

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**



**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**METODI DI RIMOZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA DAI FUMI DI SCARICO  
INDUSTRIALI TRAMITE CARBON CAPTURE**

**RELATORE: Prof Fernando Formaggio**

**Laureando: Matteo Ferrari**

**1153846**

**Anno Accademico 2021/2022**

## INDICE

- 1. Introduzione pag.3
- 2. CCSU con utilizzo di membrane pag.4-5
- 3a. CCSU attraverso mineralizzazione usando Sali d'ammonio riciclabili pag.6-7
- 3b. Dissoluzione di serpentino usando RAS con alto rapporto S/L pag.7-9
- 3c. Misurazione della quantità residua di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  e regolazione del pH pag.9-11
- 3d. Produzione di magnesite usando  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  o  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  pag.11-13
- 3e. Bilancio dell'esperimento pag.13
- 4a. CCSU attraverso monoetanolamina (MEA) pag.14
- 4b. Produzione MEA pag.14-15
- 4c. Meccanismo d'azione MEA pag.15-16
- 4d. Ricerche attuali sull'assorbimento di  $\text{CO}_2$  tramite MEA pag.16-17
- 5a. CCSU con carbonato di potassio caldo HPC pag.17
- 5b. Processo di cattura tramite HPC pag.18
- 5c. Vantaggi e svantaggi di CCSU utilizzando HPC rispetto a MEA pag.18
- 6. Conclusioni pag.18

### Abstract

Nel seguente elaborato vengono analizzate alcune delle tecnologie emergenti riguardanti la cattura di  $\text{CO}_2$  dette carbon capture storage and usage (CCSU). La necessità di queste tecnologie, relativamente recenti, nasce da una sempre maggior produzione di  $\text{CO}_2$  industriale sia in vari processi di produzione sia nella generazione di energia elettrica tramite l'utilizzo di combustibili fossili. Le tecnologie riportate variano da studi in laboratorio, piccoli impianti pilota a impianti attualmente già in funzione. Lo scopo di queste ricerche è ottenere tecnologie efficienti sia nella cattura dell'anidride carbonica, e la conseguente diminuzione di gas serra, sia dal punto di vista economico e implementabili in impianti industriali già esistenti.

## 1. INTRODUZIONE

La costante crescita economica mondiale ha come effetto collaterale una sempre crescente richiesta di energia e un'espansione delle aree industrializzate.

Le tecnologie che sfruttano le fonti di energia rinnovabile non sono abbastanza avanzate da garantire questa richiesta di energia. Di conseguenza l'85% della produzione attuale di energia viene da combustibili fossili e altre fonti non rinnovabili che nel loro processo di trasformazione in energia rilasciano vari gas serra, tra cui il più abbondante è la CO<sub>2</sub> (1).

L'aumento della CO<sub>2</sub> antropogenica negli ultimi 150 anni è stato esponenziale, si è passati da una concentrazione di 290,70 ppm attorno all'anno 1880 a 413,40 ppm a gennaio 2020 con il conseguente aumento della temperatura terrestre di 1,14°C (2).

L'impossibilità di rinunciare alle fonti energetiche fossili ha portato molti ricercatori a individuare un modo per ridurre o idealmente azzerare queste emissioni di gas serra. Uno di questi sistemi è il "*carbon capture storage and usage*" (CCSU) ovvero la cattura dell'anidride carbonica tramite metodi fisici o chimici e il successivo stoccaggio e riutilizzo in modo da non reintrodurla nell'atmosfera.

I metodi di *carbon capture* si dividono in 3 macrocategorie: *pre-combustion*, *oxyfuel combustion*, *post-combustion*.

Le tecnologie di *pre-combustion* rimuovono l'anidride carbonica da flussi di gas prima che questi vengano stoccati o bruciati per la produzione di energia. Un esempio di applicazione per il *pre-combustion* CCSU si riscontra nella produzione di bio-metano. Infatti, il gas prodotto dalla biomassa contiene CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> circa in parti uguali ma dopo il passaggio attraverso i sistemi di filtraggio 98% dell'anidride carbonica viene catturata e il gas può essere stoccato o immesso nella rete nazionale.

L'*oxyfuel combustion* consiste nel bruciare i vari combustibili con ossigeno puro anziché con aria per avere una migliore combustione e ridurre al minimo eventuali emissioni di gas serra.

La terza tipologia di CCSU, il *post-combustion capture*, è quella su cui mi concentrerò maggiormente in questa tesi. Essa consiste nell'utilizzare solventi chimici o metodi fisici di adsorbimento per rimuovere la CO<sub>2</sub> dai gas di scarico industriali.

Tra le varie tecnologie studiate e proposte dalla comunità scientifica inizierò approfondendo prima quelle attualmente in via di sviluppo per poi arrivare a ciò che attualmente viene impiegato a livello industriale. È da notare che solo le tecnologie di assorbimento chimico hanno applicazioni complete e validate con TRL (*technology readiness level*) di 8-9.

## 2. CCSU con utilizzo di membrane

La tecnologia di carbon capture basata su membrane semipermeabili consiste nel separare i vari gas sfruttando la differente permeabilità di ciascuno attraverso una membrana. Successivamente, si passa alla cattura o allo stoccaggio di questi ultimi.

Questo tipo di approccio fornisce alcuni vantaggi rispetto ad altri metodi di carbon capture: (i) grande densità di impaccamento che risulta in strutture più contenute, (ii) alta efficienza nella separazione dei vari gas, (iii) grande versatilità nell'applicazione data anche dalla possibilità di modificare la membrana in base all'utilizzo (3); un ulteriore vantaggio si riscontra nel fatto che non siano necessari solventi tossici o corrosivi, diminuendo così i costi di manutenzione e aumentando la sicurezza.

Le membrane generalmente sono classificate in tre categorie: (i) membrane organiche, (ii) membrane inorganiche e (iii) membrane ibride.

Tipiche membrane organiche sono quelle polimeriche, ad esempio in poliacrilonitrile (PAN) o polietersolfoniche (PES). Esse offrono buona efficienza di separazione a costi relativamente bassi (4).

Tuttavia, le membrane organiche possiedono basse proprietà meccaniche e hanno problemi di inquinamento che ne riduce la loro efficienza nel tempo. Per sopperire a questi problemi sono state sviluppate membrane inorganiche che presentano una superiore stabilità termica, meccanica e chimica oltre alla capacità di operare ad alte temperature in ambienti corrosivi (5), caratteristiche che le rendono ideali in processi di pre-combustion carbon capture.

È stata studiata anche la permeabilità e selettività nei confronti della CO<sub>2</sub> del poliammide-b-etero o Pebax, un polimero termoplastico, usando come additivo polietilenglicole dimetiletere (PEG-DME) e mettendola poi a confronto con il Pebax puro oppure miscelato a PEG-metiletere (PEG-ME) o PEG-alliletere (PEG-AE).(6)

I risultati hanno mostrato un aumento della diffusività del 350 % rispetto al pebax puro, probabilmente per la capacità del PEG-DME di agire da plasticizzante generando una nanostruttura con maggior permeabilità e selettività per CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Un'altra caratteristica interessante di questa miscela è la capacità di aumentare la permeabilità alla CO<sub>2</sub> all'aumentare della temperatura e della concentrazione di PEG-DME; sommando tutte queste qualità la miscela Pebax con additivo PEG-DME genera una membrana molto efficace per separare anidride carbonica da biogas, gas naturale e gas di scarico.

Il Pebax è stato usato in un'ulteriore ricerca (7) all'interno di una membrana a matrice mista, composta da poliammide-b-etero e zeoliti 13X (altamente idrofilici). Si sono ottenuti ottimi risultati nella separazione di CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> da miscele di gas, il che rende tale matrice una valida alternativa per il post-combustion carbon capture.

