



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea
Scienze Ambientali e Protezione Civile

**RIMOZIONE DI CO₂ DALL'ATMOSFERA: IMPIEGO DI NUOVI
MATERIALI MESOPOROSI MODIFICATI DA AMMINE NELLA
TECNOLOGIA DAC**

**CO₂ REMOVAL FROM THE ATMOSPHERE: NEW AMINE-
MODIFIED POROUS MATERIALS USAGE IN DAC TECHNOLOGY**

Tesi di Laurea di:
di:

Chiara Timari

Docente Referente
Chiar.mo Prof.

Anna Amabile

Sessione ESTIVA (LUGLIO)

Anno Accademico 2019/2020



Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente
Corso di Scienze Ambientali e Protezione Civile

Rimozione di CO₂ dall'atmosfera: impiego di nuovi materiali mesoporosi modificati da ammine nella tecnologia DAC

Tesi di Laurea di:
Chiara Tinari

Docente Referente
Prof.essa Anna Annibaldi

L'idea di questa presentazione è quella di partire da una **problematica** iniziale, presentare una **soluzione** e infine un **caso studio** a sostegno della stessa. L'ultimo Report dell'IPCC del 2019 sottolinea la **problematica** relativa all'**innalzamento della temperatura** causata dall'immissione dei gas serra, tra i quali il principale è appunto la **CO₂**. Attraverso una sintetica panoramica verranno mostrati i metodi messi a punto fino ad oggi per mantenere l'incremento della temperatura non oltre l'1,5°C: dalle **tecniche economiche naturali**, come carbonio blu, afforestazione, salvaguardia delle foreste, BECCS (bio energy with carbon capture and storage), ai **materiali di sintesi**, come polimeri plastici «autoriparanti», Covalent Organic Framework e polimeri organici di coordinamento porosi.

La **soluzione** riportata nell'articolo tratta di materiali adsorbenti porosi e mesoporosi sintetizzati per garantire la cattura e lo stoccaggio/immagazzinamento dell'anidride carbonica, basati su silicati, carboni attivi e allumina e modificati con ammine tramite la tecnica dell'impregnazione. Attraverso analisi e prove sperimentali si rileva che il materiale basato su **supporto SBA-15** contenente il 51.7% in peso di dietilentriammina mostra la maggiore capacità di assorbimento (assorbe per circa il 21.75% del suo peso).

Il **caso studio** di riferimento riguarda una tecnologia messa a punto da una **start-up svizzera** chiamata **Climeworks**: in particolare si tratta di un impianto industriale per la cattura della CO₂ basato appunto sulla tecnologia DAC (direct air capture), la quale sfrutta per i suoi scopi dei filtri in materiale granulare poroso modificato da ammine. L'anidride carbonica raccolta può essere combinata con altre molecole per dare origine a combustibili, può essere usata nelle serre per incrementare il tasso di fotosintesi e la resa del raccolto o in ambito alimentare per la produzione di bevande gassate. Anche in Italia è presente un impianto, denominato DAC-3, nella città di Troia (FG): in questo particolare caso la CO₂ raccolta viene metanizzata cataliticamente tramite idrogeno rinnovabile, e quindi utilizzata per produrre carburante.

Come si può sequestrare e immagazzinare la CO_2 dall'atmosfera ?



PROBLEMATICA



STATO
DELL'ARTE



SOLUZIONE



CASO STUDIO

Problematica



Riscaldamento globale
causato dall'emissione dei gas
serra → CO₂



Cambiamenti climatici e
impatti legati all'innalzamento
della temperatura media



Perché mantenere l'aumento
di temperatura non oltre 1,5°C?

Azioni concrete

Zero
emissioni di
gas serra
entro il 2050

Riduzione
della
quantità di
energia
prodotta

Uso più
efficiente
dell'
energia
prodotta

Rimozione
della CO₂ in
eccesso già
presente in
atmosfera



Stato dell'arte: tecniche economiche «naturali»



