stato condotto in funzione della temperatura, del tempo e della velocità di ricircolo. Infine si è iniziato ad affrontare il problema del desorbimento in relazione alle diverse condizioni sperimentali.

## 1 Introduzione

La necessità di ridurre la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, impone l'adozione di energiche misure restrittive alla emissione di questo gas da parte degli impianti che fanno largo uso della combustione di prodotti fossili. La efficiente catture del CO<sub>2</sub> è quindi una delle principali sfide che attendono l'uomo per i prossimi anni. La valutazione dell'efficienza di un metodo di cattura non va fatta solo in termini di quantità di CO<sub>2</sub> catturato, ma richiede un'attenta analisi di fattori economici ed ambientali. Sono soprattutto questi ultimi due aspetti a limitare la diffusione su larga scala dei metodi già disponibili per la cattura di CO<sub>2</sub> che sono in grado di esibire capacità di cattura superiori al 90 %. E' noto infatti che la introduzione della cattura della CO<sub>2</sub> riduce considerevolmente i rendimenti negli impianti che adottano questa tecnologia rispetto a quelli che ne sono sprovvisti.

Fra i sistemi più largamente impiegati per l'assorbimento di CO<sub>2</sub> vi sono i solventi a base di alcanol-ammine ed in particolare monoetanol-ammina (MEA), dietanol-ammina (DEA) e N-metil-dietanol-ammina (MDEA). Con questi solventi, il biossido di carbonio si lega chimicamente a formare un composto da cui il CO<sub>2</sub> viene rilasciato per effetto del calore liberando l'ammina disponibile ad un nuovo ciclo di assorbimento. I principali aspetti critici di questi sistemi sono legati alla notevole richiesta energetica, soprattutto durante la fase di desorbimento; alla tossicità delle ammine tal quali e dei prodotti di addizione CO<sub>2</sub>-ammina; alla instabilità termica delle ammine; alla sensibilità agli inquinanti presenti nel flusso gassoso contenente CO<sub>2</sub>. Pertanto è auspicabile ed intensa la ricerca di soluzioni alternative alle alcanol-ammine.

In questo contesto si inserisce il nostro studio relativo all'impiego di soluzioni alcaline di resorcinolo (1,3-di-idrossi-benzene), un solvente brevettato da ENEA nel 2011 [1]. Sono già stati illustrati nei report relativi alle annualità precedenti i principi su cui si basa l'uso del resorcinolo e sono stati riportati i primi risultati relativi alla fase di assorbimento di CO<sub>2</sub> in reattore "batch". Il presente report si riferisce all'attività condotta in un sistema che lavora in continuo che è in grado di operare l'assorbimento ed il desorbimento in maniera ciclica. L'acquisizione del nuovo apparato (avvenuta a luglio 2013) ha permesso di studiare l'assorbimento in funzione del tempo di contatto soluzione/CO<sub>2</sub>; inoltre ha consentito di effettuare il desorbimento, che ha richiesto temperature superiori a 100 °C, utilizzando miscele binarie acqua/glicole etilenico.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'assorbimento della CO<sub>2</sub>, tramite reazione di Kolbe-Schmitt, sul resorcinolo è stata condotta nell'intervallo di temperatura compreso fra 80 °C e 120 °C ed ha usato come base sia il KOH che il K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; la pressione della CO<sub>2</sub> è stata mantenuta fissa ad 1 bar. L'apparato sperimentale consente sia l'esecuzione di assorbimenti e desorbimenti indipendenti fra loro che la possibilità di operare in un ciclo continuo di assorbimento/desorbimento. Sulla stessa soluzione. Nella figura 1 è riportato uno schema del sistema che è costituito da due colonne in pirex (C1, C2), una pompa peristaltica multicanale per la movimentazione della soluzione (P), due termostati per il riscaldamento indipendente della colonna di assorbimento e di quella di desorbimento, 6 valvole a 3 vie per il controllo del flusso della soluzione. Operando sulle valvole V2, V5 e V4, V6 è possibile separare le due colonne e farle lavorare indipendentemente l'una dall'altra oppure far circolare la soluzione dalla colonna di assorbimento a quella di desorbimento e viceversa. La soluzione fresca viene caricata nelle due colonne e saturata di CO<sub>2</sub> attraverso l'ingresso R1. Quando viene raggiunta la saturazione, cioè la Capacità di Carico per la temperatura fissata, mantenendo il flusso di CO<sub>2</sub> attraverso R1, si aumenta la temperatura nella colonna 2 per il desorbimento e si alimenta N<sub>2</sub> attraverso R2. La valvola di campionamento Vc permette di inviare al gascromatografo l'uscita della colonna 1 o della colonna 2.