Si è inoltre osservato un aumento della permeabilità rispetto alla CO<sub>2</sub> all'aumentare della concentrazione di 13X, mentre non è aumentata la permeabilità rispetto a N<sub>2</sub>, confermando così l'interazione favorevole tra anidride carbonica e zeoliti.

Purtroppo, l'esposizione ad alte temperature nonostante aumenti la selettività nei confronti di CO<sub>2</sub> porta all'invecchiamento del polimero e alla diminuzione della permeabilità per entrambi i gas e per questo saranno necessarie future sperimentazioni.

Membrane di silice sono state studiate per le loro interessanti qualità come la possibilità di controllare la grandezza dei pori, il basso costo di produzione e la versatilità (8). Oltre alle membrane di pura silice, si è sperimentata una miscela con ammine per aumentare l'affinità per la CO<sub>2</sub>. Dopo aver eseguito esperimenti variando pressione, temperatura, gradienti di umidità e contaminanti si è concluso che le membrane di silice pura sono più efficienti di quelle basate su ammine, ma presentano il problema di diminuire la selettività all'aumentare della temperatura. Sono pertanto inadatte per un uso industriale.

Sono state pure preparate membrane in silicoalluminofosfato partendo da un supporto tubolare in  $\alpha$ -allumina (9). Si sono fatti passare attraverso la membrana flussi di gas singoli o misti tra cui H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. I risultati hanno mostrato una maggior permeabilità da parte di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>; tuttavia la permeabilità a CO<sub>2</sub> (pura), CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> diminuisce all'aumentare della temperatura. La selettività per H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> aumenta all'aumentare della temperatura, mentre aumenta per CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> all'aumentare della pressione del gas in ingresso. Si è concluso che la molecola di CO<sub>2</sub>, essendo più piccola rispetto alle altre, ha una minor energia di attivazione di diffusione e l'abbassamento della sua permeazione all'aumentare della temperatura è dovuto all'abbassamento del gradiente di concentrazione assorbita. La più alta separazione a temperatura ambiente si è ottenuta per CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a causa delle differenze in diffusività e adsorbimento dei due gas.

Studi recenti hanno dimostrato che liquidi ionici (ILs) hanno interessanti caratteristiche per la cattura di CO<sub>2</sub>: non sono volatili, hanno buona stabilità termica e alta capacità di solubilizzare l'anidride carbonica (10). Questi ILs possono essere modificati in base all'applicazione, aumentandone ad esempio la resistenza alle temperature. Nello stesso studio si analizza le possibilità di usare butil-3-metilimidazolo tricianometanoato (Bmim-TCM) per assorbire CO<sub>2</sub> in presenza di una membrana tubolare in vetro ad elevate temperature e pressioni per il pre-combustion capture.

Questo IL ha dimostrato una bassa viscosità, un'apprezzabile stabilità termica, ad una temperatura di 150 °C, e alta affinità per l'anidride carbonica rispetto ad altri ILs preparati a partire da Bmim. Ulteriori esperimenti hanno dimostrato che la pressione operativa è più importante della temperatura. Tuttavia, ad alte pressioni si sono riscontrati fenomeni di "*membrane wetting*" che diminuiscono l'efficienza del processo di carbon capture.

Sono stati misurati i fattori di separazione e la permeabilità di diversi gas facendoli passare attraverso membrane di polianilina (Pan) di vario spessore (8-67  $\mu$ m) drogate e ridrogate (11). La selettività ( $\alpha(a/b)$ ) più alta ottenuta è stata 7.6 per il flusso di H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> nella membrana drogata e 10 in quella ridrogata, superando del 600% i risultati di membrane standard. A questo vantaggio si aggiunge un basso costo, la facilità di produzione e la facilità di variare permeabilità e selettività ai gas con un semplice drogaggio con acido. Tuttavia, deve essere raggiunta una miglior selettività prima di un'applicazione industriale.

L'introduzione di ossido di grafene (GO) in membrane a base di Pan ha aumentato le prestazioni di 700 Barrers rispetto a membrane in solo PAN con una selettività di 10 per CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e una buona resistenza alle temperature (12). Queste caratteristiche le rendono un'interessante prospettiva per la cattura di CO<sub>2</sub> da gas di scarico industriali.

Riassumendo, membrane a base di liquidi ionici o zeoliti hanno dato prova di essere interessanti alternative, sia economicamente che scientificamente, rispetto alle tecnologie attuali. Esse hanno dimostrato buone prestazioni in varie condizioni e hanno il potenziale per un'implementazione industriale. Lo stesso vale per le membrane a matrice mista (MMM), ma rimane da superare lo scoglio dell'invecchiamento dei polimeri prima di un utilizzo su larga scala (1).

Purtroppo, uno dei maggiori difetti di questa tecnologia è il costo di produzione. Pertanto, si dovranno sviluppare membrane più economiche e implementabili in ambienti industriali.

### **3a. CCSU attraverso mineralizzazione usando sali d'ammonio riciclabili**

In questo tipo di tecnologie la  $\text{CO}_2$  reagisce con minerali per produrre carbonati, evitando così la sua immissione nell'atmosfera. Questo tipo di tecnologie è importante per piccole medie imprese, perché si possono facilmente dimensionare gli impianti. Inoltre, supera facilmente il problema dello stoccaggio di  $\text{CO}_2$  in quanto i carbonati sono termodinamicamente molto stabili e non hanno bisogno di particolari condizioni per la conservazione.

Tuttavia, questi metodi di CCSU hanno alcuni problemi come la bassa efficienza di dissoluzione dei minerali, cinetiche lente e processi di pretrattamento energeticamente dispendiosi. Queste problematiche sono state affrontate con l'utilizzo di solventi e additivi. Ma il largo utilizzo di additivi e agenti chimici ha causato un notevole aumento dei costi. Per questo si stanno sperimentando solventi riciclabili (13).

I sali d'ammonio stanno attirando crescente attenzione per la possibilità di recuperarli con bassi requisiti energetici. È stato messo a punto un processo di CCSM (carbon capture and storage by mineralization) usando RAS (recyclable ammonium salts) con oscillazione del pH, nel quale scorie d'acciaio (scarti della siderurgia) vengono trattate con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  portando in soluzione vari metalli tra cui il Ca e al tempo stesso producendo ammoniaca gassosa necessaria per il passaggio successivo (14). La miscela con ammoniaca è introdotta nella torre di assorbimento catturando  $\text{CO}_2$  sotto forma di carbonato d'ammonio che viene poi fatto reagire con il Ca dando  $\text{CaCO}_3$  che precipita rigenerando al contempo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Durante gli esperimenti si è raggiunta un'efficienza della dissoluzione del 72% a  $80^\circ\text{C}$  per 60 min, e la precipitazione è stata calcolata teoricamente essere da 70% a  $80^\circ\text{C}$ .

Altri ricercatori hanno sperimentato CCSM con diversi tipi di RAS tra cui nitrato d'ammonio e acetato d'ammonio (15). I risultati hanno mostrato che questi sali riescono a sciogliere 50-80% del Ca a  $30^\circ\text{C}$  e pressione atmosferica e l'efficienza della conversione da  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2$  a  $\text{CaCO}_3$ , facendo gorgogliare  $\text{CO}_2$  attraverso la soluzione, varia tra il 50 e il 70%.

Tutte le procedure menzionate utilizzano insieme a RAS scorie d'acciaio che però non sono molto abbondanti (350 Mt/anno) rispetto a minerali che contengono Mg-silicati, come il serpentino (100,000 Gt/anno).