Carbonio Blu



Afforestazione



Salvaguardia delle
foreste

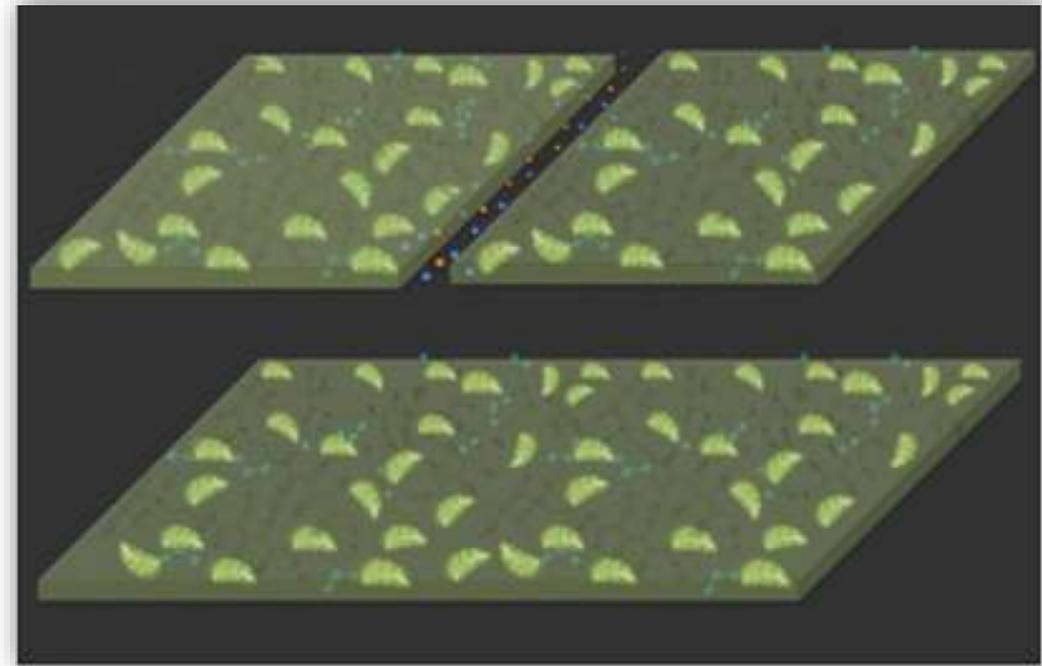


BECCs (Bio - energy
with carbon capture
and storage)



Stato dell'arte: materiali di sintesi

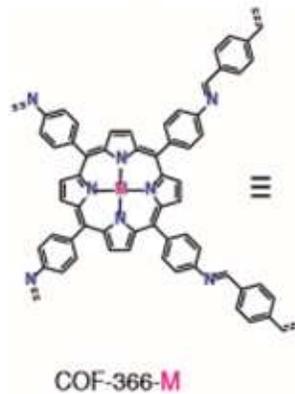
- ▶ Polimero plastico «auto riparante» con cloroplasti integrati



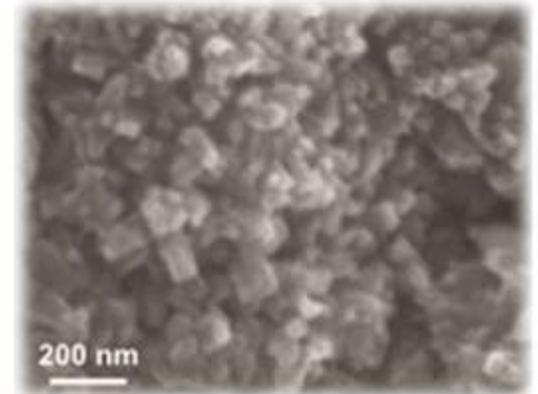
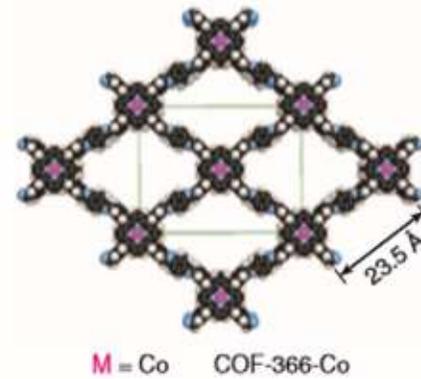


Stato dell'arte: materiali di sintesi

- COF (Covalent Organic Framework)



