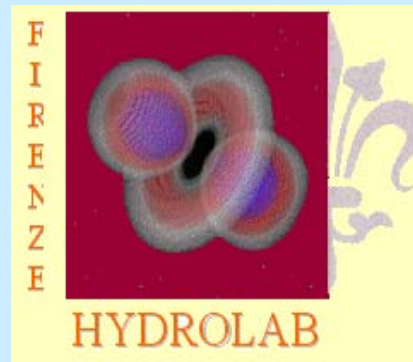




**UNIVERSITA' DI
FIRENZE**

**DIPARTIMENTO
DI CHIMICA**



CATTURA DI CO₂ CON NH₃: FORMAZIONE SELETTIVA DI CARBAMMATO DI AMMONIO E SUA CONVERSIONE IN UREA

Fabrizio Mani

COSA POSSIAMO FARE PER LIMITARE LE EMISSIONI DI DIOSSIDO DI CARBONIO ?

**Risparmio
energetico**

**Cattura, utilizzo o
confinamento
di CO₂**

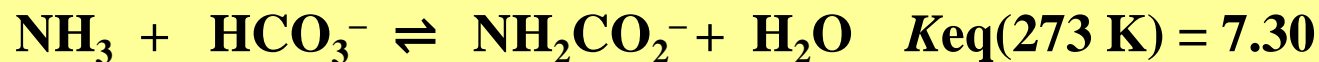
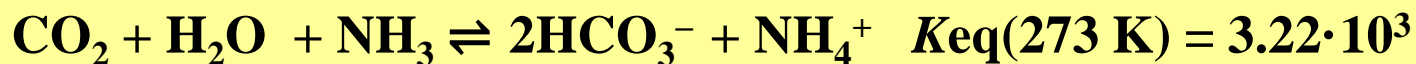
**Fonti energetiche
alternative**

**Cattura di CO₂ (al 12% v/v) con soluzioni
acquose di NH₃ 0.85–10.0 mol dm⁻³:
speciazione in funzione del pH e
del rapporto NH₃/NH₄⁺**

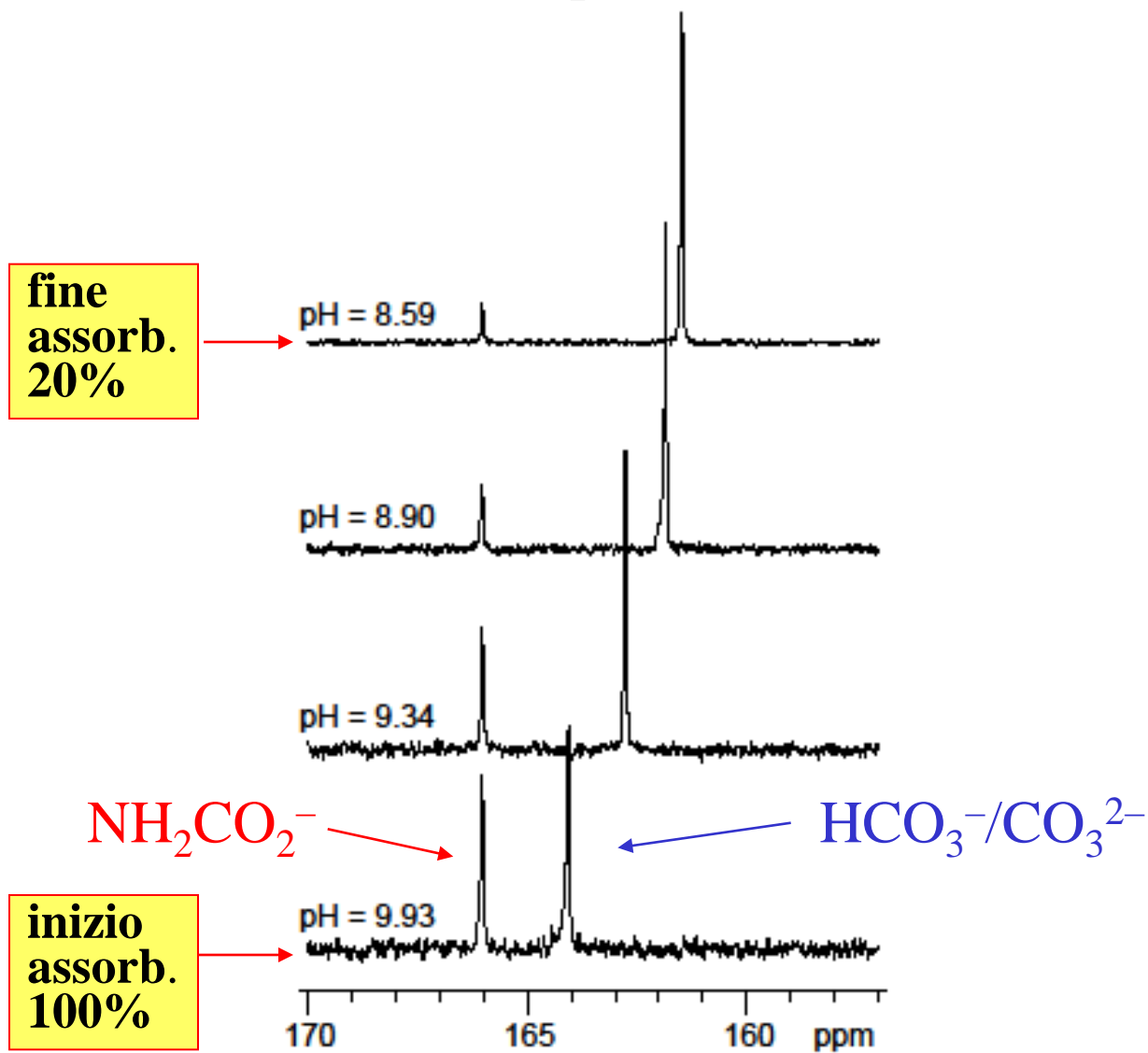
(Mani, Peruzzini, Stoppioni, Green. Chem. 2006, 8, 995)