È stato pure ideato un sistema di CCSM *multistep* che utilizza serpentino e RAS (16). Il processo era concepito con una ripartizione solido/liquido (S/L) di 50 g/l raggiungendo una

dissoluzione del 100% a 90°C per 3h e il 90% di efficienza nella carbonatazione a 80°C per 1h. Con questo rapporto S/L servono 50-56 t d'acqua per sequestrare 1t di CO<sub>2</sub>. Tuttavia, l'evaporazione dell'acqua richiede un gran dispendio energetico, perciò è necessario minimizzare il suo utilizzo per rendere il processo economicamente applicabile, ma l'aumento del rapporto S/L potrebbe modificare le efficienze di dissoluzione e carbonatazione.

Gli stessi ricercatori hanno proposto un processo modificato con meno passaggi di filtraggio e un impianto semi-continuo con reattore pressurizzato (45-60 psi) per ridurre le perdite di ammoniaca gassosa. Hanno inoltre sperimentato diverse combinazioni di S/L studiando l'efficienza di dissoluzione e carbonatazione e diversi sali d'ammonio, osservando poi il NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> residuo dopo la dissoluzione e aumento del pH (13).

Un processo molto interessante, illustrato di seguito, prefigura un possibile futuro del CCSU basato sulla mineralizzazione.

### 3b. Dissoluzione di serpentino usando RAS con alto rapporto S/L

La dimensione delle particelle di serpentino preso in esame varia tra 75-150 µm. L'esperimento è stato eseguito mantenendo stabile la temperatura, da ambiente a 225°C, con mescolamento meccanico e raffreddamento ad acqua. È stata generata una pressione interna di 45 psi a causa dell'evaporazione dell'acqua.

La concentrazione di NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> è stata calcolata in base al rapporto stechiometrico di 2 mol NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> per sciogliere 1 mol di Mg dal serpentino (24% in peso di Mg).

L'esperimento è stato eseguito a diversi rapporti S/L, con reattore pressurizzato e non, e altre condizioni riportate nella tabella 1.

Tabella 1. Condizioni sperimentali (13)

Esperimento no.	Pressione	Rapporto solido/liquido (g/l)	Mescolamento	Peso del campione (g)	Conc. di NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (mol/l)
D1	Ambiente	200	Magnetico (1500 rpm)	40	4
D2	Ambiente	300	Magnetico (1500 rpm)	80	6
D3	35 psi	200	Meccanico (800 rpm)	40	4
D4	45 psi	300	No	80	6
D5	45 psi	300	Meccanico (800 rpm)	80	6

La procedura è stata ripetuta identica per tutte le matrici di dissoluzione.

L'efficienza di dissoluzione di Mg, Fe, Si e Ca in NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> dal serpentino con un'alta ripartizione S/L è riportata in figura 1. La dissoluzione del Mg varia da 64-71% mentre la maggior parte di Si, Fe e Ca sono rimasti nel serpentino. Nel precedente studio (16)

l'efficienza di dissoluzione per Mg, Si e Fe erano rispettivamente 100%, 17,6% e 98% ad un basso rapporto S/L (50 g/l). La diminuzione delle efficienze di dissoluzione è probabilmente da imputare alla precipitazione del solfato di magnesio (MgSO<sub>4</sub>). La solubilità del MgSO<sub>4</sub> è di 33,7 g/100 g di acqua a 20°C e aumenta a 52,9 g/100 g d'acqua a 90°C.

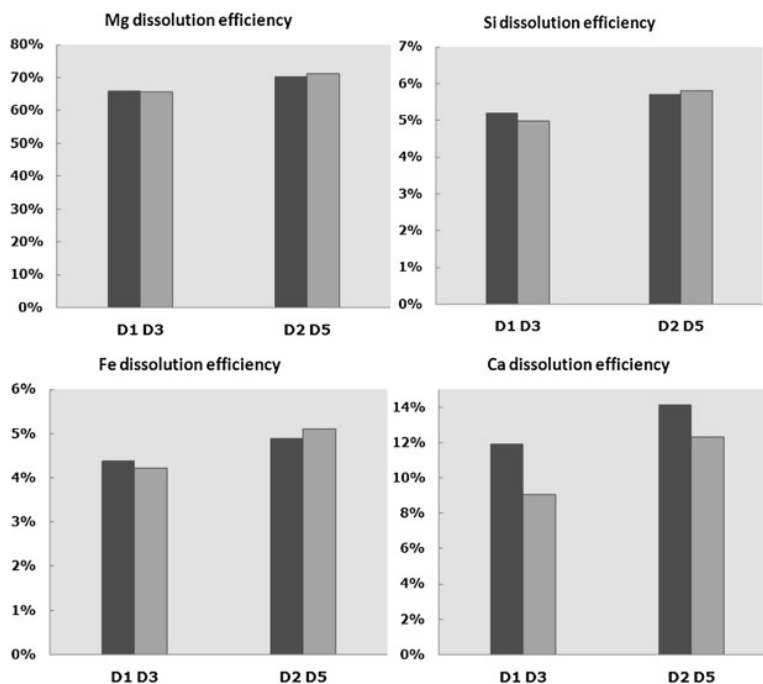
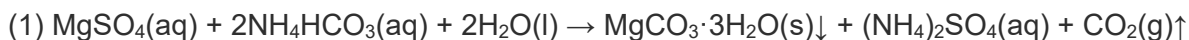


Figura 1. (19)

Pertanto, MgSO<sub>4</sub>, nella dissoluzione di serpentino in NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, dovrebbe precipitare quando la ripartizione S/L è superiore a 280 g/l (33,7 g/100 g acqua x 1000 g acqua x 24/120/24 %, dove 1000 g acqua è 1l, mentre 24 e 120 sono i pesi molecolari di Mg e MgSO<sub>4</sub>, e 24% è la percentuale in peso di Mg nel serpentino assumendo dissoluzione del 100%). Tuttavia, in questo studio MgSO<sub>4</sub> è precipitato a 20°C quando il rapporto S/L ha superato i 100 g/l. Questo avviene perché la solubilità di MgSO<sub>4</sub> è minore in miscela che in una soluzione con acqua pura a causa delle attività delle altre specie in soluzione come NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Quindi, al progredire della dissoluzione del serpentino, quando la conc. di MgSO<sub>4</sub> acquoso supera la sua solubilità inizia a precipitare (inverso eq. 1)



MgSO<sub>4</sub> precipitando blocca i pori del minerale impedendo la diffusione di NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>.



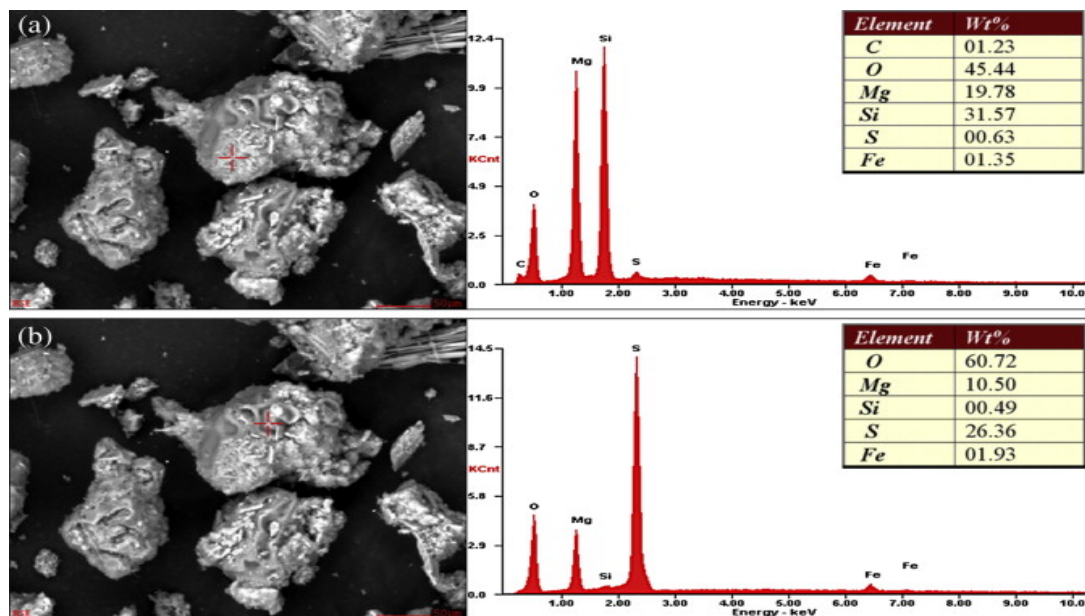


Figura 2. (19)

