

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA**

Tesi di Laurea Triennale

**Tecnologie chimiche di cattura del carbonio negli  
impianti industriali: una panoramica degli aspetti di  
separazione avanzata della CO<sub>2</sub>**

Relatore: Prof.ssa Silvia Gross

Laureando: Pietro De Finis

Matricola n°: 1216568

**ANNO ACCADEMICO 2023/2024**



## Indice

Introduzione .....	1
Proprietà della CO <sub>2</sub> .....	3
Capitolo 1. Concetti di base relativi alla cattura del carbonio .....	6
1.1 Cattura post-combustione .....	8
1.2 Cattura pre-combustione .....	8
1.3 Oxyfuel combustion .....	9
1.4 Cattura dai processi industriali.....	10
Capitolo 2. Principali tecnologie chimiche della separazione avanzata della CO <sub>2</sub> .....	11
2.1 Assorbimento e adsorbimento.....	11
2.1.1 Solventi liquidi.....	13
2.1.2 Adsorbenti solidi.....	14
2.2 Distillazione criogenica.....	16
2.3 Membrane .....	17
Capitolo 3. Nuove tecnologie e prospettive future .....	19
3.1 Assorbenti multifasici .....	19
3.1.1 Sistemi liquido-solido .....	19
3.1.2 Sistemi liquido-liquido.....	20
3.2 Calcium looping.....	20
3.3 Ruolo dell'automazione e intelligenza artificiale .....	21
Conclusioni .....	22
Bibliografia .....	23
Ringraziamenti .....	30

## Introduzione

L'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), o diossido di carbonio, è un gas naturalmente presente in atmosfera, nell'idrosfera e nella biosfera. La sua concentrazione nell'atmosfera misurata nel 2020 è di 420 ppm ed è in rapido aumento (Figura 1) rispetto ai livelli pre-industriali di 280 ppm<sup>1,2</sup>. L'anidride carbonica è il principale gas effetto serra ed è il fattore più rilevante di influenza sul cambiamento climatico<sup>1,3,4</sup>. Secondo quanto riportato dai dati dell'International Energy Agency (IEA) le emissioni di CO<sub>2</sub> nel 2022 legate alla produzione di energia e attività industriali sono state di 36,8 Gt, lo 0,9% in più dell'anno precedente e circa il 58% in più rispetto al 1990<sup>5</sup>. La CO<sub>2</sub> atmosferica è sia di origine naturale, derivante da molteplici processi biologici e geologici, sia di origine antropogenica, cioè generata dalle attività dell'uomo. Quest'ultime, principalmente derivate dall'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia o dai processi industriali, sono aumentate negli anni<sup>1</sup>. Queste osservazioni hanno portato a un crescente impegno da parte di organizzazioni internazionali e a vari accordi tra nazioni per limitare e ridurre nel tempo le emissioni di gas ad effetto serra, in particolare la CO<sub>2</sub>. Questo portò, nel 1992, alla "United Nations Framework Convention on Climate Change" (UNFCCC), prima nel suo genere, il cui obiettivo ultimo è la "stabilizzazione delle concentrazioni di gas serra nell'atmosfera a un livello che impedisca interferenze antropogeniche pericolose con il sistema climatico", alla quale sono poi seguite le successive conferenze delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (COP), i protocolli di Kyoto e gli accordi di Parigi<sup>6,7</sup>.

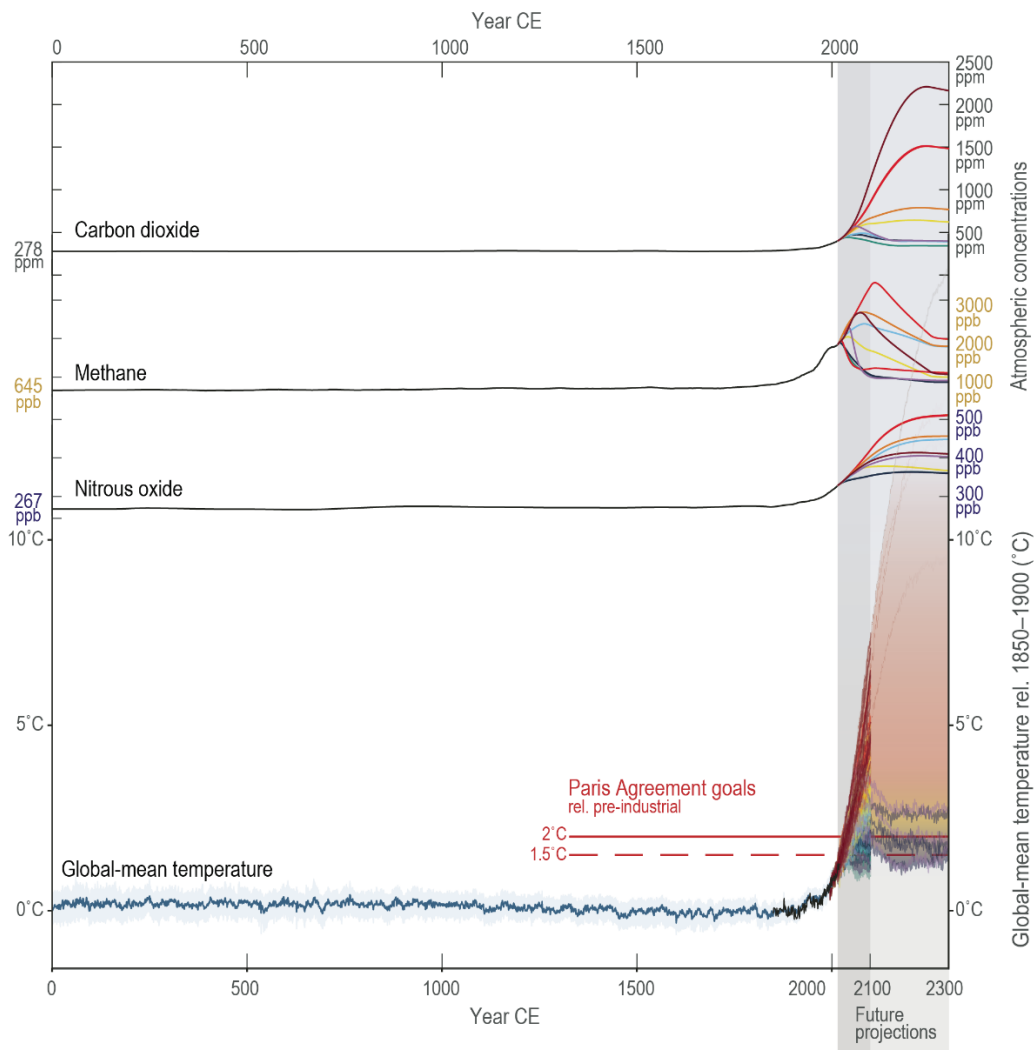


Figura 1. Concentrazioni storiche e future previste di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e protossido di azoto (N<sub>2</sub>O) e temperature medie globali (GMST)<sup>1</sup>

La crescente preoccupazione per l'accumulo di gas ad effetto serra nell'atmosfera, in particolare l'anidride carbonica derivante dalle attività industriali, dai trasporti ed altre attività antropiche, ha catalizzato l'interesse per lo sviluppo di tecnologie in grado di catturare in modo specifico la CO<sub>2</sub> e che ne impediscano, o riducano, il suo rilascio in atmosfera. La principale applicazione della cattura della CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture, CC*) probabilmente sarà presso grandi fonti puntuali come centrali elettriche a combustibili fossili, impianti di lavorazione dei combustibili e altre industrie, in particolare per la produzione di ferro e acciaio, cemento e prodotti chimici in grandi tonnellaggi <sup>8</sup>, questi sono tra i settori industriali maggiormente emettitori di CO<sub>2</sub>, come riportato da molteplici analisi, e sintetizzato da Ritchie <sup>9</sup>, le sole emissioni legate all'utilizzo di energia in processi industriali e alla produzione industriale sono circa il 30% delle emissioni totali di CO<sub>2</sub> globali nel 2016 (Figura 2). Inoltre, i settori sopracitati, appartengono a quei settori definiti “*harder-to-habate*”, cioè in tali settori <sup>10</sup>, ridurre le emissioni a zero mediante la conversione delle fonti energetiche utilizzate risulta pressoché impossibile, data la natura intrinseca dei processi produttivi, come ad esempio la calcinazione del carbonato di calcio nei cementifici e gli altiforni per l'acciaio, ed essi rappresentano una percentuale non trascurabile sulle emissioni legate ai settori produttivi (Figura 3).

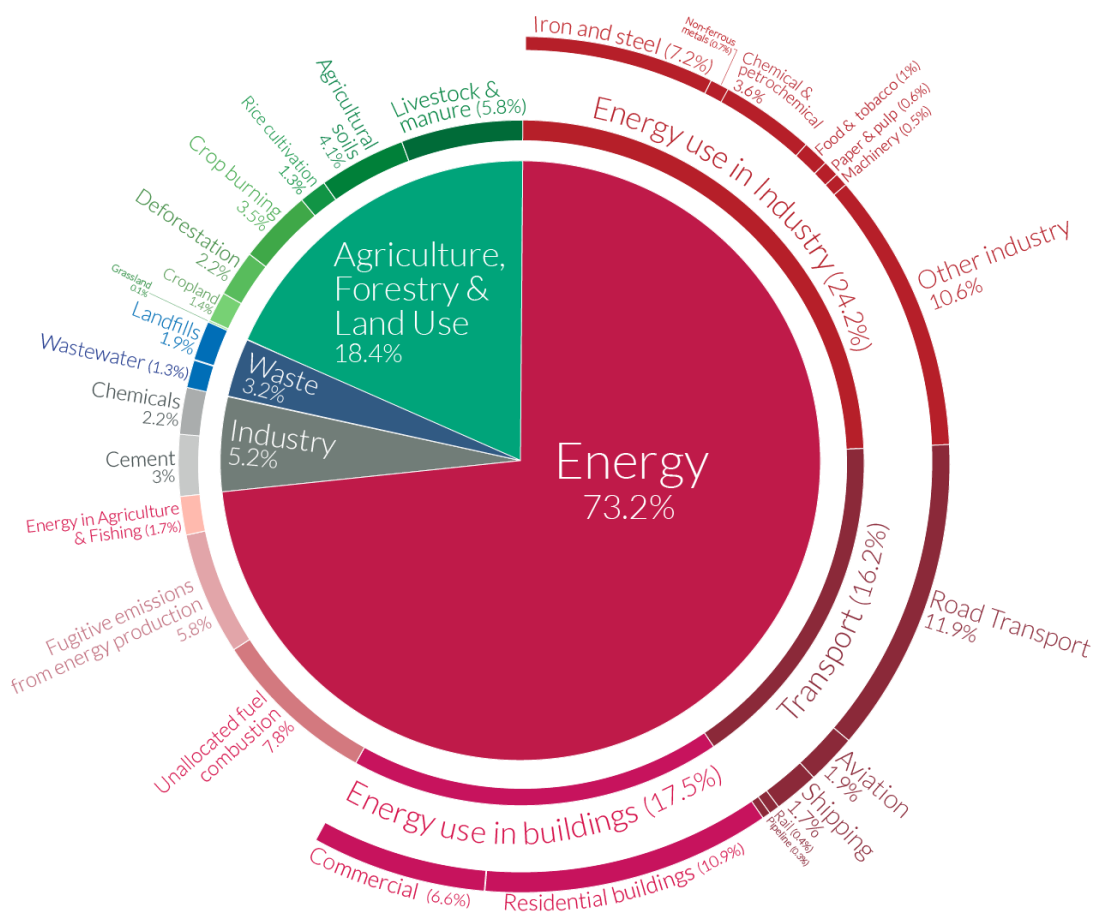


Figura 2. Emissioni globali del 2016 divise per settore <sup>9</sup>

Inoltre è necessario specificare che la cattura diretta dall'aria, al livello tecnologico attuale, ad una concentrazione di CO<sub>2</sub> di circa 420 ppm, è inefficace e maggiormente dispendiosa, sia in termini economici che energetici, se paragonata alla cattura al punto di emissione, come riportato da diverse analisi <sup>11,12</sup> e non è quindi una pratica attualmente percorribile per ridurre i livelli di CO<sub>2</sub> in atmosfera.

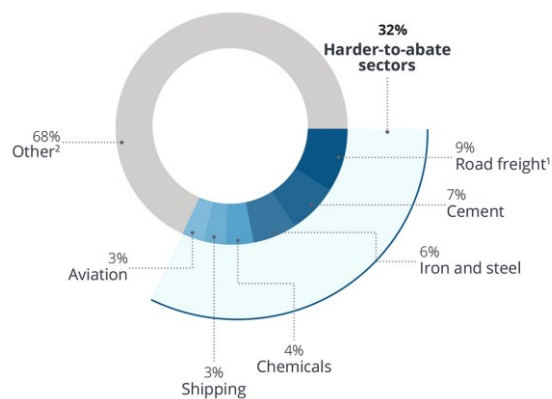


Figura 3. Rapporto di emissioni globali dei settori industriali e trasporto nel 2018 <sup>13</sup>

Le industrie, spesso dipendenti dall'utilizzo di combustibili fossili per processi di conversione di energia, riscaldamento e lavorazione di materiali, generano sempre più gas di scarico contenenti una complessa miscela di composti, tra cui la CO<sub>2</sub> (Figura 4). Date le attuali regolamentazioni ambientali, gli obiettivi internazionali di riduzione delle emissioni di gas serra e le implicazioni economiche legate a tassazioni ed incentivi, un numero crescente di imprese mira a implementare soluzioni per la cattura selettiva della CO<sub>2</sub> da tali scarichi. La CO<sub>2</sub> catturata può avere differenti destinazioni d'uso, ad esempio riutilizzo, vendita e stoccaggio. I processi di separazione rivestono un ruolo cruciale in questo contesto, poiché la loro efficacia incide direttamente sulla efficacia e sul costo dell'intero sistema di cattura e sulla qualità della CO<sub>2</sub> estratta. Esistono quattro principali metodi di cattura della CO<sub>2</sub>: i. cattura post-combustione, ii. cattura pre-combustione, iii. oxyfuel combustion e iv. cattura da processi industriali. Essi utilizzano, principalmente, molte delle tecnologie conosciute per la separazione dei gas, che vengono integrate nei sistemi di base per la cattura della CO<sub>2</sub>.

