



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone

*M. Paci, P. Tagliatesta, F. Bertocchi, T. Eliseo, A. Leoni,  
G. D'Arcangelo, C. Schillaci*



STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DEI PRINCIPALI COMPOSTI PROVENIENTI DALLA  
GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

M. Paci, P. Tagliatesta, F. Bertocchi, T. Eliseo, A. Leoni, G. D'Arcangelo, C. Schillaci (Università di  
Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA



**ACCORDO DI PROGRAMMA**  
**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA**

**ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE**  
**PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**

**PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE TERZA ANNUALITÀ**

*Progetto 2.2. “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO2”*

**RAPPORTO TECNICO**

*“Studio e caratterizzazione dei principali composti provenienti dalla gassificazione del carbone.”*

Unità emittente: Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche , Università Roma Tor Vergata

Classificazione: a cura di ENEA

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 30 Settembre 2011

Elaborato: Prof. Maurizio Paci, Prof. Pietro Tagliatesta, Sig. Fabio Bertocchi (spettroscopia NMR), Dr. Tommaso Eliseo (spettroscopia NMR) , Dr. Alessandro Leoni (Separazioni Cromatografiche) , Sig. Giuseppe D’ Arcangelo ( Spettrometria di massa) e Dr. Carlo Schillaci (Spettrofotometria, spettroscopia NMR).

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. ATTIVITA' SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI</b>	<b>4</b>
<b>3. PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI</b>	<b>35</b>
<b>4. MODIFICHE E VARIANTI AL PROGETTO</b>	<b>36</b>
<b>5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI</b>	<b>37</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>38</b>

## 1. INTRODUZIONE

Le attività in oggetto riguardano lo sviluppo e l'ottimizzazione di tecnologie di gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con sistemi di cattura di tipo pre-combustion più promettenti in una prospettiva di medio-lungo periodo.

Gli obiettivi generali dell'attività prevedono lo sviluppo di attività di ricerca e avranno come obiettivo lo sviluppo di attività di ricerca e avranno come obiettivo lo studio di

L'attività di ricerca oggetto del presente contratto verrà svolta seguendo le seguenti linee guida:

**Progetto: “Caratterizzazione sperimentale qualitativo e quantitativo della composizione dei “TAR” e di altri materiali prodotti e utilizzati nella gassificazione del carbone.**

- Effettuazione di primo inquadramento e screening delle tecniche analitiche più adatte allo scopo
- Caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche gas cromatografiche, di spettrometria di massa e di altro tipo. In particolare sui **TAR**, vengono effettuate, tramite l'uso di opportuni solventi, la determinazione quantitativa e qualitativa dei prodotti al fine di effettuarne una prima speciazione. Viene inoltre indagata la tecnica della spettroscopia NMR, considerata in ambito UE il metodo più attendibile per l'identificazione degli idrocarburi policiclici aromatici (Polyaromatic Hydrocarbons PAHs).
- Analisi critica dei risultati con contributo alla interpretazione dei dati e delle fenomenologie connesse. Valutazione della selettività e dell'efficienza (sia totale che per classi di componente) delle tecniche di abbattimento dei **TAR** utilizzate negli impianti .
- Indicazione di possibili soluzioni tecniche a problematiche caratteristiche della misura e dell'abbattimento dei diversi composti.

**Progetto: Cattura della CO<sub>2</sub> tramite Mono Etanol Ammina ( MEA)**

A questa parte e' stata aggiunta di comune accordo ed in base al verbale della riunione in cui e' stata programmata l' attivita' anche :

- studio del comportamento chimico e chimico fisico della Mono Etanol Ammina durante il meccanismo di assorbimento della CO<sub>2</sub> .
- analisi del comportamento della MEA durante l' assorbimento di CO<sub>2</sub> ed sue eventuali decomposizioni o side reactions.
- suggerimenti per migliorare il comportamento della MEA nella sua funzione di cattura della CO<sub>2</sub> e salvaguardia della sua capacita' di funzionamento rispetto a cicli ripetuti.

## 2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

### a) Effettuazione di primo inquadramento e screening delle tecniche analitiche più adatte allo scopo,

Un primo esame delle attività da svolgere ha confermato la efficacia delle tecniche chimico-analitiche già messe a punto ed adottate nel lavoro sperimentale svolto l'anno precedente.

In particolare per la linea :

**Progetto: Caratterizzazione sperimentale qualitativo e quantitativo della composizione dei TAR,** si è ricorsi alla impostazione già adottata. In particolare sui **TAR**, vengono effettuate, tramite l'uso di opportuni solventi, la separazione e la determinazione quantitativa e qualitativa dei prodotti al fine di effettuarne una prima speciazione. Per questa parte viene utilizzata la spettrometria di massa LC MS. Viene inoltre utilizzata per la determinazione della categoria speciale dei Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs) la tecnica di spettroscopia NMR, considerata in ambito UE il metodo più attendibile per l'identificazione degli idrocarburi policiclici aromatici (Iso/Drs21461).

Le tecniche adottate, infatti sono in grado di fornire le informazioni richieste.

In sintesi vengono fornite alcune informazioni generali sui principi e le potenzialità delle tecniche utilizzate che sono: Estrazione e analisi cromatografica, Spettrometria di massa e Spettroscopia NMR di H-1 e di C-13. Spettroscopia di assorbimento Vis-UV

Estrazione e analisi cromatografica

I campioni relativi ai **TAR** e al procedimento di gassificazione sono stati brevemente descritti e poi sottoposti a estrazione con metodologia SOXLET e poi separati con metodi gas cromatografici.

In particolare la tecnica SOXLET si esegue con un apposito apparato di cui segue breve descrizione e principi di funzionamento. L'estrattore Soxhlet è un sistema costituito da tre parti:

- a) il pallone, dove viene posto il solvente utilizzato per l'estrazione;
- b) un corpo estrattore, posto sul pallone, costituito da un serbatoio dotato di sifone e da un passante vapore; e
- c) un refrigerante ad acqua, posto sul corpo estrattore, atto a condensare i vapori del solvente presente nel pallone.



Nel pallone (500 ml di volume a 1 collo) raccoglie le fasi organiche raccolte dalle precedenti lavorazioni (~150 ml CHCl<sub>3</sub>) e viene portato ad un volume totale di 300 ml aggiungendo il necessario CHCl<sub>3</sub>. (Nel caso dei campioni num. 1 (4), 9 (5), 1,2 (9,7), non essendo stata necessaria una precedente lavorazione sono stati versati direttamente nel pallone ~300 ml di CHCl<sub>3</sub>). Nel corpo estrattore è stato posto il ditale, (contenente il solido da analizzare) chiuso con un batuffolo di ovatta, ed è stato aggiunto ~90 ml CH<sub>3</sub>OH (secondo quanto riportato in letteratura si possono usare anche miscele CHCl<sub>3</sub>/ CH<sub>3</sub>OH 3÷4/1 per l'estrazione da solidi assorbenti dei composti d'interesse). Il sistema è stato portato all'ebollizione, con un mantello

riscaldante fornendo calore al solvente presente nel pallone. Il vapore attraverso il passante vapore arriva al refrigerante dove, una volta condensato, viene convogliato nel serbatoio dove è presente il ditale (*vedi figura a lato*); quando nel serbatoio è stato raggiunto il volume necessario (100÷110 ml) entra in funzione il sifone che svuota il solvente nel sottostante pallone da cui ricomincia il ciclo. Si e' lasciato procedere l'estrazione per 12 ore (3÷4 cicli all'ora). Al termine dopo avere lasciato raffreddare il tutto a temperatura ambiente, Dopo il solvente eventualmente rimasto nel corpo estrattore e' stato riversato nel pallone e si e' poi concentrato il tutto mediante evaporatore rotante fino ad un volume finale di 2 ml.

Tutti i campioni estratti e successivamente concentrati, come sopra riportato, sono stati analizzati al Gas Cromatografo iniettandone 0,3 µl e monitorando il cromatogramma ottenuto. I cromatogrammi sono stati confrontati con quello ottenuto dall'analisi dello standard di riferimento per evidenziare, o escludere, la presenza dei composti oggetto del monitoraggio.

### Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica analitica potente usata per identificare prodotti incogniti, per determinazioni quantitative di composti noti e per chiarire le proprietà strutturali e chimiche delle molecole. Viene comunemente usata in combinazione con tecniche separative, quali la gascromatografia (come nel nostro caso) o la cromatografia liquida HPLC. Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni allo stato gassoso in funzione del loro rapporto massa/carica, generalmente tramite campi magnetici o quadrupolari. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole così ionizzate, quelle che hanno perso un elettrone su l'ultima orbita, sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. Nelle nostre analisi lo spettrometro di massa è accoppiato con un gascromatografo che ha la funzione di separare la nostra miscela complessa in fase gassosa, viene prelevato il campione da analizzare con una micro siringa, lo si inietta nel gascromatografo, gli analiti ad uno ad uno vengono separati nello spettrometro di massa ed il risultato sarà un istogramma con il peso molecolare della specie da identificare. Le condizioni sperimentali del gascromatografo e dello spettrometro utilizzate sono le seguenti: volume del campione iniettato 3 microlitri., Gascromatografo con Colonna capillare Rxi™-5ms, 30m, 0.25mm ID, 0.25µm (cat.# 13423), iniettore gascromatografo 250 °C, temperatura del forno **75°C 0.5 min. to 245°C @ 25°C/min., to 330°C @ 4°C/min.** Spettrometro di massa Agilent 5973 GC/MS, Temperatura transfer line 280°C, Ionizzazione EI+

### Spettroscopia NMR

In condizioni appropriate i nuclei (es H-1 o C-13) di un campione immerso in un campo magnetico può assorbire radiazione elettromagnetica nella regione della radiofrequenza (rf) e le caratteristiche del campione determinano le frequenze assorbite, inoltre le aree dei picchi registrati sono proporzionali al numero dei nuclei di una molecola che hanno contribuito a quel segnale. La posizione spettrale delle risonanze e' caratteristica del campione e dell' ' intorno chimico di quel nucleo nella molecola. Tale posizione spettrale e' detta chemical shift. Gli spettri NMR sui campioni sono stati effettuati usando strumenti Bruker Avance 400 e 700 Mhz Ultrashield™. Un esperimento NMR si può riassumere nelle seguenti fasi principali:

Preparazione del campione: E' la prima fase, forse quella che necessita della minor conoscenza strumentale, ma sono richieste tutte le tecniche di base di purificazione, concentrazione etc. Infatti e' di fondamentale importanza ottenere un buon campione da studiare, altrimenti le fasi successive daranno risultati complessi o addirittura difficili da interpretare . Normalmente i campioni da studiare si mettono in appositi tubi NMR da 5 o 10 mm di diametro, che vengono introdotti al centro del campo magnetico mediante dispositivi che sfruttano flussi di azoto gassoso per l'inserimento e l'espulsione del campione.

--Ottimizzazione delle condizioni di lavoro; questa fase comprende tutte quelle operazioni preliminari come la ricerca delle migliori condizioni di sintonia e di omogeneità del campo magnetico statico ( 8 e 14 T circa per il 400 e 700 MHz rispettivamente), che devono essere eseguite per ogni campione; la sintonia serve per "accordare" tutta l'elettronica impiegata, in particolare il trasmettitore ed il ricevitore RF , in modo da ridurre la parte di segnale riflesso che va a "sporcare" e quindi a peggiorare il segnale studiato; l'omogeneità del campo magnetico statico  $H^{\circ}$ , o "shimming", viene eseguito mediante regolazioni fini che intervengono su piccoli avvolgimenti posti intorno alla cella che racchiude il campione, disposti secondo piani spaziali x,y,z e loro combinazioni, percorsi da piccole correnti continue da variare , in modo da apportare correzioni al 1° ordine, al 2° ordine e ordine superiore al valore del campo magnetico complessivo nella regione del campione.

