

anno VII - N° 5 - SETTEMBRE/OTTOBRE 2023



La Chimica e l'Industria online

 **Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana**

2023

5



AVOGADRO
Colloquia 2022



Materiali e soluzioni per applicazioni sostenibili

Polynt è **leader Europeo** nella produzione di resine Poliesteri Insature/Vinil Estere, Gelcoat, Adesivi Strutturali, di Compounds (SMC/BMC) e di Anidridi Speciali utilizzati per la fabbricazione di manufatti in materiale composito.

Il ruolo essenziale che i **materiali compositi termoindurenti** hanno ed avranno nel conseguimento degli obiettivi fissati dalla **transizione ecologica** (pale eoliche per la produzione di energia rinnovabile, utilizzabile anche per la produzione di Idrogeno verde, alloggiamento batterie per veicoli elettrici, recipienti a pressione per trasporto e stoccaggio di Idrogeno verde) è ampiamente riconosciuto.

Polynt contribuisce allo sviluppo di **soluzioni sostenibili innovative** con i seguenti prodotti:

Pale Eoliche prodotte con il processo di Infusione:

- Resine poliesteri insature Polylite™ rinforzate con fibre di vetro;
- Adesivi strutturali Norpol™;
- Gelcoat Norpol™ e Polycor™.

Spar Caps (componenti strutturali delle pale eoliche per aumentarne la rigidità e consentire lo sviluppo di pale più lunghe e leggere, e quindi più efficienti) realizzate con il processo di Pultrusione:

- Resine Vinilestere Dion™ rinforzate con fibre di carbonio;
- Anidridi speciali utilizzate come indurenti di resine epossidiche rinforzate con fibre di carbonio.

Alloggiamenti batterie per veicoli elettrici prodotti con processo di stampaggio a compressione:

- SMC (Sheet Molding Compound) rinforzati con fibre di vetro.

Recipienti a pressione per trasporto e stoccaggio di Idrogeno Verde, realizzati con processo di Filament Winding (Avvolgimento):

- Anidridi speciali utilizzate come indurenti di resine epossidiche rinforzate con fibre di carbonio.





AVOGADRO COLLOQUIA 2022. QUALE RUOLO PER L'IDROGENO IN UN MONDO SOSTENIBILE?

La quinta edizione degli Avogadro Colloquia dal titolo “*From Water to Chemicals: Vision and Opportunities of a Sustainable Hydrogen Society*”, organizzata dal Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecno-



La discussione si è sviluppata attraverso una serie di interventi tenuti da ricercatori ed esperti nazionali e internazionali del mondo accademico e dell'industria attivi sui temi relativi alla produzione pulita

logie dei Materiali del CNR (DSCTM-CNR) congiuntamente alla Società Chimica Italiana (SCI), si è tenuta presso la sede centrale del CNR a Roma nei giorni 15 e 16 dicembre 2022. Questo importante appuntamento periodico della SCI è stato, al contempo, uno dei primi eventi delle celebrazioni del Centenario del CNR. Questa edizione dei Colloquia si è concentrata sull'idrogeno e sulle tecnologie per la sua produzione ed il suo impiego nella cosiddetta “transizione verde” verso una società sempre meno impattante in termini di emissioni di CO₂, azione trasversale agli obiettivi delle Nazioni Unite e alla “Mission EU2030” per la mitigazione dei cambiamenti climatici e la progressiva decarbonizzazione.

Hanno aperto i lavori il presidente della SCI Gaetano Guerra, il presidente Eletto di EuChemS Angela Agostiano, il presidente IUPAC Javier García Martínez e il direttore del DSCTM-CNR Lidia Armelao i quali, come rappresentanti rispettivamente delle Società Chimiche nazionali ed internazionali e del Dipartimento di Scienze Chimiche e dei Materiali del CNR, hanno sottolineato il ruolo chiave delle scienze chimiche e dei materiali innovativi nella transizione verde.

di idrogeno, allo sviluppo di sistemi di stoccaggio e trasporto e allo studio delle infrastrutture necessarie per i diversi usi finali. Le presentazioni sono state suddivise in quattro sessioni tematiche: produzione e utilizzo di idrogeno verde, trasporto e stoccaggio, produzione di *chemicals* ad alto valore aggiunto, politiche di decarbonizzazione. È importante sottolineare che, al termine di ogni sessione tematica, gli autori delle relazioni scientifiche presentate nella stessa sono stati ulteriormente coinvolti in una discussione aperta, e spesso vivace, con i presenti, animata e guidata da due “discussion leader”.

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno, sono stati trattati prevalentemente i temi relativi ai processi di elettrolisi dell'acqua e ai materiali impiegati in tali processi e nelle celle a combustibile. In particolare sono stati discussi sistemi elettrocatalitici innovativi per l'elettrolisi ed esaminati in dettaglio, anche attraverso approcci computazionali, i meccanismi dello sviluppo di idrogeno alla superficie degli elettrodi. In parallelo sono state considerate le membrane a scambio protonico, componenti essenziali degli elettrolizzatori. Uno spazio è stato, inoltre, dedicato alla valorizzazione



ne delle biomasse e allo sfruttamento di processi biologici per la co-generazione di chemicals e idrogeno verde.

Sono state poi discusse le diverse possibili modalità di stoccaggio dell'idrogeno sia mediante approcci di tipo chimico (idruri, idruri complessi, carrier organici e complessi molecolari) sia con metodi fisici (gas compresso o criocompresso, idrogeno liquido). È stata al contempo sottolineata, con la discussione di casi-studio presentati da alcune delle aziende partecipanti al convegno, la complessità tecnologica connessa allo sviluppo di nuove infrastrutture e all'ottimizzazione di quelle esistenti per rendere attuabile il trasporto dell'idrogeno su larga scala.

Un'intera sessione è stata poi dedicata a contributi squisitamente chimici relativi all'utilizzo dell'idrogeno, prodotto con metodi "green", nelle sintesi di chemicals di primario interesse, come il metanolo o i cosiddetti "e-fuels".

Il contesto generale del ruolo dell'idrogeno nelle politiche di de-carbonizzazione è stato l'oggetto dell'ultima sessione. Si sono esaminati gli aspetti politico-regolatori della questione e quelli strategici legati alla coesistenza e alle interazioni del vettore idrogeno con un sistema energetico che sarà sempre più elettrificato. Particolare attenzione è andata ai settori industriali più difficili da decarbonizzare (i cosiddetti "hard to abate") come la siderurgia, la ceramica, il vetro ed il cemento che costituiscono un primo e cruciale terreno di sfida per l'utilizzo dell'idrogeno verde e blu.

Se si volesse trarre qualche sommaria conclusione dall'insieme dei contributi scientifici e dalle stimolanti discussioni al termine di ogni sessione ci

pare di poter dire, in estrema sintesi, che esistono dubbi e valutazioni diverse su alcune tematiche (ad esempio il ruolo dell'idrogeno nei sistemi di trasporto del domani, dall'automotive ai trasporti marittimi ed aerei) che solo il tempo provvederà a dirimere. Si è rilevata tuttavia una palese convergenza su almeno due grandi temi che sono: a) il ruolo strategico più o meno esteso che l'idrogeno prodotto da rinnovabili comunque avrà nel futuro sistema energetico e, b) l'urgente necessità di disporre al più presto di grandi quantitativi di idrogeno da fonti rinnovabili per avviare la decarbonizzazione di quei settori (l'industria pesante citata prima e soprattutto la produzione di chemicals fondamentali come ammoniaca e metanolo) per i quali non esistono alternative possibili.