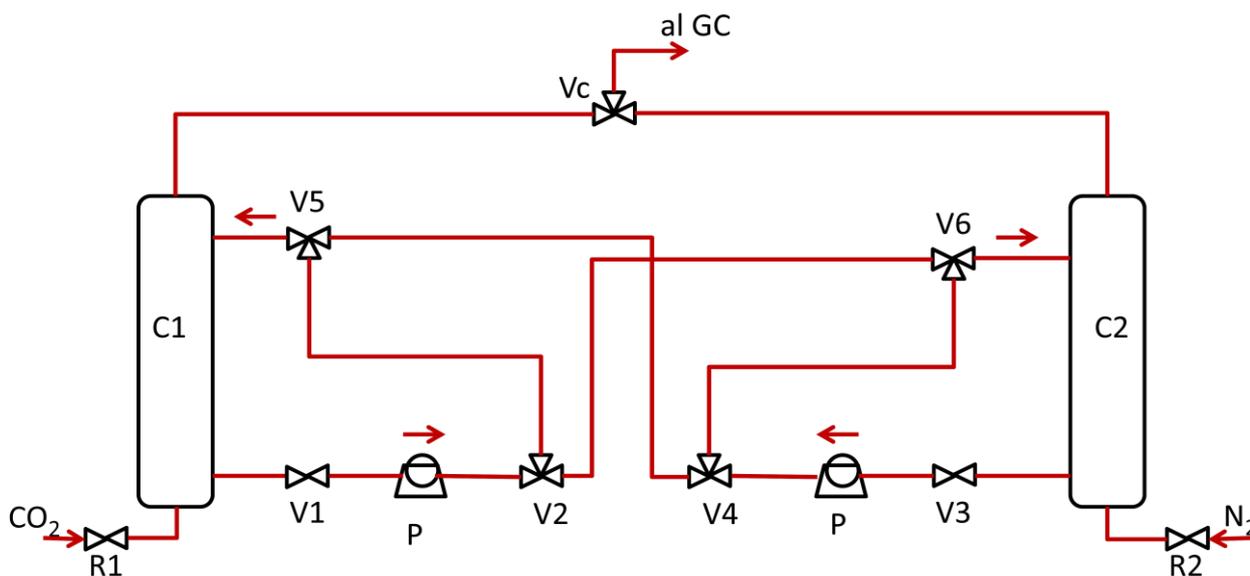


Figura 1- Schema dell'apparato sperimentale

La prima grandezza misurata è stata la capacità di carico (C.C.) del solvente (moli di CO<sub>2</sub> assorbita per mole di molecola sorbente). 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.

L'attività pregressa condotta usando un reattore PARR in "batch" ci ha permesso di stabilire le condizioni necessarie a raggiungere l'equilibrio di assorbimento fra resorcinolo e CO<sub>2</sub> in condizioni di temperatura variabili fra 80 °C e 120 °C e con pressione parziale di CO<sub>2</sub> pari a 3 atm [2]. Riassumendo i risultati, riportati in figura 2, possiamo dire 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 Capacità di Carico (moli di CO<sub>2</sub> assorbita per mole di molecola sorbente) ottenuti per le temperature di 80 °C, 90 °C, 100 °C e 120 °C, sono rispettivamente del 15 %, 25 %, 35 % e 37 %. Una temperatura di assorbimento intorno a 100 °C è quindi sufficiente a far lavorare il solvente al meglio delle sue prestazioni. Si è inoltre verificato che lunghi tempi di reazione (superiori a 10 ore) e alte temperature (>150 °C) favoriscono la formazione dell'acido γ-resorcinico [2,3] più stabile dell'isomero β-resorcinico e quindi più difficile da decarbossilare.