Reazioni di CO_2 con NH_3 in H_2O

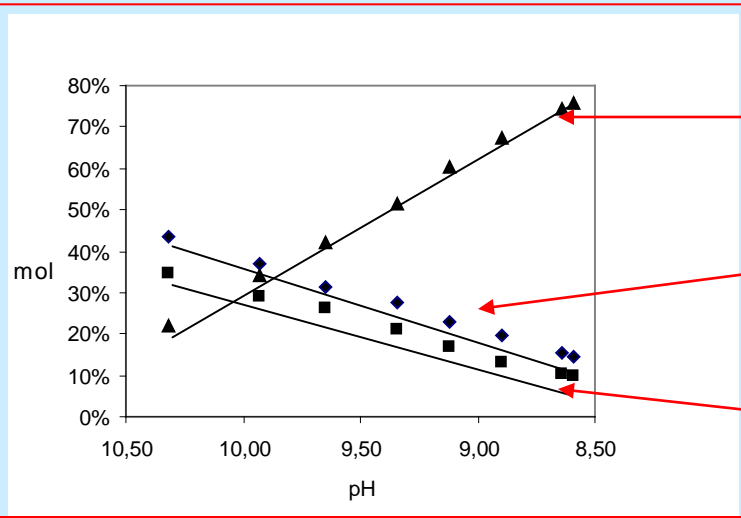
(da 0.85 a 10.0 mol dm^{-3})



Spettri di ^{13}C di soluzioni carbonatate di NH_3 2.5 mol dm^{-3}
(4.3% in peso)



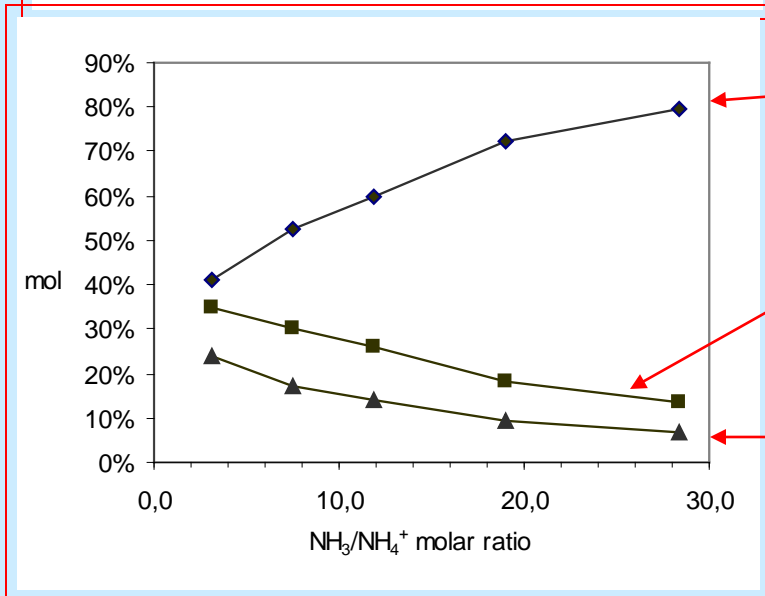
Percentuali relative di NH_2CO_2^- ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} in funzione del pH e del rapporto $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$