Il presidente uscente della SCI Gaetano Guerra e il suo successore Gianluca Maria Farinola hanno chiuso i lavori assieme alla presidente del CNR Maria Chiara Carrozza, sottolineando, ancora una volta, la sinergia fra i due enti nel favorire la discussione e la disseminazione dei principali traguardi raggiunti dai ricercatori del CNR ed altri enti pubblici, dal sistema accademico e dalla ricerca industriale nel complesso cammino verso la transizione energetica ed un mondo decarbonizzato. Questo numero della rivista è interamente dedicato a questo **relevante evento** e si ringraziano gli autori che hanno voluto contribuire.

Gli articoli in inglese verranno pubblicati sulla rivista IUPAC *Pure & Applied Chemistry*, edita da De Gruyter.





**KAHLBERG
CONSULTING**

UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

REACH Europeo

POLIMERI - Consorzi, Grouping, RegISTRAZIONI

PRODUCT SAFETY (GHS;SEA;CLP;GB-CLP)

KKDIK - REACH Turco

UK REACH

K-REACH - Corea

COSMETICA

BIOCIDI

MOCA - Materiali/oggetti a contatto con alimenti

DB REACH Polymers

IL MIGLIOR SOFTWARE
per la gestione del vostro
PORTFOLIO POLIMERI
secondo regolamento REACH

Formulazione
Gruppi funzionali
Proprietà chimico-fisiche
Notifica
Altre importanti funzioni

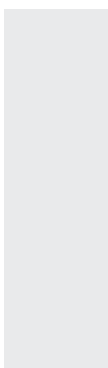
in collaborazione con



Know the rules, play your market.

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - RESTO DEL MONDO
www.kahlbergconsulting.com





EDITORIALE

3 AVOGADRO COLLOQUIA 2022. QUALE RUOLO PER L'IDROGENO IN UN MONDO SOSTENIBILE?

Lidia Armelao, Gaetano Guerra, Elio Giamello

AVOGADRO COLLOQUIA

9 HPEM2GAS: IDROGENO E POWER TO GAS

Stefania Siracusano, Nicola Briguglio, Fabiola Pantò, Giuseppe Monforte, Claudio Oldani, Laila Grahl-Madsen, Daniel A. Greenhalgh, Rachel Smith, Ben Green, Gunnar Kielmann, Alexander Flat, Swen Steinigeweg, Anna Molinari, Mette Blom, Antonino S. Aricò

14 DE NORA E LA TRANSIZIONE ENERGETICA

Michele Perego, Patrick Scilabra

18 OSSERVANDO GLI ATOMI AL LAVORO DURANTE LE REAZIONI

Tomasz Kosmala, Stefano Agnoli, Gaetano Granozzi

23 ELECTROCHEMICAL REFORMING

Alessandro Lavacchi, Jonathan Filippi, Hamish Andrew Miller, Francesco Vizza

28 "IDROGENO VERDE" DA MECCANISMI BIOLOGICI DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Giuliana d'Ippolito, Angelo Fontana

32 IDRURI PER LA GESTIONE DELL'IDROGENO

Marcello Baricco

36 PEROVSKITE: UNA STRUTTURA CHIAVE PER UN'ECONOMIA DELL'IDROGENO SOSTENIBILE

Alessandra Sanson

40 LA PRODUZIONE DI IDROGENO E LA SUA CONVERSIONE A PRODOTTI CHIMICI: UNO "ZERO-CARBON PUZZLE"?

Mario Marchionna

46 RIPENSARE LA PRODUZIONE CHIMICA CON H₂ "VERDE"

Gabriele Centi, Siglinda Perathoner

50 DECARBONIZZARE CON GLI E-FUELS

Carlo Giorgio Visconti

56 IL METANOLO: UN VETTORE ENERGETICO SU CUI PUNTARE IN QUESTA FASE DI TRANSIZIONE?

Silvia Bordiga

62 IL VETTORE IDROGENO: VINCOLI E OPPORTUNITÀ

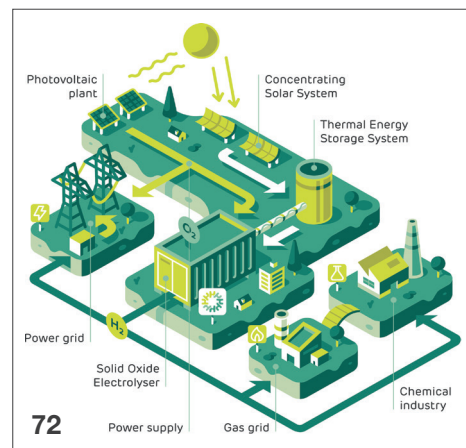
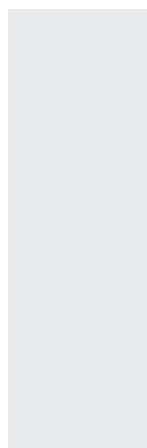
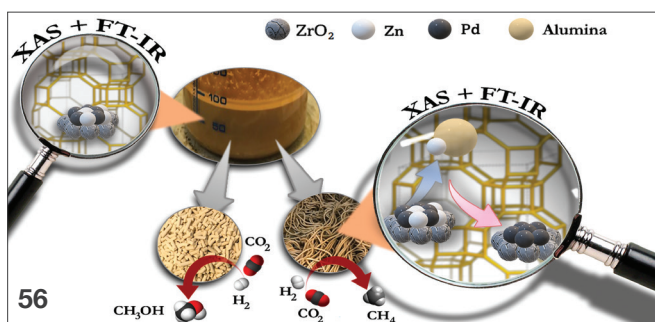
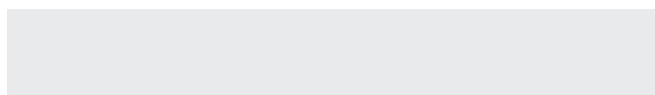
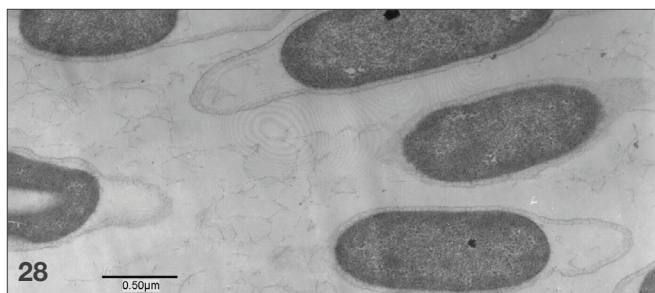
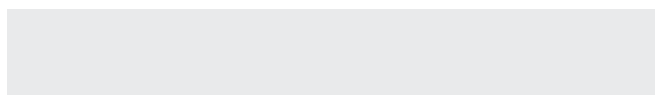
Nicola Armaroli, Elisa Bandini, Andrea Barbieri

67 H₂ NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

Vito Di Noto

72 NUOVI PROCESSI DI PRODUZIONE D'IDROGENO VERDE

Giulia Monteleone, Alberto Giaconia, Maria Beatrice Falasconi, Vincenzo Piemonte



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini
 Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
 anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera, Silvia Bordiga, Martino Di Serio,
 Matteo Guidotti, Mario Marchionna, Carmela Maria Montone,
 Oreste Piccolo, Anna Simonini, Adalgisa Sinicropi, Marco Taddia,
 Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Eleonora Aquilini,
 Michael Assfalg, Maria Laura Bolognesi, Paolo Caliceti,
 Luigi Campanella, Sergio Carrà, Silvia Colombo,
 Claudio Greco, Gaetano Guerra, Alceo Macchioni,
 Piero Mastrorillo, Moreno Meneghetti,
 Luigi Mondello, Antonio Proto, Raffaele Riccio