--Ottimizzazione dei parametri; anche in questo caso la procedura comprende tutte quelle operazioni che servono per determinare le variabili dell'esperimento NMR effettuato, come la taratura della lunghezza dell'impulso (in genere in modo da ottenere un 90 gradi), la determinazione dei delay temporali, la temperatura, la finestra di lavoro ( cioè il range in frequenza o in ppm di interesse ), etc.

--Trattamento matematico dei dati sperimentali. In funzione dello scopo dell' esperimento e spesso anche della concentrazione del campione a disposizione, possiamo trattare i dati sperimentali con opportune procedure matematiche (apodizzazione ) che ci permettono di migliorare il rapporto segnale/rumore o la risoluzione o di trovare un buon compromesso.

NOTE

**Il lavoro analitico e' stato svolto tenendo in debito conto quanto documentato nel rapporto:**T.A. Milne and R.J. Evans , N. Abatzoglou del *National Renewable Energy Laboratory, USA ( 1998)*, Biomass Gasifier "Tars":Their Nature, Formation,and Conversion.

In particolare si riporta la sintesi del lavoro:

**Vassilatos, V.; Brage, C.; Taralas, G.; Sjöström, K. 1992a.** "The Effects of Temperature and Additives on Product Composition in Thermal Cracking of Biomass," in *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th E.C. Conference. Edited by G. Grassi, A. Collina, and H. Zibetta. London: Elsevier, pp. 762–765., che raccomanda l' uso della spettroscopia NMR di C-13 . Tuttavia vista la metodica **Iso/Drs21461**, per la determinazione dei PAHs si e' ritenuto di usare anche questa tecnica oltre la gia' citata spettrometria di massa accoppiata a tecniche cromatografiche.

Analogamente per la linea:

**Progetto: Cattura della CO2 tramite Mono Etanol Ammina ( MEA)**

Per lo studio del comportamento chimico e chimico fisico della Mono Etanol Ammina durante il meccanismo di assorbimento della CO<sub>2</sub> si è ricorsi a tecniche di

- a) Spettroscopia NMR di H-1
- b) Spettroscopia NMR di C-13
- c) Misure di assorbimento ottico nella regione visibile UV
- d) Misure di pH

Per quanto riguarda i punti a) e b) si fa riferimento a quanto riportato nella parte precedente con la sola aggiunta al punto b) della esecuzione di spettri correlati cosiddetti HSQC in grado di effettuare una correlazione H1-C13 per la completa identificazione dei legami diretti idrogeno carbonio per la verifica delle assegnazione dello spettro.


Per il punto c) Spettroscopia di assorbimento Vis-UV

Gli spettri di assorbimento nel visibile sono stati effettuati usando lo spettrofotometro Perkin-Helmer. Il principio chimico-fisico su cui opera questo tipo di spettroscopia è la misura dell'assorbimento di energia dovuto alla eccitazione elettronica del campione, in presenza di radiazione elettromagnetica di opportuna lunghezza d'onda. Infatti il campione assorbe energia in quanto particolari elettroni di legame e/o di non legame saltano da un livello energetico a bassa energia a un livello energetico superiore. Il gap energetico fra i due livelli rappresenta l'energia minima che la radiazione deve possedere per promuovere l'eccitazione.

Le misure di pH sono state effettuate direttamente e valutate alla luce di quanti riportato nei rapporti 5 e 6 Sotacarbo 2010

Ai risultati sono state aggiunte considerazioni sulla base dei rapporti riportati in bibliografia e di quanto a conoscenza dei relatori e relativi suggerimenti.

I campioni ricevuti con le loro specifiche di provenienza sono riportati nella tabella allegata di seguito:

 ADP MSE/INEA 1°a   COORDINAMENTO ATTIVITÀ C/O ENEA/Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma Tor Vergata					
1° GRUPPO DI CAMPIONI ANALISI TAR, POLVERI E AMMINE					
N.	Contenitore	ml	Campione	Data	TIPO PROVA
1	PIPETTA TAPPO ROSSO	50	CONDENSATO DI ACQUE DI LAVAGGIO	15-lug-10	
2	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR IN ISOBUTANOLO	24-mar-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
3	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR IN ISOBUTANOLO	07-apr-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
4	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR IN ISOBUTANOLO	14-apr-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
5	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR IN ISOBUTANOLO	19-mag-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
6	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	26-mag-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
7	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	01-giu-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
8	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	01-giu-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
9	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	01-giu-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
10	FLACONE PLAST BIANCO	100	MEA 3M VERGINE	02-mag-11	ASS. CO2 COLONNA LABORATORIO/SOTACARBO
11	FLACONE PLAST BIANCO	100	MEA 4M VERGINE	02-mag-11	ASS. CO2 COLONNA LABORATORIO/SOTACARBO
12	FLACONE PLAST BIANCO	100	MEA 5M VERGINE	02-mag-11	ASS. CO2 COLONNA LABORATORIO/SOTACARBO
13	FLACONE PLAST BIANCO	100	MEA 4M ESAUSTA DOPO ASSORB. CO2	02-mag-11	ASS. CO2 COLONNA LABORATORIO/SOTACARBO
14	FLACONE PLAST BIANCO	100	MEA 5M ESAUSTA DOPO ASSORB. CO2	02-mag-11	ASS. CO2 COLONNA LABORATORIO/SOTACARBO
ENEA   Analisi laboratorio UNIROMA Tor Vergata Prof. PACI					

2° GRUPPO CAMPIONI ANALISI TAR, POLVERI E AMMINE					
N.	Contenitore	ml	Campione	Data	TIPO PROVA
1	PIPETTA TAPPO BLU	50	FILTRO SONDA CAMPIONAMENTO TAR	09-giu-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
2	PIPETTA TAPPO BLU	50	FILTRO SONDA CAMPIONAMENTO TAR	15-giu-11	GASSIFICAZIONE PRESSO IMPIANTO SOTACARBO
3	FLACONE TAPPO BLU	50	MEA ESAUSTA	18-giu-11	ASS. CO2 COLONNA IMPIANTO GSF/SOTACARBO
4	FLACONE TAPPO BLU	50	MEA ESAUSTA	23-giu-11	ASS. CO2 COLONNA IMPIANTO COMB/SOTACARBO
5	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	27-giu-11	GSF Pellet/ MINIGASSIFICATORE CASACCIA
6	FLACONE TAPPO BLU	50	TAR PRELEVATO DIRETTAMENTE	27-giu-11	GSF Pellet/ MINIGASSIFICATORE CASACCIA
ENEA   Analisi laboratorio UNIROMA Tor Vergata Prof. PACI					

ASS	ASSORBIMENTO
COMB	COMBUSTIONE
GSF	GASSIFICAZIONE

E' stata conservata la numerazione originale ENEA per evitare confusioni , tuttavia poiche' come si nota nella tabella i campioni sono stati consegnati in due gruppi successivi , per distinguere le due serie, si e' assegnato il contrassegno a e b per il primo e il secondo gruppo di campioni rispettivamente invece che alterare la numerazione originale.

## RISULTATI

I risultati ottenuti sono presentati in due sezioni riguardanti rispettivamente la linea **A) Caratterizzazione sperimentale qualitativo e quantitativo della composizione dei TAR** e quella **B) Cattura della CO2 tramite Mono Etanol Ammina ( MEA).**

### Sezione A) Caratterizzazione sperimentale qualitativo e quantitativo della composizione dei TAR

Si riporta la caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche gas cromatografiche, di spettrometria di massa. In particolare sui **TAR**, vengono effettuate, tramite l'uso di opportuni solventi, la determinazione quantitativa e qualitativa dei prodotti al fine di effettuarne una prima speciazione. Viene inoltre indagata la tecnica della spettroscopia NMR, considerata in ambito UE il metodo più attendibile per l'identificazione degli idrocarburi policiclici aromatici (Polyaromatic Hydrocarbons PAHs). In particolare dei campioni provengono dall'attività sperimentale effettuata presso gli impianti Sotacarbo relativi alla Piattaforma Sperimentale di Gassificazione del Carbone.

Segue una breve analisi critica dei risultati con contributo alla interpretazione dei dati e delle fenomenologie connesse. Valutazione della selettività e dell'efficienza (sia totale che per classi di componente) delle tecniche di abbattimento dei **TAR** utilizzate negli impianti .

### Risultati delle analisi sui campioni

Si riporta seguendo l'ordine sopra esposto:

a) **Caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche gas cromatografiche,**

I campioni di **TAR** relativi ai processi di gassificazione, prima dei processi di estrazione secondo i metodi riportati sopra nella descrizione dei metodi sono stati descritti in dettaglio da un punto di vista della consistenza, colore ecc.

Il raggruppamento dei campioni **TAR** e' stato riportato per somiglianze delle caratteristiche ottico-macroscopiche dei campioni stessi.:

In particolare

7a Camp. 1 enea I 8a Camp. 2 enea I 6a Camp. 3 enea I	Il liquido rossastro molto scuro, carico di sospensione e/o precipitato, è stato filtrato attraverso un ditale per estrattori, il contenitore è stato risciacquato con 3 x 10 ml CH <sub>3</sub> OH mentre la fase acquosa, ottenuta dalla filtrazione attraverso il ditale, è stata estratta con 5 x 30 ml CHCl <sub>3</sub> ; il tutto è stato avviato all'estrazione Soxhlet insieme alla fase solida raccolta nel ditale di cui prima;
1a Camp. 4 enea I	I piccoli solidi secchi e nerastri (simili a carboncini) sono stati travasati in un ditale per estrattori, il contenitore è stato risciacquato con 3 x 10 ml CH <sub>3</sub> OH, il tutto è stato avviato all'estrazione Soxhlet;
9a Camp. 5 enea I	La polvere umida di aspetto simile (per colore e consistenza) alla sabbia bagnata, è stata travasata meccanicamente in un ditale per estrattori; il contenitore è stato poi risciacquato con 3 x 10 ml CH <sub>3</sub> OH e il tutto è stato avviato all'estrazione Soxhlet.
5b Camp. 6 enea II 6b Camp. 8 enea II	Il liquido rossastro molto scuro, carico di sospensione e/o precipitato, è stato filtrato attraverso un ditale per estrattori, il contenitore è stato risciacquato con 3 x 10 ml CH <sub>3</sub> OH mentre la fase acquosa, ottenuta dalla filtrazione attraverso il ditale, è stata estratta con 5 x 30 ml CHCl <sub>3</sub> ; il tutto è stato avviato all'estrazione Soxhlet insieme alla fase solida raccolta nel ditale di cui sopra.
2b Camp. 7 enea II 1b Camp. 9 enea II	Il filtro sonda è stato prelevato e inserito direttamente in un ditale per estrattori; il contenitore è stato risciacquato con 3 x 10 ml CH <sub>3</sub> OH, il tutto è stato avviato all'estrazione Soxhlet;
5a Camp. 10 enea I 3a Camp. 11 enea I	Il liquido incolore è stato direttamente travasato in un palloncino e concentrato all'evaporatore rotante fino al volume finale di 2 ml;

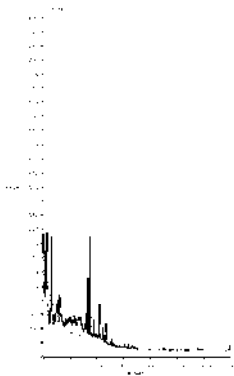
2a Camp. **12** enea I

4a Camp. **13** enea I

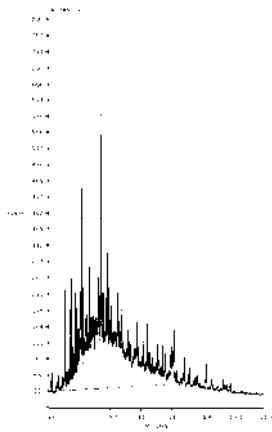
I cromatogrammi di alcuni campioni sono riportati in maggior dettaglio:

In particolare i cromatogrammi dei campioni riportati come esempio, 8a, 1a, 2b, 1b mostrano un notevole numero di bande cromatografiche

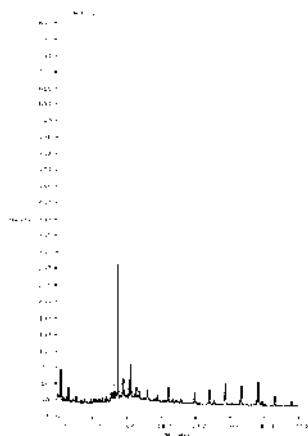
campione 8a:



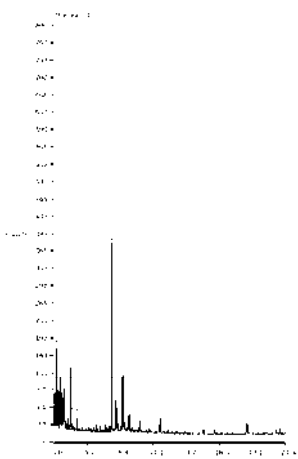
campione 1a:



Campione 2b



Campione 1b:



In tutti i cromatogrammi si nota un numero set di bande di assorbimento che indica un alto numero di specie chimiche aromatiche presenti nel campione. L'analisi dettagliata eseguita come esposto nei metodi in precedenza e, di seguito, si riporta un breve sunto dei principali risultati ottenuti campione per campione di **TAR**:

- 1a: Camp. **4** enea I campione un po' speciale, caratterizzato dalla presenza di un elevato drift sul quale, tra i numerosi picchi, spiccano, nell'ordine di grandezza, l'Antracene, il Naftalene, il Fluorene; in misura minore l'Acenaftilene, l'Acenaftene, il Crisene e il Benzo(k)fluorantene
- 6a: Camp. **3** enea I anche in questo caso un certo drift impedisce la visione della separazione dei due gruppi di picchi: il primo molto ricco di composti tra cui il Naftalene, il secondo molto meno ricco tra cui l'Acenaftene e il Fenantrene; in tracce il Pirene

- 7a: Camp. **1** enea analisi caratterizzata da un drift molto accentuato della linea di base che non permette di delineare chiaramente la separazione delle due zone di picchi riscontrate nelle analisi dei campioni contenuti **TAR** prelevato direttamente. Presenti in maniera prevalente composti fino al Naftalene, seguiti da tracce di Acenaftene e Fluorene per ritornare ad una buona percentuale di Fenantrene; in tracce Fluorantene, Pirene, Crisene e Benzo(b)fluorantene.
- 8a: Camp. **2** enea I si distinguono 2 gruppi di picchi: il primo localizzabile nella zona fino a 2 anelli fusi, il secondo intorno al Fenantrene (3 anelli); in misura minore si evidenzia l'Acenaftene, il Fluorantene e il Pirene; in tracce il Crisene e il Benzo(b)fluorantene.
- 9a: Camp. **5** enea I si riscontra la presenza di Acenaftilene, Fenantrene, Fluorantene, Pirene e Benzantracene con concentrazioni nella media dei composti incogniti; tracce di Naftalene e, appena rilevabili, di Acenaftene e Antracene.
- 2b: Camp. **7** enea II un composto incognito (3 anelli fusi) predominante su gli altri; tracce di Pirene, Fluorantene e, appena rilevabili, di Fluorene.
- 5b Camp. **6** enea II: molti i composti rilevati, tutti compresi nella zona fino a tre anelli fusi, assenza di drift e assenza di demarcazione tra zone prevalenti di picchi; su tutti svetta la presenza di Naftalene; in tracce l'Acenaftene, appena rilevabili il Fluorantene.

**b) Caratterizzazione dei campioni con l'ausilio di tecniche separative accoppiate a spettrometria di massa.**

L'individuazione delle sostanze di nostro interesse Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA o , in inglese, PAHs) vengono provvisoriamente effettuate mediante il confronto dei tempi di ritenzione con quelli della miscela standard degli IPA, tutte le analisi di questo report sono state eseguite con la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS).

La conferma dell'identificazione è stata effettuata tramite GC/MS con metodo di acquisizione sia in SCAN (acquisizione di tutte le masse) e sia con il metodo SIM (singoli ioni di acquisizione, con massima sensibilità).

I campioni sono stati (per quanto possibile) portati a secco e subito dopo ripresi con 100 µL di metanolo.

Ogni singolo campione è stato analizzato tre volte con intervalli di iniezioni di solventi, secondo le procedure tecniche standard adottate e talvolta , nel dubbio, sono state effettuate altre ulteriori analisi di conferma. Le analisi condotte con il metodo SIM sono state realizzate con gli ioni caratteristici di maggior interesse. Su alcuni cromatogrammi è stata necessaria l'integrazione manuale del picco, data il basso valore della sua area, relazionandolo alla linea di base più idonea. Alcuni problemi di interferenze tra picchi IPA che si sovrappongono a picchi incogniti sono stati risolti con piccoli incrementi della rampa di temperatura gas-cromatografica, naturalmente la stessa cosa è stata fatta per la miscela standard IPA, questi fenomeni si sono verificati per gli IPA a bassissima concentrazione.

Lo standard utilizzato Chem Service PP-HC6RPM contiene 16 tipi di IPA, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Benzene (50:50), metodo US EPA 610.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per singolo campione di **TAR**:

**Campione 1a** Solidi neri tipo carboncino (unico contenitore con tappo rosso) condensato acque di lavaggio 15-07-2010( **ns numero 4**) si presenta di colore molto scuro nero e densissimo, con fortissimo odore di catrame bruciato e asfalto. Il cromatogramma presenta una linea di base molto alta e una scarsa separazione dei picchi cromatografici, poche sono le specie ioniche identificabili, ma comunque si distingue una discreta presenza di phenanthrene.

**Campioni 2a TAR 24/03/2011 n.4 , 3a TAR 07/04/2011 n.1 4a TAR 14/04/2001 n.2 5a TAR 19/05/2011 n.3 ( ns numeri 12, 11,13, 10, , rispettivamente )** si presentano di colore chiaro con un solo grande picco nella parte centrale dei cromatogrammi con RT 14.5, i frammenti corrispondono a:279, 167, 149,132,71(n.id.).

La probabile interpretazione, incrociando diverse librerie di spettri di massa, corrisponderebbe a 2-(Octylthio)benzo[b]thiophene con frammenti a 278.9, 166, 149.



Tale eventuale composto nel **campione 4a ( ns numero13)** è presente in tracce.

**Campione 6a 26-05-11 19.50 (ns numero 3)**

si presenta di colore molto scuro nero e densissimo, con fortissimo odore di catrame bruciato e asfalto. Il cromatogramma ha una buona risoluzione dei picchi cromatografici, son presenti nella parte iniziale del cromatogramma sostanze fenoliche del tipo: o-Cresolo, m-Cresolo, Guaiacolo, Phenol-2-methoxy-4 methyl. Sono presenti 13 IPA su 16 pilotati.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, fluorene, phenanthrene, anthrace, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(k)fluoroanthene, benzo(a)pyrene.

**Campione 7a 01-giu-11 16.55-17.25 (ns numero 1)**

si presenta di colore molto scuro nero e densissimo, con fortissimo odore di catrame bruciato e asfalto. Il cromatogramma ha una buona risoluzione dei picchi cromatografici, son presenti nella parte iniziale del cromatogramma sostanze fenoliche del tipo: o-Cresolo, m-Cresolo, Guaiacolo, Phenol-2-methoxy-4 methyl. Sono presenti 16 IPA su 16 pilotati.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, fluorene, phenanthrene, anthrace, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(k)fluoroanthene benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene. Si sospetta la presenza di idrocarburi alifatici.

**Campione 8a** 01-giu-11 17.30-19.10 (ns numero 2)

si presenta di colore molto scuro nero e densissimo, con fortissimo odore di catrame bruciato. Il cromatogramma ha una buona risoluzione dei picchi cromatografici, son presenti nella parte iniziale del cromatogramma sostanze fenoliche del tipo: o-Cresolo, m-Cresolo, Guaiacolo, Phenol-2-methoxy-4 methyl. Sono presenti 14 IPA su 16 pilotati.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, fluorene, phenanthrene, anthrace, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(k)fluoroanthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene.

**Campione 9a** 01-giu-11 condensato marroncino (ns numero 5) si presenta di colore marrone chiaro con una fase di precipitato molto densa e con odore di bruciato, il cromatogramma è ben risolto in testa e alla coda ma presenta una zona centrale di accumulo di picchi poco risolti. Nella prima parte del cromatogramma con forte presenza di componente fenolica del tipo Phenol-2-methoxy-4 methyl e presenza di guaiacolo, sembrerebbe presente una possibile componente di acido benzoico con peso molecolare 122 dalton come da suggerimento NIST, sono presenti 11 IPA su 16 pilotati.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, phenanthrene, anthracene, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(a)pyrene.

In tracce: dibenzo(a,h)anthracene. Molto evidente è la presenza di phenanthrene.

**Campione 1b** Filtro sonda campionamentoTAR 09/06/20118 ns numero 9) si presenta di colore marrone tendenzialmente semioleoso con odore di bruciato, il cromatogramma è ben risolto, gli IPA presenti sono 14 su 16 pilotati.

Prima parte del cromatogramma con presenza di componente fenolica del tipo Phenol-2-methoxy-4 methyl e presenza di guaiacolo, probabile presenza di specie aromatiche del tipo benzene,1,4 dimethoxy.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, fluorene, phenanthrene, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene.

**Campione 2b** Filtro sonda campionamentoTAR 15/06/2011 ( ns numero 7) si presenta di colore marrone tendenzialmente semioleoso con odore di bruciato, il cromatogramma risulta con una linea di base alta e con un numero ridotto di picchi cromatografici, sono presenti 9 IPA su 16 pilotati con lo standard.

La prima parte del cromatogramma mostra la presenza di componente fenolica del tipo Phenol-2-methoxy-4 methyl e presenza di guaiacolo.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, anthracene, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(k)fluoroanthene.

Molto evidente è la presenza di anthracene.

**Campione 5b TAR** 27/06/2011 (ns numero 6) si presenta di colore molto scuro nero con fortissimo odore di catrame bruciato, il cromatogramma è ben risolto nei suoi picchi, sono presenti 10 IPA su 16 pilotati con lo standard.

La prima parte del cromatogramma mostra una forte presenza di componente fenolica del tipo Phenol-2-methoxy-4 methyl e presenza di guaiacolo.

Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenafthene, phenanthrene, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene, benzo(a)pyrene.

**Campione 6b TAR 27/06/2011 ( ns numero 8)** si presenta di colore molto scuro nero con fortissimo odore di catrame bruciato, il cromatogramma è ben risolto nei suoi picchi, sono presenti 7 IPA su 16 pilotati con lo standard.

Prima parte del cromatogramma con forte presenza di componente fenolica del tipo Phenol-2-methoxy-4 methyl, di di guaiacolo, presenza di phenol-2-methoxy4(1 propeny).

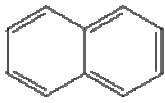
Gli IPA identificati sono: naphthalene, acenaphthylene, acenaftene, phenanthrene, fluoroanthene, pyrene, benzo(a)anthracene.

In tracce sono stati rilevati: fluoroanthene, pyrene, chrysene, benzo(b)fluoroanthene.

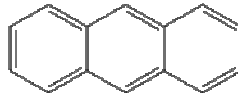
**Possibile analisi critica dei risultati:** i risultati ottenuti inducono a constatare una continua e costante presenza di sostanze fenoliche nelle parti iniziali di tutti i cromatogrammi ottenuti.