La figura 2 riporta la SEM-DEX (scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy) del residuo solido del filtraggio dell'esperimento D5 di tabella 1. Si può osservare (fig. 2b) uno strato di  $MgSO_4$  sulla superficie del serpentino che inibisce il contatto tra  $NH_4HSO_4$  e gli ioni  $Mg^{2+}$  all'interno del serpentino. Inoltre, il rapporto stechiometrico usato negli esperimenti di dissoluzione tra  $NH_4HSO_4$  e Mg (2:1) è molto minore di quello usato nel precedente studio 2 (8:1) e può essere una causa dell'abbassamento dell'efficienza di dissoluzione tra i due esperimenti.

L'efficienza della dissoluzione è pertanto influenzata dal rapporto S/L. Si è osservato che per tutti gli elementi essa aumenta (ad esempio, per Mg passa da 200 g/l a 300 g/l). Questo può essere imputato alle collisioni tra le particelle in un alto rapporto S/L che rompono lo strato di prodotto permettendo la diffusione di  $NH_4HSO_4$ , effetto simile all'*internal grinding* (17).

Durante gli esperimenti di dissoluzione con reattore pressurizzato si è generata una pressione di 45 psi a causa dell'evaporazione dell'acqua, ma questo piccolo incremento non ha sortito effetti sulla dissoluzione del serpentino.

Si è giunti alla conclusione che le particelle di  $MgSO_4$  depositate sulla superficie del minerale sono la causa principale della diminuzione dell'efficienza di dissoluzione ad un alto rapporto S/L.

### 3c. Misurazione della quantità residua di $NH_4HSO_4$ e regolazione del pH

Dopo la dissoluzione il pH è acido (0,9-1) a causa del  $NH_4HSO_4$  residuo, ma la reazione di carbonatazione è favorevole a valori di pH superiori a 9. Pertanto, è stato necessario aggiungere ammoniaca acquosa fino al pH desiderato. La ragione per l'utilizzo di ammoniaca acquosa si ritrova nella sua reazione acido/base che produce solfato d'ammonio che può essere riconvertito in  $NH_3$  e  $NH_4HSO_4$  nello stadio di riciclo degli additivi.

Alcune impurità a base di Fe, Al, Cr, Zn, Cu e Mn, rilasciate dal serpentino, possono reagire con l'ammoniaca acquosa dando prodotti solidi:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (16).

Negli esperimenti si è misurato costantemente il pH. Inoltre, si è calcolata la concentrazione residua di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  nella miscela dalla quantità di ammoniaca consumata nella reazione acido/base con la seguente formula:

$$\text{Cr} = 1000\rho \text{ (g/ml wt\%)} / \text{M (g/mol)} \times \text{V1(ml)/V2(ml)}$$

(Cr è la concentrazione residua di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  nella miscela, V1 volume ammoniaca acquosa usata, V2 volume miscela,  $\rho$  densità ammoniaca acquosa (0,88 g/ml), wt% percentuale in peso di ammoniaca nell'ammoniaca acquosa(35%), M peso molecolare ammoniaca( 35 g/mol).

In questo studio non si sono riscontrati precipitati all'aggiunta di ammoniaca acquosa (35%) nella miscela, a differenza degli studi precedenti in cui si erano formati Sali doppi d'ammonio. Questo è causato da una minor concentrazione delle impurità come Fe, Ca e altri metalli nella dissoluzione. L'ammoniaca acquosa reagisce con  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  residuo per formare  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aumentando il pH. Nella figura 3 vengono messe a confronto le concentrazioni iniziali e finali dell'esperimento di dissoluzione

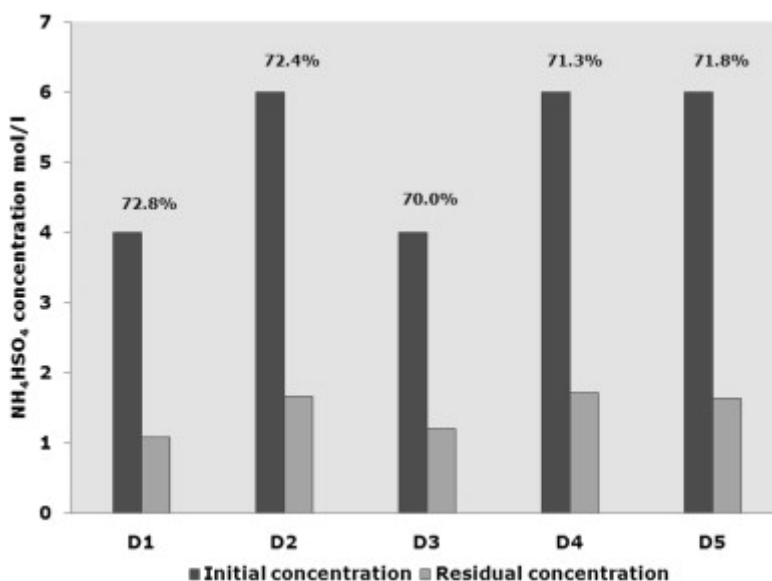


Figura 3. (13) confronto tra conc. Iniziale e residua di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

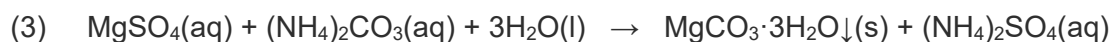
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$  diminuisce da 6 mol/l a 1,6-1,7 mol/l a 300g/l e da 4mol/l a 1,1-1,2 mol/l a 200g/l. Quindi circa il 70,0-72,8% di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  viene consumato nella dissoluzione, dato che conferma l'incompleta dissoluzione del Mg.

Dopo aver portato il pH a 7,0 sono stati aggiunti  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ : il pH aumenta da 7 a 8,2-8,5 usando  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mentre rimane costante a 7 con  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Questo a causa della maggior basicità di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (pH soluz. 1M 8,5) rispetto a  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (pH soluz. 1M 7,5). Un valore più alto di pH aiuta la carbonatazione in quanto gli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  sono predominanti ad un pH superiore a 8,5. La quantità di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  aggiunta è basata sulla quantità stechiometrica richiesta nella carbonatazione assumendo una

dissoluzione del 100% degli ioni Mg dal serpentino. Ma dato che è stata raggiunta un'efficienza della dissoluzione del 70% in questo studio, vi sarà un eccesso di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  nella carbonatazione (13).

### 3d. Produzione di magnesite usando $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Per gli esperimenti di carbonatazione, dopo aver regolato il pH è stata aggiunta la quantità stechiometrica di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  secondo le equazioni (2) e (3):



Prendendo come esempio un rapporto S/L di 200 g/l e assumendo un'efficienza di dissoluzione del 100% per 2 moli di  $\text{Mg}^{2+}$  servono 2 moli di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

La matrice degli esperimenti di carbonatazione condotti sotto differenti condizioni è nella tabella(2)

Tabella 2. Matrice sperimentale durante la Carbonatazione

Esperimento no.	Rapporto solido/liquido (g/l)	Sali d'Ammonio	Conc. Dei Sali (mol/l)	Temperatura	Tempo di reazione (h)
C1	200	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2	80	1
C2	300	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	3	80	1
C3	200	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	2	80	1
C4	300	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	3	80	1

Una volta aggiunti i Sali d'ammonio il contenitore è stato chiuso, scaldato alla T richiesta e mantenuto a quella T per 1 ora.