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,
 Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
 Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
 Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
 domenicacipriani@agicom.it
 Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
 Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo





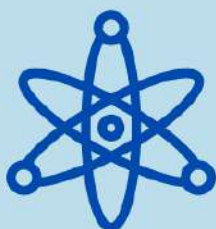
THE SAFER THE BETTER

Regulatory Affairs Services

Chemsafe è una società di consulenza in Affari Regolatori che opera nel settore chimico, farmaceutico, dispositivi medici, cosmetico, agrochimico ed alimentare con un forte background in Tossicologia Regolatoria. La società è omposta da 30 persone specializzate nella valutazione di sicurezza di sostanze e prodotti chimici. Chemsafe opera in collaborazione con la società sorella IntusLegereChemia, ILC Srl che opera nel settore GMP effettuando audit ed attività correlate.



CHEMICAL



PHARMA



FOOD



**MEDICAL
DEVICES**



Chemsafe srl

Sede Legale: Via Ribes 5, 10010 Colletterto Giacosa (TO)

Sede Operativa: Via Provinciale 4, 10010 Quagliuzzo (TO)

Tel.: +39 0125 538888

E-mail: chemsafe@chemsafe-consulting.com



Stefania Siracusano^a, Nicola Briguglio^a,
 Fabiola Pantò^a, Giuseppe Monforte^a, Claudio Oldani^b,
 Laila Grahl-Madsen^c, Daniel A. Greenhalgh^d, Rachel Smith^d,
 Ben Green^d, Gunnar Kielmann^e, Alexander Flat^e, Swen Steinigeweg^f,
 Anna Molinari^g, Mette Blom^g, Antonino S. Arico^{a*}

^aCNR-ITAE Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia

^bSolvay Specialty Polymers Italy SpA

^cIRD Fuel Cells A/S, Odense SØ (DK)

^dITM Power PLC, Sheffield (UK)

^eStadtwerke Emden (D)

^fHochschule Emden/Leer (D)

^gUniresearch BV, Delft (NL)

*antoninosalvatore.arico@cnr.it, arico@itae.cnr.it

HPEM2GAS: IDROGENO E POWER TO GAS

Gli elettrolizzatori di nuova generazione dovrebbero fornire un comportamento dinamico per migliorare i servizi di bilanciamento di rete ed integrare le fonti rinnovabili, soggette ad intermittenza. L'obiettivo del progetto HPEM2GAS ha riguardato lo sviluppo di un elettrolizzatore PEM (Polymer Electrolyte Membrane) a basso costo ed ottimizzato attraverso un'innovativa progettazione di componenti e stack e validazione sul campo.

Negli ultimi anni è cresciuto enormemente l'interesse verso le energie rinnovabili per il loro ruolo strategico sia per il futuro sistema energetico che per la lotta ai cambiamenti climatici e al riscaldamento globale [1-3]. Tuttavia, a causa della natura intermittente, è necessaria una soluzione avanzata di immagazzinamento dell'energia. Di conseguenza, vi è la necessità di un sistema dina-

mico di accumulo di energia, economico, scalabile e in grado di assorbire l'energia elettrica eccedente che non può essere immessa in rete. L'idrogeno prodotto dall'elettrolisi dell'acqua può svolgere un ruolo significativo nell'accumulo di energia mediante elettrolizzatori in grado di gestire il profilo di generazione intermittente di energia, tipico delle fonti energetiche rinnovabili.

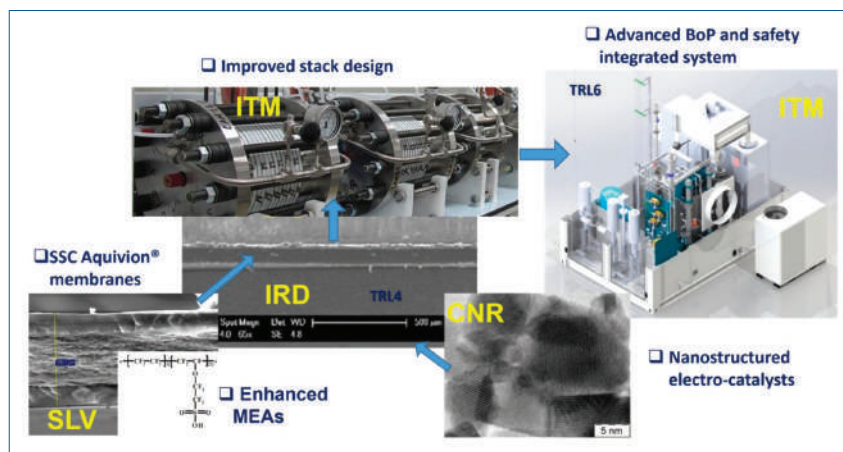


Fig. 1 - Progetto HPEM2GAS: componenti e dispositivi per approccio utilizzato mirato a migliorare le prestazioni di un sistema di elettrolisi PEM (ITM: ITM Power (UK); CNR: CNR-ITAE (IT); IRD: IRD Fuel Cells (DK); SLV: Solvay Specialty Polymers (IT))

L'obiettivo generale del progetto HPEM2GAS è stato quello di sviluppare e validare un elettrolizzatore a membrana polimerica (PEM) a risposta rapida basato su componenti avanzati ed a basso costo con proprietà dinamiche per l'interfaciamento alla rete.

L'attività ha principalmente riguardato l'ottimizzazione del design dello stack e dei suoi componenti, quali, piatti bipolari, membrane Aquivion® ed elettrodi a basso carico di metalli nobili (Fig. 1).

Diverse strategie sono state applicate per ridurre il costo complessivo, al fine di consentire un utilizzo diffuso

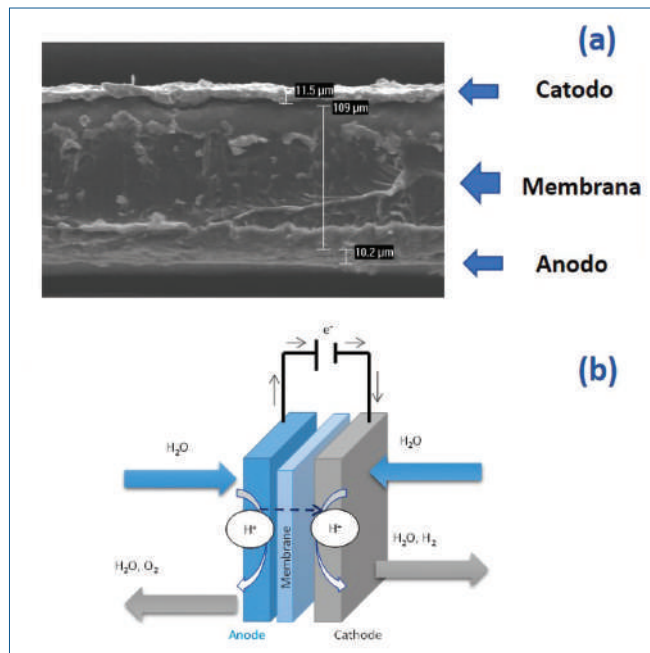


Fig. 2 - a) Immagine al microscopio SEM in sezione dell'assemblato membrana-elettrodi [4]; b) principio di funzionamento cella singola PEM