Spesso è quasi sempre presente in maniera soverchiante la presenza di phenanthrene e anthracene in quasi tutti i cromatogrammi, sono meno presenti specie con più di quattro anelli fusi del tipo dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene e simili.

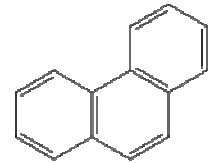
**Possibili suggerimenti per il miglioramento dei risultati:** si sospetta la presenza di IPA sulfo e nitroderivati nei campioni (da verificare e approfondire). Si deve inoltre tener presente, tuttavia, che la spettrometria di massa non consente la differenziazione di alcuni IPA isomeri, la quale va dunque effettuata mediante l'uso dei RT gascromatografici. Tale rivelatore (spettrometro) consente quindi di confermare la presenza di un IPA con un determinato peso molecolare, il cui spettro può corrispondere, in linea generale, a più isomeri e, solo in particolari casi, ad uno specifico isomero. Infatti nell'elenco fornito automaticamente dalle librerie (incluse quelle ottenute con il proprio strumento) delle sostanze assegnabili allo spettro in esame, quella effettivamente presente non compare sovente come la più probabile (secondo il parametro *match* o equivalente), quindi è il tecnico di laboratorio che stabilisce le similitudini tra gli spettri più probabili.



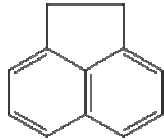
**naftalene**



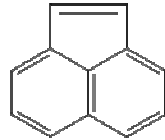
**antracene**



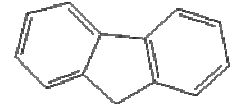
**fenantrene**



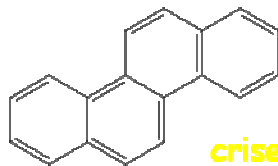
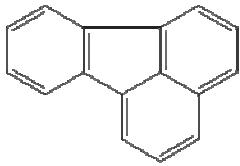
**acenaftene**



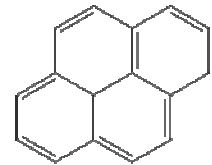
**acenaftilene**



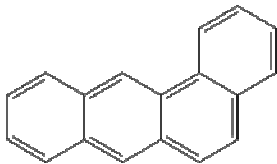
**fluorene**



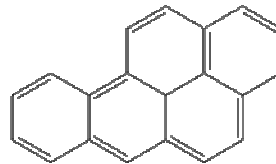
**crisene**



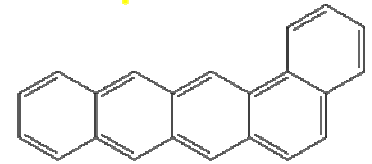
**pirene**



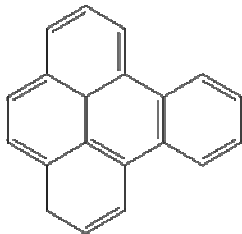
**Benzo[a]antracene**



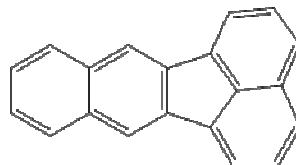
**Benzo[a]pirene**



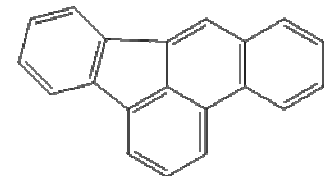
**dibenzo[a,h]antracene**



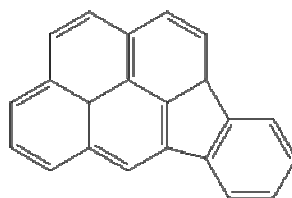
**Benzo[e]pirene**



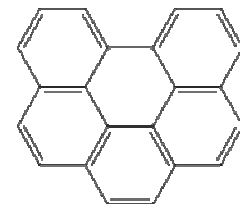
**Benzo[k]fluorantene**



**Benzo[b]fluorantene**



**Indeno[1,2,3cd]pirene**



**Benzo[g,h,i]perilene**

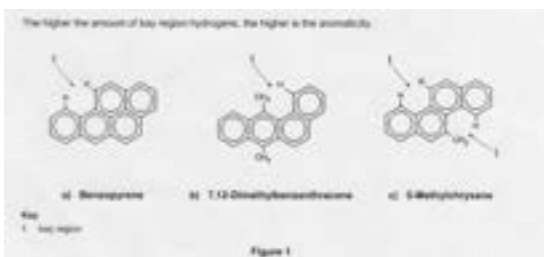
**c) Caratterizzazione dei PAH nei campioni tramite Spettroscopia NMR**

Lo scopo e' la determinazione nei campioni di estratti solubili dei **TAR** dei Composti policiclici aromatici ( PAHs detti anche IPA ) che per la loro caratteristica di composti aromatici polinucleari condensati sono considerati cancerogeni (o comunque altamente mutageni (E' Recente il lavoro che ne riporta la pericolosita' sia per la loro capacita' di legarsi al DNA e di svolgere ruoli importanti nel causare errori di trascrizione e replicazione.

(come esempio Ref. A.Rundle, D.Tang,H. Hibshoosh,A.Estabrook,F. Schnabel, W.Cao,S. Grumet,F.P.Pereira, The relationship between genetic damage from polycyclic aromatic hydrocarbons in breast tissues and breast cancer. Carcinogenesis , 2000, 31, 1281-1289)

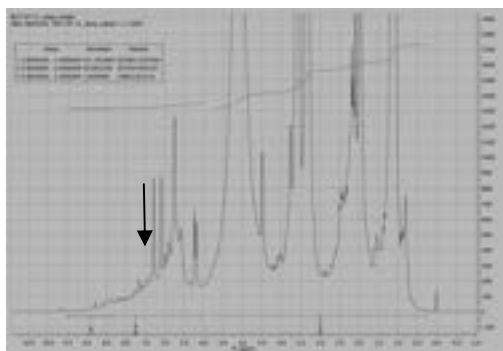
Proprio per la loro caratteristica strutturale di composti policiclici aromatici condensati e' stato messo a punto un metodo ufficiale per la loro determinazione rispetto al totale delle molecole aromatiche e alifatiche presenti in un campione. Infatti queste molecole contengono una regione precisa detta "Bay" i cui idrogeni legati agli anelli danno risonanze in una posizione caratteristica a campo piu' basso ( a sinistra nello spettro NMR, ppm maggiori ) dei segnali aromatici semplici. L' integrazione di queste risonanze va messa in rapporto dunque al totale delle risonanze degli idrogeni aromatici per ottenere un valore percentuale che da una stima del grado di pericolosita' del composto o della miscela in studio.

Nella figura sono riportati gli esempi di " bay " protons rilevati in oli aromatici ad esempio derivati dalla vulcanizzazione dei pneumatici o estratti in quantita molto minore ma non trascurabile da alimenti affumicati. In prossimita' dei "bay" protons la presenza di anelli aromatici condensati genera vere e proprie correnti elettroniche " ad anello" che si comportano appunto come spire che generano campi locali di segno opposto, diminuendo localmente il campo magnetico locale esercitato dal campo statico H° sugli spin dei nuclei della molecola. A valori del campo locale piu' basso corrisponde una maggiore energia ( frequenza) di risonanza rispetto agli altri. Di qui la risonanza cade a valori di ppm piu' alti rispetto agli altri aromatici " normali".

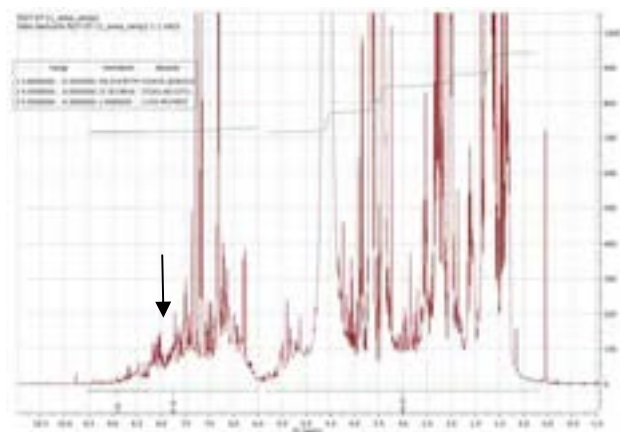


La procedura **Iso/Drs21461** e' stata seguita per la determinazione delle specie interessanti.

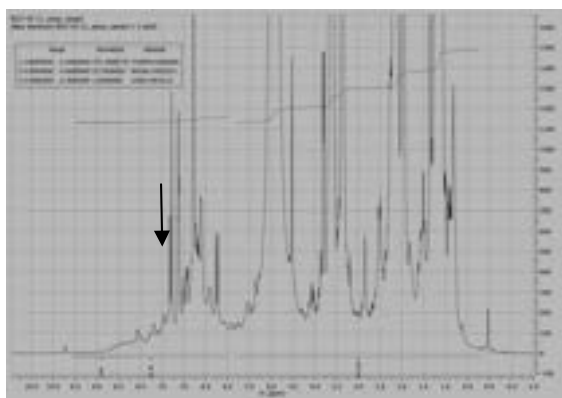
Gli spettri NMR dei campioni sono riportati nelle figure seguenti, in tutti e' rilevabile la traccia degli integrali eseguiti per la determinazione dei PAHs secondo il metodo suddetto:



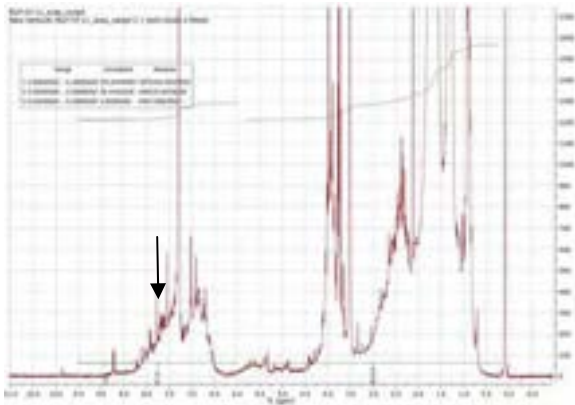
Campione NMR (7a- Presa 1 01/06/2011 16.55-17.25) (ns numero 1)



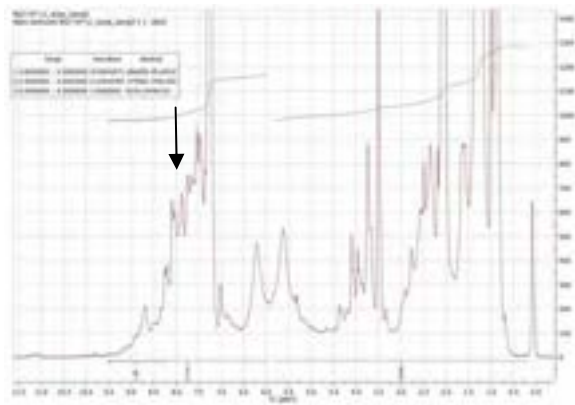
Campione NMR 8a (17.30-19.10 -01-06-11)(ns numero 2)



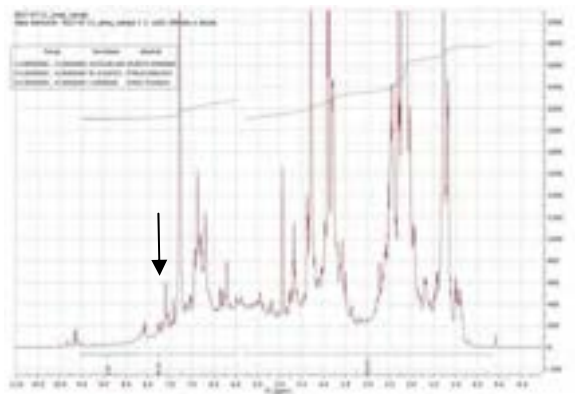
Campione NMR 6a-26/05/2011 17(19).50 (ns numero 3)