HCO_3^-

NH_2CO_2^-

CO_3^{2-}



NH_2CO_2^-

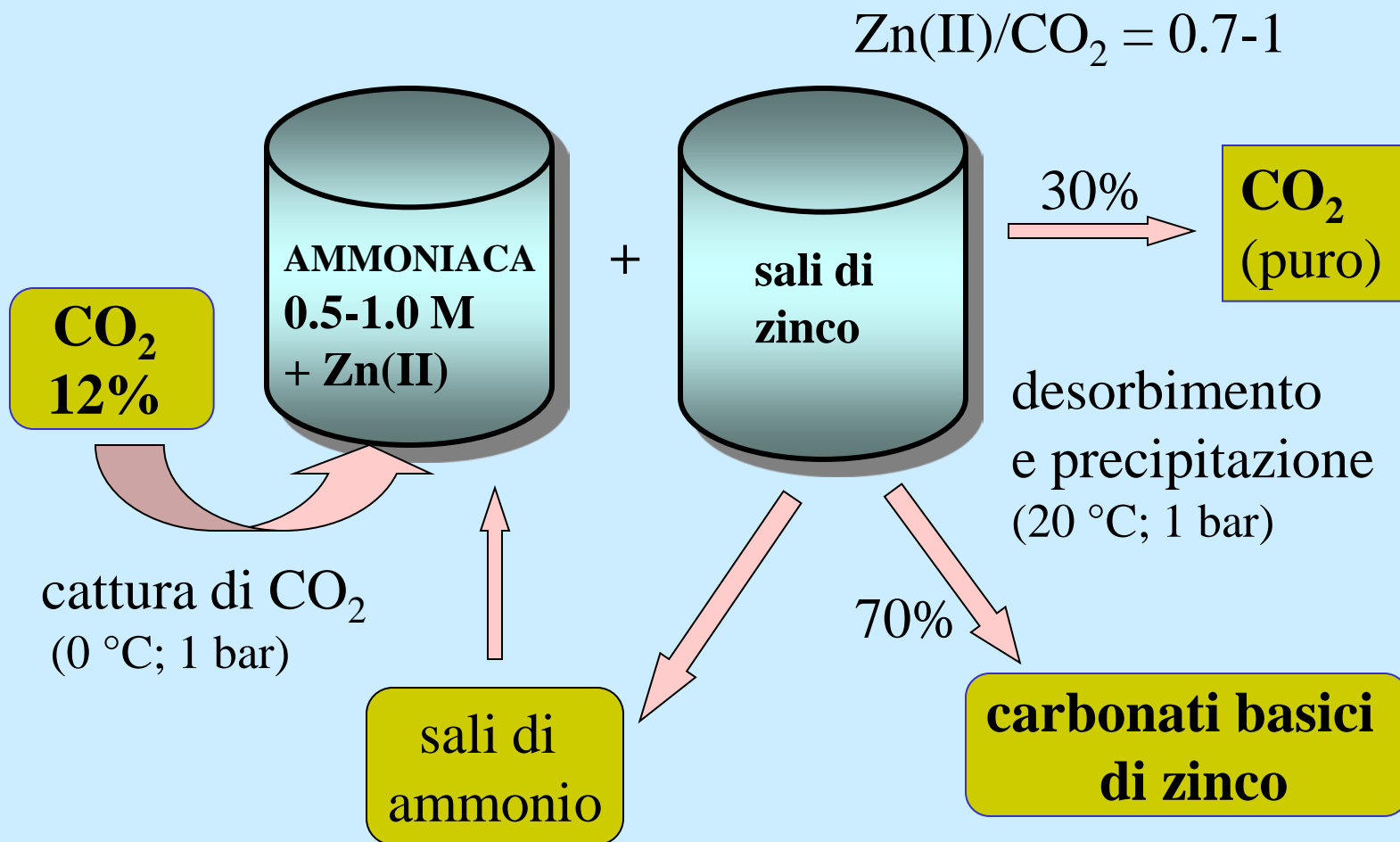
CO_3^{2-}

HCO_3^-

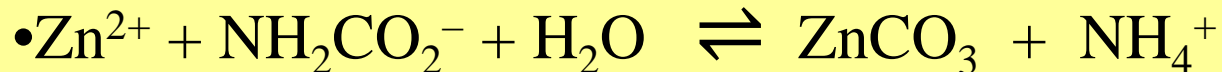
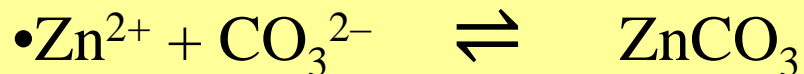
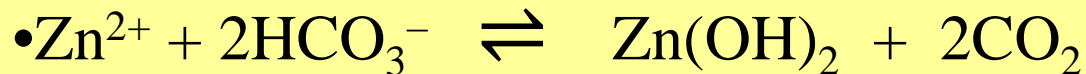
**Cattura di CO₂ (al 12% v/v) con soluzioni
acquose di NH₃ 0.5–1.0 mol dm⁻³ contenenti
Zn²⁺ con NH₃/ Zn²⁺ = 8/1**

(Mani, Peruzzini, Barzagli, ChemSusChem. 2008, 1, 228)

Assorbimento con una soluzione acquosa di $\text{NH}_3/\text{Zn}^{2+}$



Le reazioni di Zn^{2+} con le specie presenti nella soluzione carbonatata



Composizione compresa fra $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CARBONATO BASICO DI ZINCO



SOLFATO DI ZINCO



**Assorbimento con NH_3 , formazione di
carbammato di ammonio e sua conversione
in urea**

(Barzagli, Mani, Peruzzini, Green Chem. 2011, 13, 1267)

**Assorbimento con soluzioni idroalcoliche 1.10; 2.06
mol dm⁻³ (NH₃ 15.2 mol dm⁻³ + C₂H₅OH)**

NH₃	2.06 mol dm⁻³	1.10 mol dm⁻³
C₂H₅OH/H₂O	6.5/1	13.5/1
tempo assorb.	2 h	3 h
NH₃/CO₂	5.5/1	1.9/1
assorb. CO₂	90.5 %	78.5 %
composizione del solido:		
NH₂CO₂NH₄	97.5 %	48.7 %
NH₄HCO₃	2.2 %	42.6 %
(NH₄)₂CO₃	0.3 %	8.6 %

Assorbimento in continuo di CO_2 con NH_3 in ambiente anidro: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CONH}_4$

solvente:

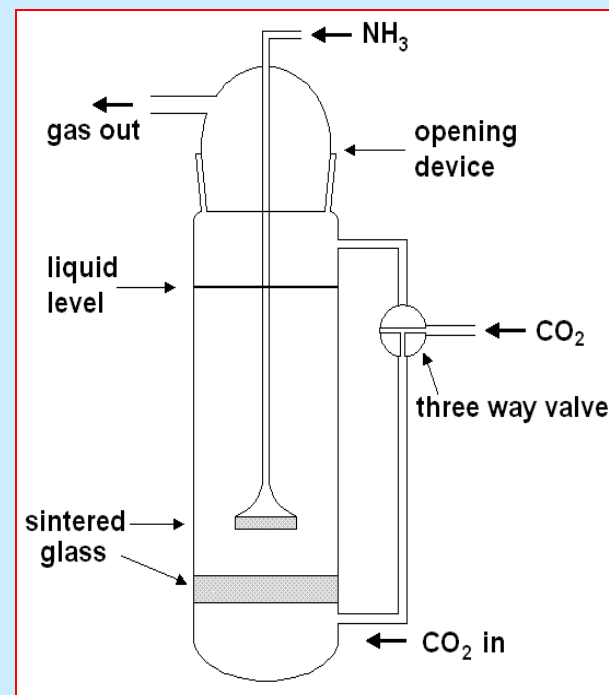
etanolo

1-propanolo

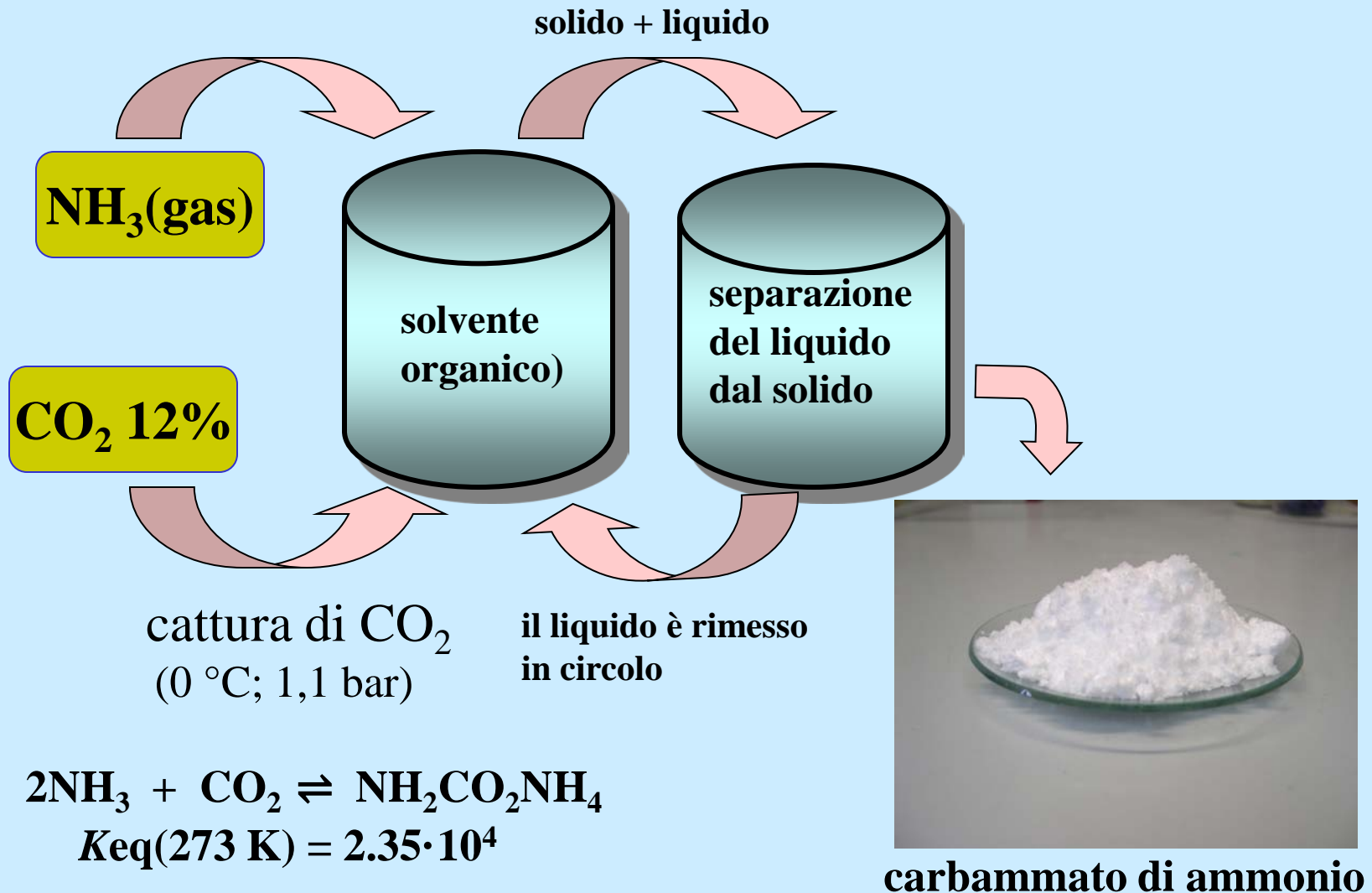
N,N'-dimetilformamide

NH_3/CO_2 :

1/1; 1.5/1; 2/1 (stechiom.)



ASSORBIMENTO CON AMMONIACA IN SOLUZIONE ANIDRA: CO₂ catturato è trasformato in carbammato di ammonio puro