della tecnologia. Queste hanno riguardato principalmente un aumento di tre volte della densità di corrente passando da 1 A cm^{-2} a 3 A cm^{-2} (con una conseguente proporzionale riduzione dei costi capitali) pur mantenendo un'efficienza elevata. L'approccio utilizzato è stato quello di ridurre lo spessore della membrana, senza effetti negativi sul *cross-over* dei gas (idrogeno e ossigeno prodotti rispettivamente al catodo e all'anodo della cella), e di ridurre il carico di metalli preziosi attraverso lo sviluppo di elettrocatalizzatori altamente attivi. Tutte queste soluzioni hanno contribuito in modo significativo alla riduzione delle spese in conto capitale (CAPEX) e delle spese operative (OPEX) dell'elettrolizzatore. Le tecnologie sviluppate nel progetto HP2M2GAS hanno riguardato un avanzamento da un TRL4 (tecnologia validata in laboratorio, TRL = Technology Readiness Level) fino ad arrivare ad un TRL6 (tecnologia dimostrata in ambiente industrialmente rilevante), dimostrando un elettrolizzatore PEM da 180 kW in attività *power-to-gas*. Il progetto è stato sviluppato in più punti, lavorando parallelamente sullo sviluppo della cella, dello stack e del sistema.

In primo luogo si è lavorato sullo sviluppo del MEA (assemblato membrana-elettrodi). I MEA svolgono un ruolo fondamentale nella determinazione delle prestazioni e della stabilità per gli elettrolizzatori PEM. La ricerca in questo settore è stata indirizzata allo sviluppo di strutture appropriate per l'elettrodo e per l'interfaccia catalizzatore-elettrolita. Ciò ha richiesto di studiare una serie di fattori chiave come composizione, morfologia, spessore dell'elettrodo, volume e distribuzione dei pori, bilancio idrofilicità-idrofobicità e carico del catalizzatore. In Fig. 2a viene riportata un'immagine al microscopio SEM della sezione di un MEA sviluppato e validato all'interno del progetto [4].

Il principio di funzionamento di una cella elettrolitica di tipo PEM è riportato in Fig. 2b. Quando si applica una tensione maggiore del valore termoneutrale, legato all'entalpia (ΔH°) di scissione dell'acqua, $E_{th} \sim 1,47 \text{ V}$ a bassa temperatura si osserva la reazione di scissione dell'acqua. In realtà, questa potrebbe osservarsi a potenziali inferiori a 1,47 V ma comunque superiori a 1,23 V (potenziale reversibile, ΔG°), se si fornisce dall'esterno energia termica utile a soddisfare il contenuto entropico della reazione ($T\Delta S^\circ$). La velocità di reazione per la scissione dell'acqua espressa dalla densità di corrente è determinata dal potenziale applicato, dalla temperatura, dalle caratteristiche degli elettrocatalizzatori (anodo e catodo) e dalla resistenza della membrana. La Fig. 3a riporta le curve di polarizzazione registrate a differenti temperature e a pressione ambiente per una cella PEM, sviluppata all'interno

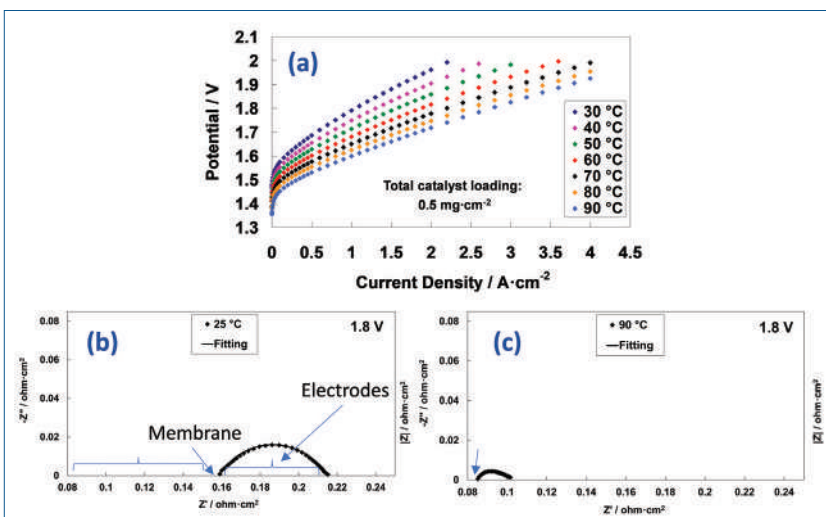


Fig. 3 - a) Curva di polarizzazione a differenti temperature; b) spettroscopia d'impedenza a corrente alternata a 25 °C; c) spettroscopia d'impedenza a corrente alternata a 90 °C

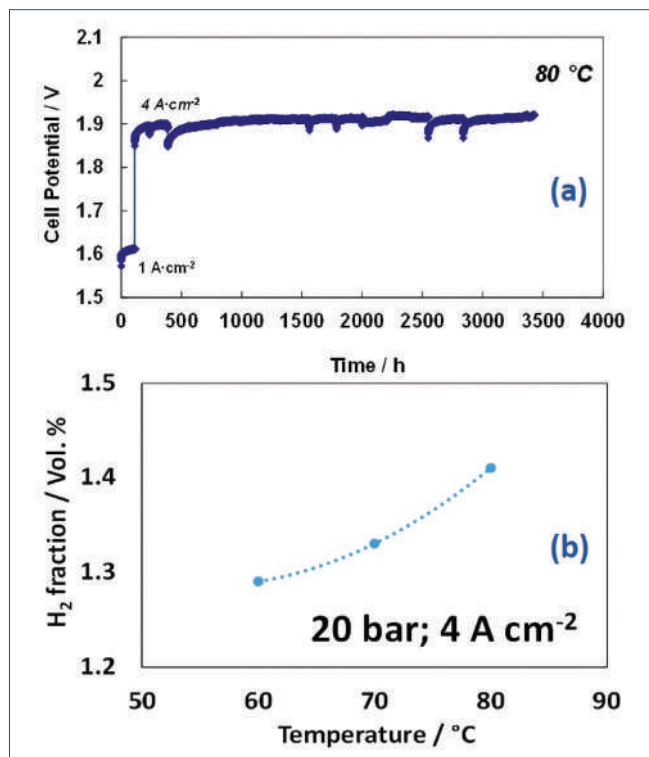


Fig. 4 - a) Test di durata galvanostatica a 80 °C; b) concentrazione di H₂ in O₂ a 4 A cm⁻², 20 bar e a differenti temperature

del progetto, contenente bassi carichi di metallo nobile nel catalizzatore (0,5 mg PGM cm⁻²) ed una membrana Aquivion® con il corrispettivo ionomero negli elettrodi [5]. Come previsto, le prestazioni aumentano con l'aumentare della temperatura fornendo maggiore densità di corrente (velocità di produzione dell'idrogeno) allo stesso valore di tensione operativa. A 90 °C, le prestazioni ottenute utilizzando questo MEA risultano pari a 1 A cm⁻² a 1,6 V e 2,8 A cm⁻² a 1,8 V, dimostrando una buona velocità di reazione complessiva. Per la stessa cella sono riportati gli spettri di impedenza Nyquist registrati a 1,8 V, alle temperature di 25° e 90 °C (Fig. 3b,c) [6]. I diagrammi di Nyquist mostrano chiaramente come la resistenza in serie, dovuta principalmente al contributo della membrana, è prevalente rispetto alla resistenza di polarizzazione alle due diverse temperature. Il ruolo della membrana, infatti, risulta dominante (>80%) a maggiore densità di corrente e alle alte temperature. In generale la resistenza di polarizzazione (differenza tra intercetta ad alta e bassa frequenza) diminuisce più di tre volte, da 0,06 a 0,015 Ohm cm², passando da 25 °C a 90 °C mentre la resistenza serie, per le stesse curve, è ridotta alla metà da 0,16 a 0,08