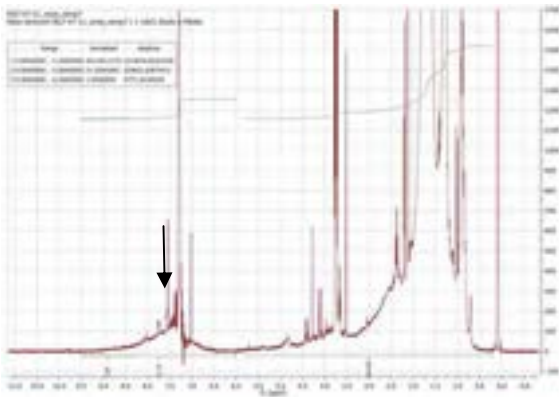
**Campione 1a** Solidi neri tipo carboncino 15-07-2010 (unico contenitore con tappo rosso) (ns numero 4)



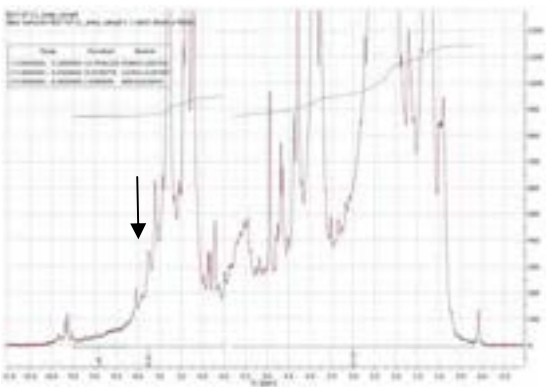
**Campione 9a** 19.20-21.2... condensato marroncino 01-giu-11 ( ns numero 5)



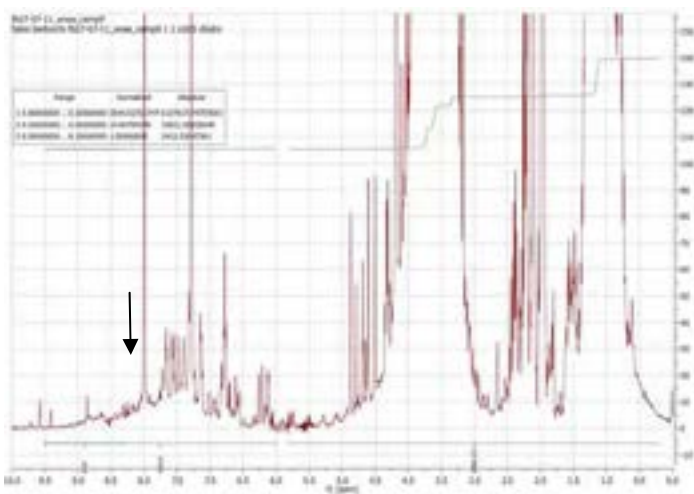
campione 5b **TAR 27/06/2011** (ns numero 6)



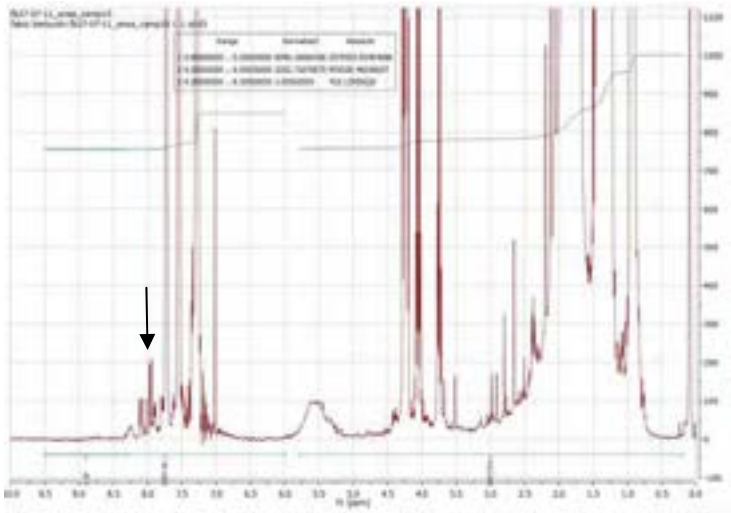
Campione 2b **Filtro sonda campionamento TAR 15/06/2011** (ns numero 7)



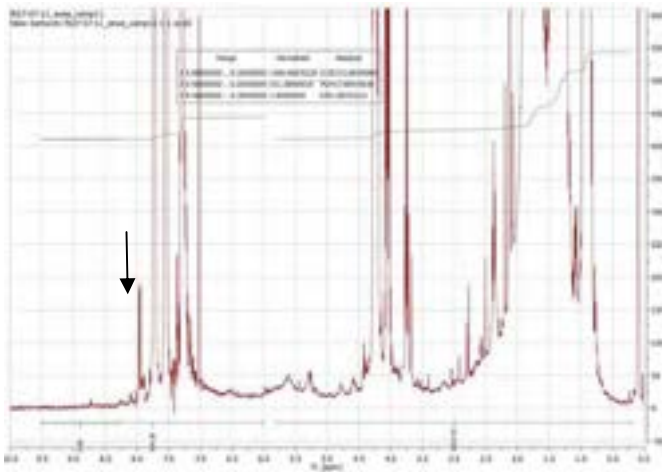
Campione 6b **TAR 27/06/2011** (ns numero 8)



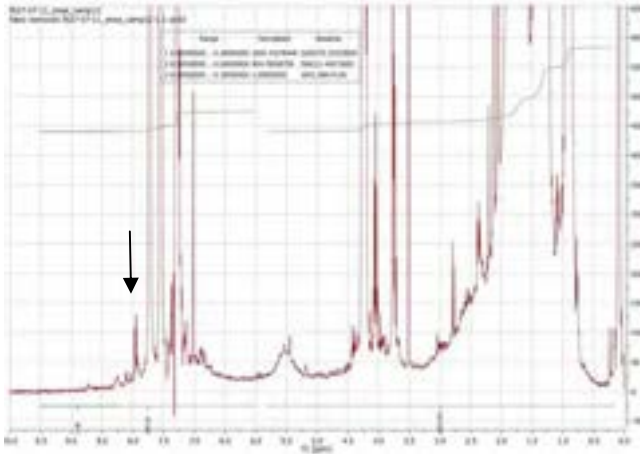
**Campione NMR 1b Filtro sonda campionamento TAR 09/06/2011 ( ns numero 9)**



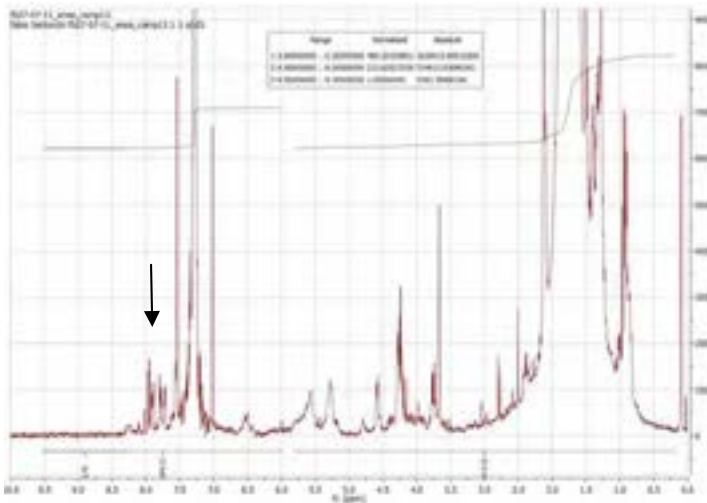
**Campione NMR 5a TAR 19/05/2011 n.3 ( ns numero 10)**



**Campione NMR 3a TAR 07/04/2011 n.1 ( ns numero 11)**



Campione NMR 2a **TAR 24/03/2011 n.4** ( ns numero 12)



Campione NMR 4a **TAR 14/04/2011 n.2** ( ns numero 13)

In questi campioni, si nota una concentrazione relativamente bassa di PAHs come confermato dal confronto visivo con le due ben visibili risonanze satelliti dovute al C-13 del cloroformio ( impurezza del cloroformio C-12) che, come e' noto, corrispondono al 1% del C-12. i risultati numerici della valutazione della presenza di PAH nei campioni di **TAR** e' riportato nella Tabella riassuntiva che segue.

In particolare il campione 5( 9a) mostra anche ad una osservazione a occhio una concentrazione dei PAHs di un certo rilievo rispetto agli altri componenti e al rapporto aromatici / totali.

Inoltre nei campioni 5( 9a ),6 ( 5b),7 ( 2b) e 8 ( 6b) e' evidente la produzione in maggiore quantita' di risonanze di prodotti aromatici dal rapporto aromatici/ protoni totali indicando le condizioni per una reazione piu' efficace per la ciclizzazione o, comunque, per la conservazione degli idrocarburi aromatici.

Dai valori degli integrali dagli involuppi delle risonanze NMR ricavati si ottiene la percentuale di PAHs rispetto al totale degli idrogeni aromatici del campione. I risultati sono riportati nella tabella seguente.

Tabella concentrazione dei composti PAHs e del rapporto aromatici/alifatici nei **TAR** in studio

	H bay region	H aromatic region	H aliph and ethil region	H arom+ al + etilic	% H bay
1a ENEA camp4	8.408	659.536	2.975.109	3.634.645	0,23
2a ENEA camp12	1.892	766.011	3.208.375	3.974.386	0,05
3a ENEA camp11	2.392	792.418	3.130.313	3.922.731	0,06
4a ENEA camp13	3.393	724.914	1.629.613	2.354.527	0,14
5a ENEA camp10	423	995.528	2.579.504	3.575.032	0,01
6a ENEA camp3	15.308	495.160	7.243.909	7.739.069	0,20
7a ENEA camp1	24.580	507.745	5.927.600	6.435.345	0,38
8a ENEA camp2	11.724	273.202	5.193.010	5.466.212	0,21
9a ENEA camp5	82.192	1.779.984	2.866.890	4.646.874	1,77
1b ENEA camp9	2.413	35.821	6.137.518	6.173.339	0,04
2b ENEA camp7	8.771	624.832	2.315.650	2.940.482	0,30
5b ENEA camp6	24.956	975.819	3.818.573	4.794.392	0,52
6b ENEA camp8	36.098	1.224.932	4.248.857	5.473.789	0,66

A commento della Tabella su nota che nei campioni 1a,2a,3a,4a,5a si nota una presenza di PAH nei campioni 1a e 4a . Per il campione 1a si tratta di condensato acque di lavaggio del 15 -07-2010. Per i 2a,3a e 4a si tratta di campioni in isobutanolo relativi agli esperimenti di gassificazione Sotacarbo del 24-03, 07-04 e 19-05 .

Il campione 6a ( 26-05-11 prelievo h17.50) viene , invece, da gassificazione del 26-05 -2011 e rivela un contenuto di PAH piuttosto elevato.

Nei tre campionamenti del 01-06-2011 7a,8a e 9a a tre tempi diversi (16.55-17.25; 17.30-19.10; 19.20-21.00) si osserva che il contenuto di PAH e' differente , infatti va da 0.38 a 0.21 fino a 1.77 per il 9a indicando una diversa produzione di PAH nel **TAR** nel procedere dell ' esperimento.

Diversa osservazione si nota nei campioni 1b, 2b ( filtro sonda del 9-06 e 15-06 rispettivamente dove il contenuto varia da 0.04 a 0.30. Nei campioni 5b e 6b (GSF Pellet/ MINIGASSIFICATORE CASACCIA del 17-06-2011) si nota un contenuto piuttosto alto di PAH.