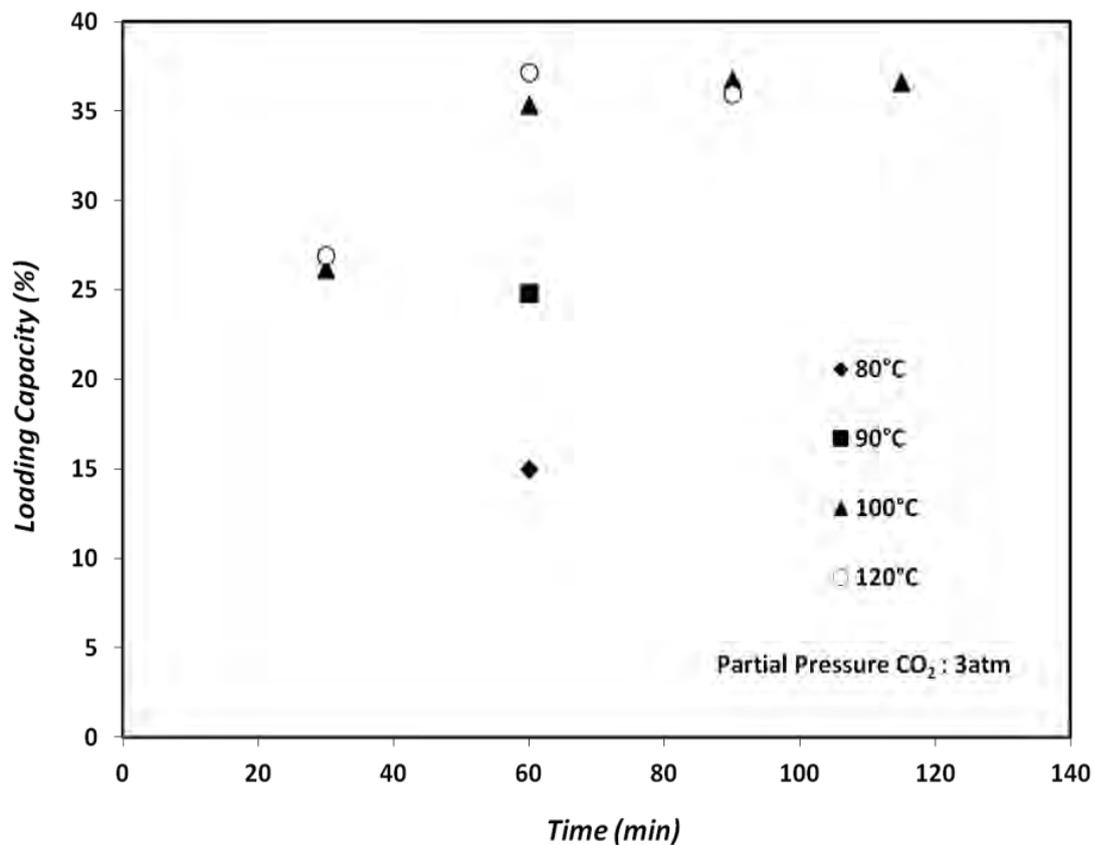


Figura 2. Capacità di carico per quattro diverse temperatura, con  $p_{CO_2} = 3 \text{ bar}$

Le prove con reattore in flusso hanno sostanzialmente confermato i risultati precedenti.

Dai nostri risultati, da un'analisi dei dati di letteratura e dal confronto con i lavori dell'Università di Firenze (nostro partner), abbiamo scelto la base nel KOH ed abbiamo fissato il rapporto base/resorcinolo a 2/1.