L'obiettivo di questa tesi è presentare le diverse tecniche di cattura del carbonio e fornire una panoramica delle tecnologie attuali ed emergenti per separare la CO<sub>2</sub> dai flussi di scarico industriali.

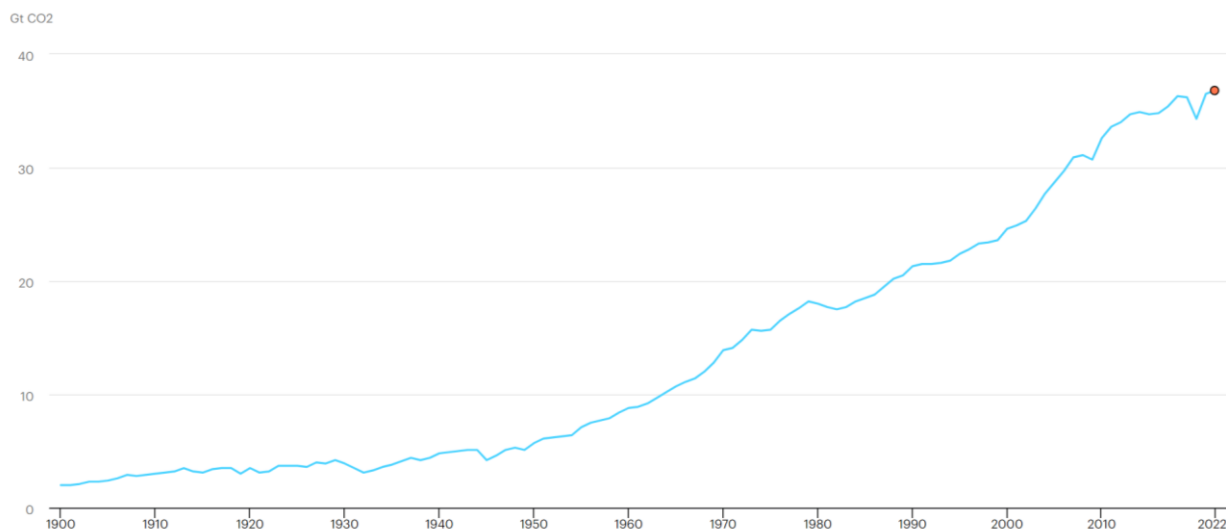


Figura 4. Andamento delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> derivanti dall'utilizzo di energia e dai processi industriali, 1900-2022, <sup>14</sup>

### Proprietà della CO<sub>2</sub>

L'anidride carbonica, o diossido di carbonio, (CO<sub>2</sub>) è un ossido di carbonio. Insieme all'acqua è il prodotto finale di qualsiasi processo di combustione, sia biologico che chimico. A temperatura ambiente si presenta come un gas incolore e di odore e sapore aciduli. Con circa 1,8 g/L, a temperatura ambiente, la sua densità è superiore di circa 1,5 volte quella dell'aria, il che la rende tendenzialmente

concentrata nei livelli più bassi dell'atmosfera. Come si vede dal diagramma di stato in Figura 5, l'anidride carbonica non può essere liquefatta a pressione atmosferica, infatti per solo raffreddamento brina dallo stato gassoso allo stato solido a  $-78\text{ °C}$ , ma la fase liquida è ottenibile a temperature inferiori di  $31,1\text{ °C}$  e a pressioni maggiori di circa 5 atm.

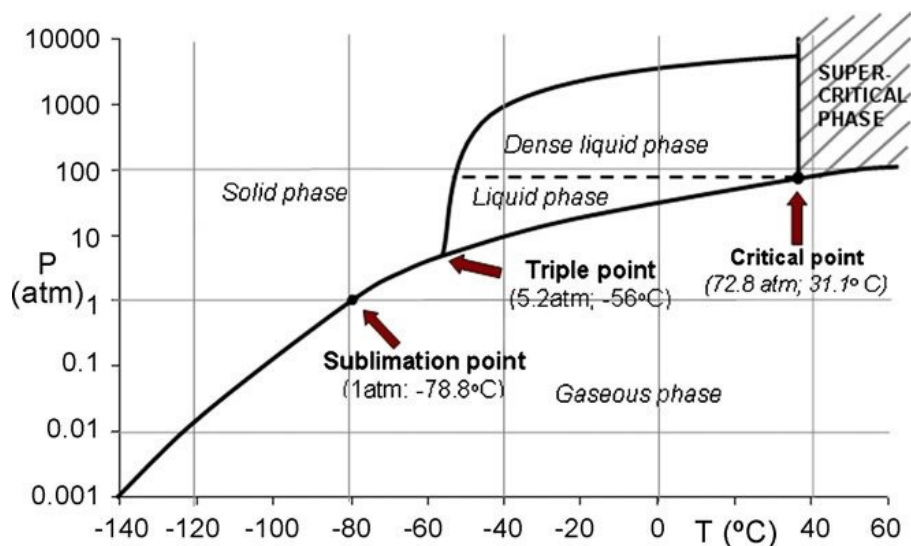


Figura 5. Diagramma di fase della  $\text{CO}_2$

Da un punto di vista chimico, la  $\text{CO}_2$  è una molecola stabile e relativamente inerte a temperatura ambiente ( $\Delta_f G^\circ = -394,36\text{ kJ mol}^{-1}$ ), con l'atomo di carbonio al suo massimo stato di ossidazione possibile (+4), legato, tramite due doppi legami a due atomi di ossigeno. La sua reattività è principalmente legata alla formazione di acido carbonico in soluzioni acquose attraverso una reazione di solvatazione (reazione 1), e alle reazioni con basi forti per produrre carbonati ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonati ( $\text{HCO}_3^-$ ).

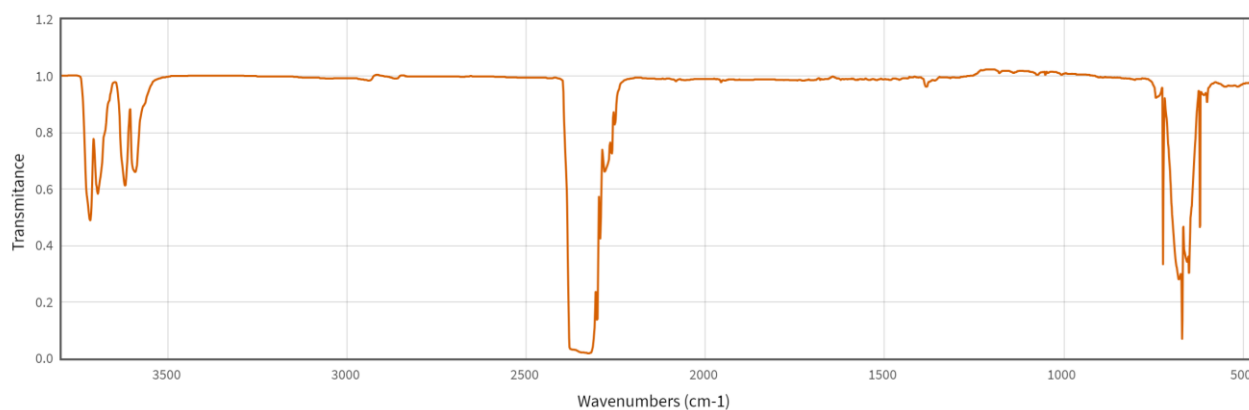
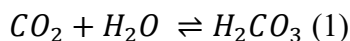


Figura 6. Spettro infrarosso di assorbimento della  $\text{CO}_2$  <sup>15</sup>

Dal suo spettro (Figura 6) e le relative modalità di vibrazione, si notano picchi a  $2350\text{ cm}^{-1}$  e a  $667\text{ cm}^{-1}$ , entrambe lunghezze d'onda che ricadono nello spettro infrarosso. Questo è uno dei motivi per cui lo spettro IR viene anche utilizzato per rilevare le temperature delle superfici e la relativa distribuzione di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera <sup>16</sup>. Inoltre l'assorbimento nell'IR è la ragione per cui essa è considerata gas ad effetto serra. Infatti, una porzione della radiazione termica emessa dalla superficie terrestre, proveniente da quella radiazione solare incidente, viene assorbita dai gas serra e dal vapore acqueo contenuto nelle nuvole. Senza questo assorbimento, la superficie terrestre avrebbe una

temperatura media di  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tuttavia, la presenza di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e altri gas serra, altera significativamente tale scenario. In particolare, quando assorbono radiazione infrarossa, vengono eccitati le relative vibrazioni molecolari e successivamente riemessa tale energia termica in tutte le direzioni. Circa una metà di questa energia termica si disperde nello spazio mentre l'altra parte è emessa verso la superficie terrestre, agendo così da contributo significativo all'effetto serra <sup>1,17</sup>.



## Capitolo 1. Concetti di base relativi alla cattura del carbonio

Dato che la CO<sub>2</sub> è considerata da gran parte della comunità scientifica una delle cause principali del cambiamento climatico, la sua cattura suscita molteplici interessi sia di natura accademica che industriale. I processi di cattura del carbonio rappresentano una strategia innovativa di tecnologia industriale finalizzata a bloccare la CO<sub>2</sub>, proveniente da sorgenti quali, ad esempio, gli scarichi delle industrie o gli impianti per la produzione di energia, al fine di mitigare il rilascio di tale gas nell'atmosfera. La CO<sub>2</sub> così catturata può essere indirizzata verso diverse modalità di utilizzo (Figura 7). Una tra le più studiate, ritenuta anche necessaria per una transizione facilitata verso la neutralità climatica, è lo stoccaggio <sup>11</sup>. Noto con l'acronimo CCS (*Carbon Capture and Storage*), lo stoccaggio del carbonio è il processo di conservazione della CO<sub>2</sub>, allo stato liquido, in modo permanente, in bombole ad alta pressione, in giacimenti sotterranei o in giacimenti marini <sup>8</sup>. Rilevanti studi sono stati condotti per una sua valorizzazione come materia prima in altri processi industriali. Tale strategia, identificata come CCU (*Carbon Capture and Utilization*), è quella maggiormente investigata poiché strettamente legata alla sua valorizzazione in termini economici. L'importanza commerciale della CO<sub>2</sub> va ascritta al suo versatile impiego in diversi settori, alla sua abbondanza, alla relativa scarsa tossicità e al suo basso costo <sup>18</sup>. Gli usi della CO<sub>2</sub> possono essere divisi in quattro principali categorie <sup>19,20</sup>:

- Produzione chimica, cioè utilizzata ad esempio come materia prima per polimeri e carbonati.
- Produzione di carburanti, ad esempio come materia prima per combustibili e alcoli.
- Supporto al settore biologico, ad esempio come fonte di carbonio per alghe e batteri da fermentazione.
- Usi convenzionali già consolidati, come solvente in estrazioni condotte in fluidi supercritici, gas per imballaggio alimentare, gas propellente per bombolette spray e così via.

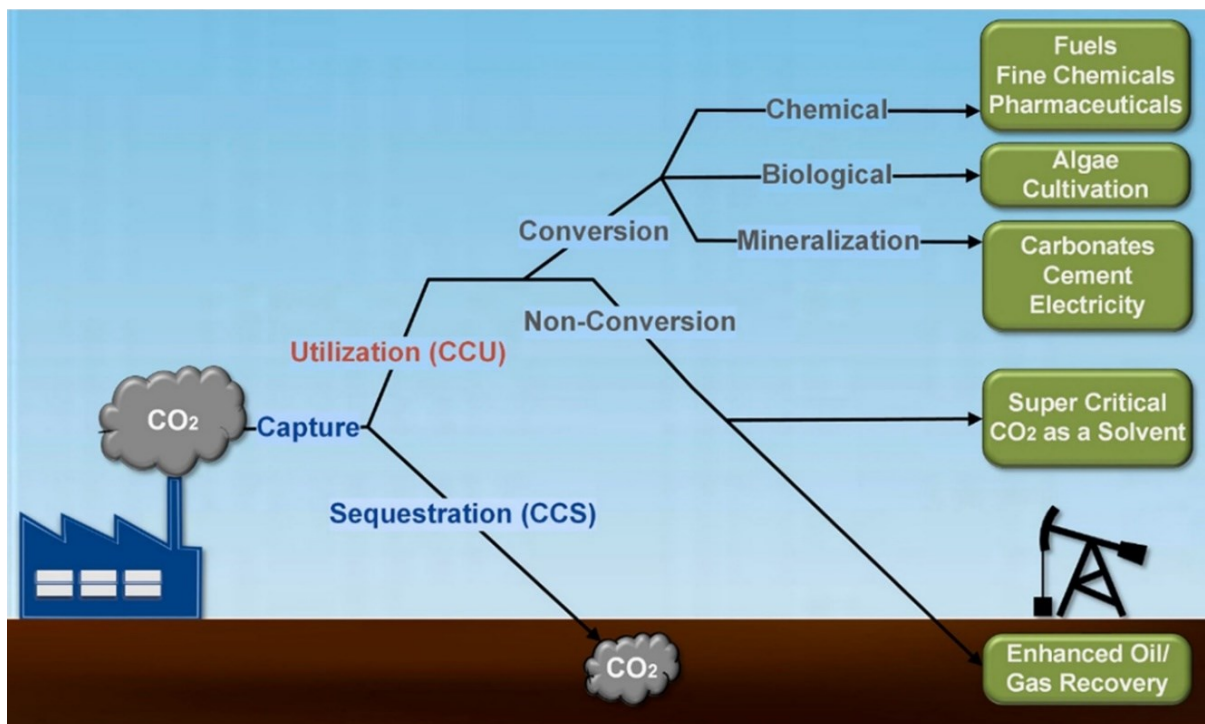


Figura 7. Schema generale della cattura del carbonio <sup>21</sup>

In generale tutti i processi di cattura del carbonio, indipendentemente dalla destinazione d'uso, si possono schematizzare in una serie di fasi necessarie <sup>8</sup>:

- I. Cattura
- II. Separazione da altri gas
- III. Compressione
- IV. Trasporto
- V. Utilizzo/Vendita/Stoccaggio

La fase iniziale del processo di cattura del carbonio può essere svolta seguendo una delle quattro metodologie principali (Figura 8): la cattura post-combustione, la cattura pre-combustione, la combustione oxyfuel (o combustione con ossigeno) e la cattura da processi industriali. Queste, attraverso una serie di procedure mirate e adattate al contesto specifico di applicazione, sono necessarie per catturare la CO<sub>2</sub> dalle più variegate fonti, dalle combustioni industriali a specifici processi produttivi.