Ohm cm². Pertanto, la resistenza di polarizzazione risente maggiormente dell'aumento della temperatura in termini di variazione relativa, mentre la resistenza dovuta alla membrana, essendo dominante, è maggiormente influenzata dalla temperatura. All'interno del progetto è stata anche valutata la stabilità dei MEA mediante prove galvanostatiche per 3500 ore a 80 °C. In Fig. 4a è riportata una curva di stabilità in cui si è lavorato a densità di corrente costante di 1 A cm⁻² (~100 h) e successivamente di 4 A cm⁻² (~3400 h). L'aumento della densità di corrente da 1 A cm⁻² a 4 A cm⁻² oltre a causare un aumento della tensione di cella ha anche causato un aumento delle perdite reversibili dovute a problemi di trasferimento di massa. La velocità di degradazione è risultata essere pari a 8 μV/h a 4 A cm⁻² (escludendo le prime 200 ore di condizionamento). Tale valore risulta influenzato da problemi relativi al ricircolo dell'acqua o alle procedure di arresto e avvio talvolta correlate alla manutenzione del laboratorio, che si possono verificare durante migliaia di ore (3500 h) di funzionamento [7, 8]. Nell'ambito del progetto sono stati condotti studi sulle membrane Aquivion®, ad elevata conduttività protonica (>100 mS cm⁻¹) e resistenza meccanica, in particolare sulla permeazione dei gas. Una diminuzione dello spessore dell'elettrolita polimerico, infatti, può permettere di ridurre la resistenza della cella ma allo stesso tempo potrebbe aumentare la permeazione del gas dal compartimento dell'idrogeno a quello dell'ossigeno, specialmente lavorando a pressione differenziale. Un aumento della concentrazione di idrogeno nell'ossigeno può causare rilevanti problemi di sicurezza, essendo il limite di infiammabilità di H₂ in O₂ del 4% vol. a temperatura e pressione ambiente. Nell'ambito del progetto sono stati condotti studi su membrane da 90 μm lavorando a pressioni differenziali e differenti temperature. La Fig. 4b riporta la variazione della concentrazione di H₂ nel flusso di O₂ nell'intervallo di temperatura 60-80 °C e a 4 A cm⁻² con una pressione differenziale di 20 bar. Come si osserva le concentrazioni di H₂ nell'O₂ risultano nettamente inferiori al limite di infiammabilità a tutte le temperature. MEA comprendenti diversi carichi di catalizzatore, diverse membrane ed i corrispondenti ionomeri nell'elettrodo sono stati investigati in cella singola sia in condizioni stazionarie che in condizioni dinamiche. Il MEA selezionato includeva catalizzatori sviluppati al CNR ITAE (Pt/C al catodo ed IrRuOx

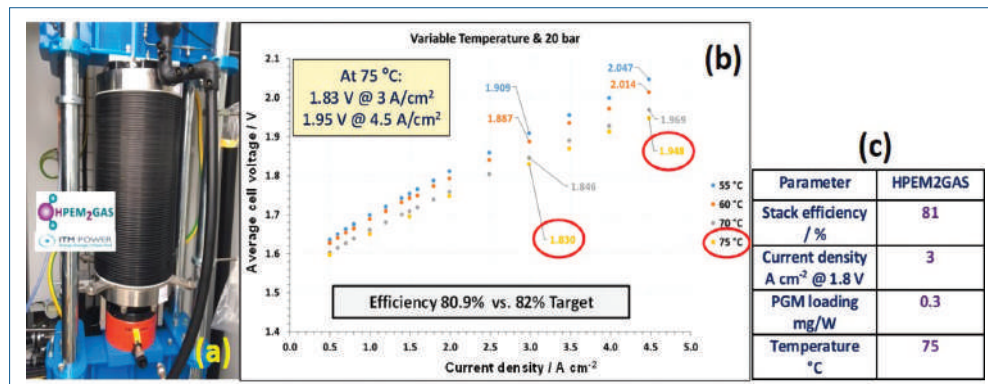


Fig. 5 - a) Stack sviluppato; b) performance a 75 °C e a 20 bar; c) parametri di progetto

all'anodo) e membrana Aquivion® prodotta da Solvay. Tale combinazione è stata selezionata per il test nello stack, sviluppato da ITM Power, con area attiva di 415 cm² per cella e 75 celle in serie nel sistema dimostrativo finale (Fig. 5).

Uno degli obiettivi principali del progetto HPEM-2GAS ha riguardato la progettazione, lo sviluppo e la costruzione di un prototipo compatto di stack di elettrolizzatore PEM a compressione idraulica con piatti bipolari *flow field free* (Fig. 5).

Per lo stack finale la tensione media della cella era pari a 1,83 V a 3 A cm⁻² e di 1,95 V a 4,5 A cm⁻² a 75 °C (Fig. 5 a-c). Durante il test in condizioni stazionarie (per oltre 1.000 h) dello stack è stata osservata una degradazione <5 μV/h comparabile o migliore rispetto allo stato dell'arte.

La temperatura operativa del sistema dimostrativo è stata impostata a 55-60 °C circa per migliorare ulteriormente la stabilità. Il sistema è stato sottoposto a test di accettazione in fabbrica (ITM) ed è stato quindi trasportato al sito di test per la prova sul campo.

L'obiettivo finale del progetto è stato dimostrare la capacità del sistema di elettrolisi PEM avanzato, presso la cittadina di Emden in Germania, per applicazioni power-to-gas.

Le attività hanno incluso la produzione di idrogeno per via elettrolitica da una rete elettrica che condivideva un'ampia frazione di energia eolica rinnovabile e l'immissione dell'idrogeno prodotto nella rete gas locale. L'attività di test sul campo ha richiesto un precedente sviluppo del sito. La stazione di immissione del gas di Stadtwerke Emden (SWE) a Pfälzer-Straße a Emden (Germania) è stata

selezionata per l'impianto dimostrativo. L'approvazione specifica per l'iniezione di gas idrogeno direttamente nella rete del gas naturale è stata concessa dall'autorità Technischer Überwachungsverein (Associazione di controllo tecnico). Dopo aver completato la fase di costruzione del sito a Emden e il test di accettazione in fabbrica (FAT) dell'elettrolizzatore presso ITM Power, l'impianto di elettrolisi è stato valutato durante l'attività di test sul campo e l'idrogeno generato è stato immesso nella stazione di alimentazione del gas. La pressione dell'idrogeno prodotto dal sistema è stata ridotta da 20 bar a 10 bar, poiché la rete del gas di SWE funzionava a 8,5 bar. L'idrogeno è stato immesso in un miscelatore per miscelare il volume di alimentazione con il gas naturale. La rete elettrica di SWE, che di solito condivide un'elevata frazione di energia rinnovabile, è stata utilizzata per l'approvvigionamento elettrico richiesto e un trasformatore ha garantito la bassa tensione per il funzionamento dell'elettrolizzatore. L'attività di field testing è stata svolta con l'obiettivo di valutare il processo power-to-gas come mezzo per immagazzinare il surplus di energia rinnovabile e per fornire il servizio di bilanciamento della rete. È stato dimostrato il processo di power-to-gas per