### **Indicazione di possibili soluzioni tecniche a problematiche caratteristiche della misura e dell'abbattimento dei diversi composti.**

La evidenziazione delle presenze di composti policiclici aromatici sia nei risultati della spettrometria di massa sia in quelli ottenuti con la spettroscopia NMR evidenziano una diversa resa in questi composti nei **TAR** prodotti da questi esperimenti.

In particolare e' possibile correlare in modo molto esplicito , anche se non quantitativo, la presenza di questi composti con i parametri principali del processo di gassificazione ed in particolare la presenza delle condizioni chimico fisiche , sia termodinamiche sia cinetiche, per la formazione di anelli aromatici e policiclici aromatici condensati.

### **Sezione B)**

#### **Progetto: Cattura della CO2 tramite Mono Etanol Ammina ( MEA)**

A questa parte e' stata aggiunta, di comune accordo ed in base al verbale della riunione in cui e' stata programmata l ' attivita', anche lo studio del comportamento chimico e chimico fisico della Mono Etanol Ammina durante il meccanismo di assorbimento della CO2.

#### **Analisi del comportamento della MEA durante l ' assorbimento di CO2 ed sue eventuali decomposizioni o side reactions.**

I risultati ottenuti sono stati riportati utilizzando le seguenti tecniche :

- Spettroscopia NMR H-1
- Spettroscopia NMR C-13
- Misure spettrofotometriche Vis-UV
- Misure di pH

Si riportano di seguito alcune considerazioni conclusive e suggerimenti per migliorare il comportamento della MEA nella sua funzione di assorbimento della CO2.

Le misure si sono focalizzate inizialmente sul confronto tra campioni di MEA 4M e 5M intatti e loro equivalenti " esausti" cioe' utilizzati nel meccanismo di assorbimento della CO2 ma in cui era stata riportata con il termine " esausto" una diminuzione della loro capacita' di assorbimento e variazione del loro pH . Tale comportamento e' previsto e le relative cause sono state documentate in modo previsionale nel rapporto (1) .

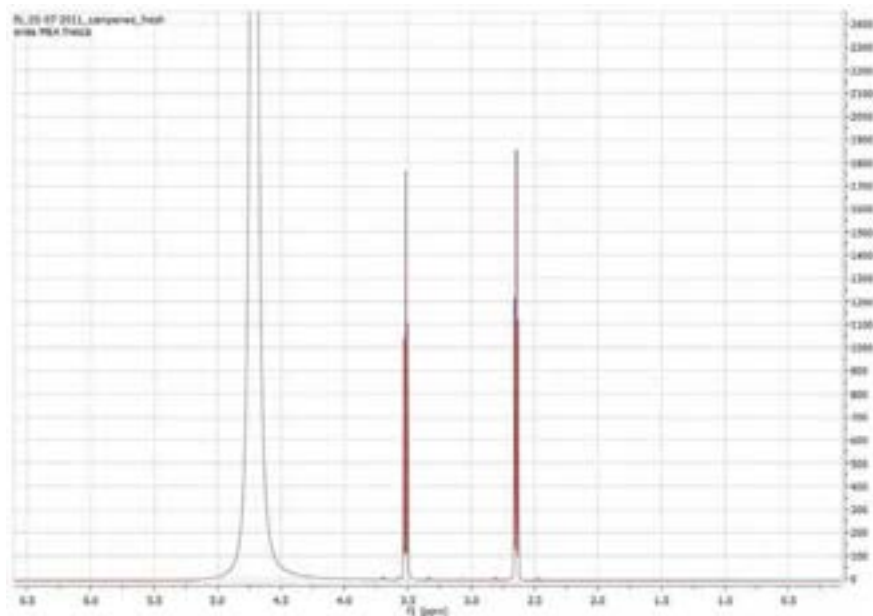
Le tecniche usate sono state la spettroscopia NMR, la spettroscopia Vis-UV

- Spettroscopia NMR di H-1 e di C-13 di MEA

Gli esperimenti di risonanza magnetica sono stati condotti su soluzioni composte da 500µL della soluzione di MEA(esauaste e fresche) e 500µL di acqua deuterata, per gli esperimenti di

assorbimento nel visibile le soluzioni di partenza di MEA sono state diluite con acqua distillata con le seguenti modalità: Diluizione 1:4 per soluzioni MEA non esauste e diluizione 1:16 per soluzioni MEA esauste.

Gli spettri della MEA 3, 4 e 5M ( campioni 10a,11a, 12a) intatte ( sono pressocche' identici) e sono riportati nella Figura che segue:



Lo spettro e' caratterizzato dalla presenza di tre risonanze , la piu' larga a sinistra e' attribuita agli idrogeni cosiddetti scambiabili di tipo OH, NH, H<sub>2</sub>O e HDO presenti nella soluzione appunto in scambio dinamico tra loro. Le due risonanze approx a 3.5 e 2.7 ppm ( piccole variazioni sono dovute al pH) sono da attribuire ai metileni CH<sub>2</sub> vicini all 'atomo di O e vicini all' atomo di N rispettivamente. Le risonanze dei CH<sub>2</sub> sono in rapporto integrale 1:1 ( non riportato in figura) come previsto dalla struttura del composto MEA 2H:2H.

La spettroscopia NMR è in grado di determinare la concentrazione di specie chimiche molto simili anche senza doverle separare e isolare (es.MEA/MEA-carbammato in H<sub>2</sub>O). I risultati ottenibili dalle misure sono relazionati al tipo di campione preso in esame, ad esempio dalla soluzione "vergine (trasparente)" di MEA 3M, 4M e 5M ( **campioni 10a, 11a, 12a**) sono evidenti negli spettri C<sup>13</sup>-NMR e H<sup>1</sup>-NMR le sole risonanze della MonoEtanolAmmina ( MEA).

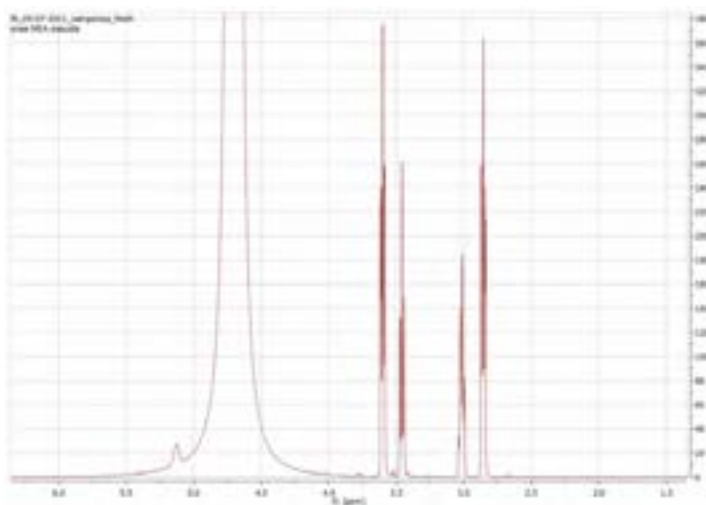
Negli spettri di C.-13 ugualmente si notano le risonanze dei protoni gruppi metilenici della MEA ( non mostrato).

**-Analisi del comportamento della MEA durante l ' assorbimento di CO<sub>2</sub> ed sue eventuali decomposizioni o side reactions.**

Al contrario i risultati attesi negli spettri NMR delle soluzioni esauste di MEA negli stessi tipi di spettri NMR sono le risonanze della MEA/MEA<sup>+</sup>, 2-idrossietilcarbammato, 2-ossazolidinone,

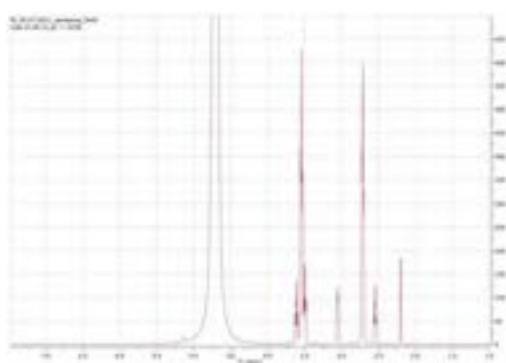
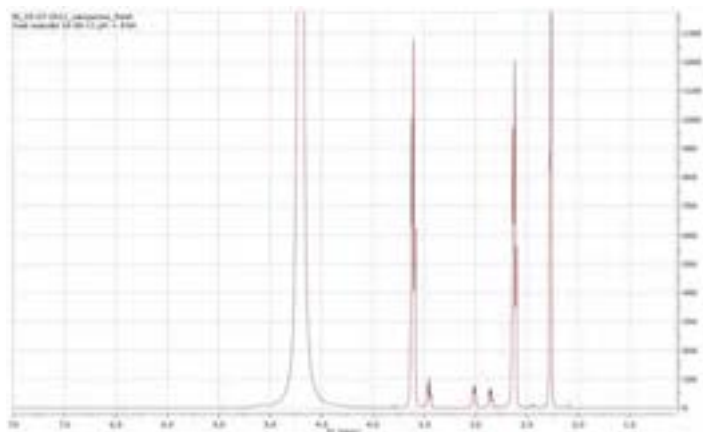
bicarbonato e di altri possibili composti presenti, mentre dagli spettri di assorbimento visibile ci si aspetta di vedere bande di assorbimento specifiche, visto che le soluzioni esauste sono piuttosto colorate (es. possibili presenza di complessi metallici).

In particolare lo spettro NMR di MEA 4 M “esausta” ( campione **13a**) presenta differenze significative rispetto a quella della MEA fresca ( campioni **10a,11a,12 a**). Gli spettri sono riportati di seguito:



Lo spettro NMR di H-1 del campione 13a (e 14a) mostra la presenza di 5 risonanze di cui quella a 4.7 ppm e' analoga a quella presente in quella posizione in MEA fresca. Tra le risonanze quelle a 3.7 e 2.8 ppm sono caratteristiche di MEA fresca a meno di uno spostamento dovuto alla variazione di pH per effetto della funzione di CO2 capture svolto dalla soluzione. L' attribuzione e' stata eseguita con certezza misurando il pH della soluzione MEA “esausta” e riportando il valore di pH al valore della soluzione MEA fresca eseguendo lo spettro e misurando il pH dopo piccole aggiunte di soda cioe' ripetendo lo spettro NMR nelle nuove condizioni. A parita' circa di pH le risonanze della MEA fresca coincidono perfettamente con quelle della MEA residua intatta nella soluzione a parte lo spostamento dovuto appunto alla variazione di pH. Le nuove risonanze rilevate a 3.45 e a 3.0 ppm invece sono attribuibili con certezza alle forme di MEA reagite ovvero ai prodotti della reazione avvenuta nella cattura della CO2 per formare carbammati. Tale attribuzione e' pienamente confermata anche da analoghi dati riportati in letteratura.

La verifica e' ulteriormente confermata dagli spettri dei campioni MEA esausta del 16-6-2011 e 23-6-2011 ( campioni **3b** e **4b** della seconda serie pur con qualche piccola differenza.



Sono evidenti infatti negli spettri dei due campioni di MEA esausta ( 3b e 4 b, in alto ed in basso rispettivamente ) le nuove risonanze nello spettro attribuite agli idrogeni del carbammato che e' il prodotto della reazione accompagnate da nuove risonanze a 2.73, 2.80, 3.0 e 3.45 ppm nel 3b e a 3.6, 3.4, 3.05 3.25 ppm nel 4b. Le risonanze a 2.2 sono impurezze di acetone.