Subito dopo, la fase di separazione svolge il compito cruciale di purificare il flusso di gas catturato, al fine di ottenere una CO<sub>2</sub> di elevata purezza. Segue poi la fase di compressione, indispensabile per convertire la CO<sub>2</sub> in forma liquida, come spiegato nel paragrafo sulle proprietà di stato, rendendola più adatta al trasporto tramite bombole o tubature ad alta pressione verso il possibile utilizzo in altre industrie o processi, la vendita diretta oppure lo stoccaggio.

È importante sottolineare che le prime due fasi del processo sono strettamente interconnesse e influenzano reciprocamente il loro esito in modo significativo. Infatti, l'obiettivo della fase di cattura non si limita semplicemente all'estrazione della CO<sub>2</sub> dalla sua fonte, ma mira anche ad ottenere una sua concentrazione il più elevata possibile, al fine di agevolare i processi successivi di separazione, essendo, le due fasi del processo, basate su tecnologie comuni. Definire il tipo di metodologia di cattura da utilizzare è necessario per delineare quali, e in che modo, utilizzare tra le differenti tecnologie di separazione.

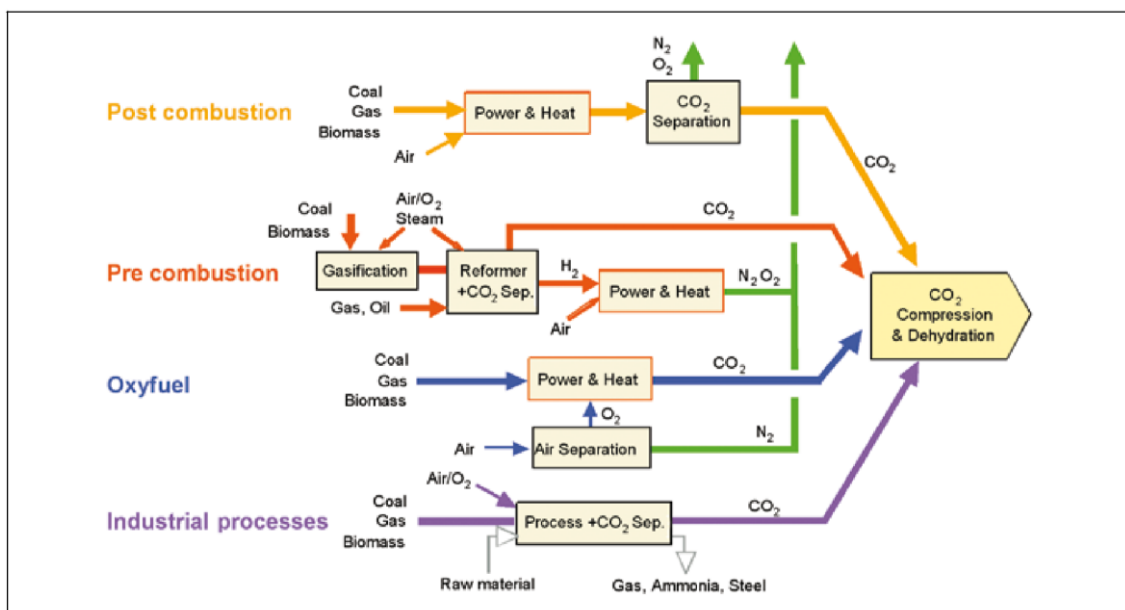


Figura 8. Schema semplificato dei processi di cattura <sup>8</sup>

## 1.1 Cattura post-combustione

Il processo di cattura della CO<sub>2</sub> dai gas di scarico derivanti dalla combustione diretta di combustibili fossili in aria, noto come cattura post-combustione, riveste un'importanza fondamentale nel panorama industriale moderno. La combustione diretta è stata, e continua ad essere, la scelta predominante in virtù della sua economicità, efficacia e diffusione nel settore energetico. Nei processi di cattura post-combustione, anziché consentire il rilascio diretto dei gas di scarico nell'atmosfera, essi vengono indirizzati verso apposite apparecchiature e dispositivi che operano una separazione dei diversi componenti, con particolare attenzione alla CO<sub>2</sub>.

In generale, i sistemi di cattura post-combustione possono essere applicati ai gas di scarico prodotti dalla combustione di qualsiasi tipo di combustibile o a qualsiasi gas di scarico contenente CO<sub>2</sub>. Tuttavia, la presenza di impurità nel combustibile e la composizione della miscela finale di scarico influenzano significativamente il design dell'impianto e delle tecnologie di separazione impiegate. Ad esempio, i gas di scarico derivanti dalla combustione del carbone contengono non solo CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ma anche inquinanti atmosferici come SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, particelle di residui solidi, HCl, HF e contaminanti organici ed inorganici in tracce.

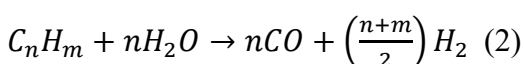
Sono stati sviluppati diversi processi commerciali che si basano principalmente su tecniche di assorbimento in solventi liquidi, per via del loro costo contenuto, elevata efficienza e facilità di rigenerazione (capitolo 2). La CO<sub>2</sub> viene quindi estratta dal flusso gassoso e destinata all'immagazzinamento in serbatoi appositi o direttamente alle fasi successive del processo, mentre i gas residui vengono adeguatamente trattati e successivamente rilasciati nell'atmosfera.

Va sottolineato che i gas di scarico nei sistemi di combustione sono generalmente a pressione atmosferica, e ciò, combinato con l'alta percentuale di azoto già presente nell'aria, porta ad avere un flusso di gas notevole in questo tipo di metodologia di cattura. Questo rende indispensabili impianti di dimensioni considerevoli e con un elevato numero di sezioni di filtraggio e rigenerazioni del solvente, il che incide significativamente sui costi e sugli spazi necessari.

## 1.2 Cattura pre-combustione

A differenza della combustione diretta, la cattura pre-combustione si concentra sulla trasformazione del combustibile primario, come carbone o gas naturale, in idrogeno così da alimentare i processi produttivi con esso, invece che attraverso la combustione dei combustibili fossili. In quest'ottica la CO<sub>2</sub> è rimossa prima della combustione. Il beneficio risiede nel produrre un flusso maggiormente concentrato e purificato di CO<sub>2</sub> rispetto alla cattura post-combustione, fattori che facilitano i processi successivi e ne riducono i costi.

Questo processo è diviso in due fasi principali (Figura 9). La prima fase, cioè la produzione del syngas, che è una miscela di gas, principalmente formata da monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H<sub>2</sub>), con la presenza in quantità variabile anche di metano (CH<sub>4</sub>) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), avviene attraverso due vie principali: lo steam reforming (reazione 2), che mediante l'aggiunta di vapore al combustibile primario produce una miscela di CO e H<sub>2</sub>, e l'ossidazione parziale o gassificazione (reazione 3), che è l'ossidazione del combustibile in ossigeno puro. Nella seconda fase, il monossido di carbonio del syngas ottenuto viene fatto reagire con vapore acqueo all'interno di un reattore catalitico, generando CO<sub>2</sub> e ulteriore idrogeno, reazione di water shift (reazione 4). La CO<sub>2</sub> così prodotta può essere separata da un flusso di scarico relativamente puro utilizzando tecniche di assorbimento o adsorbimento (capitolo 2.1), che coinvolgono l'uso di solventi chimici o materiali porosi selettivi.



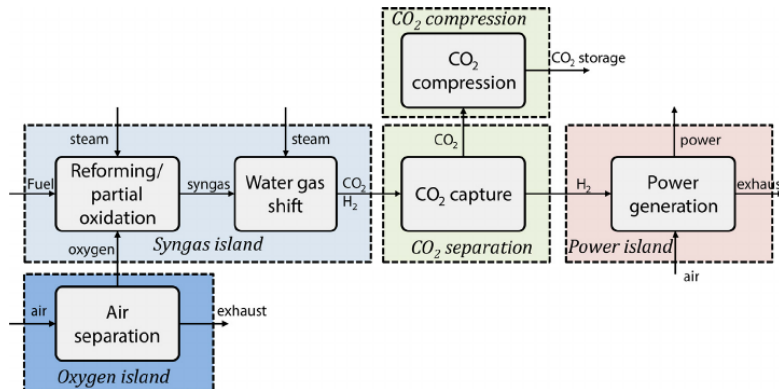
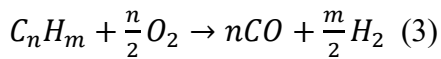


Figura 9. Schema di un sistema di cattura pre combustione applicato a un impianto di produzione di elettricità <sup>22</sup>

Uno dei vantaggi principali della cattura pre-combustione è che la CO<sub>2</sub> viene rimossa dopo l'ossidazione, ma prima che il gas di scarico si espanda a pressione atmosferica. Così facendo si evitano processi di compressione del gas che aumentano i passaggi e i costi degli impianti. Inoltre, è catturata in un flusso relativamente puro (formato idealmente solo da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) riducendo così la necessità di molteplici processi di separazione e purificazione, necessari nella cattura post-combustione.

### 1.3 Oxyfuel combustion

La combustione di combustibili fossili con ossigeno puro, conosciuta come *oxyfuel combustion*, emerge come alternativa alla combustione diretta, ma senza il coinvolgimento dell'aria come comburente primario. Questo processo impiega ossigeno quasi puro durante la combustione, producendo un gas di scarico caratterizzato da un'elevata concentrazione di CO<sub>2</sub>, che varia approssimativamente dall'80 al 98%, a seconda del tipo di combustibile e delle specifiche del processo <sup>23</sup>. Tale flusso, come si nota dalla Figura 10, può successivamente essere sottoposto a compressione, essiccazione e ulteriori fasi di purificazione in preparazione alle operazioni successive <sup>24</sup>.

Storicamente, l'applicazione principale della combustione con ossigeno puro è stata nell'ambito della saldatura e del taglio dei metalli, specialmente nell'industria siderurgica, dove consente di raggiungere temperature di fiamma superiori rispetto alle fiamme aria-combustibile. Tuttavia, per questa sua caratteristica, l'utilizzo di ossigeno puro può generare temperature di fiamma eccessivamente elevate per altri settori industriali (fino a 3500°C), rendendo necessario regolare la temperatura mediante l'utilizzo di una parte della CO<sub>2</sub> catturata dallo scarico e di vapore acqueo per ridurre la percentuale di ossigeno nella miscela comburente <sup>25</sup>.

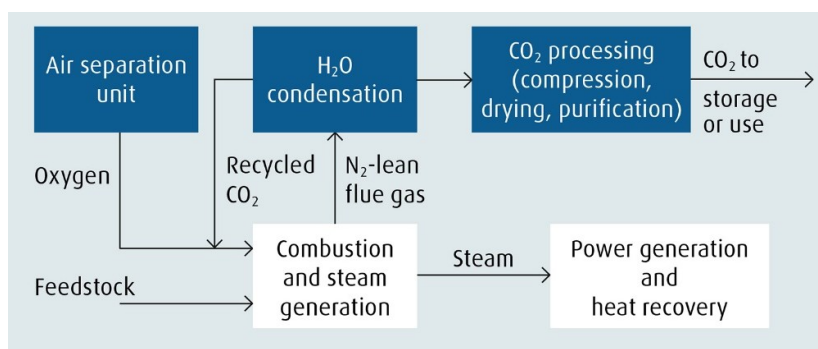


Figura 10. Schema a blocchi di una combustione oxyfuel <sup>26</sup>

Il principale vantaggio di questa metodologia risiede nella significativa riduzione delle emissioni di gas di scarico (in volume) e nell'aumento dell'efficienza nell'utilizzo del combustibile, soprattutto per via dell'eliminazione dell'azoto dai gas di scarico, il quale costituisce la maggior parte della miscela in percentuale. Inoltre, in alcuni processi, questo tipo di combustione è svolto in ciclo CLC (chemical looping combustion) dove l'utilizzo di ossidi metallici e di due reattori accoppiati permette di ottenere un flusso già separato di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O da una parte e H<sub>2</sub> dall'altra<sup>27,28</sup>, semplificando tutte le operazioni di successiva separazione avanzata<sup>29</sup>. L'ossigeno utilizzato è generalmente prodotto mediante separazione criogenica dall'aria<sup>30</sup>. Tuttavia, poiché la produzione e l'utilizzo dell'ossigeno rappresentano una parte significativa dei costi del processo<sup>31</sup>, si stanno sviluppando nuove tecniche, come membrane polimeriche, adsorbimento tramite unità di scambio di pressione multipla e cicli di loop chimici, al fine di migliorare l'efficienza e ridurre i costi associati<sup>32</sup>.

#### **1.4 Cattura dai processi industriali**

La pratica della cattura della CO<sub>2</sub> dai flussi industriali è qualcosa di consolidato<sup>33</sup>, sebbene la maggior parte della CO<sub>2</sub> catturata sia stata e continui ad essere liberata direttamente in atmosfera, poiché mancano incentivi e soluzioni tecnologiche efficienti per destinazioni alternative. Attualmente, settori come l'industria del gas naturale, la produzione di acciaio, cemento e ammoniaca sono esempi rilevanti di utilizzo della cattura della CO<sub>2</sub> dai flussi di scarico industriali o obiettivi di applicazione.