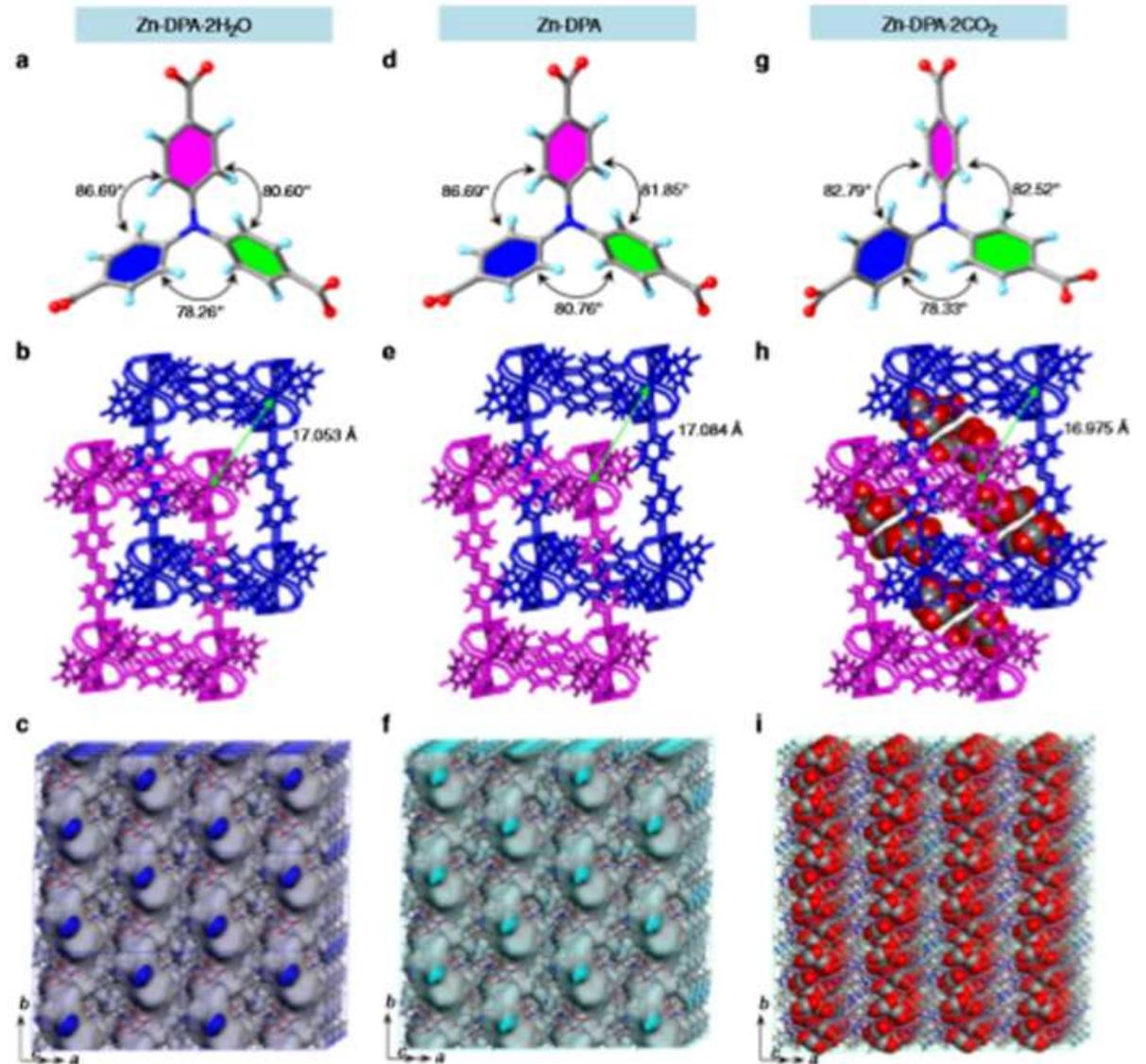
≡





► Polimero organico di coordinamento poroso (PCP)

Stato dell'arte:
materiali di
sintesi



Soluzione: «Adsorbents of CO₂ based on amine-modified porous materials»



(E. A. Chernikova, L. M. Glukhov, L. M. Kustov and V. G. Krasovskya - Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 64, No. 12, pp. 2958 - 2962, November/December 2015)

L'articolo tratta di materiali adsorbenti porosi e mesoporosi sintetizzati per garantire la cattura e lo stoccaggio/immagazzinamento dell'anidride carbonica, basati su silicati, carboni attivi e allumina e modificati con ammine tramite la tecnica dell'impregnazione. In seguito ad un'analisi dei vari materiali usati finora e delle rispettive tecniche di trattamento con ammine, l'articolo si focalizza sugli aspetti caratterizzanti i supporti considerati, sulle prove sperimentali e i confronti: alcuni fondamentali fattori come la temperatura, la dimensione dei granuli e dei pori, la superficie specifica e la quantità di ammina possono influenzare significativamente la capacità di assorbimento di CO₂. Anche attraverso le suddette considerazioni si scopre che il materiale basato su supporto SBA-15 contenente il 51.7% in peso di dietilentriammina mostra la maggiore capacità di assorbimento (assorbe per circa il 21.75% del suo peso).