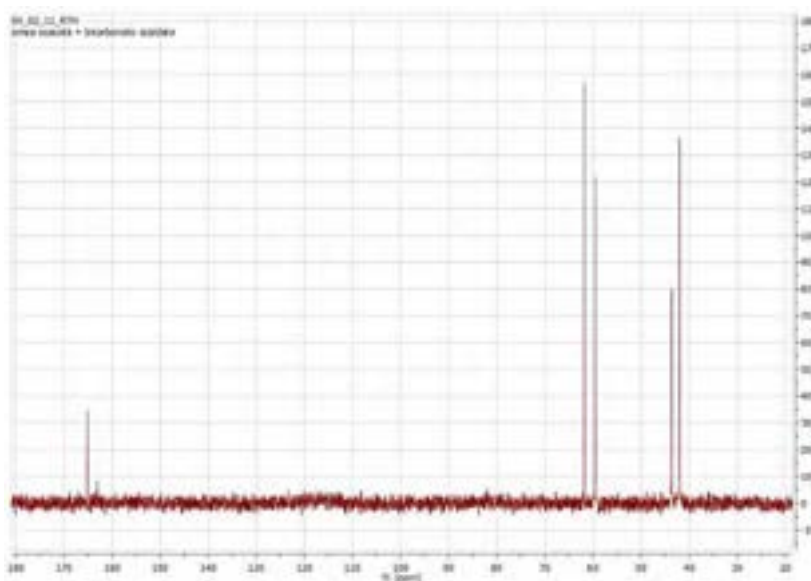
Tali risonanze sono da attribuire con certezza a varie forme di carbammati che compaiono in questi campioni per effetto delle condizioni sperimentaliu specifiche e che danno luogo ad una differenziazione di prodotti in una serie di analoghi che , si ritiene , siano in contrasto con la completa recersibilita' del processo con rilascio completo della CO2 assorbita e diano invece luogo a una serie di prodotti laterali che inficiano la reversibilita' del processo.

Tali nalaoghi andrebbero studiati e identificati per vere un quadro preciso dei pathway delle reazione e il loro rapporto con le condizioni di lavoro. Imn particolare si presuppone che la presenza di agenti metallici anche in basse concentrazioni ( vedi piu' avanti sugli spettri di assorbimento Vis-UV) o zolfo possano alterare il processo producendo vari composti con reazioni laterali.

### **Gli spettri NMR di C-13**

I risultati della spettroscopia NMR di C-13 confermano quanto ottenuto:

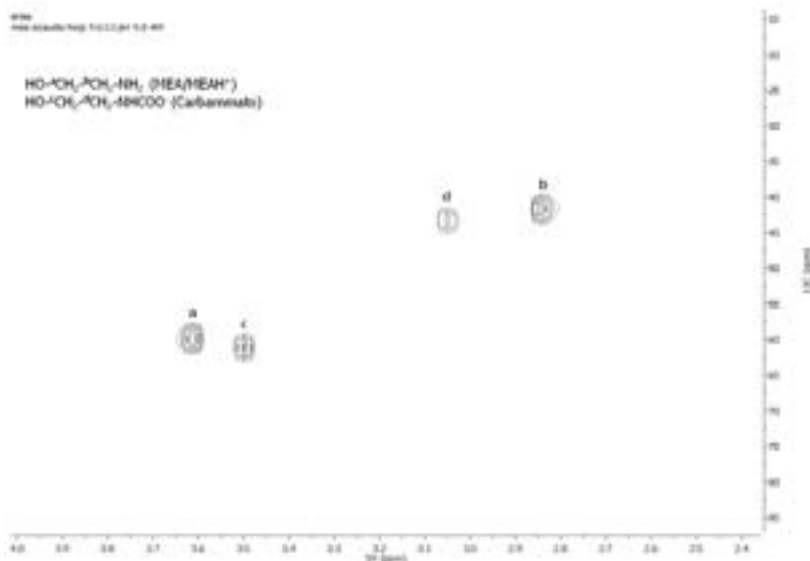
Infatti per il campione **13a** lo spettro **C-13**



Infatti lo spettro NMR C-13 di MEA 4M “esausta” ( campione 13a) mostra le presenza di 4 risonanze nella zona alifatica: a 62.0, 59.0 , 44.0 e 41.0 ppm . Lo studio di queste due nuove risonanze in comparazione con lo spettro C-13 della MEA fresca (campione 11a) indicano con assoluta certezza della attribuzione delle due risonanze a 62.0 e 41.0 ppm alla MEA fresca. Le due nuove risonanze (59.0 e 44.0 ppm) sono invece attribuite al carbammato risultante dalle reazione con CO<sub>2</sub> le due risonanze osservate nello spettro nella regione dei carbonili ( una intensa e una debole a 163 e 165 ppm) sono caratteristiche dei gruppi CO di carbossili-carbonili). La progressiva aggiunta di bicarbonato permette di attribuire la risonanza a 163 ppm agli atomi di carbonio di quest’ ultimo. Invece la risonanza a 165 ppm va attribuita a composti tipo carbammati rivelandone anche in questi esperimenti la presenza come già’ pubblicato e riportato in bibliografia. lo spettro di C.13 e’ riportato con un dettaglio amplificato per quanto riguarda la regione dei carbonili.

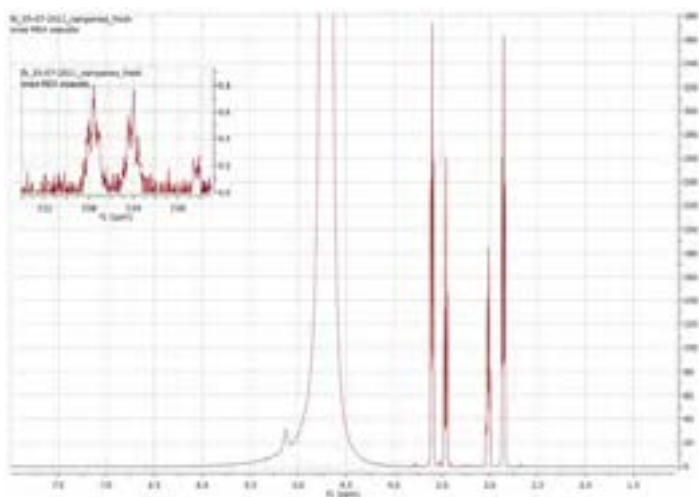
Un esperimento NMR di correlazione di H-1 e C-13 che indica che risonanze di H sono residenti sugli stessi gruppi attribuiti alle risonanze di C-13 permette di confermare perfettamente questa attribuzione.

Lo spettro e’ riportato in Figura.



Nell ‘ asse **orizzontale** e’ riportata la scala di riferimento in ppm delle risonanze dell ‘ idrogeno mentre in verticale quello relativo al C-13. La presenza del crosspeak indica il legame chimico tra lo specifico H e lo specifico C. Nella leggenda le attribuzioni.

Un dato interessante puo’ essere ricavato dalle ispezione piu’ attenta delle regioni spettrali intorno a 3.3-3.5 ppm e 6.5-7.5 ppm specialmente nel campione 13 a infatti in queste regioni si notano delle deboli risonanze caratteristiche di anelli eterociclici insaturi tipo 2-ossazolidone .

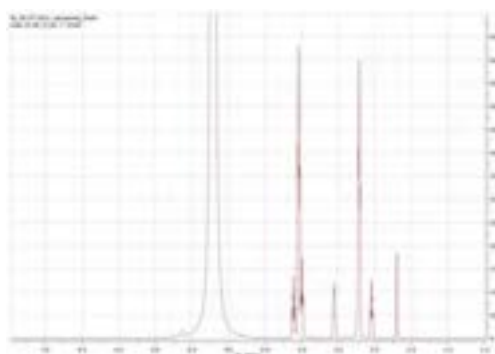
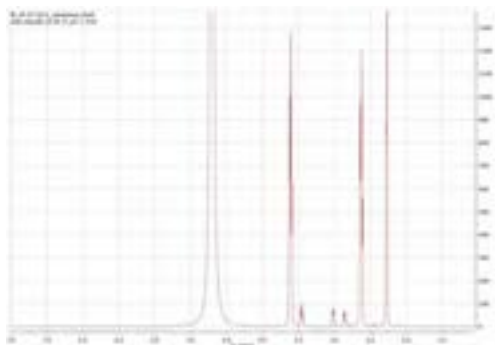


La zona di interesse e’ allargata e amplificata nell ‘ angolo alto a sinistra dello spettro.

Va notato che composti di questo tipo e i possibili relativi analoghi tio-ossazoli possibilmente presenti in quanto la reazione di condensazione del carbammato con molecole simili o con MEA stessa ciclizzandosi avviene anche in presenza di zolfo e anione solfidrici, possono dare forti colorazioni pur essendo presenti in concentrazioni molto basse e, quindi, dare quindi risonanze NMR particolarmente deboli tanto da confondersi in qualche caso con il rumore di fondo ( in questo caso sono effettivamente visibili pur nella bassa intensita’ rispetto alla MEA e al carbammato) e avere, invece, assorbimenti significativi nella spettroscopia ottica Vis-UV data l ‘ alto valore del

coefficiente di assorbività molare di questi composti che fanno parte della famiglia degli anelli aromatici.

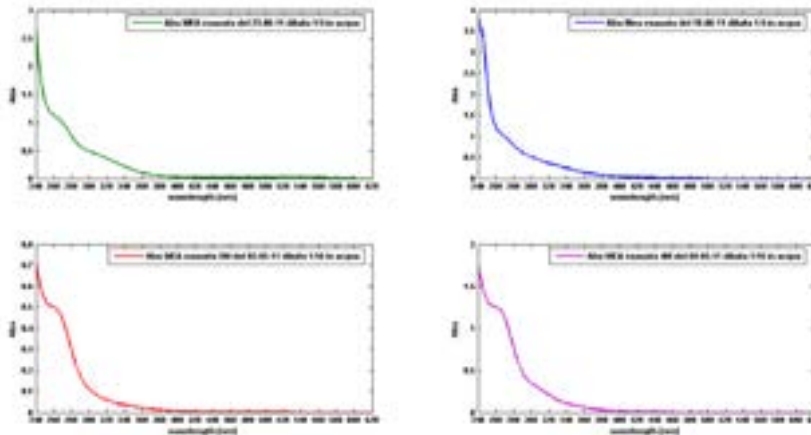
Tuttavia cambiamenti notevoli si verificano invece nei campioni 3b e 4 b in cui lo spettro NMR della MEA esausta presenta nuove risonanze che indicano la formazione di composti diversi dal carbammato specialmente nella regione dei metileni legati all' ossigeno. Potrebbe trattarsi di altri prodotti il cui studio richiedera ' un ulteriore approfondimento. Gli spettri dei campioni 3b 3 4 b sono riportati in Figura:



### 3) Misure di assorbimento ottico nella regione visibile UV

Infatti le misure delle MEA “ esauste” hanno rilevato spettri visibili caratteristici per la presenza di composti aromatici.

Gli spettri Vis-UV di MEA a varie concentrazioni ed “ esausta” sono riportati di seguito:



sinistra alto MEA esausta 23-6-11 campione 4b assorbimento a 260 nm max abs. 1.00

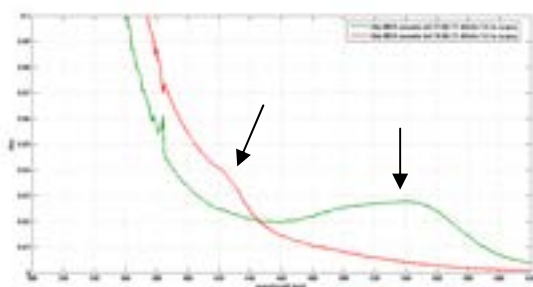
sinistra basso MEA esausta 2-5-11 campione 13 a assorbimento a 260 nm max abs. 0.50

destra alto MEA esausta 16 6 11 campione 3b assorbimento a 260 nm max abs. 1.30

destra basso MEA esausta 2 5 11 campione 14 a assorbimento a 260 nm max abs. 0.90

In tutti e' possibile notare un assorbimento significativo a circa 260 nm che varia da campione a campione e che , quindi, come si suggerisce nelle conclusioni potrebbe essere utilizzato per monitorare il processo o, con opportune tarature , la trasformazione " non reversibile " del processo di cattura della CO2.