Dopo la lavorazione, la composizione del prodotto è stata analizzata tramite XRF (fluorescenza a raggi X) e i minerali sono stati identificati tramite XRD (diffrazione a raggi X). Per misurare la concentrazione di Mg, Fe e Si si è utilizzato l'ICP-AES

Il contenuto di carbonio è stato determinato mediante analisi elementare e l'efficienza di carbonatazione calcolata con le seguenti formule:

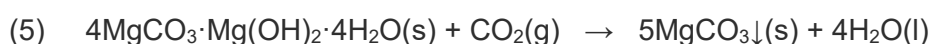
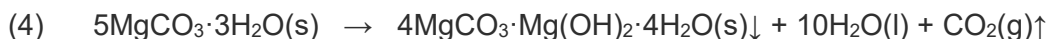
$$\text{Carbon fixation efficiency (\%)} = \text{C content (wt.\%)} \times 24 \times m/12 \times m_{\text{batch}} \times w_{\text{Mg}} \times 100$$

$$\text{Carbonation efficiency} = \text{Carbon Fixation efficiency} / \text{Dissolution efficiency}$$

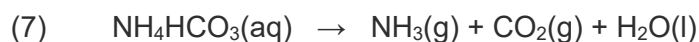
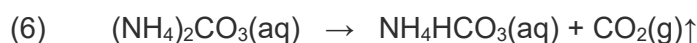
dove il contenuto di C (wt%) è dato dall'analisi elementare, m è la massa del prodotto,  $m_{\text{batch}}$  è la massa del campione di serpentino,  $w_x$  (ad es. Mg) è la percentuale in massa iniziale dell'elemento sulla massa totale del solido, 24 e 12 sono il peso molecolare di Mg e C nella magnesite.

La produzione di magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) avviene secondo le equazioni (2) e (3) consumando  $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ . Questo sposta l'equilibrio di solubilità di  $\text{MgSO}_4$  che da precipitato torna in soluzione  $\text{MgSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{aq})$

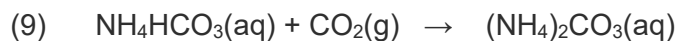
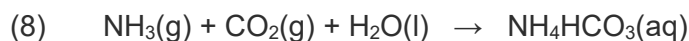
La formazione delle varie specie di carbonato di magnesio dipende dalla temperatura e pressione (Henchel M. 2008): la Nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) precipita da soluzioni acquose a T amb. (eq. 2,3), a più alte temperature 50-100 °C si trasforma in idromagnesite ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) eq.(4), mentre per temperature sopra i 100°C o alte pressioni (>290 psi) l'idromagnesite si trasforma in magnesite  $\text{MgCO}_3$  eq(5). In questo studio è stata prodotta magnesite in quanto la temperatura era 80°C e la pressione superiore a 290 psi.



La pressione in questi esperimenti è causata dalla decomposizione di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (equazioni 6 e 7) con conseguente aumento della temperatura:



Dopo la fase di raffreddamento la pressione diminuisce per la reazione tra  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  che va a riformare carbonato e bicarbonato:



Sono stati eseguiti 4 esperimenti di carbonatazione usando diversi rapporti S/L e diversi additivi di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Il contenuto di carbonio e Mg nel prodotto e nel filtrato sono illustrati nella tabella 3.

Tabella 3. Risultati della carbonatazione in differenti condizioni

Esperimento no.	C% (EA)	Mg conc. Nel filtrato 1 (mol/l)	Efficienza di Fissazione%	Efficienza di dissoluzione%	Efficienza di Carbonatazione%
C1	3.3	601.0	44	66	67
C2	2.8	361.5	47	71	65
C3	1.3	1238.5	18	66	27
C4	1.7	530.6	22	71	31

La più alta efficienza di fissazione di carbonio è stata raggiunta nell'esperimento C2 (47%) mentre si è visto che negli esperimenti con  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  l'efficienza della fissazione è nettamente minore (18-22%). Questa grande differenza nell'efficienza di fissazione può essere spiegata osservando le proprietà termodinamiche delle reazioni di  $\text{MgSO}_4$  con

$\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Dalle entalpie si vede che una reazione è esotermica mentre l'altra è endotermica e quindi necessita di calore sottraendolo all'ambiente di reazione (tabella 4).

Tabella 4. Analisi termodinamica delle due reazioni d'interesse

Reazione	T (°C)	$\Delta H$ (kJ)	$\Delta G$ (kJ)
$\text{MgSO}_4(\text{aq}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCO}_3\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$	80	-36.15	-54.96
$\text{MgSO}_4(\text{aq}) + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCO}_3\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2\uparrow$	80	53.06	-47.29

### 3e. Bilancio dell'esperimento

Con un rapporto S/L di 300 g/l l'efficienza di fissazione del carbonio è 46,6% con un'efficienza di dissoluzione del 71,2% e un'efficienza di carbonatazione del 65,4%. Dati questi risultati per sequestrare 1t di  $\text{CO}_2$  sono necessarie 4,9t di serpentino, 11,3t di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 4,7t di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e 16t d'acqua (figura 4).

Se si raggiunge un'efficienza di rigenerazione del 95% per  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  e  $\text{NH}_3$ , solo 0,6t di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  verrebbero consumate per sequestrarne 1 di  $\text{CO}_2$ . Messa a confronto con il processo precedente a basso rapporto S/L si possono risparmiare 36,6t d'acqua al costo di 0,48t di  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .(13)

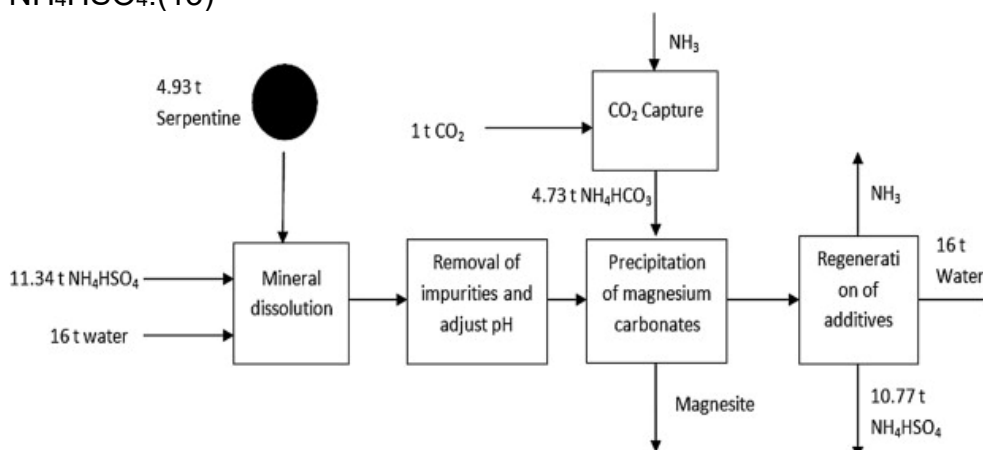


Figura 4. (13) schema dell'intero processo

### 4°. CCSU attraverso monoetanolamina (MEA)

Attualmente la tecnologia che sta dando i migliori risultati nella cattura dell'anidride carbonica è l'assorbimento chimico, operato sia nello stadio di pre-combustione di un processo industriale sia post-combustione. Il solvente più utilizzato nelle tecnologie di CCSU tramite assorbimento chimico è la monoetanolamina (MEA, 2-amminoetano), che sfrutta l'affinità tra ammine e anidride carbonica per portare quest'ultima in soluzione. Successivamente, la MEA viene liberata e stoccata o riutilizzata in diversi modi.