In contesti come lo *sweetening*<sup>34</sup> del gas naturale, ovvero tecniche utilizzate per ridurre la quantità di composti dello zolfo presenti in miscela, principalmente acido solfidrico e mercaptani, la rimozione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S è una pratica comune per garantire il rispetto dei requisiti dei gasdotti e prevenire danni e corrosioni, oltre ad ottimizzare il valore termico del gas e ridurre l'eccesso di energia necessaria per il trasporto. Aziende del settore utilizzano la cattura della CO<sub>2</sub> per ottimizzare il recupero delle risorse, come nel caso della tecnica conosciuta come *Enhanced Oil Recovery* (EOR), in cui la CO<sub>2</sub> estratta dallo *sweetening* del gas viene reiniettata nei giacimenti per facilitare il recupero avanzato di gas e petrolio. Anche in settori come la sintesi dell'ammoniaca la cattura della CO<sub>2</sub> è pratica comune, ed il biossido catturato come sottoprodotto del processo è rilasciato in atmosfera<sup>35</sup>.

La maggior parte delle metodologie applicate per la cattura della CO<sub>2</sub> negli esempi citati rispecchia quelle utilizzate nella cattura pre-combustione. Altre industrie come quella del ferro e dell'acciaio, nonché quella del cemento, sono ottime sorgenti puntuali di CO<sub>2</sub> essendo settori che ne emettono grandi quantità. È fattibile catturare l'anidride carbonica da tali flussi utilizzando tecniche simili a quelle impiegate nella cattura post-combustione e nella combustione con ossigeno puro<sup>8</sup>.

## Capitolo 2. Principali tecnologie chimiche della separazione avanzata della CO<sub>2</sub>

Come già menzionato in precedenza, le fasi di cattura sopradescritte e la fase di separazione avanzata successiva sono estremamente interconnesse. Ciascuna fase è legata ad alcuni meccanismi di separazione già esistenti, alcuni su scala industriale e altri su scala sperimentale (Figura 11). L'obiettivo di cattura e separazione è quello di ottenere un flusso di CO<sub>2</sub> il più puro possibile. I differenti sistemi con cui questo processo è effettuato sono classificati in relazione alla tecnologia chimica su cui fanno affidamento.

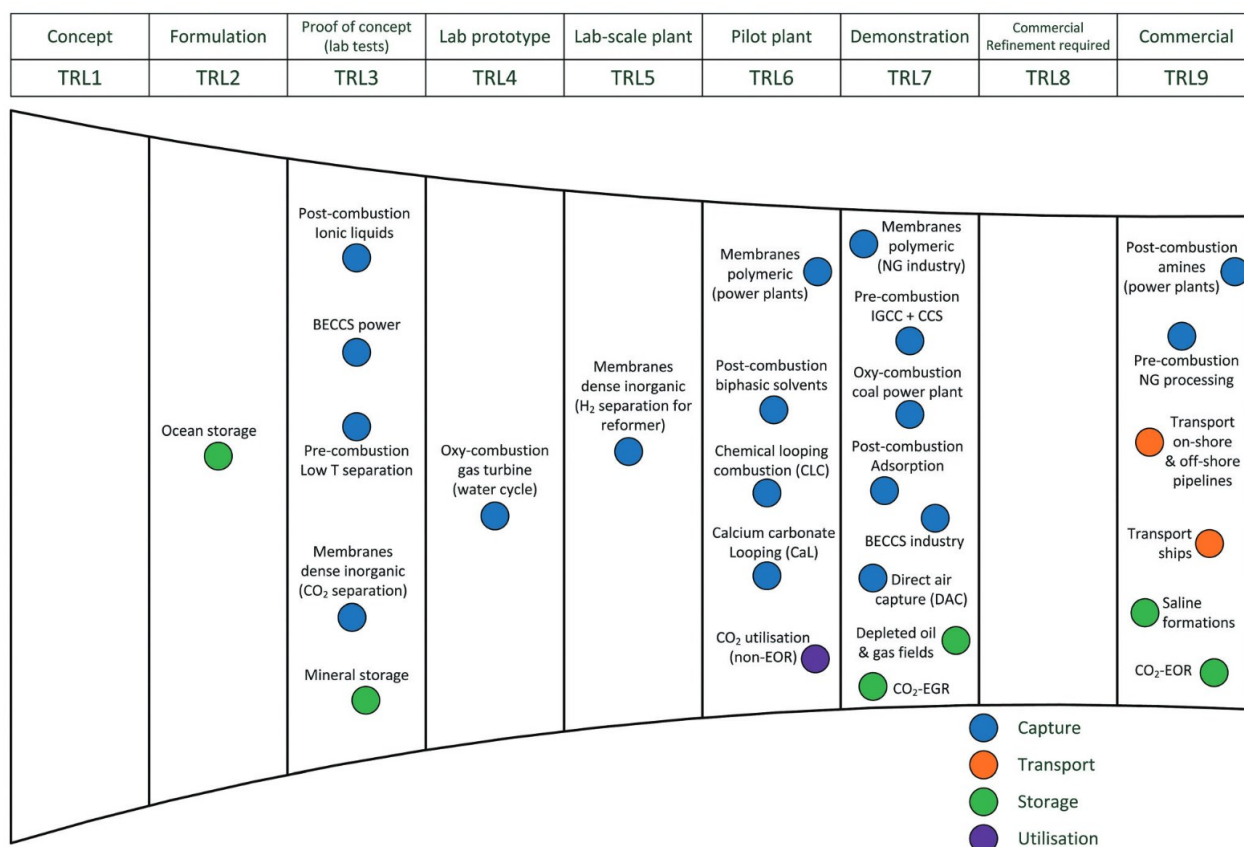


Figura 11. Stato dello sviluppo delle principali tecnologie legate alla CCUS <sup>11</sup>.

### 2.1 Assorbimento e adsorbimento

In chimica fisica, l'assorbimento (*sorption* in inglese) è il processo mediante il quale una sostanza viene assorbita, cioè adsorbita o assorbita (*adsorpted or absorpted* in inglese) su o in un'altra sostanza <sup>36</sup>. Il termine "adsorbimento" (*adsorption* in inglese), come riportato dalla IUPAC <sup>37</sup>, rappresenta un aumento della concentrazione di una sostanza (*adsorbato*), allo stato liquido o gassoso, sulla superficie di una fase condensata, tendenzialmente un solido, dovuto all'azione delle forze superficiali, senza penetrare attraverso la superficie del materiale e nella massa dell'adsorbente. Mentre, sempre secondo la IUPAC <sup>38</sup>, il termine "assorbimento" (*absorption* in inglese) è il processo mediante il quale una sostanza (assorbato) viene catturata e trattenuta da un'altra (assorbente), cioè essa è in grado di attraversare l'interfaccia delle due fasi; di solito in processi liquido-liquido o liquido-gas. Una rappresentazione dei due processi si può vedere in Figura 12.

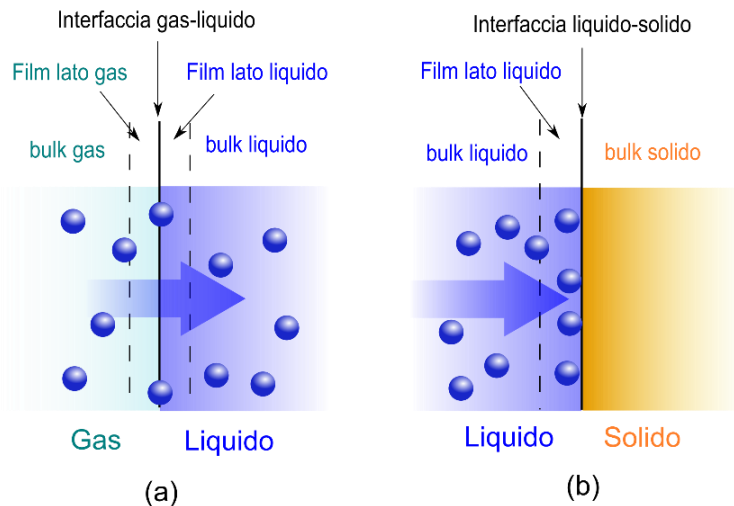


Figura 12. Differenza tra assorbimento (a) e adsorbimento (b), si può notare l'attraversamento dell'interfase nel primo caso, mentre non è presente nel secondo caso <sup>39</sup>.

Nel caso dell'adsorbimento, la natura del legame dipende dalle specie coinvolte e dalle condizioni al contorno specifiche. Tali processi, possono essere classificati in relazione alle intensità dei legami intermolecolari che si vengono a formare. Si parla di adsorbimento fisico (fisisorbimento) quando non c'è formazione di legami intermolecolari significativi. Le forze coinvolte includono: forze di van der Waals, forze dipolo-dipolo e forze di London. È un fenomeno facilmente reversibile che non porta a cambiamenti permanenti nella struttura del materiale, ad esempio il comportamento dell'acqua con la silice colloidale. Invece, si parla di adsorbimento chimico (chemisorbimento) nel caso in cui la sostanza adsorbita reagisce formando legami chimici, generalmente di natura covalente, tra le molecole del materiale adsorbente e quelle della sostanza, ad esempio l'interazione di idrogeno sulla superficie di un catalizzatore di ferro ad alta temperatura.

Tutti i processi di separazione della CO<sub>2</sub> sia attraverso fenomeni di assorbimento che di adsorbimento, seguono uno stesso schema generale (Figura 13). In questo schema comune, la miscela gassosa contenente CO<sub>2</sub> è dapprima filtrata e purificata da eventuali residui solidi o liquidi che possono interagire con gli assorbenti o adsorbenti, poi è convogliata in un reattore dove entra in contatto con il materiale assorbente o adsorbente. Successivamente, l'assorbente o adsorbente, è estratto e condotto in un secondo reattore per il processo di rigenerazione, il quale avviene attraverso variazioni di temperatura, pressione, vuoto, vapore o umidità, o una combinazione di questi; infatti, modificando le condizioni esterne si permette il rilascio della CO<sub>2</sub> precedentemente catturata. Una volta rigenerato, l'assorbente o l'adsorbente è riportato al reattore principale per ricominciare il ciclo. In alcuni casi, soprattutto nel caso in cui siano utilizzati adsorbenti solidi, la rigenerazione avviene all'interno dello stesso contenitore <sup>8</sup>. Questo processo ciclico di rigenerazione avviene nel reattore principale mediante alterazioni cicliche delle variabili prima dette. Idealmente, la fase di rigenerazione può essere ripetuta all'infinito. Tuttavia, nella pratica, fenomeni come perdite, degradazione del materiale e reazioni secondarie richiedono un continuo intervento per la purificazione e l'aggiunta di nuovo solvente liquido o adsorbente solido.

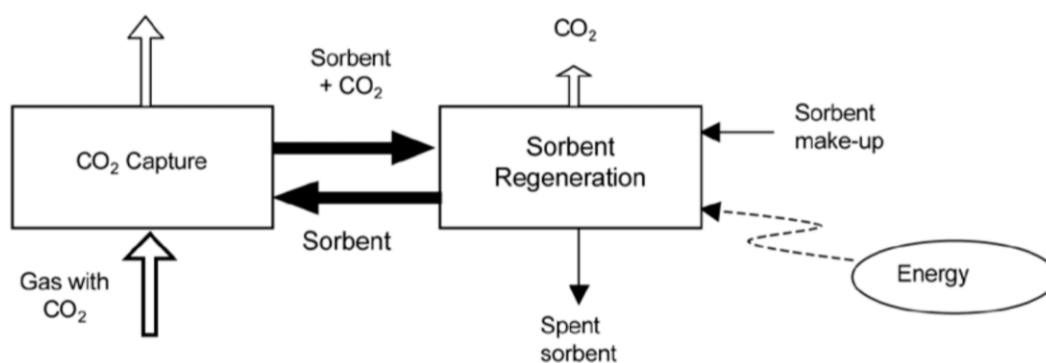


Figura 13. Schema generale di separazione attraverso solventi o adsorbenti <sup>8</sup>.

### 2.1.1 Solventi liquidi

L'utilizzo di solventi liquidi per la separazione della CO<sub>2</sub> rappresenta un approccio consolidato nell'ambito industriale <sup>33</sup>. Questo processo si basa sulla natura reversibile della reazione tra l'anidride carbonica e l'assorbente, che ha luogo all'interno di dispositivi noti come gas-scrubber, i quali sono apparecchi progettati per ridurre la concentrazione di sostanze inquinanti presenti in una corrente gassosa <sup>40</sup>. Sebbene inizialmente sviluppati per l'industria del gas, per la rimozione di SO<sub>2</sub>, oggi tali processi hanno acquisito rilevanza anche per la cattura della CO<sub>2</sub> <sup>41</sup>. Fra i metodi più diffusi si annovera l'utilizzo di diverse alcolammine o miscele di esse. Tra queste, la soluzione acquosa di monoetanolammina (MEA) al 20-30% è tra le più comuni, tanto da diventare lo standard di riferimento per valutare tutti i solventi liquidi <sup>11</sup>. Tuttavia, questa tipologia di processi è piuttosto dispendiosa: circa la metà dell'energia necessaria è impiegata per il riscaldamento finalizzato alla rigenerazione del solvente, a causa dell'elevata capacità termica della soluzione acquosa <sup>41</sup>. Inoltre, la MEA è soggetta a reazioni collaterali, principalmente di degradazione termica, che rende necessaria una costante aggiunta di nuovo solvente; ciononostante essa rappresenta la scelta più economica se paragonata ad altre ammine <sup>33,42</sup>.

Oggi sono state testate anche altre ammine (Figura 14) o miscele che hanno caratteristiche più efficienti anche se a discapito del costo. Tra le più studiate o promettenti troviamo la piperazina (PZ) pura <sup>43</sup> o una sua miscela con n-metildietilanolammina (MDEA) oppure con 2-amino-2-metil-1-propanolo (AMP) <sup>11,44</sup>.