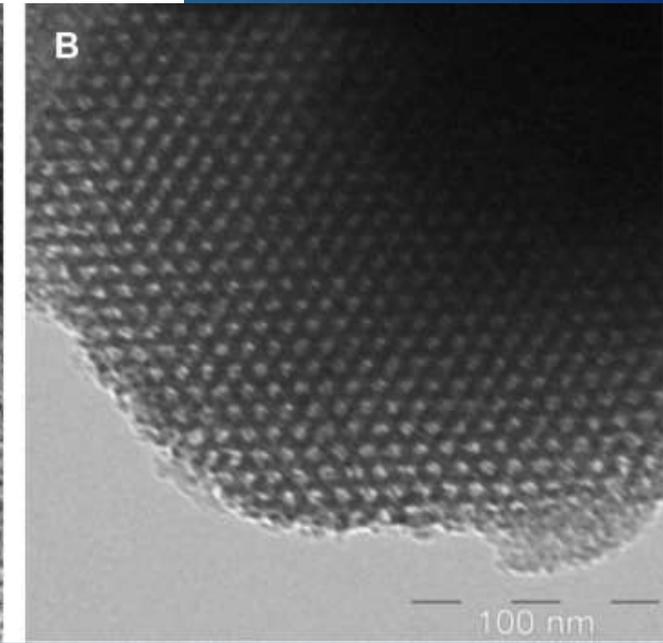
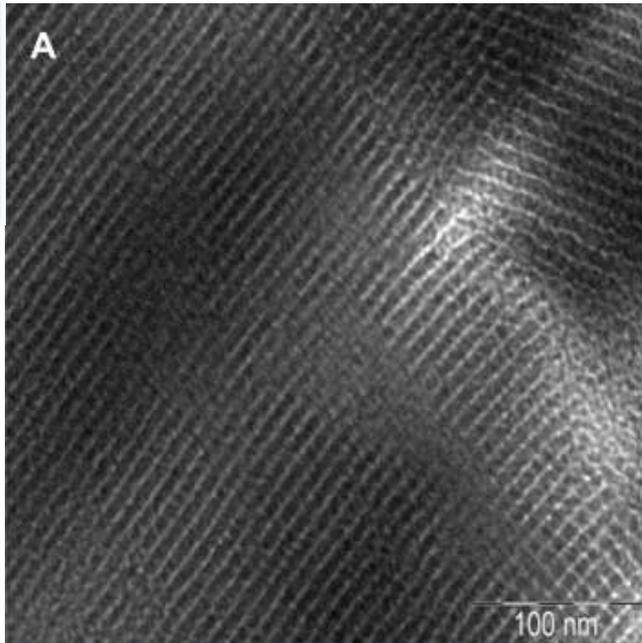
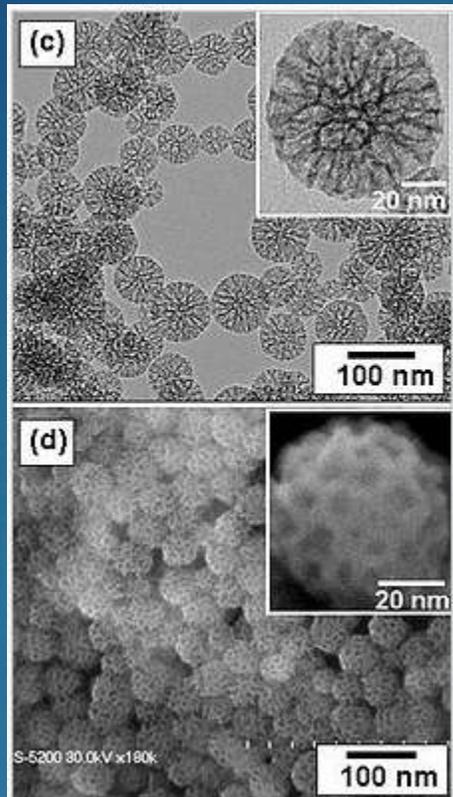
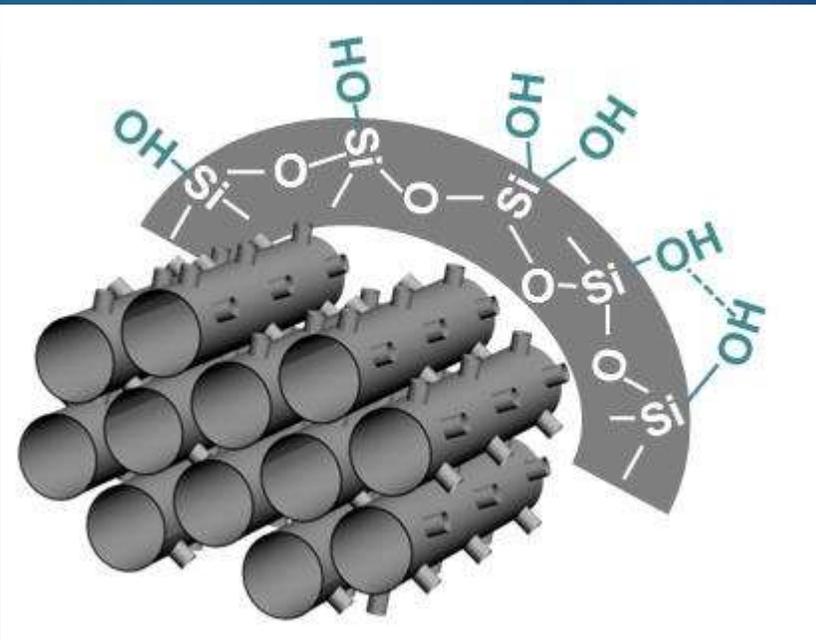
Introduzione