Le principali problematiche di questo metodo sono legate agli alti costi di rigenerazione del solvente e alla tossicità di quest'ultimo.

Inoltre, per ridurre effettivamente le emissioni di  $\text{CO}_2$  è necessario considerare il processo nella sua interezza. Infatti, la produzione stessa di MEA rilascia anidride carbonica. Nel caso questa tecnologia si diffondesse, sarà necessario assicurarsi che anche la produzione del solvente sia sostenibile dal punto di vista di produzione/cattura della  $\text{CO}_2$ (18).

#### 4b. Produzione di MEA

I precursori della MEA sono  $\text{NH}_3$  e etilenoossido (EO), due tra gli agenti chimici più prodotti industrialmente. La reazione avviene senza la necessità di catalizzatori a pressioni di 50-70 bar per mantenere l'ammoniaca in fase liquida.

$\text{NH}_3$  può reagire con una, due o tre molecole di EO portando alla formazione di monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA) o trietanolammina (TEA) (figura 5). La composizione dei prodotti dipende dal rapporto tra  $\text{NH}_3/\text{EO}$  e può essere indirizzata verso il composto desiderato, in questo caso MEA, aumentando la proporzione di  $\text{NH}_3$  rispetto a EO. (19)

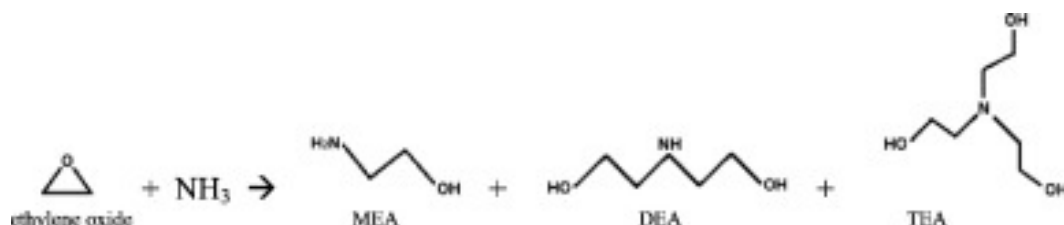


Figura 5. Prodotti della reazione tra etilenoossido e ammoniaca.

Dopo la reazione, l'ammoniaca in eccesso viene rimossa in un processo di stripping mentre l'acqua tramite distillazione. Infine, le tre etanolammine sono separate mediante un processo di distillazione in 3 stadi.

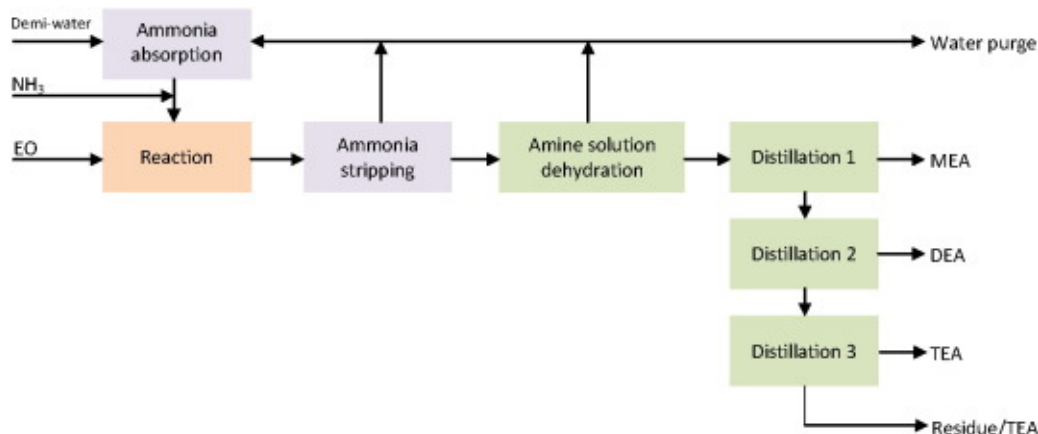


Figura 6. Prodotti della reazione tra etilenoossido e ammoniaca.

Durante il processo di produzione di MEA viene prodotta direttamente e indirettamente  $\text{CO}_2$ . Questo deve essere tenuto in considerazione nel calcolo globale della cattura di anidride carbonica, in modo da sviluppare un approccio realistico alla diminuzione delle emissioni.

Inoltre, alcuni studi hanno sottolineato come la riduzione nelle emissioni di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera venga ottenuta al costo di altre emissioni dannose (20). Un esempio è la dispersione di composti contenenti ammine nell'ambiente. La cattura post-combustione della  $\text{CO}_2$  porta a perdite di ammine dalla colonna di assorbimento, diventando una possibile fonte di dispersione di ammino composti e loro degradazioni come nitrosammine o nitrammine. Questo può avvenire per reazione delle ammine con agenti ossidanti come i nitriti ( $\text{NO}_2^-$ ), in presenza di umidità atmosferica, nuvole, pioggia o nebbia (figura 7) (21).

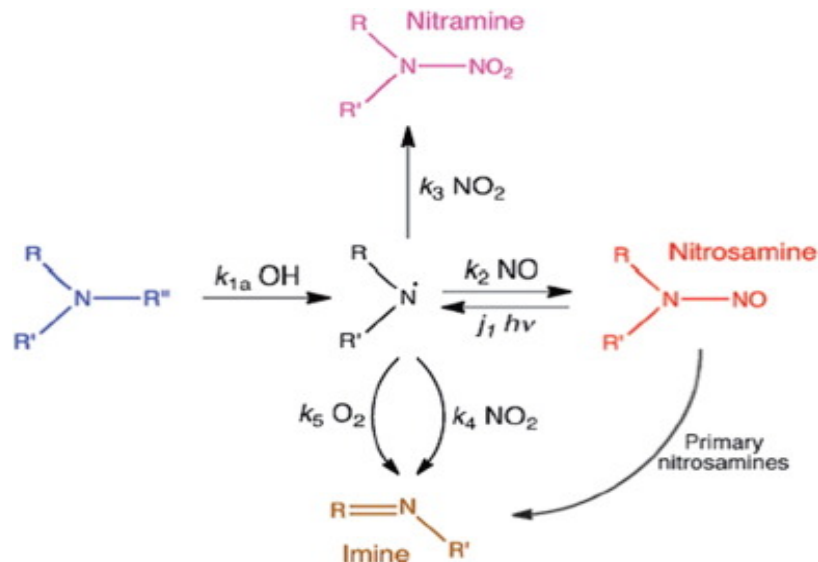


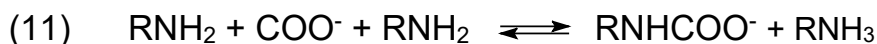
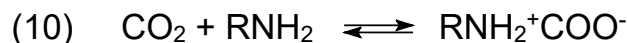
Figura 7. (24). Ciclo di degradazione delle ammine nell'ambiente

La degradazione delle ammine tuttavia non avviene solo all'esterno dell'impianto, ma può avvenire anche nell'impianto a causa di  $O_2$  e  $SO_2$  all'aumentare della temperatura e della concentrazione di MEA.

Nonostante questi svantaggi tale tecnologia può essere applicata a impianti già esistenti e facilmente dismessa se non più richiesta.

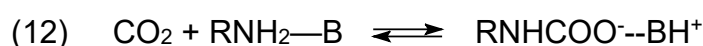
#### 4c. Meccanismo d'azione della MEA

Il meccanismo di reazione tra  $CO_2$  e MEA è attualmente ancora incerto. L'idea più diffusa è che il meccanismo contenga degli zwitterioni come intermedi, istantaneamente neutralizzati dalla base (ammine,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ) per formare un carbammato (equazioni 10 e 11) (22).