Property	MEA	AEEA	PZ	MDEA	NaOH	AMP	DETA
Molecular structure	<chem>HO-CH2-CH2-NH2</chem>	<chem>HO-CH2-CH2-NH-CH2-CH2-NH2</chem>	<chem>C1CCNCC1</chem>	<chem>HO-CH2-CH2-N(CH2-CH2-OH)-CH2-CH2-OH</chem>	<chem>[Na+].[OH-]</chem>	<chem>HO-CH2-C(CH3)2-NH2</chem>	<chem>H2N-CH2-CH2-NH-CH2-CH2-NH2</chem>
MW (g/mol)	61.08	104.15	86.14	119.16	40	89.14	103.17
Density (293K) (g/cm <sup>3</sup> )	1.012	1.029	1.1	1.038	1.515	0.934	0.955
Boiling point (K)	443	513	420	243	1390	438	207
Vapor pressure (293K) (kPa)	0.0085	0.00015	0.1066	0.0013	0.4	0.1347	0.02
Vapor pressure (393K) (kPa)	15.9	0.969	41.66				
Solubility (293K)	Freely soluble	Freely soluble	14 wt%	Freely soluble	Freely soluble	Freely soluble	Freely soluble
Pseudo first order rate constant at 298 K (m <sup>3</sup> /kmol/s)	7,000 Hikita <i>et al.</i> , 1979	12,100 Mamun <i>et al.</i> , 2007	53,700 Bishnoi and Rochelle, 2000	3.5 Bishnoi and Rochelle, 2002		681 Xiao <i>et al.</i> , 2000	49,740 Hartono <i>et al.</i> , 2009
Activation energy (kJ/mol)	46.7 Mandal <i>et al.</i> , 2001	N/A	35 Cullinane and Rochelle, 2004	44.3 Pani <i>et al.</i> , 1997		41.7 Alper, 1990	
CO <sub>2</sub> Absorption capacity (mol of CO <sub>2</sub> /mol of absorbent)	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0

Figura 14. Tabella con alcune ammine comunemente utilizzate come assorbenti per la CO<sub>2</sub> <sup>11</sup>.



Due dei vantaggi di queste miscele, rispetto alla sola MEA, sono una tensione di vapore più bassa e una velocità di assorbimento di CO<sub>2</sub> più elevata, che consentono alte concentrazioni di ammine senza perdite apprezzabili attraverso l'assorbitore e il rigeneratore<sup>45</sup>. Inoltre, l'utilizzo di miscele permette di ottenere solventi con caratteristiche più specifiche in funzione del contesto di applicazione. Ad esempio, regolando il rapporto PZ/AMP, ammine che hanno una buona stabilità termica e scarsa degradazione, è possibile ottenere miscele con velocità di assorbimento migliori. Un altro esempio è l'utilizzo della MDEA che, oltre ad essere resistente alla degradazione termica, è in gran parte immiscibile con gli idrocarburi<sup>46</sup>

Fino ad oggi, nessun'altra miscela studiata ha avuto risultati dettagliati di applicabilità. Tuttavia, ci sono nuove miscele emergenti da test su scala ridotta, comprese le combinazioni ternarie<sup>47</sup>, cioè miscele di tre ammine diverse. Queste sono solitamente costituite da ammine esaminate dapprima separatamente, poiché questo passaggio è essenziale per individuare i candidati più promettenti per una miscela efficace, successivamente vengono studiate le proprietà di miscela in vari rapporti. Ciò evidenzia le sfide nell'avanzamento della comprensione di queste tecnologie, poiché i dati da raccogliere e analizzare sono solitamente numerosi e la difficoltà di riproducibilità di condizioni reali rende spesso dati di laboratorio poco utili all'applicazione su scala industriale.

### 2.1.2 Adsorbenti solidi

Il panorama della cattura del carbonio ha subito una profonda trasformazione, guidata da un'incessante innovazione nelle tecnologie di adsorbimento. La ricerca sugli adsorbenti solidi rappresenta uno dei settori più ricchi di dati e informazioni in quest'ambito. Questo è dovuto alla loro ampia versatilità e alla loro adattabilità ad una vasta gamma di temperature e pressioni. Essi offrono la possibilità di regolare le loro caratteristiche di adsorbimento attraverso un'attenta progettazione. Un vantaggio significativo è il ridotto impatto ambientale, soprattutto se confrontato con i sistemi basati su ammine. Tuttavia, una delle sfide più complesse per la ricerca in questo settore è rappresentata dall'identificazione, sintesi e valutazione dei migliori adsorbenti possibili, data la loro diversità e numerosità. Nonostante ciò, per i processi su scala industriale è improbabile che essi possano competere efficacemente con i sistemi consolidati di gas-scrubbing, a causa della complessità della gestione dei solidi su larga scala<sup>48,49</sup>.

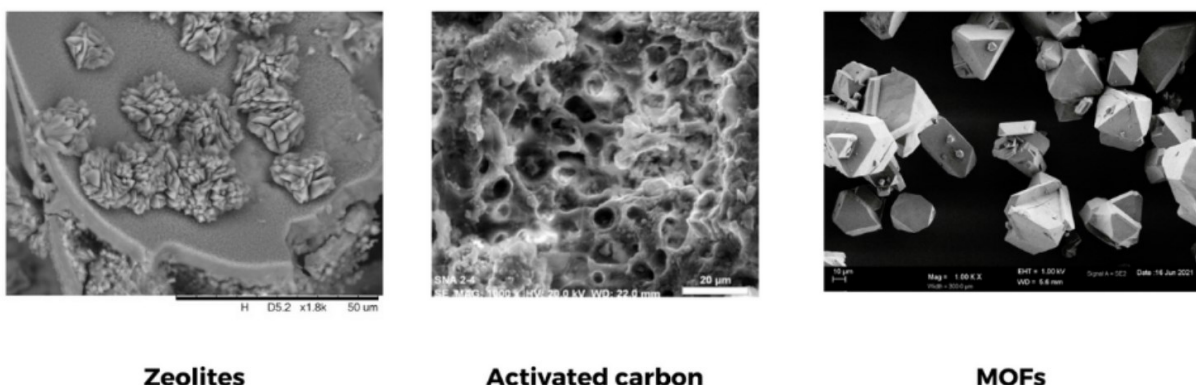


Figura 15. Immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) di materiali adsorbenti

Le zeoliti<sup>50,51</sup>, sia quelle di origine naturale che quelle sintetiche (Figura 15), che sono minerali alluminosilicati caratterizzati da una loro struttura cristallina e microporosa, e si sono imposte velocemente come materiali che fungono da valido adsorbente per la CO<sub>2</sub>. La loro efficacia deriva dall'interazione tra le molecole di anidride carbonica e il campo elettrico generato dai cationi all'interno della struttura zeolitica. L'interazione tra la struttura del reticolo delle zeoliti, la composizione (come il rapporto Si/Al) e i cationi extra-reticolo influenzano profondamente l'efficacia

dell'adsorbimento del carbonio <sup>52</sup>. Modificarne la struttura con cationi di relative grandi dimensioni, polivalenti ed elettropositivi aumenta ulteriormente le velocità di adsorbimento. La zeolite sintetica 13X è un setaccio molecolare, cioè un materiale in grado di separare molecole in relazione alle loro dimensioni, che ha pori di 10Å che la rendono altamente selettiva per i gas; essa è riconosciuta come un punto di riferimento per gli adsorbenti di CO<sub>2</sub> a basse temperature <sup>53</sup>. L'esplorazione estensiva delle strutture zeolitiche, con numeri che superano le 100.000 strutture utili previste <sup>54</sup>, è una sfida significativa. La principale caratteristica negativa dell'uso delle zeoliti in questo contesto è la loro elevata sensibilità all'umidità, dato che l'adsorbimento dell'acqua, a causa della sua capacità di saturarne i pori, riduce la capacità di cattura della CO<sub>2</sub> <sup>55,56</sup>.

I materiali carboniosi (Figura 15) sono una classe di materiali adsorbenti che comprendono molti solidi differenti, tutti composti principalmente da atomi di carbonio. Carbone pirolitico e biochar, carbone attivo, nanomateriali come grafene e nanotubi di carbonio sono solo alcuni esempi. Questi materiali si basano principalmente su meccanismi di assorbimento fisico, sfruttando le loro architetture porose e la elevata area superficiale, per la cattura della CO<sub>2</sub>. La loro natura idrofobica è un vantaggio rispetto alle zeoliti per superare il problema di sensibilità all'umidità, ma la loro scarsa selettività è il fattore limitante di questa tecnologia <sup>57,58</sup>.

Più recentemente i frameworks metallorganici (MOFs) <sup>59</sup> sono emersi come candidati promettenti e alternative agli adsorbenti più tradizionali. I MOFs, come si vede anche dalla Figura 16, sono una classe di materiali polimerici porosi formati da uno ione o da un cluster metallico polinucleare (SBU, *secondary building unit*) ed un legante organico politopico che formano una struttura tridimensionale (ne esistono anche di mono- e bidimensionali) ben definita <sup>60</sup>. La loro forma e dimensione e le dimensioni delle cavità risultanti, ne caratterizzano le proprietà adsorbenti (adsorbimento chimico). Per esempio l'utilizzo di leganti che contengono gruppi amminici li rende maggiormente adatti alla cattura selettiva della CO<sub>2</sub>. Questa caratteristica di regolazione specifica è il principale vantaggio di questi materiali anche se sono caratterizzati da instabilità chimica e termica, spesso elevata, e la necessità di condizioni di lavoro altamente specifiche, come ad esempio la totale assenza di H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> <sup>61</sup>. Inoltre essi al momento sono principalmente prodotti solo su scala da laboratorio.

Nonostante le sfide intrinseche, come la stabilità o la limitata diffusione dei gas nei solidi, soprattutto a bassa pressione, l'evoluzione rapida delle tecnologie di adsorbimento fa prevedere un futuro promettente per il loro utilizzo nella cattura della CO<sub>2</sub>. Questo è in particolar modo valido per quelle industrie che non necessitano di lavorare con enormi volumi di gas ma che hanno bisogno di una qualità di CO<sub>2</sub> catturata differente, ad esempio l'industria del cibo e delle bevande che necessita di CO<sub>2</sub> priva di qualsiasi possibile traccia di solventi.

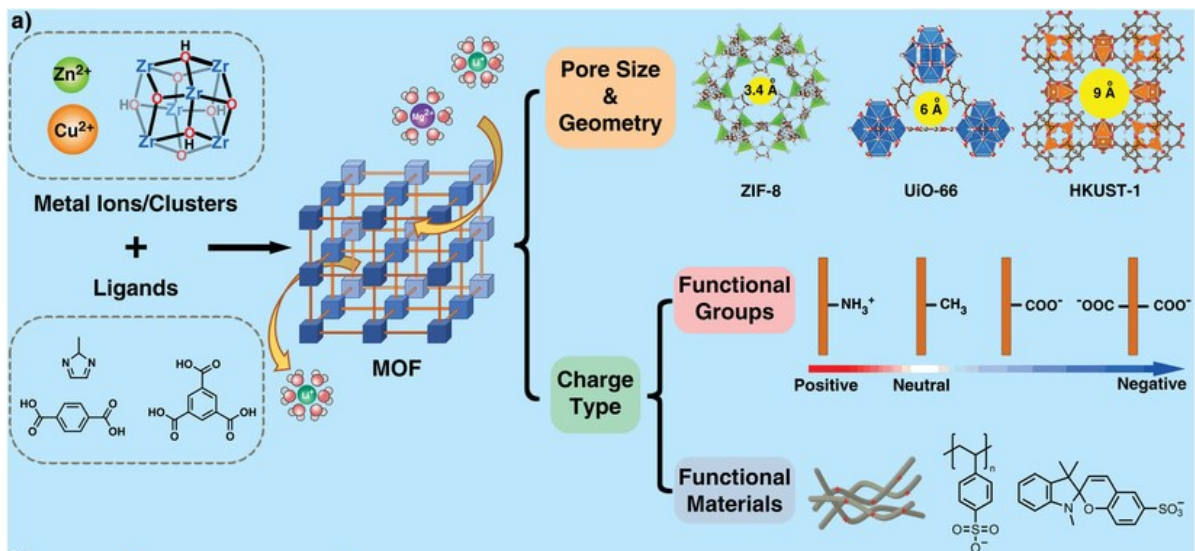


Figura 16. Struttura e caratteristiche generali dei MOFs <sup>62</sup>

## 2.2 Distillazione criogenica

In un processo di distillazione criogenica si separano i componenti di un gas in relazione alle relative differenze di punti di ebollizione (Figura 17). Il gas di partenza viene liquefatto attraverso una serie di passaggi di compressione, raffreddamento ed espansione. Successivamente, i componenti del gas vengono separati in una colonna di distillazione <sup>63</sup>. Questa è un'operazione standardizzata per quanto riguarda il frazionamento dell'aria, cioè per ottenere ossigeno e azoto puri, tendenzialmente per scopi industriali <sup>64</sup>. Nell'ambito della cattura del carbonio, questa tecnologia può essere utilizzata per purificazioni ulteriori di un flusso già concentrato di CO<sub>2</sub> per arrivare a concentrazioni elevate: 99,4% fino al 99,99% <sup>65,66</sup>. Il processo, relativamente semplice, può essere condotto a pressione atmosferica o ad alta pressione e non richiede solventi chimici o altri componenti. Lo svantaggio principale è l'enorme quantità di energia richiesta per il processo di raffreddamento. Inoltre, il processo è estremamente sensibile all'umidità e al vapore acqueo in miscela, per via della eventuale formazione di ghiaccio che comprometterebbe la strumentazione <sup>67,68</sup>.