Nella successiva figura 3 vengo riportate la Capacità di Carico e l'Efficienza di Assorbimento (moli di  $CO_2$  assorbite su moli di  $CO_2$  inviate) in funzione del tempo alla temperatura di 90°C e alla  $p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  con reattore in flusso e  $[KOH]/[Resorcina] = 2/1$ .

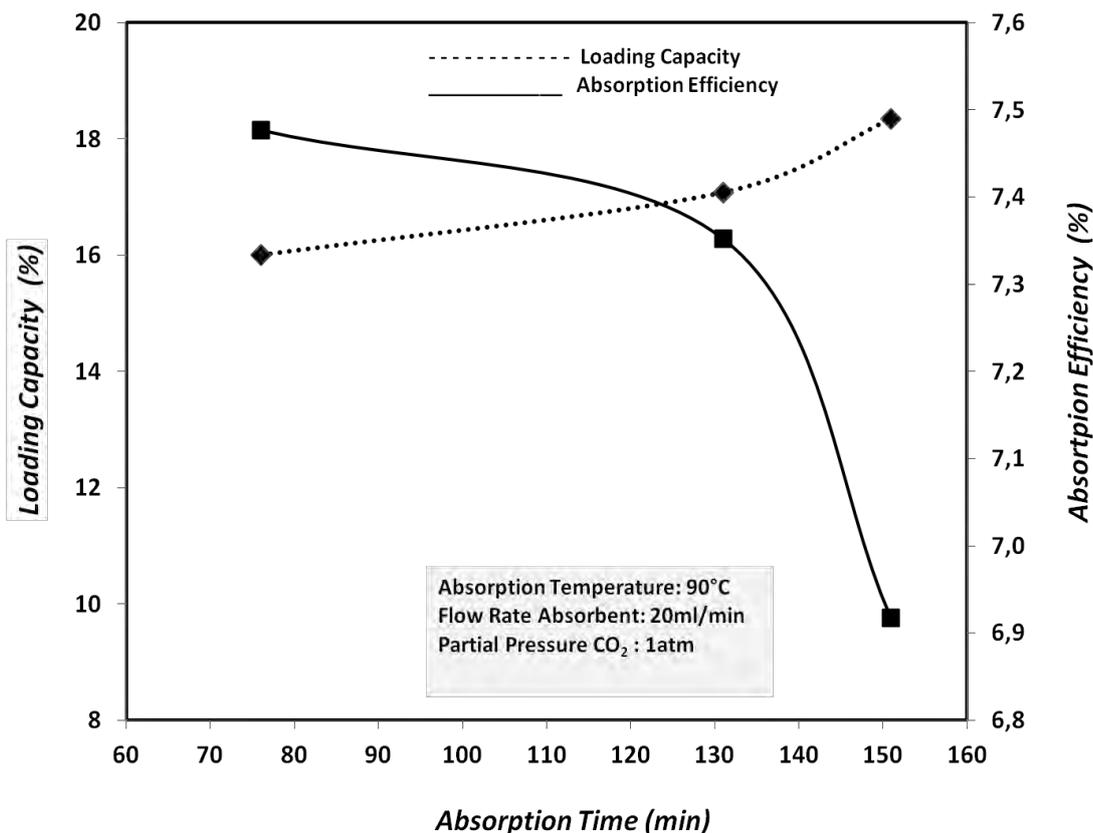


Fig 3 Capacità di Carico ed Efficienza di Assorbimento in funzione del tempo alla temperatura di 90°C e alla  $p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  con reattore in flusso e  $[KOH]/[Resorcina] = 2/1$ .

Come atteso si ha un piccolo incremento della C.d.C. col tempo di assorbimento mentre naturalmente cala la E.A..

La velocità di ricircolo della soluzione sorbente di resorcinolo ha solo un piccolo effetto tanto sulla C.d.C. che sulla E.A., poiché le cinetiche di assorbimento sono nettamente inferiori rispetto ai tempi di contatto garantiti dalla nostra colonna. La figura 3 riporta questi due parametri al variare della velocità di ricircolo, quindi del tempo di contatto, quando la temperatura è di 90 °C ed il rapporto  $[KOH]/[Resorcina] = 2/1$ .