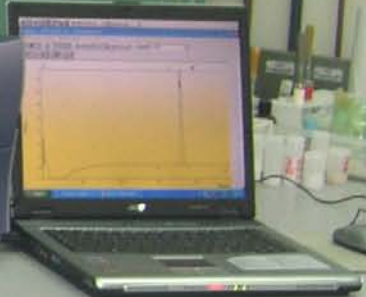


Julabo
-5.0

Julabo
0.0

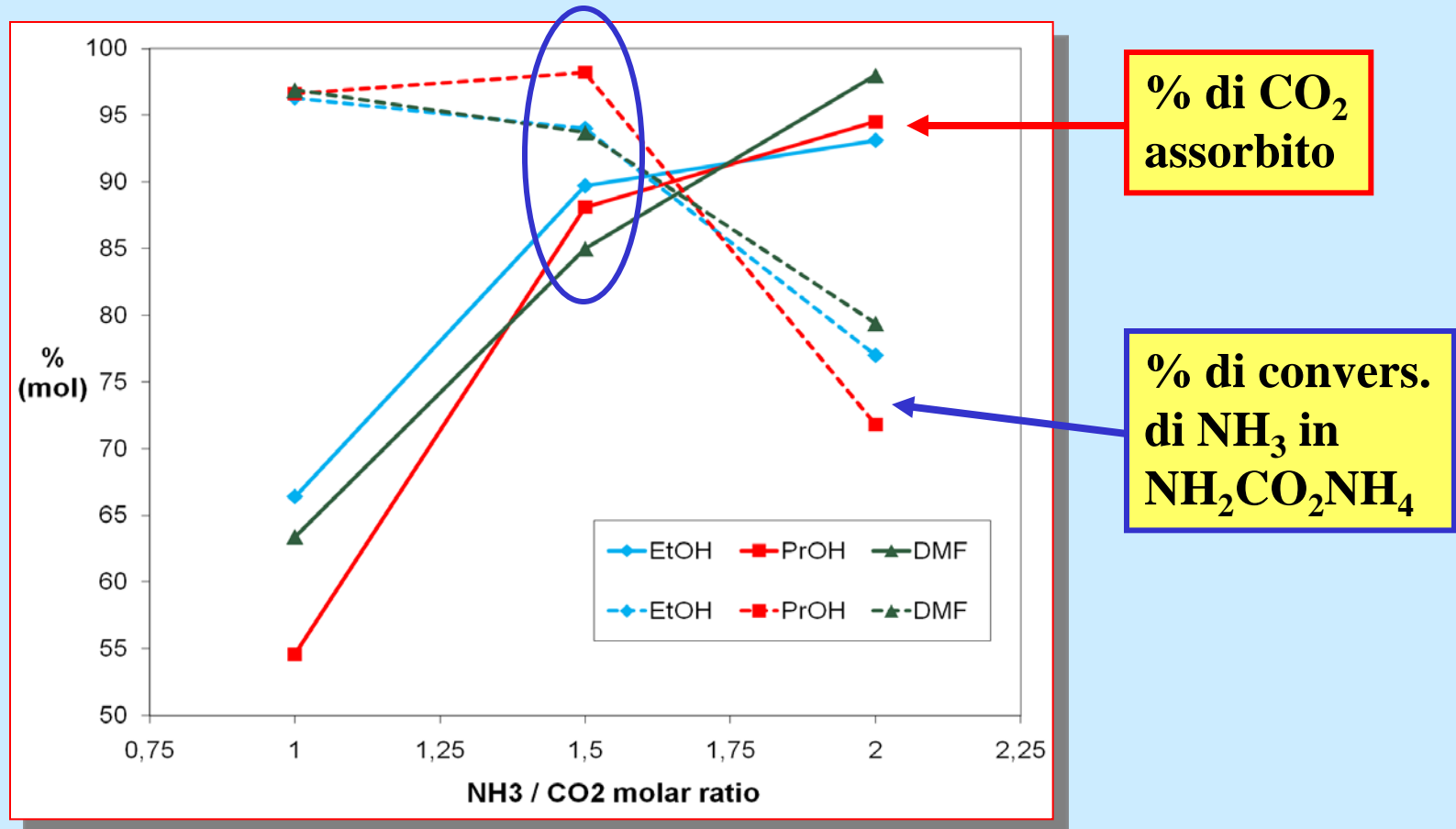
Julabo

Julabo

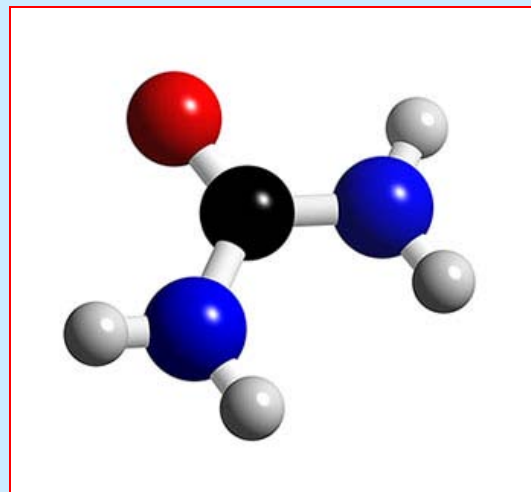


Aldrich
SIGMA

EFFICIENZA DI ASSORBIMENTO DI CO₂ E CONVERSIONE DI NH₃ IN NH₂CO₂NH₄

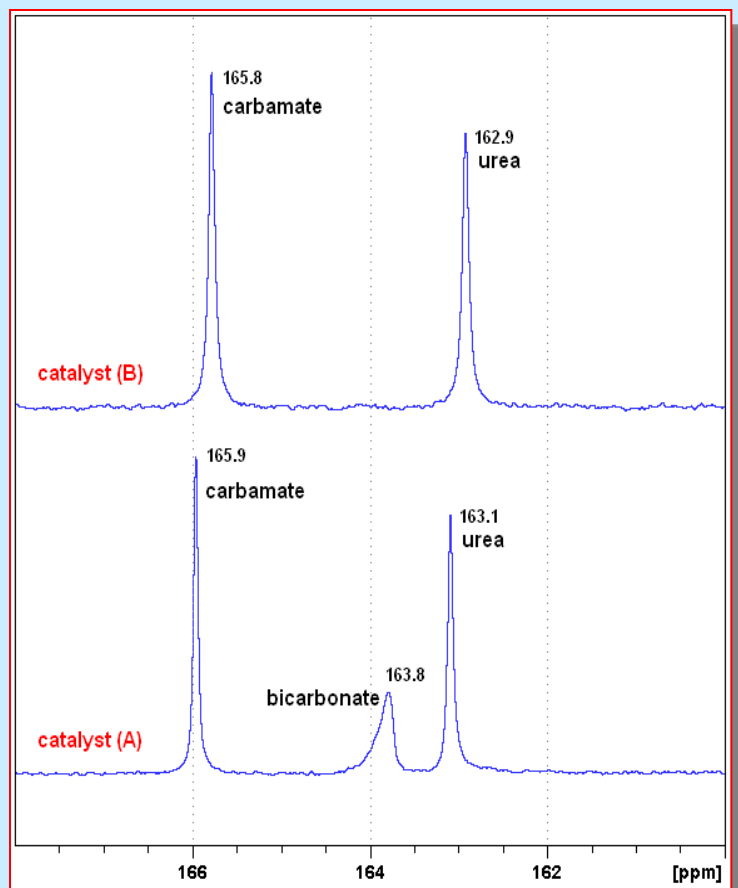


CONVERSIONE CATALITICA DI $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ SOLIDO IN UREA IN AUTOCLAVE A 120-165 °C



Catalizzatori (1–2 %):
sali/ossidi di Cu(II) e Zn(II)
 $T_{(\text{max.})} = 120\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$
Resa massima 54 %

