



# SVILUPPI NELL'USO DELL'ANIDRIDE CARBONICA

di Marco Ricci  
Polimeri Europa SpA  
Istituto Guido Donegani  
Novara  
marco.ricci@polimerieuropa.com

Lo scorso giugno si è svolta a Oslo l'ottava "International Conference on Carbon Dioxide Utilization", che ha offerto un'ottima occasione per fare il punto (principalmente da un punto di vista chimico, ma non solo) su problemi e opportunità connessi alla gestione delle emissioni di anidride carbonica.

## Anidride carbonica e variazioni climatiche

**N**essuno nega più che la temperatura media del pianeta stia crescendo. Questa crescita della temperatura è contemporanea a un aumento (presumibilmente, di origine antropica) delle concentrazioni atmosferiche di CO<sub>2</sub> e altri gas serra. Non c'è ancora, però, unanimità di vedute sul fatto che l'aumento dei gas serra sia realmente la causa dell'aumento di temperatura.

In questo quadro di perdurante incertezza, sembra comunque opportuno cercare di porre un rimedio alle aumentate emissioni di gas serra per evitare di scoprire troppo tardi che esse sono effettivamente respon-

sabili dei cambiamenti climatici in atto (*no regret option*).

La soluzione definitiva al problema delle emissioni eccessive di CO<sub>2</sub> (l'imputata principale per le variazioni climatiche osservate) non potrà che essere l'abbandono delle fonti fossili di energia. Del resto Eckhard Dinjus (del Forschungszentrum di Karlsruhe) ha sottolineato come il ricorso ad esse sia cominciato con la rivoluzione industriale e finirà, comunque, nel corso di questo o del prossimo secolo. Esso coprirà pertanto, anche nella più ottimistica previsione, solo una minima parte della storia passata e futura della civiltà umana. Nel breve termine però, in attesa dello sviluppo delle fonti di energia alternative, si rende

necessario individuare differenti strategie di mitigazione dell'effetto serra.

Ogni anno l'uomo introduce nell'atmosfera oltre 10 Gt di CO<sub>2</sub> mentre, anche nelle ipotesi più ottimistiche, le quantità che potrebbero essere fissate in prodotti chimici di largo consumo sono di uno o due ordini di grandezza inferiori. Apparentemente, dunque, l'industria chimica non può contribuire in misura significativa alla soluzione del problema della CO<sub>2</sub> (anche se la diffusione di nuove tecnologie pulite basate sul suo impiego, ad esempio come solvente in condizioni supercritiche, potrebbe portare, fra aumentati consumi e minori emissioni, a evitarne il rilascio in atmosfera di circa 300 Mt/a). Una soluzione più efficace potrebbe

risiedere nel sequestro della CO<sub>2</sub> in formazioni geologiche adatte (ad esempio, giacimenti di gas naturale ormai esauriti o quasi) o sotto forma di carbonati ottenuti per reazione fra CO<sub>2</sub> e rocce silicatiche a carattere basico (ad esempio, i serpentini). I Paesi nordici, tradizionalmente sensibili ai problemi ambientali, sono all'avanguardia in questi studi e, in particolare, la Norvegia dal 1996 sta reiniettando in formazioni geologiche adatte oltre 10<sup>6</sup> t/anno di CO<sub>2</sub>, apparentemente senza alcun problema, tanto da far affermare a una funzionaria ministeriale che la tecnologia sarebbe matura per reiniettarne 10<sup>9</sup> t/anno. Tuttavia, recuperare la CO<sub>2</sub> per poi sequestrarla costa ancora troppo: 50-60 euro/t

dotti chimici a valore aggiunto relativamente alto potrebbe coprire i costi da sostenere per il sequestro delle restanti, più ingenti, quantità.

In ogni caso si dovranno immaginare, e poi realizzare, scenari inconsueti, in cui pipelines internazionali convoglierebbero la CO<sub>2</sub> dai principali siti di produzione ai pozzi di reiniezione.

### Utilizzi chimici della CO<sub>2</sub>

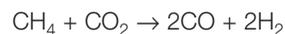
Se sarà inevitabile rinunciare, prima o poi, ai combustibili fossili per la produzione di energia, per fare della chimica occorrerà sempre una fonte di carbonio. La CO<sub>2</sub> ha tutte le caratteristiche per essere un building block ideale (in particolare, larghissi-

ma diffusione e valore modestissimo, visto che è sostanzialmente un rifiuto) tranne una: è estremamente stabile (o, in altri termini, ha pochissima energia residua) e quindi, per trasformarla in altri prodotti, occorre generalmente spendere grosse quantità di energia.