Inoltre una differenza significativa si nota nel confronto tra gli spettri di assorbimento vis-uv tra i campioni MEA del 23-6-11 e del 16-6-11 ( campioni 4b e 3b rispettivamente)-con quelli dei campioni 13° e 14°.



Infatti negli spettri gli assorbimenti del tutto nuovi rispetto nei campioni **3b** e **4b** rispetto ai precedenti campioni 13a e 14a rendono evidenti due diversi assorbimenti a circa 420 nm (traccia rossa) e a circa 550 nm ( traccia verde) rispettivamente nel **3b** e nel **4b**). Tale comportamento potrebbe essere attribuito alla presenza di metalli presenti o rilasciati durante il processo in grado di complessare il carbammato formando composti colorati. Si potrebbe trattare nel caso di

assorbimento a 420 nm di composti ferrici o nel caso a 550nm di composti rameici. Infatti questi metalli sono noti dare complessi colorati. E' ovvio che il rilascio di tali ioni metallici deve essere avvenuto durante o a carico del processo che produce la CO<sub>2</sub>.

Le osservazioni sperimentali riportate in precedenza ed eseguite con spettroscopia NMR , spettri visibili e pH sono riportati in modo sintetico nella unica tabella che segue:

	pH	MEA,MEAH <sup>+</sup> / MEA- carbammato*	assorbimento vis-uv e note
MEA 4M esausta 02-05-2011 campione 13a	9.80	1.69	assorbimento a 260 nm max abs. 0.90
MEA 5M esausta 02-05-2011 campione 14a	nd	nd	assorbimento a 260 nm max abs. 0.50
MEA esausta 16- 06-2011 campione 3b	9.64	12.50	assorbimento a 260 nm max abs. 1.30.  Sono comparsi nello spettro NMR nuovi picchi, contemporaneamente il picco del MEA-carbammato è diminuito considerevolmente.
MEA esausta 23- 06-2011 campione 4b	10.68	4.54	assorbimento a 260 nm max abs. 1.00.  Profilo dello spettro molto simile alla soluzione di MEA 16/06/2011.

\* il rapporto e' stato determinato direttamente dagli integrali delle risonanze NMR dei CH<sub>2</sub> di MEA e carbammato.

L'ossazolidinone ( o l ' eventuale analogo tio- ossazolidinone ) è presente in basse concentrazioni, è da notare la presenza di picchi aromatici (vedere spettri riportati del **13a**). Come detto sopra sono questi composti a determinare il colore delle soluzioni.

Va osservato che misure di pH sui campioni "esausti " riportano variazioni che sono in linea con quanto previsto nella relazione 14- ENEA SOTACARBO di Pettinau e Frau, 2010 che riportava in parallelo alla esaurimento della MEA variazioni di pH ( diminuzioni) con una relazione non diretta ma fisicamente logica con la diminuzione dell ' efficienza nella cattura.

Anche in questo caso non e' stato possibile correlare con precisione il valore di pH con il rapporto molare tra MEA e carbammati. Sicuramente studiando meglio il processo sara' possibile ottenere anche in questo caso parametri in grado di descrivere il processo e le "side reactions" osservate.

Riportiamo per precisione il loro risultati:

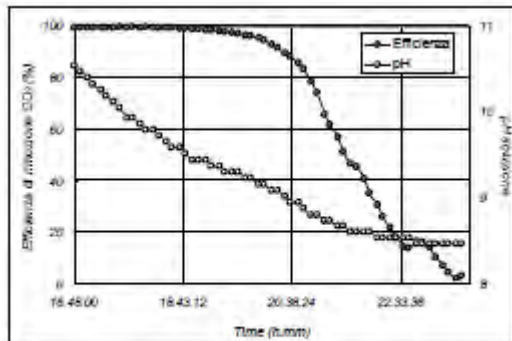


Figura 7.1. Efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> in funzione del tempo di prova e del pH della soluzione solvente (MEA 5M).

Le variazioni osservate nei nostri campioni di MEA "esausta" e riportata nella Tabella insieme all'assorbimento e il pH permettono di impostare lo schema seguente per l'esaurimento della MEA: il rapporto MEA/ carbammato che misura la quota di CO<sub>2</sub> che si assorbe per MEA non supera in nessun campione un percentuale ricavabile dagli spettri NMR e riportata in Tabella.

I. **MEA + CO<sub>2</sub> >>>> carbammati >>>> composti secondari e aromatici**  
(2-idrossietilcarbammato, 2-ossazolidinone, e altri possibili composti presenti)

In aggiunta e' significativa negli "esausti" la presenza del composto colorato **2-ossazolidinone ed i possibili relativi analoghi con lo zolfo**. Va detto che insieme si potrebbero formare anche delle specie prodotti della condensazione di carbammati non necessariamente colorati.

Il pathway della reazione proposto potrebbe configurare una situazione di equilibrio di cattura della CO<sub>2</sub> in condizioni reversibili di equilibrio chimico che viene alterato dalla sottrazione di una specie con la produzione di composti non coinvolti in processi reversibili.

**Risultati ottenuti da cui e' possibile ricavare suggerimenti per migliorare il comportamento della MEA nella sua funzione di cattura della CO<sub>2</sub> e salvaguardia della sua capacita' di funzionamento rispetto a cicli ripetuti.**

I possibili suggerimenti ricavabili da questi dati e dalla letteratura sono:

- a) Tenere alto il valore del pH . Ad esempio con l'utilizzo di un tampone basico come il borato (Boric acid, B(OH)<sub>3</sub> K<sub>a</sub> = 5.794 x 10<sup>-10</sup> mol/l pK<sub>a</sub> = 9.237 ) o altri per stabilizzare il pH ai valori alti
- b) Tenere alto il potenziale riducente , ad es. con utilizzo di un substrato come ad es il solfito in grado di legare zolfo e quindi sottrarlo agli effetti reattivi dei carbammati trasformandolo in

tiosolfato e creando un ambiente fortemente riducente. Cio' permetterebbe anche di limitare o eliminare la corrosione di eventuali parte metalliche in grado di rilasciare ioni capaci di dare complessi metallici.

c) Tenere basso il valore della pressione osmotica. L' inserimento della MEA in un polimero per abbassare fortemente la forza ionica che, come e' stato pubblicato, abbassa il coefficiente della legge di Henry della solubilita' dei gas in acqua. La modifica dovrebbe ancorare la MEA via O ad un polimero solubile lasciando libera la terminazione NH<sub>2</sub> che e' la parte attiva nella cattura della CO<sub>2</sub> ( ad es il PEO ) in modo da aumentare in modo significativo la quantita' di gas assorbito.

d) Inoltre e contribuendo ad impedire il contatto tra molecole si dovrebbe anche diminuire il canale di degradazione della MEA verso gli ossazolidoni o tio derivati.

e) Aggiunta di EDTA alla soluzione per creare comunque una preferenzialita' dei metalli verso la complessazione con quest' ultimi sfruttando il potente effetto chelante del composto.

f) Utilizzare l' assorbimento a 260 con un opportuno sistema colorimetrico per la misura in situ della reazione laterale di sottoprodotti colorati che si dimostrano indicatori della degradazione della MEA.

Nella impostazione del lavoro analitico sono state tenute presente le risultanze sperimentali del rapporto 11- SOTACARBO , "Piattaforma pilota per la produzione e il trattamento da syngas da carbone" , Progetto CERSE , Progettazione , sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di cattura della anidride carbonica e rigenerazione dei solventi. e il rapporto 14 - SOTACARBO, , Progetto CERSE II annualita' , , OR3 Progettazione , sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di cattura della anidride carbonica e rigenerazione dei solventi.

E inoltre l' importante lavoro:

Bottinger W Aiwald,M, Hasse H: Online NMR spectroscopic studies of species distribution in MEA -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and DEA -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, Fluid phase Equilibria, 2008, 63, 131-143.di cui e' stato verificato il contenuto sperimentale ripetendo le misure sui campioni in studio aggiungendo una parte originale di lavoro che , con opportune implementazioni, potrebbe costituire un approccio innovativo ed essere parte di una pubblicazione originale sull' argomento.

---

### **3.PRINCIPALI SOGGETTI COINVOLTI**

Il Dipartimento di Scienze e tecnologie Chimiche ha svolto le ricerche da cui questi risultati, con le proprie componenti ed i servizi interni. La discussione dei risultati e' stata confrontata anche con colleghi di diverse discipline specialmente nella discussione delle considerazioni conclusive sui risultati ottenuti e , in particolare, sulle indicazioni sperimentali intese come possibili suggerimenti per il miglioramento dei risultati.

Lo staff esecutivo del progetto e' coordinato dai Prof. Maurizio Paci e Prof. Pietro Tagliatesta, con la collaborazione dei Dr. Fabio Bertocchi (spettroscopia NMR), Tommaso Eliseo (spettroscopia NMR) , Alessandro Leoni (Separazioni Cromatografiche) , Giuseppe D' Arcangelo ( Spettrometria di massa) e Carlo Schillaci (Spettrofotometria, spettroscopia NMR), tutti membri del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell' Università di Roma Tor Vergata.

#### **4. MODIFICHE E VARIANTI AL PROGETTO**

Nella esecuzione del progetto non si sono verificate varianti rispetto a quanto programmato.

## **5. DIFFUSIONE DEI RISULTATI**

Durante l'esecuzione del progetto si è provveduto con riunioni periodiche a coordinare i risultati nelle varie fasi dello sviluppo sperimentali. I risultati sono stati periodicamente portati a conoscenza dell'ENEA e raccolti in modo sistematico per la relazione finale.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1) T.A. Milne and R.J. Evans , N. Abatzoglou del *National Renewable Energy Laboratory, USA ( 1998)*, Biomass Gasifier “Tars”:Their Nature, Formation,and Conversion.:
- 2) **Vassilatos, V.; Brage, C.; Taralas, G.; Sjöström, K. 1992a.** “The Effects of Temperature and Additives on Product Composition in Thermal Cracking of Biomass,” in *Biomass for Energy, Industry and Environment*, 6th E.C. Conference. Edited by G. Grassi, A. Collina, and H. Zibetta. London: Elsevier, pp. 762–765.,
- 3) **Method Iso/Drs21461 for the PAHs determination .**
- 4) Bottinger W Aiwald,M, Hasse H: Online NMR spectroscopic studies of species distribution in MEA –H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and DEA –H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, Fluid phase Equilibria, 2008, 63, 131-143.
- 5) rapporto 11- SOTACARBO , “Piattaforma pilota per la produzione e il trattamento da syngas da carbone” , Progetto CERSE , Progettazione , sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di cattura della anidride carbonica e rigenerazione dei solventi.
- 6) rapporto 14 - SOTACARBO, , Progetto CERSE II annualita’ , , OR3 Progettazione , sperimentazione e ottimizzazione di sistemi di cattura della anidride carbonica e rigenerazione dei solventi.
- 7) **Herberst. Harned and Raymond Davis, The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°C, (1943) J. Am.Chem. Soc. 1943, 66, 2030-2037**
- 8) **Keh-Perng Shen and Meng-Hul Li", Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine J. Chem. Eng. Data 1992, 37, 96-100**
- 9) R.F.Weiss, Carbon dioxide in water and seawater: solubility of non-ideal gas, ( 1974) Marine Chemistry, 2, 203-215.
- 10) A.Rundle, D.Tang,H. Hibshoosh,A.Estabrook,F. Schnabel, W.Cao,S. Grumet,F.P.Pereira, The relationship between genetic damage from polycyclic aromatic hydrocarbons in breast tissues and breast cancer. Carcinogenesis , 2000, 31, 1281-1289.