Spettri NMR di ^{13}C : chemical shift (ppm) dei gruppi $>\text{C}=\text{O}$

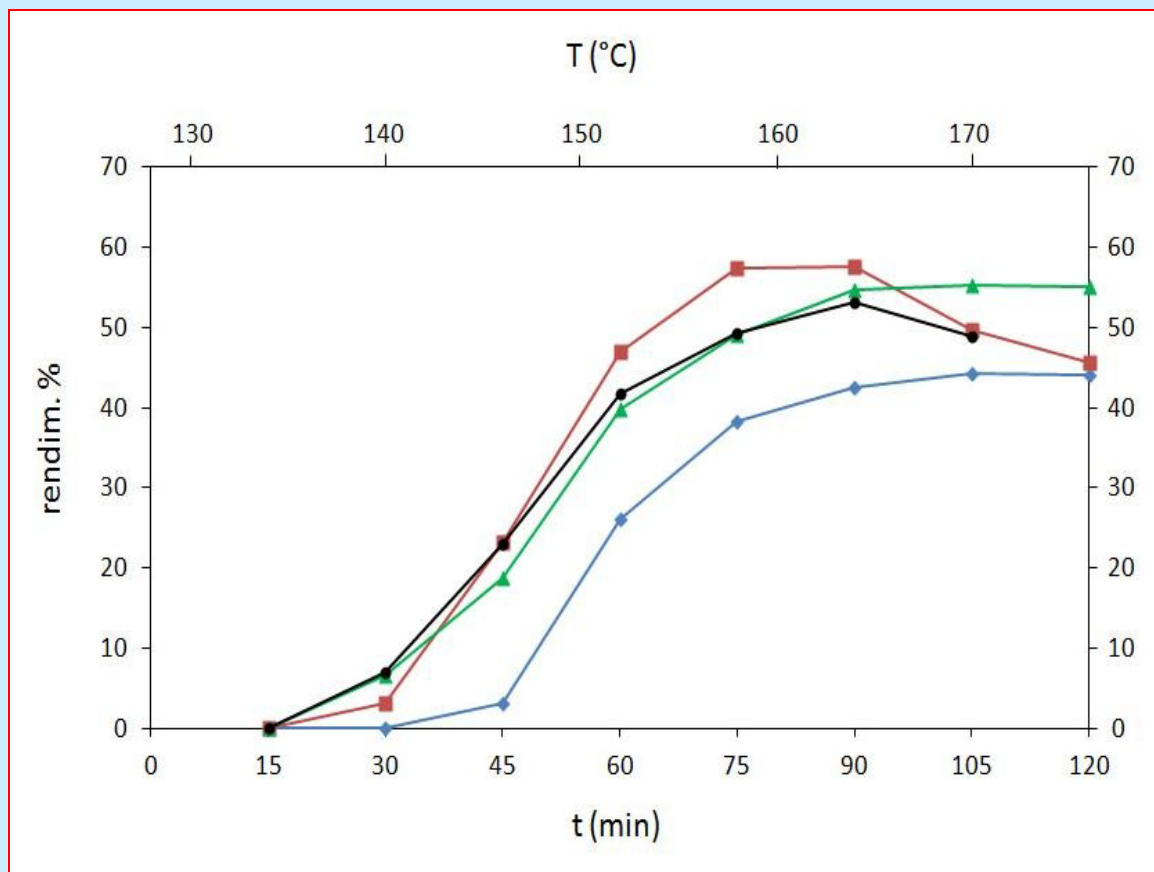


I primi risultati ottenuti ($P_{\max} = ca.15$ bar a 140 °C)

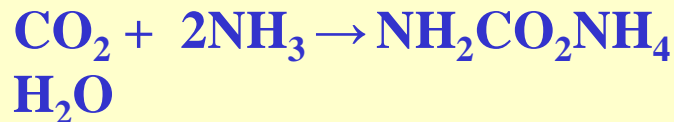
Catalyst	% (mol) ^b	T/K	Time/day	Urea ^c (% mol)
Copper	15.3	393	3	50.3
CuCl ₂ ·2H ₂ O	1.00	393	3	48.1
CuCl ₂ ·2H ₂ O	1.00	413	3	53.6
CuO	1.00	393	3	53.7
CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	0.97	403	2.5	51.0
ZnCl ₂	2.50	403	2	32.0
ZnCl ₂	1.25	413	3	45.0
NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·H ₂ O	1.12	413	3	25.9
NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·H ₂ O	1.00	433	3	31.0
RuCl ₃	1.26	413	2.5	33.0
MnCl ₂	1.54	393	3	21.0
FeCl ₃	1.00	393	3	17.3

**Con nuovi catalizzatori i tempi di reazione
si sono drasticamente ridotti**

Risultati preliminari ottenuti con nuovi catalizzatori ($T_{\max} = 165 \text{ } ^\circ\text{C}$; tempo < 2 ore)



Processi industriali per la produzione di urea



(veloce; $\Delta H^\circ = -151 \text{ kJ mol}^{-1}$)



(lenta; $\Delta H^\circ = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Snamprogetti: $190 \text{ }^\circ\text{C}$; **150 bar**; $\text{NH}_3/\text{CO}_2=3.4/1$; resa=37% vs. NH_3

In generale: $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$; **150-200 bar**; $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 3\text{-}4/1$