- ▶ 3 problematiche relative all'uso di **soluzioni acquose di ammine**
- ▶ Solidi porosi modificati da ammine (DETA e TAPA) → **alternativa** agli adsorbenti liquidi
- ▶ Tecniche di introduzione delle ammine: **impregnazione** e **innesto chimico**

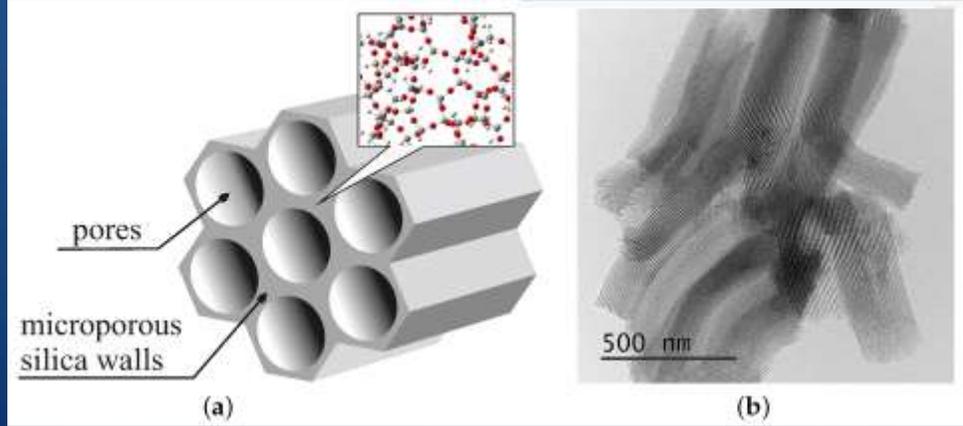
Prove sperimentali: preparazione degli adsorbenti



1. Supporti utilizzati: allumina Pural TH 200 e Puralox TH 200; carboni attivi SKT-6A e FAD; **silice mesoporosa SBA-15**
2. **ASAP 2000**: strumento automatizzato per misurazione dell'assorbimento
3. Misura del **volume totale dei pori**
4. Pre-trattamento dei supporti in **sistema sottovuoto**
5. Saturazione con **CO₂**
6. Calcolo della **capacità di assorbimento**



Struttura silice mesoporosa SBA-15



ASAP 2020 Plus, strumento di Fisorbimento



Programmable, two-station degas system allows physisorption sample preparation while running a chemisorption analysis

Twelve gas inlets allow multiple probe gases to be investigated maximizing efficiency and range of applications

Dedicated exhaust port for external detector connections

High-temperature 1100 °C furnace rapidly ramps to temperature and provides excellent, stable temperature and control with quick cool downs

In situ chemisorption sample preparation and activation provide a fully automated method that does not require user intervention

Design permits quick and easy transition from chemisorption to physisorption analysis

*Shown with optional cold trap for use with oil-based pumps.