Al momento, esistono due strategie principali per utilizzare chimicamente la CO<sub>2</sub>. La prima di esse è la sua riduzione (ad acido formico, CO, formaldeide o metanolo) allo scopo di aumentare il contenuto energetico della molecola. La seconda strategia è la fissazione diretta (carbossilazione) che mira a inglobare, in opportuni substrati, tutti e tre gli atomi della molecola di CO<sub>2</sub>. Fra le reazioni che permetterebbero di tra-



sformare la CO<sub>2</sub> in composti energeticamente più ricchi, una di quelle studiate da tempo è il dry reforming:

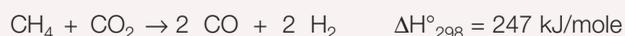


Accoppiato al tradizionale steam reforming, il dry reforming permetterebbe di:

1) modulare il rapporto CO/H<sub>2</sub> nel gas di sintesi, ad esempio rendendolo più adatto alle necessità dell'oxo sintesi;

(Rune Bredesen, SINTEF, Oslo). Un obiettivo ragionevole è portare questo costo a 20-25 euro/t entro il 2015, lavorando sulle tecniche di separazione e, in particolare, sulle membrane selettive. Ma è qui che la chimica potrebbe dare un contributo importante alla soluzione del problema, perché l'utilizzo di una piccola parte della CO<sub>2</sub> recuperata per la produzione di pro-

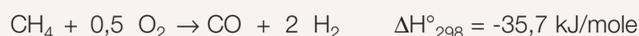
#### Dry reforming:



#### Steam reforming:



#### Ossidazione parziale:



#### Eventualmente, reazione di shift del gas d'acqua:





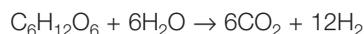
2) riciclare la CO<sub>2</sub> nella produzione di idrogeno da utilizzarsi nelle celle a combustibile; 3) utilizzare direttamente il gas naturale, che contiene già CO<sub>2</sub>, senza alcuna purificazione (Claude Mirodatos dell'Institut de Recherches sur la Catalyse del CNRS di Villeurbanne, Francia).

Ma il dry reforming è una reazione endotermica che richiede energia. Per ovviare a questo inconveniente, alcuni oratori (ad esempio, Chunshan Song della Pennsylvania State University o Martin Mordehai Halmann del Weizmann Institute di Rehovot, Israele) hanno illustrato le potenzialità del cosiddetto tri-reforming, una combinazione di dry reforming, steam reforming e ossidazione parziale, cui si può poi aggiungere la reazione di shift del gas d'acqua (v. Schema pag. precedente).

Il tri-reforming si può alimentare non solo con CO<sub>2</sub> pura, ma anche con gas esausti di combustione provenienti, ad esempio, da impianti termoelettrici. In questo caso, si possono identificare parecchie condizioni in cui la somma delle tre (o quattro) reazioni è termodinamicamente permessa. Fra i vantaggi dell'uso di gas esausti c'è il fatto che essi già contengono acqua e ossigeno, anche se il tenore di quest'ultimo non è, in generale, sufficiente. Già oggi, però, i reformer prevedono l'alimentazione saltuaria di un po' d'aria. I vantaggi

ambientali ed economici del tri-reforming sono legati sostanzialmente al risparmio di utilities che, in alcuni scenari, sembra veramente ingente: ad esempio, nella sintesi del metanolo le emissioni di CO<sub>2</sub> si ridurrebbero del 47-50%, mentre nella produzione di idrogeno si risparmierebbe il 75% del consumo di combustibile. La diffusione del tri-reforming permetterebbe il consumo di quantità sostanziali di CO<sub>2</sub> nelle tecnologie *gas to liquids*.

Un approccio completamente differente all'utilizzo massiccio della CO<sub>2</sub> consiste nel lasciar fare le cose a chi sa farle: la riduzione della CO<sub>2</sub> verrebbe in tal caso affidata alle piante che, utilizzando la fotosintesi, possono permettersi di aggirare i vincoli termodinamici. Successivamente, la biomassa raccolta sarebbe trattata per ricavarne biofuel (Michele Aresta, Università di Bari) o sottoposta a reforming ottenendo gas di sintesi (Dinjus). Il gas di sintesi così ottenuto risulta, però, povero di idrogeno (rapporto molare H<sub>2</sub>:CO <1); se fosse necessario più idrogeno, si potrebbe ricorrere alla gassificazione idrotermale della biomassa:



che, oltretutto, non ne richiede l'essiccamento preventivo.

Un problema ben noto di questo approccio

deriva dal fatto che le biomasse possono essere prodotte solo con una densità relativamente bassa per unità di superficie: in altre parole, per andare a raccoglierle, si consuma più energia (sotto forma di carburante per i mezzi di raccolta e trasporto) di quella che si riesce a trarne. Questo problema potrebbe essere risolto con una rete di piccoli reattori di pirolisi decentralizzati che produrrebbero uno slurry di olio e residui carboniosi ad alto contenuto di energia. Solo in un secondo stadio, questo slurry sarebbe convogliato verso un gassificatore centrale dove produrre il gas di sintesi. Un impianto pilota da 500 kg/ora di gas di sintesi sta per essere realizzato a Karlsruhe (D).

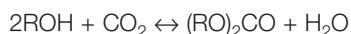
Ancora più vantaggiosa delle colture tradizionali risulta quella delle alghe, che permette produttività molto elevate e il risparmio dell'uso del suolo (Aresta).