accettazione in fabbrica (FAT) dell'elettrolizzatore presso ITM Power, l'impianto di elettrolisi è stato valutato durante l'attività di test sul campo e l'idrogeno generato è stato immesso nella stazione di alimentazione del gas. La pressione dell'idrogeno prodotto dal sistema è stata ridotta da 20 bar a 10 bar, poiché la rete del gas di SWE funzionava a 8,5 bar. L'idrogeno è stato immesso in un miscelatore per miscelare il volume di alimentazione con il gas naturale. La rete elettrica di SWE, che di solito condivide un'elevata frazione di energia rinnovabile, è stata utilizzata per l'approvvigionamento elettrico richiesto e un trasformatore ha garantito la bassa tensione per il funzionamento dell'elettrolizzatore. L'attività di field testing è stata svolta con l'obiettivo di valutare il processo power-to-gas come mezzo per immagazzinare il surplus di energia rinnovabile e per fornire il servizio di bilanciamento della rete. È stato dimostrato il processo di power-to-gas per

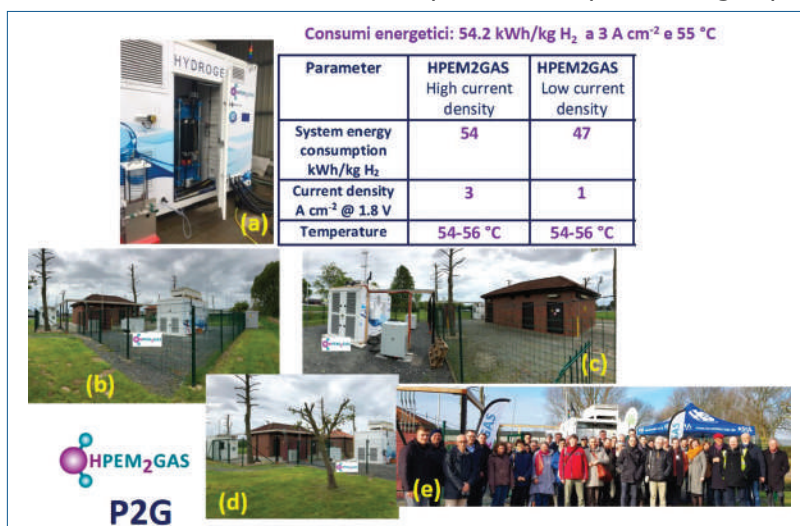
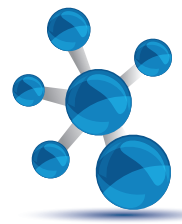


Fig. 6 - a-d) Foto rappresentative del sito dimostrativo del sistema di elettrolisi a Emden in Germania; e) partecipanti al progetto ed invitati all'evento finale del 12 febbraio 2019



il nuovo sistema di elettrolisi e sono state acquisite conoscenze significative sul funzionamento di questo tipo di elettrolizzatore avanzato ad alta densità di corrente. Il 12 febbraio 2019 si è svolto a Emden, in Germania, il workshop finale del progetto HPEM2GAS che ha coinvolto più di 50 partecipanti con una visita al sito dimostrativo (Fig. 6).

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano l'FCH JU/CLEAN HYDROGEN JU per il supporto attraverso il progetto HPEM2GAS. Questo progetto è stato finanziato dalla Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking nell'ambito del grant agreement No. 700008.

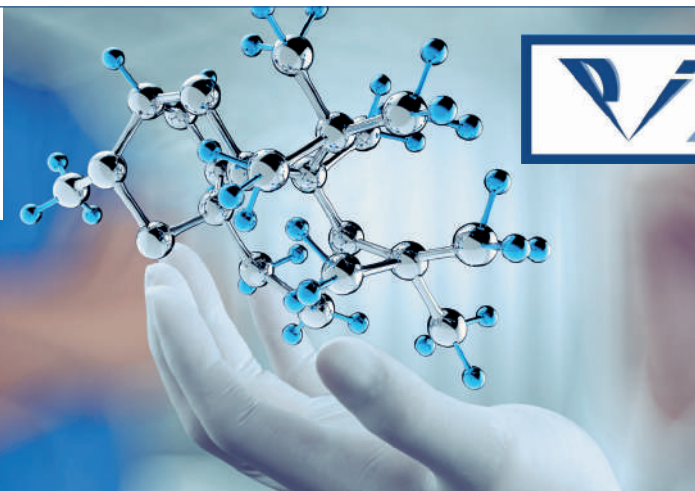
BIBLIOGRAFIA

- [1] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **158**, 112111.
- [2] Y. Yang, K. Javanroodi, V.M. Nik, *Energies*, 2022, **15**(1), 302.
- [3] A. Pani, S.S. Shirkole, A.S. Mujumdar, *Drying Technology*, 2022, **1**.

- [4] S. Siracusano, S. Trocino *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2020, **468**, 228390.
- [5] S. Siracusano, V. Baglio, *et al.*, *Applied Energy*, 2017, **192**, 477.
- [6] S. Siracusano, S. Trocino *et al.*, *Materials*, 2018, **11**, 1368.
- [7] F. Pantò, S. Siracusano *et al.*, *Appl. Energy*, 2020, **279**, 115809.
- [8] S. Siracusano, N. Hodnik *et al.*, *Nano Energy*, 2017, **40**, 618.

HPEM2GAS: Hydrogen and Power to Gas

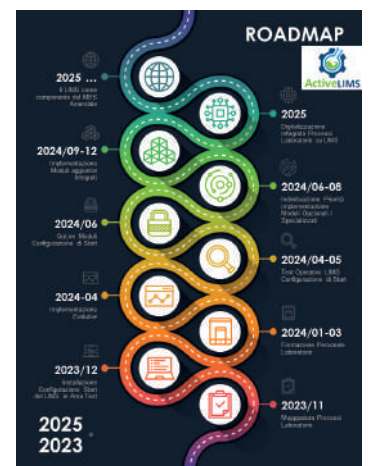
Next generation electrolyzers must provide dynamic behaviour to improve grid-balancing services and thus integrate with the grid the intermittent renewable energy sources. The HPEM2GAS project developed a low-cost optimised PEM electrolyser for grid management through both stack and balance of plant innovations.



ActiveLIMS®, il nuovo LIMS-Web di Polisystem Informatica srl, **Web "nativo"**, ma soprattutto **Innovativo ed User friendly**, progettato per soddisfare le esigenze di qualunque tipologia di Laboratorio.

L'**Immediatezza dell'Interfaccia Utente**, la **Flessibilità**, la **Velocità** e la **Sicurezza** sono alcuni dei punti di forza di **ActiveLIMS®**.

ActiveLIMS®, è Modulare, garantisce Scalabilità e Specializzazione tramite la scelta di **Moduli Opzionali** e **Specializzati**, che consentono di individuare una configurazione di partenza e, nel contempo, di prevedere una **roadmap di successive implementazioni** da introdurre con gradualità per automatizzare i Processi del Vostro Laboratorio compatibilmente con le esigenze e le risorse.