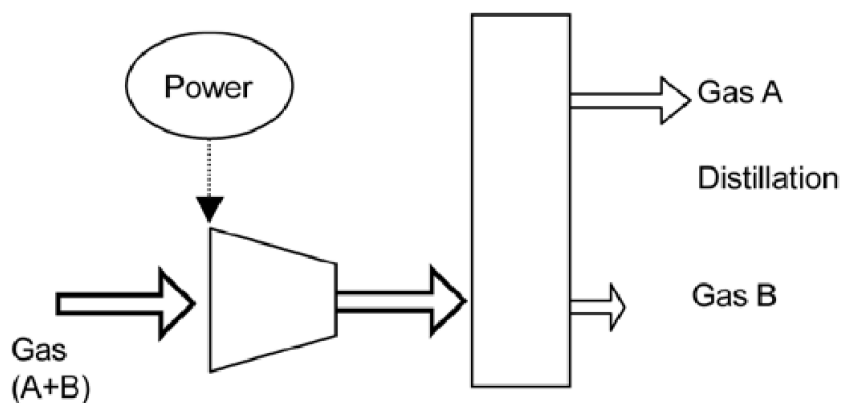


Figura 17. Schema generale di separazione attraverso una distillazione criogenica <sup>8</sup>

## 2.3 Membrane

Le membrane<sup>69</sup> sono materiali di natura polimerica, ceramica o vetrosa e che posseggono la proprietà di rallentare o impedire il passaggio di alcune specie chimiche e di favorire quello di altre (Figura 18). Sono, sostanzialmente, delle barriere selettive e perciò ampiamente usate nei processi separativi. Esse sono caratterizzate da due proprietà fondamentali: selettività e permeabilità. La selettività della membrana per diversi gas è intimamente legata alla natura chimica del materiale e alla dimensione dei suoi pori. La permeabilità è la velocità di diffusione passiva delle molecole (prima legge di Fick) attraverso la membrana; essa è più influenzata dalla natura chimica del materiale rispetto alla geometria. Queste caratteristiche vanno accuratamente bilanciate, specialmente nella separazione dei gas<sup>70</sup>. Una relazione importante tra esse è il limite di Robeson per cui i polimeri con una elevata selettività hanno scarsa permeabilità, e vice versa<sup>71,72</sup>. In modo intuitivo, i materiali che hanno un elevato coefficiente di diffusione, e quindi un'elevata permeabilità, avranno anche geometrie e dimensioni di pori che permettono facilmente il passaggio di molte molecole, a svantaggio della selettività. Questo è particolarmente vero in membrane formate da materiali polimerici.

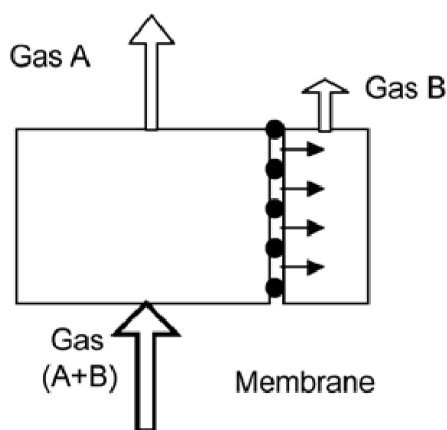


Figura 18. Schema generale di separazione di gas attraverso una membrana<sup>8</sup>

Nell'utilizzo per la separazione dei gas, e in particolar modo per i processi di cattura della CO<sub>2</sub>, vengono considerate principalmente, se non quasi unicamente, membrane inorganiche o polimeriche, grazie alla loro stabilità alle temperature operative dei processi di cattura del carbonio e la resistenza a variazioni di pressioni rapide<sup>73,74</sup>. Le membrane sono caratterizzate da uno spessore filtrante, che può essere costituito da un unico materiale o da una combinazione di più materiali filtranti. Possono essere dotate di una carica elettrostatica o essere neutre, consentendo così un trasporto attivo o passivo. Quest'ultimo può essere agevolato da fattori quali pressione, concentrazione, gradienti chimici o elettrici. In genere, i flussi ad alta pressione sono preferiti per la separazione dei gas attraverso la membrana.

Esistono molti tipi diversi di materiali filtranti (polimerici, metallici, ceramici) che possono trovare applicazione nei sistemi di cattura di CO<sub>2</sub><sup>75</sup>. Le membrane, in questo contesto, sono principalmente utilizzate per:

- separare flussi di idrogeno e anidride carbonica nei processi di cattura pre-combustione (capitolo 1.2).
- separare l'ossigeno dall'aria per alimentare i processi oxyfuel (capitolo 1.3)
- pre-concentrare flussi di CO<sub>2</sub> e rimuovere inquinanti

Esse presentano una serie di vantaggi, alcuni mostrati in Figura 19, rispetto ad altre tecniche di separazione, tra cui un design semplice e senza parti mobili, una manutenzione limitata, una

separazione efficace in un unico passaggio o in pochi passaggi successivi, un'affidabilità elevata <sup>76</sup>. Ad oggi non ci sono ancora validi esempi di applicazioni commerciali per la CO<sub>2</sub>, ma la separazione con membrana può essere un ottimo pretrattamento per separazioni successive e per superare i limiti di altre tecnologie di separazione.

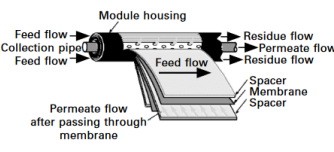
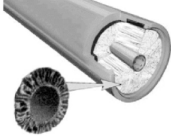
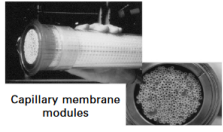
Membrane module	Spiral wound	Hollow fibre	Capillary fibre
			
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Good membrane surface/volume ratio</li> <li>• Minimum energy consumption</li> <li>• Low capital/operating cost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact</li> <li>• Excellent membrane surface/volume ratio</li> <li>• Low energy consumption</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Good membrane surface/volume ratio</li> <li>• Low capital/operating cost</li> </ul>
Disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not suitable for very viscous fluids</li> <li>• Difficult to clean</li> <li>• Faulty membrane – change whole module</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cleanable by reversing permeate flow</li> <li>• Well-developed equipment</li> <li>• Low area cost</li> <li>• Low holdup volume</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Susceptible to end-face fouling</li> <li>• Susceptible to plugging by particulates</li> <li>• Single fibre damage – replace entire module</li> <li>• Pre-treatment required to prevent plugging</li> <li>• Intolerant of capillary rupture</li> </ul>

Figura 19. Tabella con vantaggi e svantaggi per l'uso di alcuni tipi di membrane <sup>75</sup>

## Capitolo 3. Nuove tecnologie e prospettive future

In un contesto di analisi dei potenziali scenari futuri per limitare le emissioni antropogeniche di gas serra, è implicito che le innovazioni tecnologiche svolgeranno un ruolo cruciale. Sin dalla prima proposta tecnologica per la cattura della CO<sub>2</sub> tramite ammine, nel 1930, è stata sviluppata un'ampia varietà di tecnologie. Sebbene alcune di queste siano risultate più promettenti di altre, tutte hanno contribuito al progresso della conoscenza del settore in oggetto, e di seguito riportati ci sono gli esempi degli assorbenti multifasici e del *calcium looping* dato che esse sono valide alternative e tra le più promettenti, al momento, per sostituire i processi di scrubbing con ammine largamente diffusi e, come visto, poco efficienti. Sono presenti varie altre tecnologie in letteratura, come cicli di *chemical looping* con differenti composti di metalli di transizione<sup>27-29,31</sup>, sviluppi di nanomateriali e nanofluidi avanzati<sup>77</sup>, la recente scoperta e applicazione di liquidi ionici<sup>78-80</sup>. Tutte queste al momento sembrano essere meno promettenti come utilizzo applicativo, seppur rilevanti per lo stato della conoscenza complessivo.

### 3.1 Assorbenti multifasici

Uno dei primi approcci innovativi per la separazione avanzata della CO<sub>2</sub> consiste nell'impiego di sistemi multifasici anziché di un unico solvente liquido, nei processi di assorbimento, in grado di separarsi in due o più fasi dopo il processo di cattura della CO<sub>2</sub>. Questa metodologia offre il vantaggio di dover rigenerare solo una parte del materiale assorbente, oltre a potenziali benefici in termini di velocità di cattura e gestione delle temperature del processo<sup>81,82</sup>. Gli assorbenti multifasici mostrano comportamenti di separazione di fase in relazione al contenuto di CO<sub>2</sub>, alla temperatura o a parametri volutamente e facilmente controllabili. Inoltre, i sistemi bifasici possono ridurre il consumo energetico complessivo rispetto a quelli monofasici. Sono stati studiati sia sistemi multifasici liquido-solido, quindi sistemi dove in seguito alla cattura della CO<sub>2</sub> avviene una precipitazione, che sistemi liquido-liquido, cioè sistemi che dopo la cattura subiscono una separazione in due o più fasi liquide, anche se questi ultimi rappresentano una tecnologia meno sviluppata e con dati sperimentali meno consolidati.

#### 3.1.1 Sistemi liquido-solido

Il sistema liquido-solido più avanzato è quello basato su una soluzione acquosa di ammoniaca<sup>83</sup>. L'ammoniaca (NH<sub>3</sub>), a temperatura ambiente, è un gas che si dissolve in acqua. Le sue soluzioni acquose reagiscono con la CO<sub>2</sub> formando principalmente bicarbonato d'ammonio, il quale può essere separato più facilmente dato che a temperature relativamente basse precipita come solido, il quale, in una fase successiva di riscaldamento, si decompone a riformare i gas di partenza<sup>83,84</sup>. Vantaggi dell'ammoniaca gassosa sono: il suo basso costo, la disponibilità, la non corrosività e le buone capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, gli svantaggi sono correlati alla sua natura gassosa e intrinseca tossicità. Le eventuali perdite nell'ambiente sono relativamente tossiche, difficili da gestire e monitorare, e la gestione dei precipitati deve essere cautamente controllata<sup>85</sup>.

Un altro esempio di soluzione bifasica liquido-solido rilevante sono le soluzioni di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), le quali posseggono una limitata capacità di sequestrare la CO<sub>2</sub><sup>86</sup>, nella reazione di conversione in bicarbonato, ed una velocità di assorbimento ridotta, che rende necessario l'impiego di volumi considerevoli e cicli ripetuti<sup>87</sup>. Aspetti che possono essere migliorati utilizzando un eventuale catalizzatore, come ad esempio ioni Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup><sup>88</sup>. Il carbonato di potassio, rispetto all'ammoniaca e alle ammine, presenta vantaggi quali la scarsa volatilità, la non tossicità, il basso costo e una maggiore resistenza alla degradazione, oltre alla possibilità di assorbimento a temperatura ambiente<sup>89</sup>.

Sono state inoltre esplorate anche le potenzialità dell'uso di amminoacidi singoli e in miscela, che, in questo contesto, possono essere considerati come ammine dotate di un gruppo carbossilico <sup>90</sup>. Tra i loro aspetti positivi si annoverano l'elevata stabilità, la neutralità elettrica e la resistenza alla degradazione ossidativa <sup>91</sup>. Tuttavia, è importante evidenziare che la scarsa solubilità e la tendenza alla formazione di precipitati ne limita l'utilizzo. Motivi principali per cui non sono utilizzati come solventi monofasici ma bifasici, che comunque necessitano di studi ulteriori <sup>81,92</sup>.

### 3.1.2 Sistemi liquido-liquido

Tra le più recenti e innovative soluzioni ci sono i sistemi duali liquidi, attualmente oggetto di interesse solo in ambito di ricerca e per adesso privi di applicazioni <sup>93</sup>. Questi sistemi possono essere suddivisi in tre categorie principali <sup>82</sup>:

- I. *Low Critical Solution Temperature (LCST)*: chiamate in questo modo in relazione alla capacità di queste soluzioni di separarsi in due fasi distinte al di sotto di una certa temperatura. In questo sistema viene poi rigenerata solo una fase di quelle separate, riducendo così il costo energetico durante il processo di rigenerazione. Attualmente queste tecnologie presentano capacità di cattura scarse se comparate ad altre <sup>89,94</sup>.
- II. *Mutual Solubility Type*: sono chiamati così dato che sono sistemi costituiti da due componenti, tendenzialmente due ammine, che reagendo con la CO<sub>2</sub> formano dei prodotti (carbonati e bicarbonati) in grado di influenzare reciprocamente il prodotto di solubilità. Ciò significa che durante la reazione di cattura, il carico di CO<sub>2</sub> e la concentrazione dei prodotti di reazione aumentano contemporaneamente, il che porta alla separazione di fase. Un esempio è la miscela di n-dimetiletanolammina (DEAE) e 3-metiletanolammina (MAPA) che forma una fase singola in assenza di CO<sub>2</sub>, ma due fasi a cattura avvenuta. La fase inferiore contiene principalmente il prodotto carbonato, mentre la fase superiore rimane principalmente DEAE <sup>92</sup>.
- III. *Extraction Type*: Proposto inizialmente da Zhang <sup>89</sup>, questo tipo di sistema prevede la separazione in due fasi durante la rigenerazione dell'assorbente, come un'estrazione in doppia fase, spesso un'ammina in soluzione acquosa. Le due fasi risultanti sono una fase organica superiore e una fase acquosa inferiore. La fase organica funge da solvente, che estrae l'ammina rigenerata e spinge l'equilibrio verso il desorbimento completo. Tuttavia, il passaggio di estrazione aggiuntivo, che richiede un ulteriore riscaldamento per recuperare il solvente, porta inevitabilmente ad un aumento di costi e complessità d'impianto <sup>95</sup>.

### 3.2 Calcium looping

Il processo di *Calcium Looping* (CaL) rappresenta una tecnologia relativamente nuova per la cattura post-combustione e pre-combustione dell'anidride carbonica. Esso è un metodo di separazione della CO<sub>2</sub> avanzato, significa che serve a catturare e separare la CO<sub>2</sub> dalla miscela di scarico. Si basa sulla reazione reversibile di conversione dell'ossido di calcio in carbonato (reazione 4), ed è particolarmente idoneo per essere implementato negli impianti industriali e nelle centrali elettriche già esistenti, senza variazioni di impianto considerevoli.