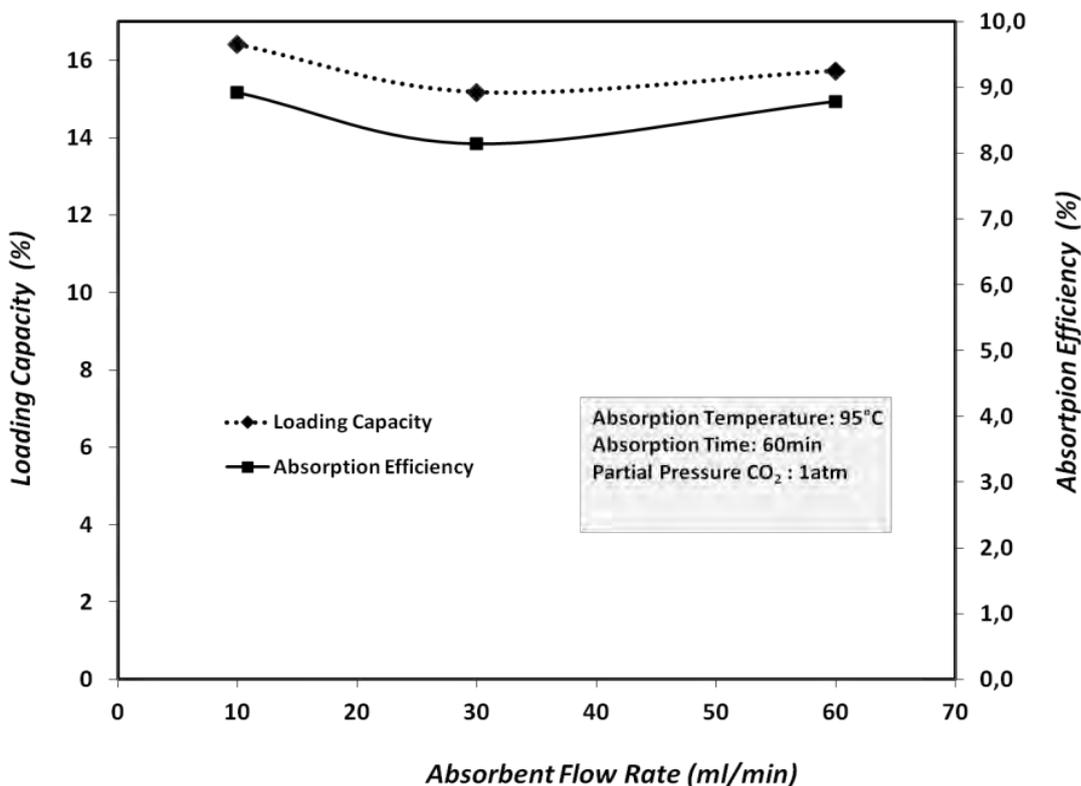


Fig 3: Capacità di carico ed efficienza di assorbimento in funzione della velocità di ricircolo alla temperatura di 90°C e alla  $p_{CO_2} = 1$  atm con reattore in flusso e  $[KOH]/[Resorcina] = 2/1$ .

Una delle basi impiegate per la carbossilazione del resorcinolo è il carbonato di potassio che fornisce  $CO_2$  anche in assenza di un flusso di questo gas come riportato nel lavoro svolto dall'Università di Firenze (nostro partner). Anche in alcuni lavori per la sintesi degli acidi resorcinici ( $\beta$ -resorcinico e  $\gamma$ -resorcinico) viene riportato l'uso di carbonato di potassio e resorcinolo per lunghi tempi di reazione (41 ore) operando in condizioni di temperatura e pressione di 120-130 °C e  $P < 5$  atm rispettivamente, ottenendo come prodotto il 50% di acido  $\beta$ -resorcinico e il 36% di acido  $\gamma$ -resorcinico [3,4,5]. E' atteso quindi che l'assorbimento di  $CO_2$  su resorcinolo, quando la base è  $K_2CO_3$ , dia C.d.C. più elevate rispetto all'uso di KOH. Mantenendo costanti tutti i parametri e scegliendo una velocità di ricircolo di 10 ml/min è stata impiegata questa base in rapporto  $[K_2CO_3]/[Resorcina] = 1/1$ . I risultati hanno mostrato, in queste condizioni, un incremento della Capacità di Carico fino a valori del 40 %.