1 P Preventivi	2 Pc Pianific. Campioni	3 Ip Acquisizione Strumenti	4 St Statistiche Grafici	5 Mg ActiveMAG
6 Ta ActiveTAR	7 Wp Active-Portal	8 F Preparaz. fatture	9 Am App Mobile	10 Qr QR Code
11 Wg Widget avvisi	12 Mb Formule Micro	13 Al Avvisi Fuori Lim.	14 El ELN	15 Cf Conf. specifiche
16 Ar Arera	17 Rf Rifiuti	18 E Emissioni	19 Rd RADISAN	20 Vf Valid. Formule
21 Bi Business Intelligence				

Moduli opzionali Moduli specializzati SW Packages complementari

MODULO BASE

Specifiche / Contratti	Accettazione / Lotti Ispettivi	Fogli di Lavoro - Input dati	Automazione Calcoli - SOP Logiche Formule	Controllo S.A.L. Campioni	Verifica / Approvazione / Firma Dig.	Risultati (RdP / CoA)	Log - Audit Trail	Gestione Documenti	Email Integrate
------------------------	--------------------------------	------------------------------	---	---------------------------	--------------------------------------	-----------------------	-------------------	--------------------	-----------------



DE NORA E LA TRANSIZIONE ENERGETICA

De Nora, leader nel settore dell'elettrochimica, guida la transizione energetica verso un futuro sostenibile. Grazie alla sua capacità produttiva e alla catena di approvvigionamento, l'azienda ha sviluppato e qualificato un portafoglio di elettrodi, componenti e sistemi per la produzione di idrogeno verde ad un costo economicamente competitivo, un elemento critico per la transizione energetica.

De Nora è una multinazionale italiana quotata sull'Euronext Milan, leader nelle tecnologie sostenibili e nella nascente industria dell'idrogeno verde.

A livello globale, De Nora è il più grande fornitore al mondo di elettrodi per i principali processi elettrochimici industriali, per clienti che operano nei settori della produzione di cloro e soda caustica, di componenti per l'elettronica e nella finitura superficiale. La società è anche tra i leader nella fornitura di tecnologie di filtrazione e disinfezione delle acque per i settori industriali, municipali, piscine e marittimo. Facendo leva sulle consolidate conoscenze elettrochimiche e sulla sua provata capacità produttiva, De Nora ha sviluppato e qualificato un portafoglio di elettrodi e componenti per la produzione dell'idrogeno mediante l'elettrolisi dell'acqua, fondamentale per la transizione energetica.

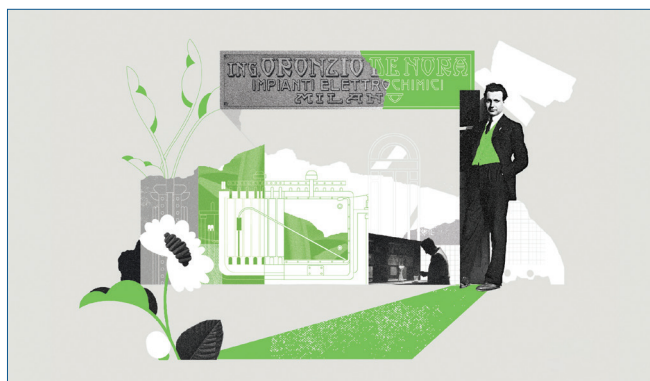


Fig. 1 - All'età di 24 anni, il giovane ingegnere industriale fondò la Oronzio De Nora Impianti Elettrochimici, all'origine dell'odierna Industrie De Nora.

Negli ultimi dieci anni, il Gruppo De Nora ha registrato un eccezionale successo di crescita organica, supportato da un'attività innovativa e da operazioni di fusione e acquisizione di successo in diversi Paesi. Con 25 società operative e 5 centri di ricerca e sviluppo in Italia, Stati Uniti e Giappone, De Nora continua ad impegnarsi per migliorare ed ampliare il portfolio delle proprie tecnologie, coperto da più di 260 famiglie di brevetti con oltre 2.800 estensioni territoriali. Grazie alla sua ampia presenza e alla vasta gamma di prodotti, De Nora fornisce efficacemente clienti in oltre 100 Paesi, impiegando più di 2.000 persone in tutto il mondo.

La lunga tradizione di leadership tecnologica del Gruppo De Nora può essere divisa in tre fasi. La prima, iniziata nel 1923, grazie all'iniziativa di Oronzio De Nora, che in quell'anno deposita la sua prima domanda di brevetto relativo ad una cella elettrolitica per cloruri alcalini (Fig. 1).

Fin dalle origini il Gruppo si è concentrato sul settore elettrochimico, con particolare enfasi sulle tecnologie del settore cloro-soda.

La commercializzazione degli impianti elettrochimici destinati al mercato del cloro-soda si diffonde ben presto in tutto il mondo e nel 1965 vengono brevettati gli elettrodi insolubili in titanio rivestiti con uno strato catalitico costituito da una miscela di ossidi di metalli nobili. Nel 1970 viene quindi registrato il marchio DSA®.

Dopo decenni di sviluppo di prodotti di grande successo, il Gruppo si impegna a diversificare la propria offerta e ad internazionalizzare l'attività, inserendosi



in nuovi settori. Nel 1969 il Gruppo entra dapprima nel mercato giapponese tramite una joint venture con Mitsui & Co. Ltd., fondando la società Permelec Electrode Ltd., costituita per commercializzare gli anodi DSA® in Giappone. L'espansione territoriale prosegue fino agli anni Novanta nei mercati di Singapore, Brasile, India, Cina, Stati Uniti e Germania, grazie a joint ventures e nuove filiali atte a servire il crescente numero di clienti locali e fornire un essenziale servizio post-vendita. Negli anni Duemila De Nora passa da una strategia di crescita per linee interne ad una per linee esterne, anche attraverso nuove acquisizioni e joint ventures, iniziando così un importante percorso di trasformazione da piccola azienda specializzata a grande organizzazione multinazionale, con un ampio portfolio prodotti, e guidata dalla sostenibilità delle sue tecnologie e dal risparmio energetico promosso dalle medesime. In particolare, nel 2001, per la promozione del business dell'impiantistica cloro-soda, viene creata Uhdenora SpA, una prima società in joint venture tra Industrie De Nora e thyssenkrupp, diventata poi nel 2015 tkUddeChlorineEngineers e rinominata, da febbraio 2022 in thyssenkrupp Nucera.

L'inizio della seconda fase può essere fatto risalire al 2015 quando inizia il processo di consolidamento e integrazione delle società operanti nel settore del trattamento e della sanificazione delle acque e delle acque reflue, attraverso la costituzione del segmento di business Water Technologies.