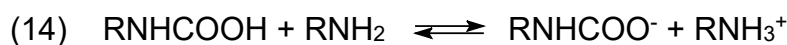
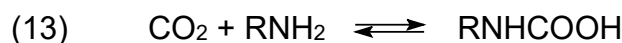
Ulteriore supporto a questa ipotesi è dato da calcoli quantomeccanici (23): sia la cattura di  $CO_2$  tramite MEA che la rigenerazione del solvente seguono un meccanismo a due stadi mediato da zwitterioni. Attualmente non vi è però prova diretta dell'esistenza degli zwitterioni.

Da Silva e Svendsen (24) nel loro studio riportano di non aver trovato prova della formazione di uno zwitterione stabile e che un meccanismo di reazione a singolo stadio sarebbe più compatibile. In questo meccanismo la formazione del legame e il trasferimento protonico avvengono simultaneamente, con un meccanismo a singolo stadio del terzo ordine (12).



Tuttavia, MEA è nota per avere preferenzialmente cinetiche del secondo ordine in soluzione acquosa. Inoltre, è stato dimostrato che MEA è una base migliore di  $H_2O$  mettendo in dubbio il meccanismo a passaggio singolo (25).

Il terzo meccanismo teorizzato si basa sulla presenza di acido carbammico: MEA reagisce dapprima con la CO<sub>2</sub> per formare acido carbammico che forma poi il sale con un'altra MEA (13 e 14):



Tra i meccanismi presentati quello comunemente più accettato è quello zwitterionico, in quanto può essere anche usato per spiegare la reazione di assorbimento di CO<sub>2</sub> in altri solventi, ad esempio ammine miste o liquidi ionici funzionalizzati (figura 8)(26).

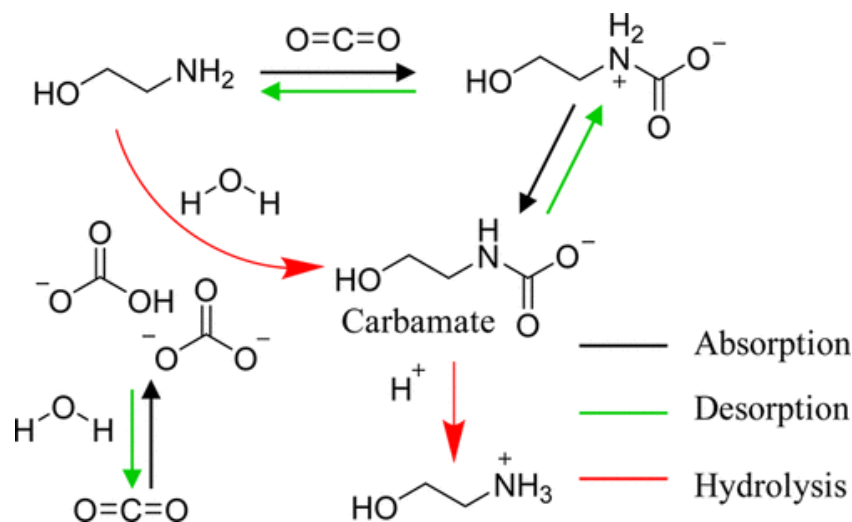


Figura 8. (27) ipotesi più accreditata di meccanismo d'azione della MEA

#### 4d. Ricerche attuali sull'assorbimento di CO<sub>2</sub> tramite MEA

L'attuale ricerca sui metodi di CCSU tramite MEA si focalizza sul ridurre il consumo di energia durante la rigenerazione del solvente ((27)

Tuttavia, manca un impianto pilota su cui testare le varie teorie. Inoltre, questo aumento dell'efficienza energetica ipotizzato nei calcoli viene ottenuto al costo di impianti più complessi e costosi, riducendone la fattibilità.

Si è provato ad applicare un sistema di ottimizzazione dinamica incentrato sul ribollitore, per sfruttare la variazione dei costi dell'elettricità e dei prezzi della CO<sub>2</sub> (28). Questo ha portato ad un risparmio nei costi di operatività dell'impianto di cattura della CO<sub>2</sub> del 4,7-10%.

Altri studi si incentrano sulla modifica del processo convenzionale di carbon capture introducendo altre tecnologie. Ad esempio, è stato accoppiato il sistema di assorbimento della CO<sub>2</sub> basato su MEA con la "capacitive deionization" (CDI) per minimizzare l'utilizzo dello stripper (29). Prima che la soluzione di MEA ricca in carbonio raggiunga lo stripper per la rigenerazione è concentrata usando una cella CDI dove le specie ioniche sono adsorbite da due elettrodi con carica opposta e la soluzione senza ioni è rimandata nella colonna di assorbimento. I risultati hanno dimostrato come si possa ridurre l'utilizzo di energia dello stripper del 10-45% facendo passare solo la soluzione ricca in carbonio. Inoltre, con l'integrazione di ultrasuoni viene migliorato il desorbimento fisico riuscendo ad abbassare la temperatura del processo sotto gli 80°C (30).



Un'alternativa al processo di desorbimento consiste nella rimozione di un prodotto di reazione (soprattutto lo ione bicarbonato) e la simultanea deprotonazione dell'ammina (31). Questi processi (trattamento dell'ammina ricca in carbonio con idrossido di calcio o con resina a scambio ionico) hanno mostrato una notevole diminuzione dell'energia impiegata nella rigenerazione di ammine terziarie come pirrolidina (PYR) metildietanolammina (MDEA) trietanolanmina (TEA).

Un ultimo esempio riguardo le nuove strategie ideate per ridurre il consumo energetico consiste nell'integrazione di energia solare nell'impianto di cattura della CO<sub>2</sub> riducendo i costi energetici dovuti alla rigenerazione del solvente (32, 33). Tuttavia, le attuali capacità degli impianti termici solari non riuscirebbero a sostenere tutti i requisiti energetici di una cattura di CO<sub>2</sub> su larga scala.

Attualmente il processo convenzionale di CCSU tramite MEA ha ampi margini di miglioramento che probabilmente verranno coperti con lo sviluppo di nuove tecnologie.

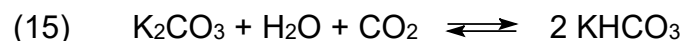
### **5a. CCSU con carbonato di potassio caldo HPC**

È una tecnologia sviluppata tra gli anni 40 e 50 del novecento. Sfrutta l'equilibrio tra carbonato e bicarbonato di potassio in soluzione acquosa per assorbire CO<sub>2</sub> tramite K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il processo necessita di una pressione tra i 6-8 bar e può raggiungere un assorbimento di CO<sub>2</sub> dai gas industriali del 99,5%. Questo tipo di tecnologia può essere applicato sia in processi di cattura post-combustione (centrali, fabbriche) sia in processi pre-combustione come il trattamento di gas naturale per separarlo da CO<sub>2</sub>. (34)

### **5b. Processo di cattura tramite HPC**

I gas di scarico (flue gas, FC) a pressione atmosferica e alta temperatura sono raffreddati a circa 30-45°C, mandati al compressore e infine convogliati nella colonna di assorbimento della CO<sub>2</sub> a circa 8 bar. I gas vengono trattati controcorrente con il solvente che viene introdotto in cima alla colonna a circa 65 °C. l'assorbimento avviene in condizioni di medio/bassa temperatura per aumentare l'efficienza di assorbimento della CO<sub>2</sub> grazie alla sua bassa pressione parziale in soluzione, riuscendo a raggiungere un'efficienza dell'80-90%.

La reazione prevede che CO<sub>2</sub> si leghi chimicamente a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> per ottenere il bicarbonato KHCO<sub>3</sub> un sale termicamente instabile (15).



Il solvente ricco in carbonio viene inviato allo stripper ad alta pressione dove viene rigenerato a circa 80°C.