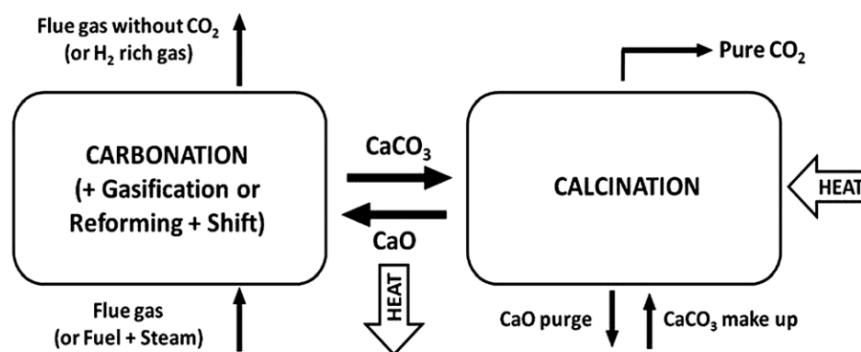


Figura 20. Schema generale per un ciclo CaL per la cattura della CO<sub>2</sub> <sup>96</sup>

Il processo ciclico, osservabile in schema nella Figura 20, è simile ad un ciclo di *chemical looping* utilizzato nella combustione in ossigeno puro (capitolo 1.3) <sup>29,31</sup>, che però prevede l'utilizzo di un carbonatore e di un rigeneratore per calcinazione <sup>97</sup>. Il processo è diviso in due fasi <sup>98</sup>. Nella prima fase il carbonato di calcio viene introdotto in un calcinatore, cioè un reattore che lo riscalda a 850-950 °C. Così facendo avviene la reazione di calcinazione e il prodotto, l'ossido di calcio, viene portato in un altro reattore, detto carbonatore, dove viene fatto reagire con il flusso di scarico a circa 650 °C. Qui avviene la reazione inversa alla calcinazione e si riottiene CaCO<sub>3</sub>, che poi ricomincia il ciclo. Questo ciclo è necessario per avere un flusso di CO<sub>2</sub>, quasi puro, in uscita dal calcinatore <sup>99</sup>. Questo porta a diversi vantaggi rispetto alle tecnologie di cattura e separazione più convenzionali <sup>100</sup>:

- minore impatto energetico rispetto allo scrubbing con ammine grazie al riutilizzo dell'energia termica del sistema carbonatore/calcinatore, se accoppiato ad un generatore elettrico, in condizioni ottimali dove il processo è alimentato da elettricità prodotta da fonti rinnovabili.
- il carbonato di calcio, prodotto della reazione con la CO<sub>2</sub> catturata è: non tossico, ampiamente disponibile in grandi quantità e presenta costi inferiori rispetto a molti materiali adsorbenti e solventi.
- la possibilità di riutilizzare parte dello scarto di ossido di calcio esausto, dato che dopo un certo numero di cicli diminuisce la sua efficacia di cattura <sup>101</sup>, come materia prima in altri processi, ad esempio nella produzione di cemento, contribuendo alla decarbonizzazione del settore e alla riduzione delle emissioni.

### 3.3 Ruolo dell'automazione e intelligenza artificiale

Il percorso verso un'efficace valorizzazione della CO<sub>2</sub> è complesso e richiede il superamento di diverse fasi. Il passaggio dalla fase sperimentale a quella applicativa e industriale è un processo lungo e dispendioso, ma essenziale per una valutazione completa e realistica delle tecnologie di separazione della CO<sub>2</sub>, soprattutto quelle più avanzate <sup>11</sup>. Per agevolare questo processo, l'utilizzo di algoritmi di machine learning e intelligenza artificiale può essere di grande aiuto <sup>102</sup>. Questi sono in grado di elaborare computazionalmente migliaia di strutture cristalline <sup>103,104</sup> e condurre simulazioni sulle loro proprietà <sup>105,106</sup>, per un *materials discovery* accelerato, oltre ad analizzare nuovi solventi o combinazioni potenziali <sup>107</sup>. Questo screening computazionale risulta particolarmente utile nei casi in cui le possibili combinazioni sono troppo numerose per essere valutate esaustivamente in laboratorio. Tale approccio consente di ridurre il numero di test necessari e di procedere su vasta scala con maggiore velocità ed efficacia, migliorando la sicurezza del processo di sviluppo e implementazione delle tecnologie di separazione della CO<sub>2</sub>.



## Conclusioni

Ridurre le emissioni inquinanti è una necessità sempre più urgente. Per raggiungere l'obiettivo di "*net-zero emissions*", non è sufficiente contemplare solo alcune modifiche marginali al sistema produttivo globale attualmente in uso; è indispensabile investire in innovazione radicale e nuove tecnologie. Non esiste una soluzione universale che possa consentire di raggiungere rapidamente tale obiettivo. È piuttosto necessario lavorare su più fronti, in modo sinergico, mantenendo una visione a lungo termine e massimizzando gli sforzi sia nel breve che nel lungo periodo. In questo contesto, la cattura della CO<sub>2</sub> emerge come una strategia valida per la decarbonizzazione dei settori produttivi e industriali. Tuttavia, essa deve essere integrata in un quadro di interventi più ampio, che includa il miglioramento dell'efficienza energetica e la transizione, ove possibile, verso fonti energetiche meno inquinanti.

Come tecnologia, la cattura della CO<sub>2</sub> non è ancora pienamente matura, ma presenta un potenziale sviluppabile che potrebbe consentirne l'implementazione anche in breve periodo. Tra le varie fasi del processo, una separazione efficiente, caratterizzata da un'elevata selettività e da costi contenuti, rappresenta una delle sfide principali da affrontare. L'ampio impiego della monoetanolamina (MEA) come solvente di riferimento potrebbe costituire un ostacolo per l'adozione di nuove tecnologie che, sebbene inizialmente possano sembrare meno versatili o convenienti, potrebbero superare questo limite mediante adattamenti specifici al contesto. Le scoperte e le innovazioni nel settore hanno contribuito a un rapido miglioramento del panorama tecnologico, che fino a pochi decenni fa era piuttosto limitato. Processi come la funzionalizzazione mirata degli adsorbenti per integrare le capacità dei solventi amminici, lo sviluppo di miscele di nuovi tipi di solventi, la progettazione di membrane avanzate che sfruttano anche processi di adsorbimento, la ricerca di nuovi design per zeoliti e MOFs sono esempi che dimostrano l'importanza di considerare una sinergia tra diverse metodologie di separazione anziché puntare su una singola soluzione. Tale approccio può favorire il superamento dei limiti associati a singole tecnologie e promuovere un progresso più rapido nel campo della cattura del carbonio.

## Bibliografia

- (1) Intergovernmental Panel On Climate Change. Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed.; Cambridge University Press, 2023. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>.
- (2) Change, N. G. C. Carbon Dioxide Concentration | NASA Global Climate Change. Climate Change: Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide> (accessed 2024-03-06).
- (3) Chapter 1: Framing, Context and Methods. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/chapter-1/> (accessed 2024-02-16).
- (4) Greenhouse Gases (GHGs). ESA Climate Office. <https://climate.esa.int/en/projects/ghgs/> (accessed 2024-03-06).
- (5) CO2 Emissions in 2022 – Analysis. IEA. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022> (accessed 2024-02-03).
- (6) What is the Kyoto Protocol? | UNFCCC. [https://unfccc.int/kyoto\\_protocol](https://unfccc.int/kyoto_protocol) (accessed 2024-03-05).
- (7) The Paris Agreement - Publication | UNFCCC. <https://unfccc.int/documents/184656> (accessed 2024-03-05).
- (8) Carbon Dioxide Capture and Storage — IPCC. <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/> (accessed 2024-01-25).
- (9) Ritchie, H.; Roser, M. Sector by Sector: Where Do Global Greenhouse Gas Emissions Come From? Our World Data **2023**.
- (10) Paltsev, S.; Morris, J.; Kheshgi, H.; Herzog, H. Hard-to-Abate Sectors: The Role of Industrial Carbon Capture and Storage (CCS) in Emission Mitigation. *Appl. Energy* **2021**, 300, 117322. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117322>.
- (11) Bui, M.; Adjiman, C. S.; Bardow, A.; Anthony, E. J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P. S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L. A.; Hallett, J. P.; Herzog, H. J.; Jackson, G.; Kemper, J.; Krevor, S.; Maitland, G. C.; Matuszewski, M.; Metcalfe, I. S.; Petit, C.; Puxty, G.; Reimer, J.; Reiner, D. M.; Rubin, E. S.; Scott, S. A.; Shah, N.; Smit, B.; Trusler, J. P. M.; Webley, P.; Wilcox, J.; Mac Dowell, N. Carbon Capture and Storage (CCS): The Way Forward. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11 (5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/C7EE02342A>.
- (12) Terlouw, T.; Bauer, C.; Rosa, L.; Mazzotti, M. Life Cycle Assessment of Carbon Dioxide Removal Technologies: A Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14 (4), 1701–1721. <https://doi.org/10.1039/D0EE03757E>.
- (13) Getting from hard-to-abate to a low-carbon future | Deloitte. <https://www.deloitte.com/conf/modern/settings/wcm/templates/modern--di-research-template/initial.html> (accessed 2024-03-05).
- (14) Global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022 – Charts – Data & Statistics. IEA. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-co2-emissions-from-energy-combustion-and-industrial-processes-1900-2022> (accessed 2024-03-05).
- (15) Informatics, N. O. of D. and. Carbon dioxide. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1> (accessed 2024-03-06).
- (16) Raval, A.; Ramanathan, V. Observational Determination of the Greenhouse Effect. *Nature* **1989**, 342 (6251), 758–761. <https://doi.org/10.1038/342758a0>.
- (17) Chapter 7: The Earth’s Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/chapter-7/> (accessed 2024-03-07).
- (18) Vaz, S.; Rodrigues de Souza, A. P.; Lobo Baeta, B. E. Technologies for Carbon Dioxide Capture: A Review Applied to Energy Sectors. *Clean. Eng. Technol.* **2022**, 8, 100456. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100456>.

- (19) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. The Changing Paradigm in CO<sub>2</sub> Utilization. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2013**, 3–4, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.08.001>.
- (20) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: From CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (3), 1709–1742. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>.
- (21) Godin, J.; Liu, W.; Ren, S.; Xu, C. C. Advances in Recovery and Utilization of Carbon Dioxide: A Brief Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9 (4), 105644. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105644>.
- (22) Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. V.; Carbo, M. Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, 40, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
- (23) Croiset, E.; Thambimuthu, K.; Palmer, A. Coal Combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures Compared with Air. *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, 78 (2), 402–407. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780217>.
- (24) Marin, O.; Bourhis, Y.; Perrin, N.; Di Zanno, P.; Viteri, F.; Anderson, R. High Efficiency, Zero Emission Power Generation Based on a High-Temperature Steam Cycle. **2011**.
- (25) Tan, Y.; Douglas, M. A.; Thambimuthu, K. V. CO<sub>2</sub> Capture Using Oxygen Enhanced Combustion Strategies for Natural Gas Power Plants. *Fuel* **2002**, 81 (8), 1007–1016. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00014-5).
- (26) Oxyfuel combustion. Linde Engineering. <https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/co2-plants/carbon-capture/oxyfuel/index.html> (accessed 2024-03-05).
- (27) Fan, L.-S. *Chemical Looping Partial Oxidation: Gasification, Reforming, and Chemical Syntheses*, 1st ed.; Cambridge University Press, 2017. <https://doi.org/10.1017/9781108157841>.
- (28) McGlashan, N. R. Chemical-Looping Combustion — a Thermodynamic Study. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.* **2008**, 222 (6), 1005–1019. <https://doi.org/10.1243/09544062JMES790>.
- (29) Ishida, M.; Jin, H. CO<sub>2</sub> Recovery in a Power Plant with Chemical Looping Combustion. *Energy Convers. Manag.* **1997**, 38, S187–S192. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00267-1).
- (30) Singh, S. Manufacture of Oxygen by Linde Frankl’s Process. **2009**.
- (31) Lyngfelt, A.; Leckner, B. A 1000 MWth Boiler for Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Discussion of Design and Costs. *Appl. Energy* **2015**, 157, 475–487. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.057>.
- (32) Cuéllar Franca, R. M.; Azapagic, A. Life Cycle Environmental Impacts of Carbon Capture, Storage, and Utilization. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*; Elsevier, 2017; pp 447–459. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10123-X>.
- (33) Kohl, A. L.; Nielsen, R. *Gas Purification*, 5th ed.; Gulf Pub: Houston, Tex, 1997.
- (34) Stewart, M.; Arnold, K. *Gas Sweetening and Processing Field Manual*; Gulf Professional Publishing, 2011.
- (35) Leites, I. L.; Sama, D. A.; Lior, N. The Theory and Practice of Energy Saving in the Chemical Industry: Some Methods for Reducing Thermodynamic Irreversibility in Chemical Technology Processes. *Energy* **2003**, 28 (1), 55–97. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(02)00107-X).
- (36) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - sorption (S05769). <https://doi.org/10.1351/goldbook.S05769>.
- (37) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - adsorption (A00155). <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>.
- (38) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. IUPAC - absorption (A00036). <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00036>.
- (39) Assorbimento (chimica). Wikipedia; 2021.
- (40) Harry-Ngei, N.; Ubong, I.; Ede, P. A Review of the Scrubber as a Tool for the Control of Flue Gas Emissions in a Combustion System. *Eur. J. Eng. Res. Sci.* **2019**, 4, 1–4. <https://doi.org/10.24018/ejers.2019.4.11.1561>.
- (41) Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science* **2009**, 325 (5948), 1652–1654. <https://doi.org/10.1126/science.1176731>.