Risultati e discussione

- ▶ $2 \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{RNHCOO}^- + \text{RNH}_3^+$
- ▶ $2 \text{R}_2\text{NH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{R}_2\text{NCOO}^- + \text{R}_2\text{NH}_2^+$
- ▶ $\text{RNH}_3^+ + \text{R}_3\text{N} \leftrightarrow \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{RNH}_2$
- ▶ $\text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{R}_3\text{N} \leftrightarrow \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{R}_2\text{NH}$

- ▶ SBA -15 (supporto in polvere); SKA-6A, FAD, Pural TH 200, Puralox TH 200 (supporti in granuli)
- ▶ Ritenzione della friabilità e «pori operativi»
- ▶ Dipendenza degli adsorbenti ai fattori: area superficiale specifica (m^2/g), volume totale dei pori (cm^3/g) e diametro medio dei pori (nm)



Risultati e discussione

Supporto	Area superficiale specifica m ² /g	Volume totale dei pori cm ³ /g	Diametro medio dei pori nm
SKT-6A	1485	0.86	5.75
FAD	1149	1.07	14.85
Puralox TH 200	1780	0.66	14.15
Pural TH 200	306	0.75	9.60
SBA-15	845	1.38	7.80

Risultati e discussione

La più alta capacità (21.75%) è stata ottenuta con un campione di DETA/SBA-15.

Gli alti valori di capacità e producibilità di questo tipo di assorbenti consentono di considerarli come materiali promettenti.



Ammine	Supporto	Contenuto di ammine (%)	A* (% in peso)		Rapporto (mol.) CO ₂ /ammine
			30 min	10 h	
TAPA	SKT-6 A (granuli)	41.1	1.75	3.43	0.36
DETA	SKT-6 A	51.7	4.71	5.02	0.23
	FAD	51.7	5.63	8.10	0.40
	Puralox TH 200 (granuli)	40.0	6.27	8.88	0.52
	Puralox TH 200	40.0	11.14	12.23	0.72
	Pural TH 200 (granuli)	40.0	16.07	16.36	0.96
		47.4	2.38	2.95	0.15
	Pural TH 200	51.7	8.39	9.81	0.45
	SBA-15	51.7	19.10	21.75	0.99

*Capacità di assorbimento in seguito all'apporto di CO₂ dopo 30 min e dopo 10 h

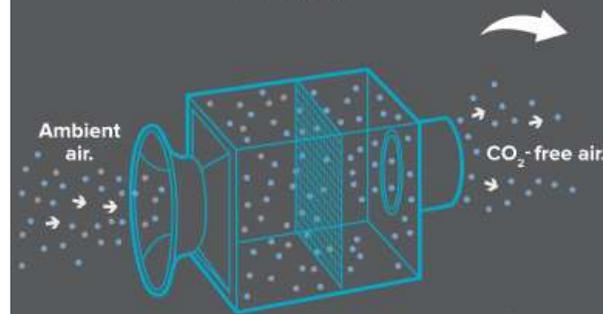
Caso studio: tecnologia DAC (Direct Air Capture)