L'ultima fase dell'attività sperimentale è consistita nello studio del desorbimento di  $CO_2$  da parte di soluzioni sulle quali si era precedentemente effettuato l'assorbimento. Poiché per questa operazione è necessario andare a temperature superiori a 100 °C, si sono impiegate soluzioni binarie di acqua/glicole etilenico (50 % v/v). Partendo da una soluzione che era stata precedentemente sottoposta ad assorbimento (90 °C,  $p_{CO_2} = 1$  atm,  $[KOH]/[Resorcina] = 2/1$ ) e lavorando con velocità di ricircolo di 20ml/min.

Le soluzioni dopo l'assorbimento mostrano un pH variabile da 9 ad 11 in funzione della quantità di  $CO_2$  assorbito e del pH iniziale della soluzione assorbente. Per una soluzione che abbia pH = 9,5 è stato verificato che il desorbimento inizia alla temperatura di 120 °C. Per facilitare il desorbimento, durante il riscaldamento viene flusato  $N_2$ . Nella successiva figura 4 è riportato un tipico andamento del desorbimento in funzione del tempo per questo tipo di soluzione.

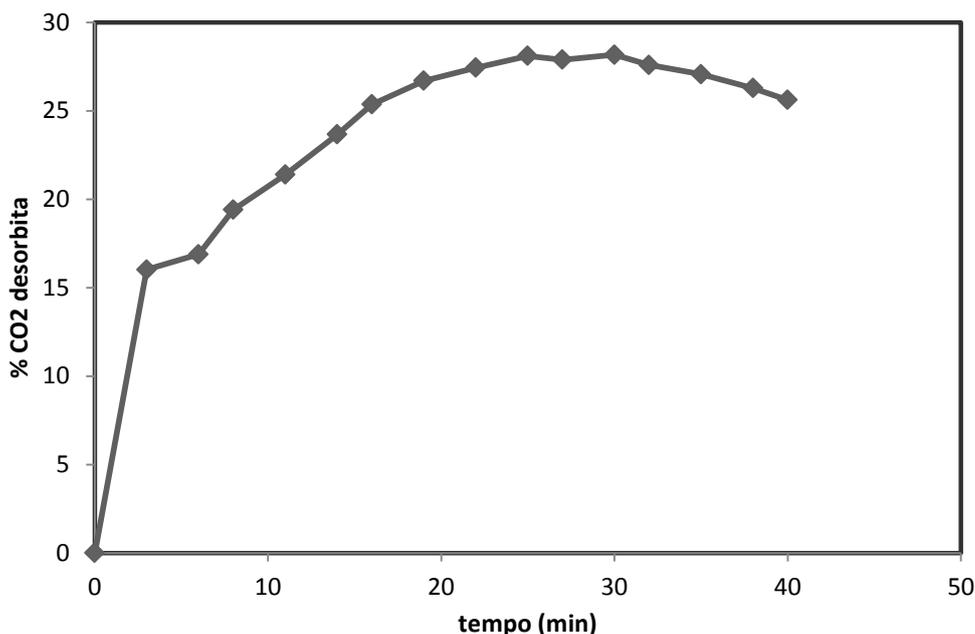


Fig. 4- Desorbimento della CO<sub>2</sub> a T=120°C, φ N<sub>2</sub>=50 sccm, pH=9,5

Quando il pH è uguale 6, non si osserva desorbimento di CO<sub>2</sub> prima che la temperatura raggiunga i 150 °C: nella figura 5 è riportato il desorbimento in queste condizioni.