- (42) Haszeldine, R. S. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science* **2009**, 325, 1647–1652. <https://doi.org/10.1126/science.1172246>.
- (43) Rochelle, G.; Chen, E.; Freeman, S.; Van Wagener, D.; Xu, Q.; Voice, A. Aqueous Piperazine as the New Standard for CO<sub>2</sub> Capture Technology. *Chem. Eng. J.* **2011**, 171 (3), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.011>.
- (44) N.Borhani, T.; Wang, M. Role of Solvents in CO<sub>2</sub> Capture Processes: The Review of Selection and Design Methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, 114, 109299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109299>.
- (45) Li, M.-H.; Shen, K.-P. Calculation of Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, 85, 129–140. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)80008-B](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)80008-B).
- (46) Skylogianni, E.; Perinu, C.; Cervantes Gameros, B. Y.; Knuutila, H. K. Carbon Dioxide Solubility in Mixtures of Methyldiethanolamine with Monoethylene Glycol, Monoethylene Glycol–Water, Water and Triethylene Glycol. *J. Chem. Thermodyn.* **2020**, 151, 106176. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106176>.
- (47) Nwaoha, C.; Supap, T.; Idem, R.; Saiwan, C.; Tontiwachwuthikul, P.; AL-Marri, M. J.; Benamor, A. Advancement and New Perspectives of Using Formulated Reactive Amine Blends for Post-Combustion Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture Technologies. *Petroleum* **2017**, 3 (1), 10–36. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>.
- (48) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, 2 (9), 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- (49) Wang, J.; Huang, L.; Yang, R.; Zhang, Z.; Wu, J.; Gao, Y.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Zhong, Z. Recent Advances in Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture and New Development Trends. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (11), 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/C4EE01647E>.
- (50) Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (51) Weitkamp, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ion.* **2000**, 131 (1), 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9).
- (52) Grajciar, L.; Čejka, J.; Zukal, A.; Otero Areán, C.; Turnes Palomino, G.; Nachtigall, P. Controlling the Adsorption Enthalpy of CO<sub>2</sub> in Zeolites by Framework Topology and Composition. *ChemSusChem* **2012**, 5 (10), 2011–2022. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200270>.
- (53) Bae, T.-H.; Hudson, M. R.; Mason, J. A.; Queen, W. L.; Dutton, J. J.; Sumida, K.; Micklash, K. J.; Kaye, S. S.; Brown, C. M.; Long, J. R. Evaluation of Cation-Exchanged Zeolite Adsorbents for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. *Energy Env. Sci* **2013**, 6 (1), 128–138. <https://doi.org/10.1039/C2EE23337A>.
- (54) Lin, L.-C.; Berger, A. H.; Martin, R. L.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Jariwala, K.; Rycroft, C. H.; Bhowan, A. S.; Deem, M. W.; Haranczyk, M.; Smit, B. In Silico Screening of Carbon-Capture Materials. *Nat. Mater.* **2012**, 11 (7), 633–641. <https://doi.org/10.1038/nmat3336>.
- (55) Kolle, J. M.; Fayaz, M.; Sayari, A. Understanding the Effect of Water on CO<sub>2</sub> Adsorption. *Chem. Rev.* **2021**, 121 (13), 7280–7345. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00762>.
- (56) Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R. Flue Gas Treatment via CO<sub>2</sub> Adsorption. *Chem. Eng. J.* **2011**, 171 (3), 760–774. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>.
- (57) Creamer, A. E.; Gao, B. Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50 (14), 7276–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00627>.
- (58) González Plaza, M.; García, S.; Rubiera, F.; Pis, J.; Pevida, C. Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture with a Commercial Activated Carbon: Comparison of Different Regeneration Strategies. *Chem. Eng. J. - CHEM ENG J* **2010**, 163, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>.
- (59) Kaskel, S. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2016.

- (60) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (61) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- (62) Hou, J.; Zhang, H.; Thornton, A. W.; Hill, A. J.; Wang, H.; Konstas, K. Lithium Extraction by Emerging Metal–Organic Framework-Based Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (46), 2105991. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105991>.
- (63) Agrawal, R. Synthesis of Distillation Column Configurations for a Multicomponent Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (4), 1059–1071. <https://doi.org/10.1021/ie950323h>.
- (64) Song, C.; Liu, Q.; Deng, S.; Li, H.; Kitamura, Y. Cryogenic-Based CO<sub>2</sub> Capture Technologies: State-of-the-Art Developments and Current Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *101*, 265–278. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>.
- (65) Brunetti, A.; Scura, F.; Barbieri, G.; Drioli, E. Membrane Technologies for CO<sub>2</sub> Separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359* (1), 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.040>.
- (66) Xu, G.; Liang, F.; Yang, Y.; Hu, Y.; Zhang, K.; Liu, W. An Improved CO<sub>2</sub> Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory. *Energies* **2014**, *7* (5), 3484–3502. <https://doi.org/10.3390/en7053484>.
- (67) Li, H.; Yan, J.; Yan, J.; Anheden, M. Impurity Impacts on the Purification Process in Oxy-Fuel Combustion Based CO<sub>2</sub> Capture and Storage System. *Appl. Energy* **2009**, *86* (2), 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.05.006>.
- (68) Berstad, D.; Anantharaman, R.; Neksa, P. Low-Temperature CO<sub>2</sub> Capture Technologies – Applications and Potential. *Int. J. Refrig.* **2013**, *36* (5), 1403–1416. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.03.017>.
- (69) Membrane Handbook; Ho, W. S. W., Sirkar, K. K., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3548-5>.
- (70) Favre, E. Carbon Dioxide Recovery from Post-Combustion Processes: Can Gas Permeation Membranes Compete with Absorption? *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.007>.
- (71) Robeson, L. M. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62* (2), 165–185. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J).
- (72) Robeson, L. M. The Upper Bound Revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320* (1–2), 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>.
- (73) Bounaceur, R.; Lape, N.; Roizard, D.; Vallieres, C.; Favre, E. Membrane Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: A Parametric Study. *Energy* **2006**, *31* (14), 2556–2570. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.038>.
- (74) Powell, C. E.; Qiao, G. G. Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases. *J. Membr. Sci.* **2006**, *279* (1), 1–49. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.062>.
- (75) Basile, A.; Gugliuzza, A.; Iulianelli, A.; Morrone, P. Membrane Technology for Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Capture in Power Plants. In *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*; Elsevier, 2011; pp 113–159. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.2.113>.
- (76) Mazur, W. H.; Chan, M. C. Membranes for Natural Gas Sweetening and CO<sub>2</sub>/Sub 2/ Enrichment. *Chem Eng Prog U. S.* **1982**, *78*:10.
- (77) Capturing Carbon with Advanced Nanostructured Materials. *AZoNano*. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6541> (accessed 2024-03-05).
- (78) Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; RSC Pub: Cambridge, UK, 2010.

- (79) MacFarlane, D. R.; Kar, M.; Pringle, J. M. *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*; Wiley: Weinheim, 2017.
- (80) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions. *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, 182–183, 419–437. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00465-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00465-4).
- (81) Sanchez-Fernandez, E.; Heffernan, K.; Van Der Ham, L.; Linders, M. J. G.; Goetheer, E. L. V.; Vlugt, T. J. H. Precipitating Amino Acid Solvents for CO<sub>2</sub> Capture. Opportunities to Reduce Costs in Post Combustion Capture. *Energy Procedia* **2014**, 63, 727–738. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.080>.
- (82) Wang, S.; Xu, Z. Dual-Liquid Phase Systems. In *Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide*; Elsevier, 2016; pp 201–223. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00009-3>.
- (83) Darde, V.; Thomsen, K.; Van Well, W. J. M.; Stenby, E. H. Chilled Ammonia Process for CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Procedia* **2009**, 1 (1), 1035–1042. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.137>.
- (84) Ahn, C. K.; Lee, H. W.; Chang, Y. S.; Han, K.; Kim, J. Y.; Rhee, C. H.; Chun, H. D.; Lee, M. W.; Park, J. M. Characterization of Ammonia-Based CO<sub>2</sub> Capture Process Using Ion Speciation. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2011**, 5 (6), 1606–1613. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.09.007>.
- (85) Diao, Y.-F.; Zheng, X.-Y.; He, B.-S.; Chen, C.-H.; Xu, X.-C. Experimental Study on Capturing CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. *Energy Convers. Manag.* **2004**, 45 (13–14), 2283–2296. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.10.011>.
- (86) Borhani, T. N. G.; Azarpour, A.; Akbari, V.; Wan Alwi, S. R.; Manan, Z. A. CO<sub>2</sub> Capture with Potassium Carbonate Solutions: A State-of-the-Art Review. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, 41, 142–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026>.
- (87) Mumford, K. A.; Wu, Y.; Smith, K. H.; Stevens, G. W. Review of Solvent Based Carbon-Dioxide Capture Technologies. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, 9 (2), 125–141. <https://doi.org/10.1007/s11705-015-1514-6>.
- (88) Alshadly, K.; Saleem, Q.; Raynel, G. Towards an Energy-Efficient Carbon Capture: Catalysts for a Low Energy Carbonate Absorption Process. *Chem. Eng. J.* **2023**, 474, 145733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145733>.
- (89) Zhang, X. *Studies on Multiphase CO<sub>2</sub> Capture Systems*. PhD thesis, TU Dortmund University, 2007.
- (90) Sanchez-Fernandez, E.; Heffernan, K.; Van Der Ham, L.; Linders, M. J. G.; Brilman, D. W. F.; Goetheer, E. L. V.; Vlugt, T. J. H. Analysis of Process Configurations for CO<sub>2</sub> Capture by Precipitating Amino Acid Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (6), 2348–2361. <https://doi.org/10.1021/ie402323r>.
- (91) Aronu, U. E.; Svendsen, H. F.; Hoff, K. A. Investigation of Amine Amino Acid Salts for Carbon Dioxide Absorption. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2010**, 4 (5), 771–775. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.04.003>.
- (92) Ciftja, A. F.; Hartono, A.; Svendsen, H. F. Experimental Study on Phase Change Solvents in CO<sub>2</sub> Capture by NMR Spectroscopy. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 102, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.08.036>.
- (93) Papadopoulos, A. I.; Tzirakis, F.; Tsivintzelis, I.; Seferlis, P. Phase-Change Solvents and Processes for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture: A Detailed Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (13), 5088–5111. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06279>.
- (94) Stephenson, R. M. Mutual Solubilities: Water + Cyclic Amines, Water + Alkanolamines, and Water + Polyamines. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, 38 (4), 634–637. <https://doi.org/10.1021/je00012a041>.
- (95) Tran, K. V. B.; Ando, R.; Yamaguchi, T.; Machida, H.; Norinaga, K. Carbon Dioxide Absorption Heat in Liquid–Liquid and Solid–Liquid Phase-Change Solvents Using Continuous

- Calorimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (8), 3475–3484. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04672>.
- (96) Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernández, J. R.; Ferrari, M.-C.; Gross, R.; Hallett, J. P.; Haszeldine, R. S.; Heptonstall, P.; Lyngfelt, A.; Makuch, Z.; Mangano, E.; Porter, R. T. J.; Pourkashanian, M.; Rochelle, G. T.; Shah, N.; Yao, J. G.; Fennell, P. S. Carbon Capture and Storage Update. *Energy Env. Sci* **2014**, *7* (1), 130–189. <https://doi.org/10.1039/C3EE42350F>.
- (97) Plaza, M. G.; Martínez, S.; Rubiera, F. CO<sub>2</sub> Capture, Use, and Storage in the Cement Industry: State of the Art and Expectations. *Energies* **2020**, *13* (21), 5692. <https://doi.org/10.3390/en13215692>.
- (98) Blamey, J.; Anthony, E. J.; Wang, J.; Fennell, P. S. The Calcium Looping Cycle for Large-Scale CO<sub>2</sub> Capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36* (2), 260–279. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.10.001>.
- (99) Hashemi, S. M.; Sedghkardar, M. H.; Mahinpey, N. Calcium Looping Carbon Capture: Progress and Prospects. *Can. J. Chem. Eng.* **2022**, *100* (9), 2140–2171. <https://doi.org/10.1002/cjce.24480>.
- (100) Dean, C. C.; Blamey, J.; Florin, N. H.; Al-Jeboori, M. J.; Fennell, P. S. The Calcium Looping Cycle for CO<sub>2</sub> Capture from Power Generation, Cement Manufacture and Hydrogen Production. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89* (6), 836–855. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.013>.
- (101) Erans, M.; Manovic, V.; Anthony, E. J. Calcium Looping Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture. *Appl. Energy* **2016**, *180*, 722–742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>.
- (102) Cao, L. Application of Artificial Intelligence on the CO<sub>2</sub> Capture: A Review. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *145* (4), 1751–1768. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10777-4>.
- (103) Ma, S.; Liu, Z.-P. Machine Learning Potential Era of Zeolite Simulation. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (18), 5055–5068. <https://doi.org/10.1039/D2SC01225A>.
- (104) Fernandez, M.; Boyd, P. G.; Daff, T. D.; Aghaji, M. Z.; Woo, T. K. Rapid and Accurate Machine Learning Recognition of High Performing Metal Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (17), 3056–3060. <https://doi.org/10.1021/jz501331m>.
- (105) Gulbalkan, H. C.; Aksu, G. O.; Ercakir, G.; Keskin, S. Accelerated Discovery of Metal–Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture by Artificial Intelligence. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, *63* (1), 37–48. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03817>.
- (106) Anderson, R.; Rodgers, J.; Argueta, E.; Biong, A.; Gómez-Gualdrón, D. A. Role of Pore Chemistry and Topology in the CO<sub>2</sub> Capture Capabilities of MOFs: From Molecular Simulation to Machine Learning. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (18), 6325–6337. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02257>.
- (107) Venkatraman, V.; Alsberg, B. K. Predicting CO<sub>2</sub> Capture of Ionic Liquids Using Machine Learning. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *21*, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.012>.





## **Ringraziamenti**

*Desidero esprimere la mia più profonda gratitudine a tutte le persone che mi hanno sostenuto durante il percorso di realizzazione di questa laurea.*

*Innanzitutto, desidero ringraziare la professoressa Silvia Gross per il suo sostegno costante e i suoi consigli.*

*Un ringraziamento speciale va a Nadia, per il suo sostegno morale e il suo incoraggiamento durante i momenti di difficoltà, per tutte le avventure e le emozioni condivise. La sua fiducia in me è stata una fonte di ispirazione.*

*Desidero ringraziare i miei genitori che mi hanno sostenuto e incoraggiato lungo il percorso. Anche mio fratello e le mie sorelle, che sono stati una presenza costante.*

*Un sentito ringraziamento va inoltre ad Elena per discussioni, suggerimenti e critiche costruttive, e a tutti gli amici con cui abbiamo condiviso questi anni di “esperimenti”.*

*Infine, voglio esprimere la mia gratitudine a tutte quelle persone che hanno reso la mia permanenza a Padova divertente e memorabile. A Vincenzo e Jacopo per il nostro “triumvirato”, a tutti gli amici del C\_Lab, a Ruben e Antonella per aver portato un pezzo di Puglia, a Leonardo e al suo amore per la montagna.*

*Desidero estendere i miei ringraziamenti a M.A., V.F. e L.A.S. per essere stati una guida costante e per avermi donato l'imperitura voglia di migliorarmi.*

*Senza il contributo di tutte queste persone, questo percorso non sarebbe stato lo stesso.*

*Grazie*