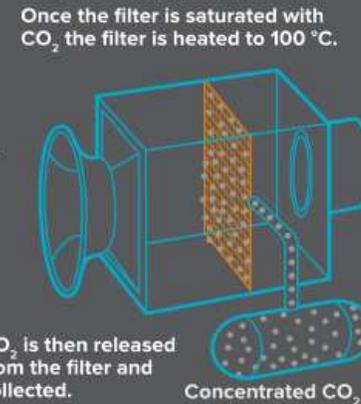
CLIMEWORKS
Capturing CO₂ from air

HOW OUR TECHNOLOGY WORKS

PHASE 1



PHASE 2

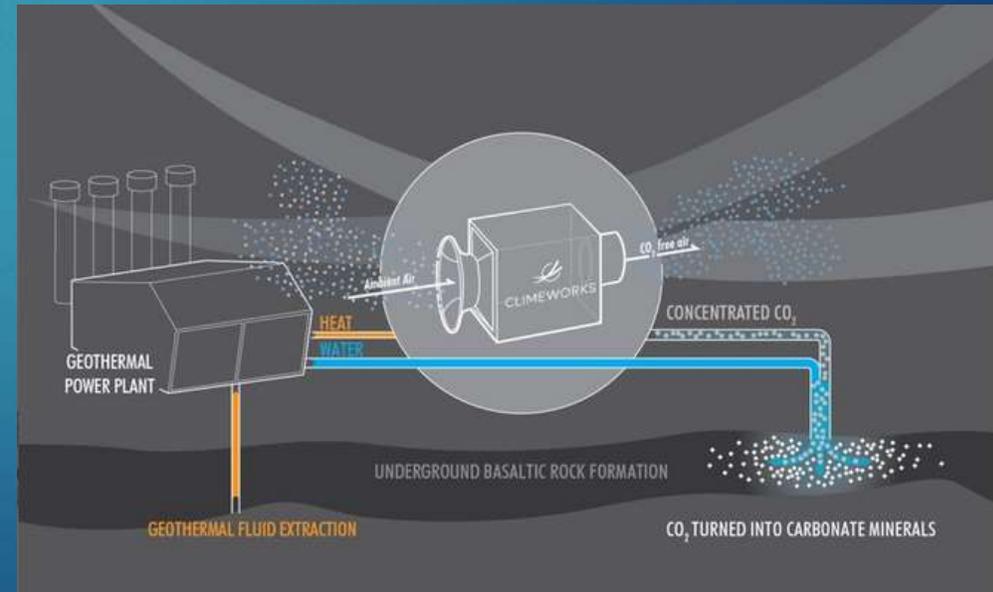
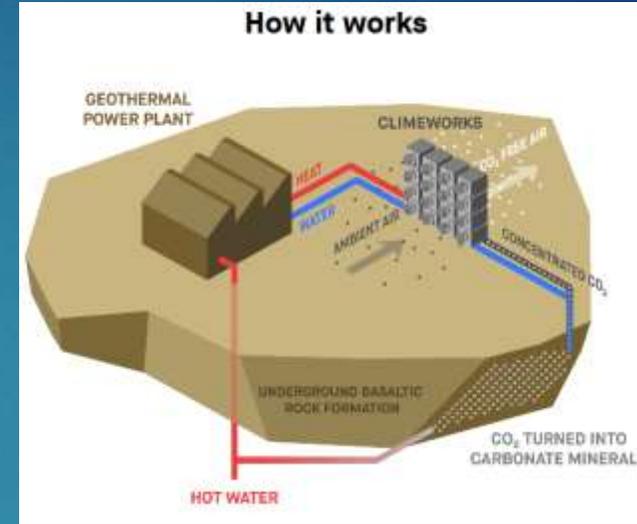




Fattori	AFFORESTAZIONE	BEECS	INCREMENTO DELL'EROSIONE	CATTURA DIRETTA DELL'ARIA
Area richiesta (rimozione 8 Gt CO ₂ ogni anno)	6.400.000 km ²	2.500.000 km ²	220.000 km ²	15.800 km²
Acqua richiesta (per rimuovere 8 Gt CO ₂ ogni anno)	740 km ³	480 km ³	3 km ³	nessuna
Costi attesi (su larga scala)	5-50 USD/tCO ₂ ³	100-200 USD/tCO ₂ ³	50-200 USD/tCO ₂ ³	<100 USD/tCO₂³
Impatto sull'ambiente	Biodiversità Albedo Sicurezza alimentare	Biodiversità Albedo Sicurezza alimentare	Chimica di fiumi e oceani	nessuno