resa_{max} **50 %**; tempo 45-60 min.

Quali sono i possibili vantaggi del processo catalizzato rispetto alla sintesi industriale tradizionale dell'urea?

reagenti, NH_3 e CO_2 in rapporto 1.5/1 per dare $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$
fino al 98% vs. NH_3
temperatura massima, *ca* **165** °C
compressione, *nessuna*
resa, superiore al 50%

Un problema non risolto (fino ad ora) di questo processo: la separazione in modo semplice dell'urea (la maggior parte è in soluzione) dai catalizzatori che sono solubili in acqua.

Il catalizzatore ideale deve essere insolubile in acqua e facilmente separabile dai prodotti.

Per valorizzare CO₂ di origine antropica è necessario prima catturarlo: la maggior parte del nostro lavoro sperimentale è stato, e tuttora lo è, dedicato all'assorbimento rigenerativo con ammine (MEA, MMEA, DEA, MDEA, AMP) con l'obiettivo di ridurre (del 50% ?) il costo energetico del processo di rigenerazione: $\text{CO}_{2(\text{catturato})} - \text{CO}_{2(\text{emesso})}$ **deve essere positivo!**

Il progetto Urea è stato effettuato col finanziamento dell'Ente CRF nell'ambito di Firenze-Hydrolab e del Premio Vespucci per la ricerca 2010 della Regione Toscana.

IPOSTESI DI UN MECCANISMO DI REAZIONE