I gas di scarico purificati da CO<sub>2</sub> vengono decompressi, recuperando così il 50% dell'energia usata nella compressione.

Il flusso di CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O viene decompresso e raffreddato a 45°C, dopodiché H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> vengono separate per condensazione e a quel punto l'anidride carbonica è pronta per essere stoccata con una purezza del 99,8%.

### **5c. Vantaggi e svantaggi di CCSU utilizzando HPC rispetto a MEA**

Il sistema HPC non è competitivo con le ammine in tutte le applicazioni poiché è più sensibile alla pressione parziale e richiede di lavorare in pressione. Ma in determinate situazioni è una tecnologia comparabile o superiore all'utilizzo di MEA riuscendo a superare alcuni loro punti deboli:

- (1) emissioni: il sistema HPC non impiega composti volatili, come ad esempio ammine, evitando emissioni tossiche;
- (2) degradazione della soluzione: inquinanti come ossidi di azoto o zolfo creano anche con HPC sali stabili, ma l'accumulo è molto lento e non sono richieste unità di recupero termico che aumentano i costi energetici;
- (3) consumo termico: con HPC, specialmente nella rigenerazione del solvente, è inferiore (circa la metà);
- (4) costo e ingombro dell'impianto: lavorando in pressione, la dimensione dell'impianto è inferiore rispetto a MEA, aumentando l'applicabilità anche per piccole-medie imprese.

Un'ultima considerazione riguarda il solvente. Gli agenti chimici della tecnologia HPC sono meno specifici rispetto a MEA e pertanto hanno costi minori e più facile reperibilità. (34)

### **6. Conclusioni**

L'aumento costante di CO<sub>2</sub> antropogenica sta diventando sempre più problematico. Le tecnologie di CCSU si configurano come possibile soluzione a questa sovrapproduzione di anidride carbonica in ambito industriale. Ma per ora il livello di attuabilità di queste tecnologie è ancora limitato. Sono state applicate principalmente tecniche a base di ammine e di potassio; tuttavia, molti studi nel campo delle membrane e della mineralizzazione fanno presagire che presto riusciremo ad abbattere i costi di produzione, aumentare l'efficienza e la selettività e addirittura applicare tali tecnologie ad impianti industriali già esistenti, riducendo così drasticamente le emissioni di gas serra. Non bisogna inoltre dimenticare che anche tecnologie già sul mercato possono essere migliorate per offrire nuove prospettive in un prossimo futuro.

## Bibliografia

- (1) Chirantan, S.; Shishir, R.; Harshal, K.; Harshil, P.; Manan, S.; Slovak Academy of Sciences, 2021 Chem. Pap. (2021) 75,4413–4429
- (2) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Earth System Research Laboratory for Global Monitoring Division  
<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>. accesso 20 Feb 2020
- (3) Bounaceur, R.; Lape, N.; Roizard, D.; Vallieres, C.; Favre, E., *Energy* (2016) 31, 2556–2570.
- (4) Scholes, C.A., Kentish, S.E.; Stevens, G.W. *Energy Procedia* (2009) 1, 311–317.
- (5) a) Shah, S.; Shah, M.; Shah, A.; Shah, M. *Emerg. Mater.* (2020),3,33-44, b) D'Alessandro, D.M.; Smit, B.; Long, J.R. *Fuel*, (2010) 108, 515–520.
- (6) Yave, W.; Car, A.; Peinemann, K.V. *J. Membr. Sci.* (2010) 350, 124–129.
- (7) Bryan, N.; Lasseuguette, E.; van Dalen, M.; Permogorov, N.; Amieiro, A.; Brandani, S.; Ferrari, M.C. *Energy Procedia* (2014) 63, 160–166.
- (8) Xomeritakis, G.; Tsai, C.Y.; Jiang, Y.B.; Brinker, C.J. *J. Membr. Sci.* (2009) 341, 30–36.
- (9) Poshusta, J.C.; Tuan, V.A.; Falconer, J.L.; Noble, R.D. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998) 37, 3924–3929.
- (10) Dai, Z.; Deng, L. *Int. J. Greenhouse Gas Control* (2016) 54, 59–69.
- (11) Illing, G.; Hellgardt, K.; Wakeman, R.J.; Jungbauer, A. *J. Membr. Sci.* (2001) 184, 69–78.
- (12) Kweon, H.; Lin, C.-W.; Hasan, M.M.F.; Kaner, R.B.; Sant, G.N. *ACS Appl. Polym. Mater.* (2019) 1, 3233-3241.
- (13) Wang, X.; Maroto-Waler, M.M. *Energy* (2013) 51, 431-438.
- (14) Kodama, S.; Nishimoto, T.; Yamamoto, N.; Yogo, K.; Yamada, K. *Energy* (2008) 33, 776-784.
- (15) Eloneva, S.; Puheloinen, E.M.; Kanerva, J.; Ekroos, A.; Zevenhoven, R.; Fogelholm, C.J. *J. Clean. Prod.* (2010) 18, 1833-1839.
- (16) Wang, X.; Maroto-Valer, M.M. *Fuel*, (2011) 90, 1229-1237.
- (17) Park, A.-H.A.; Fan, L.-S. *Chem. Eng. Sci.* (2004) 59, 5241-5247.
- (18) Luis, P.; *Desalination* (2016), 380, 93-99.
- (19) Rebsdatt, S.; Mayer, D. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2012).
- (20) Schreiber, A.; Zapp, P.; Kuckshinrichs, W. *Int. J. Life Cycle Ass.* (2009) 14, 547-559.
- (21) Mazari, S.A.; Ali, B.S.; Jan, B.M.; Saeed, I.M. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, (2014) 31, 214-228.
- (22) Xie, H. B.; Zhou, Y. Z.; Zhang, Y.K.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem.* (2010) 114, 11844– 11852.
- (23) Hwang, G. S.; Stowe, H. M.; Paek, E.; Manogaran, D. *Chem.Phys.* (2015) 17, 831– 839.
- (24) da Silva, E. F.; Svendsen, H. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 3413– 3418.
- (25) Shim, J. G.; Kim, J. H.; Jhon, Y. H.; Kim, J.; Cho, K. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009) 48, 2172– 2178.
- (26) Bihong, L.; Bingsong, G.; Zuoming, Z.; Guohua, J. *Environ. Sci. Technol.* (2015) 45, 10728-10735.
- (27) Le Moullec, Y.; Neveux, T.; Al Azki, A.; Chikukwa, A.; Hoff, A.K. *Int. J. Greenh. Gas Con.* (2014) 31, 96-112.

- (28) Arce, A.; Mac Dowell, N.; Shah, N.; Vega, L.F. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, (2012) 11, 236-250.
- (29) Jande, Y.A.C.; Asif, M.; Shim, S.M.; Kim, W.S. *Int. J. Energy Res.* (2014) 38, 1531-1540.
- (30) Gantert, S.; Möller, D. *Chem. Eng. Technol.* (2012) 35, 576-578.
- (31) García-Abuín, A.; Gómez-Díaz, D.; Navaza, J.M. *Fuel* (2014) 135, 191-197.
- (32) Li, H.L.; Yan, J.Y.; Campana, P.E. *Int. J. Greenh. Gas Con.* (2012) 9, 272-280.
- (33) Zhao, L.; Zhao, R.; Deng, S.; Tan, Y.; Liu, Y. *Int. J. Greenh. Gas Con.* (2014) 31, 77-86.
- (34) POR FESR 2014-2020, Azione 1.1.4. Bando aggregazioni-DGR 711/2019 domanda N. 10229736, <https://bandi.regione.veneto.it/Public/Download?idAllegato=15763>, "GIAMMARCO-VETROCOKE ENGINEERING S.R.L."