Fra le reazioni di fissazione, quelle implementate su scala industriale sono tuttora solo 4 (Aresta), due delle quali scoperte già nell'Ottocento:

- 1) la sintesi di Kolbe-Schmitt per gli acidi idrossi-benzoici e naftoici (in particolare, il salicilico);
- 2) la sintesi dell'urea;
- 3) l'impiego di CO<sub>2</sub> nella sintesi del metanolo;
- 4) la reazione fra epossidi e CO<sub>2</sub> a dare

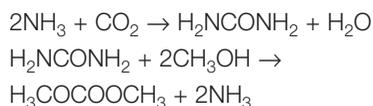
carbonati ciclici o policarbonati.

A queste è da aggiungere la sintesi di alcuni carbonati inorganici e, in particolare, del carbonato di sodio con il processo Solvay. Fra i possibili nuovi processi, quello più attraente è sempre la sintesi dei carbonati organici, in particolare quella del dimetilcarbonato (DMC;  $R = CH_3$ ):



Per questa reazione, sono stati presentati diversi catalizzatori selettivi (che evitano la formazione di eteri ROR). Keiichi Tomishige (Università di Tsukuba, Giappone) ha illustrato i suoi catalizzatori eterogenei a base di  $ZrO_2$  o  $ZrO_2-CeO_2$ , Danielle Ballivet-Tkatchenko (CNRS e Université de Bourgogne, Digione, Francia) ha mostrato i risultati ottenuti con derivati solubili di stagno, mentre Angela Dibenedetto (Università di Bari) ha discusso l'attività catalitica di derivati di metalli del V gruppo. La realizzazione pratica della reazione resta, però, problematica non solo perché la sua termodinamica è sfavorevole (le concentrazioni di DMC all'equilibrio sono basse), ma anche perché, per motivi non chiari, tutte le reazioni implicate sono estremamente lente, anche quando le energie di attivazione stimate teoricamente non sembrano proibitive.

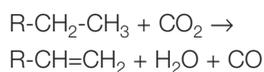
Ning Zhao, dell'Accademia Cinese delle Scienze, ha illustrato i risultati ottenuti nella sintesi del DMC con un approccio diverso, l'utilizzo di urea come carrier di  $CO_2$ :



In particolare, Zhao ha mostrato le immagini di un impianto pilota da 5.000 t/anno (che usa come catalizzatore ossido di zinco supportato) e ha affermato che la capacità di DMC installata in Cina è di

10.000 t/anno. A conferma dell'interesse cinese per questo tipo di chimica, Wei Wei (anch'egli dell'Accademia Cinese delle Scienze) ha mostrato un altro impianto pilota (da 1.000 t/anno), per la sintesi di etilen- e propilen-carbonato per reazione dei rispettivi epossidi con  $CO_2$ . Il catalizzatore è un'ammina supportata su silice e ha un'attività costante per oltre 1.000 ore, con rese superiori al 95%.

Un altro impiego chimico di un certo interesse della  $CO_2$  è quello come blando agente ossidante, ad esempio nelle deidrogenazioni:



Nella deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene, sono stati proposti, come catalizzatori, ossidi misti di vanadio e antimonio supportati su allumina, oppure  $MnO_2-ZrO_2$  o infine, e preferibilmente,  $TiO_2-ZrO_2$  (Sang-Eon Park, Inha University, Incheon, Corea). Per la deidrogenazione dell'e-

tano a etilene, invece, il catalizzatore è  $Fe/Cr-ZrO_2$  (Huiquan Li, Accademia Cinese delle Scienze). In questo caso, poiché il cromo è un buon catalizzatore per la reazione di shift del gas d'acqua, non è chiaro se in sua presenza la reazione complessiva possa diventare:



## Conclusioni

I partecipanti alla conferenza sono stati 97, provenienti da 24 nazioni. Le rappresen-

tanze dei Paesi occidentali erano guidate da Germania e Stati Uniti (9 e 7 partecipanti, rispettivamente). Un po' sorprendentemente, le delegazioni più numerose sono risultate quelle di tre Stati asiatici: Corea, Cina e Giappone, rispettivamente con 15, 11 e 11 partecipanti. Questa massiccia partecipazione asiatica suggerisce malinconiche considerazioni sulla distribuzione geografica delle società in espansione (che si preoccupano del futuro dei loro figli) e di quelle più mature e forse già in declino (che sembrano preoccuparsene un po' meno). L'estrazione dei partecipanti era per lo più accademica, ma non mancava un drappello di rappresentanti dell'industria.

In conclusione, l'impressione che si è tratta dal convegno di Oslo è che quello dell'uti-



lizzo chimico della  $CO_2$  sia un campo con grandi potenzialità, forse un po' trascurato dai ricercatori occidentali, in cui c'è bisogno di fantasia per individuare nuovi processi termodinamicamente permessi, e di coraggio (al momento dimostrato soprattutto dai cinesi) per cominciare a verificare su scala pilota o dimostrativa alcuni processi già definiti, o quasi, in laboratorio. Il tutto con la prospettiva di fornire un contributo, piccolo ma non trascurabile, alla soluzione di uno dei massimi problemi che l'umanità si troverà ad affrontare nei prossimi decenni.