CO₂ capture plant

CO₂ removal service

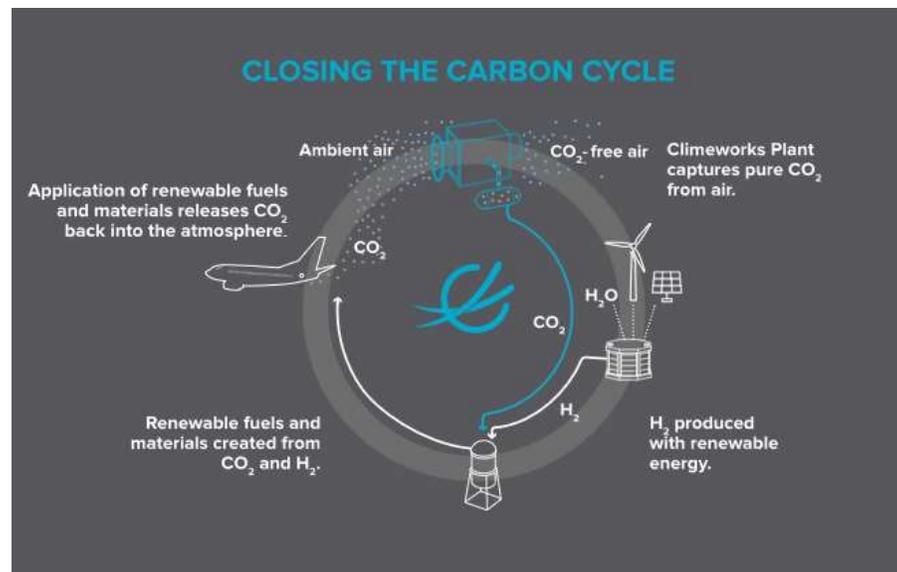


Destino della CO₂ estratta

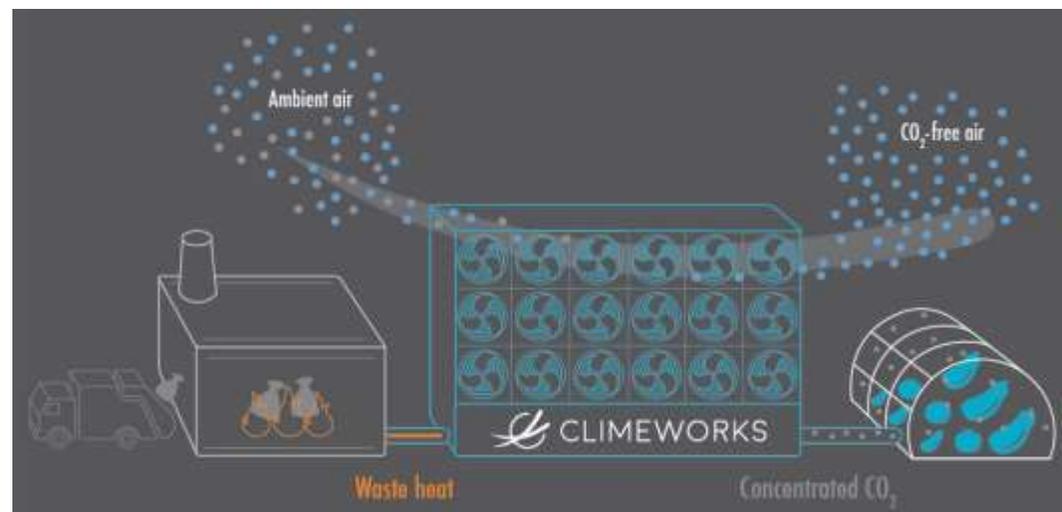
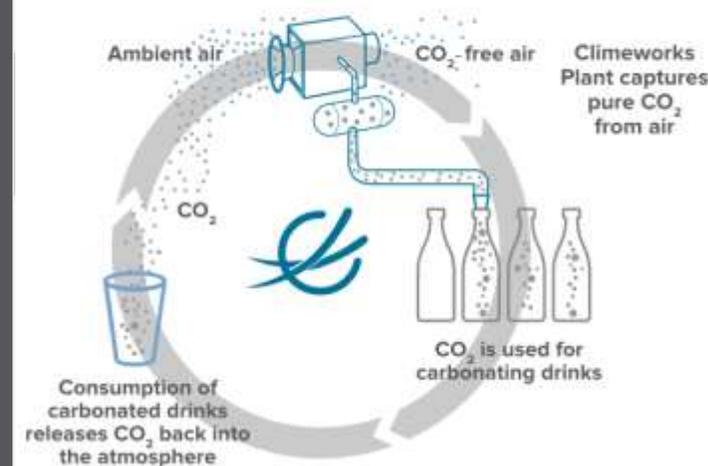
Produzione di combustibili e materiali a base di idrocarburi

Industrie alimentari e delle bevande

Agricoltura commerciale



AIR-CAPTURED CO₂ IN DRINKS



Troia (FG), Puglia





«Il sequestro di CO₂ dall'atmosfera deve essere una **soluzione transitoria**, non una prospettiva a lungo termine.

Si tratta di un intervento di **emergenza**. La direzione da seguire è una sola: **evitare le emissioni**»

(Urs Neu, direttore del Forum Svizzero su clima e il mutamento globale ProClim, membro dell'Accademia Svizzera di Scienze)

Grazie per
l'attenzione!