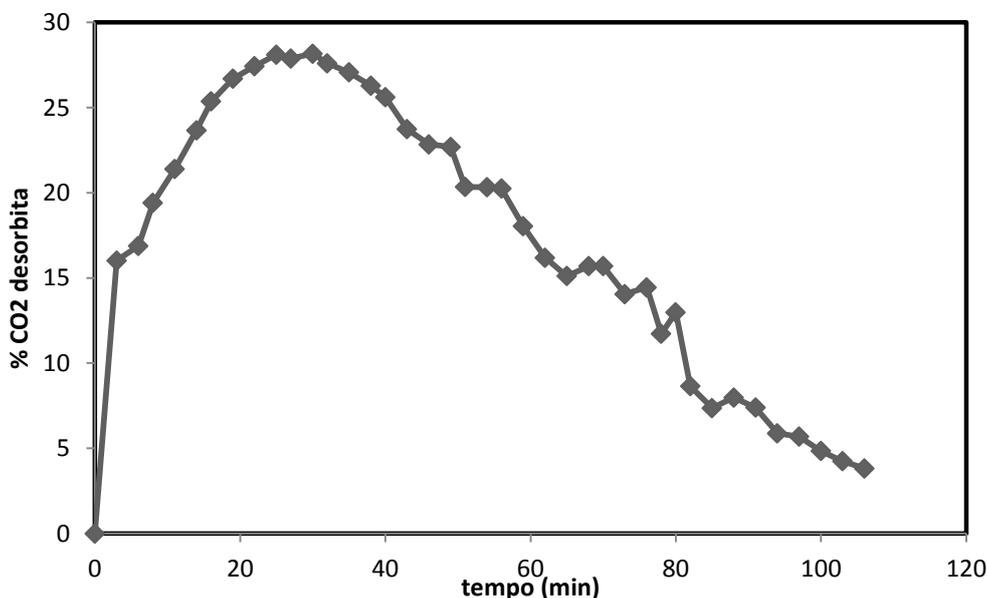


Fig. 5- Desorbimento della CO<sub>2</sub> a T=150°C, φ N<sub>2</sub>=50 sccm, pH=6

La maggiore temperatura necessaria per il desorbimento a pH=6 potrebbe essere legata al fatto che un pH minore è associato ad una maggiore quantità di CO<sub>2</sub> assorbita che comporta un maggior tempo di assorbimento e quindi la possibilità che si formi più acido γ-resorcinico rispetto al β-resorcinico, ovvero maggiori quantità dell'isomero più stabile. Risulta quindi l'indicazione di limitare l'assorbimento sia in termini di tempo che di temperatura per ridurre la frazione di acido γ-resorcinico.

Le attività future prevedono un approfondimento dello studio della fase di desorbimento e la realizzazione di cicli continui di assorbimento/desorbimento.

### 3 Conclusioni

L'attività svolta ha permesso di definire le condizioni di assorbimento del CO<sub>2</sub> da parte del resorcinolo in un sistema in flusso individuando i migliori parametri sperimentali relativi alla temperatura di assorbimento, al rapporto base/resorcinolo ed alla velocità di ricircolo.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Barbarossa V., Vanga G., Battipaglia , “Metodo di cattura selettivo della CO<sub>2</sub>”, Italian Patent n. RM2011A000110 (2011).
- [2] Hessel V., Hofmann C., Lob P., Lohndorf J., Lowe H. and Ziogas A. “Aqueous Kolbe-Schmitt Synthesis Using Resorcinol in a Microreactor Laboratory Rig under High-p, T Conditions” , Organic Process Research & Development, 9, (2005) 479-489.
- [3] Hale, Hawdon, Jones and Packham “The Carboxylation of resorcinol and the separation of β-resorcinico e γ-resorcinico acid by ion-exchange chromatography” (1952) 3503-3509
- [4] Dessimoz A., Berguerand C., Renken A., Liubov K.M. “ Kinetic and thermodynamic study of the aqueous Kolbe-Schmitt synthesis of beta-resorcylic acid”, Chemical Engineering Journal, (2012) 1-10
- [5] “A process for preparation of an aromatic carboxylic acid “ EP 0436379