Infine, nel 2017 il Gruppo entra in una nuova fase legata alla transizione energetica grazie a Blackstone Tactical Opportunities, che affianca la famiglia De Nora acquisendo il 32,9% del capitale sociale. Tra il 2018 e il 2019, il Gruppo espande ulteriormente la propria attività, ampliando la capacità produttiva in Cina, completando acquisizioni societarie e inaugurando nuovi impianti di produzione negli Stati Uniti e in Germania. Nel 2021, Snam SpA, uno dei maggiori operatori di infrastrutture energetiche al mondo, acquisisce da Blackstone l'intera partecipazione in De Nora, diventando il partner industriale di De Nora nella transizione energetica. Nel 2022 Industrie De Nora è quotata alla borsa valori Euronext di Milano. La transizione energetica rappresenta lo strumento principale per De Nora per raggiungere l'obiettivo di *carbon neutrality* entro il 2050 e limitare il riscaldamento globale [1]. La transizione implica il pas-

saggio da un mix energetico basato sui combustibili fossili ad uno basato su fonti energetiche rinnovabili, a basse o nulle emissioni di carbonio. Un futuro con un'enorme disponibilità di fonti energetiche rinnovabili offre un notevole potenziale per l'elettrochimica. Come leader nella tecnologia degli elettrodi e dei processi elettrochimici, De Nora sta avendo un impatto significativo sulla decarbonizzazione grazie ai suoi prodotti pensati per la produzione di idrogeno mediante l'elettrolisi dell'acqua. Tra le tecnologie di stoccaggio dell'energia, l'idrogeno è ampiamente riconosciuto come una promettente opportunità per immagazzinare grandi quantità di energia rinnovabile per periodi prolungati o come materia prima verde per ulteriori produzioni chimiche. L'elettrolisi dell'acqua rappresenta la tecnologia più consolidata per la produzione di idrogeno da fonti di energia elettrica e, nel caso di utilizzo di energia rinnovabile al 100%, permette la produzione di idrogeno definito *verde* quindi senza emissioni di CO₂ [2].

De Nora ha riconosciuto da tempo l'importanza di questa tecnologia e ha fatto della creazione di elettrodi e pacchetti elettrodi efficienti a basso consumo energetico il suo progetto di ricerca e sviluppo più importante. De Nora ha prodotto idrogeno elettrolitico già negli anni Cinquanta, ma l'avvento del metano a basso costo, che produceva idrogeno (oggi definito grigio) mediante la decomposizione con vapore acqueo, ha reso quest'ultima tecnologia quella preferita nei processi industriali, soppiantando un sistema meno inquinante. Negli ultimi anni si è iniziato a parlare molto di idrogeno blu, che combina la produzione di idrogeno da combustibili fossili con un sistema di cattura e stoccaggio permanente della CO₂ prodotta nel processo (CCUS). Tuttavia, questo processo può essere visto come sostenibile solo a breve termine e non rappresenta una soluzione duratura e definitiva. In Italia, ad esempio, molte industrie utilizzano ancora idrogeno grigio, giustificando questa scelta per la sua elevata disponibilità e il basso costo economico. La crisi del gas e l'aumento del costo dei combustibili fossili però hanno reso l'idrogeno grigio economicamente meno competitivo, contribuendo all'accelerazione dell'adozione dell'idrogeno verde, non solo per motivi ambientali, ma anche per ragioni economiche; di conseguenza, l'idrogeno verde è destinato a svolgere un ruolo cruciale nella decarbonizzazione di

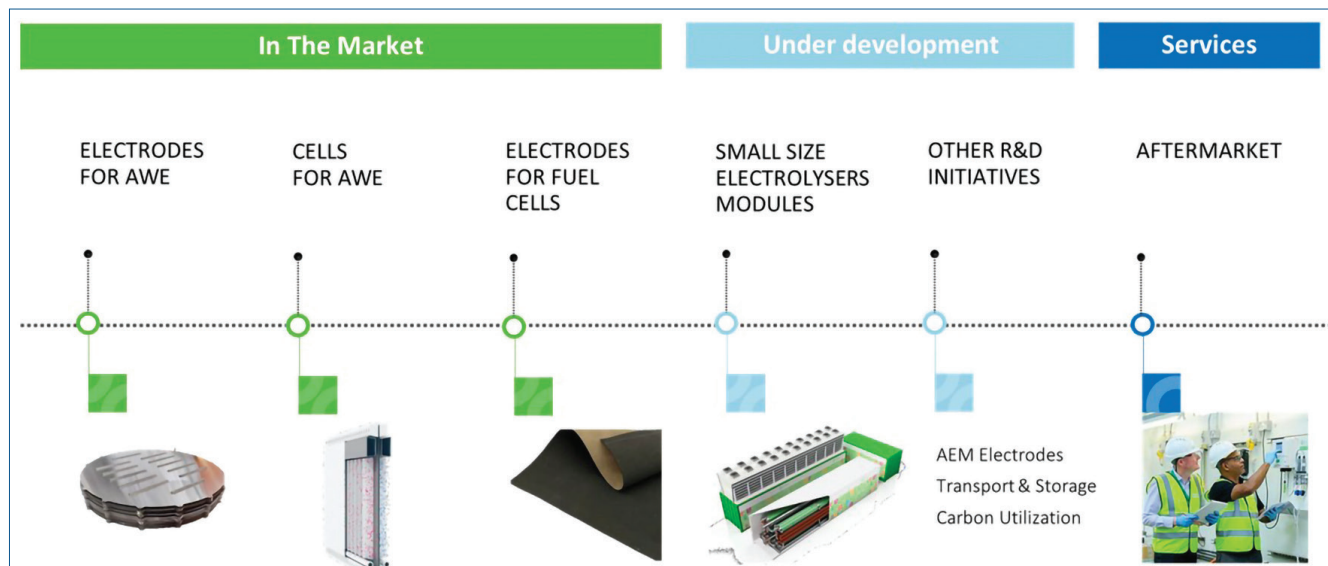


Fig. 2 - De Nora dispone di un ampio portfolio di prodotti legati alla produzione e utilizzo dell'idrogeno verde

settori difficili da elettrificare come ceramica, vetro, acciaio, cemento, raffinerie, trasporto marittimo e ferroviario: i cosiddetti settori "hard-to-abate".

Attualmente, esistono quattro principali tecnologie per la produzione di idrogeno verde [3]: l'elettrolisi alcalina (AWE), che è ben consolidata e utilizzata dall'industria da quasi un secolo; l'elettrolisi con membrana a scambio protonico (PEMWE), anch'essa disponibile commercialmente; mentre l'elettrolisi con celle a base di ossidi solidi (SOEC) e con membrana a scambio anionico (AEMWE) sono ancora in fase di sviluppo. Negli ultimi anni, De Nora ha sviluppato coating catalitici proprietari ed elettrodi per la tecnologia AWE, che permettono di ridurre il consumo energetico stabilmente nel tempo e di massimizzarne la densità di corrente operativa dell'AWE, e diminuito il consumo energetico complessivo dei suoi elettrodi basati su coating catalitici proprietari, garantendone, comunque, un investimento iniziale contenuto (CAPEX). Inoltre, gli elettrodi sviluppati da De Nora consentono installazioni più compatte così come una maggiore stabilità e durata. Pertanto, i sistemi di elettrolisi alcalina dotati degli elettrodi De Nora sono in grado di offrire un costo totale dell'idrogeno (TCOH) più limitato e, quindi, economicamente competitivo. Il Gruppo può inoltre adattare pacchetti elettrodi di diversa composizione alle numerose tipologie di elettrolizzatori dei vari OEM (Original Equipment Manufacturer) basandosi sui disegni proprietari dei clienti. L'ampio portfolio

di prodotti commerciali non si limita agli elettrodi e alle celle per AWE, ma anche a componenti per le tecnologie di utilizzo di idrogeno come le celle a combustibile (Gas Diffusion Electrode). Infine, De Nora sta sviluppando sistemi modulari di elettrolisi alcalina di piccola taglia ed elettrodi per la tecnologia AEM (Fig. 2).

L'industria dell'idrogeno sta registrando un notevole slancio a livello globale, con più di 1000 progetti annunciati ad inizio 2023, rappresentando un aumento del 35% rispetto all'anno precedente [4]. Tuttavia, solo il 9% degli investimenti annunciati ha superato la decisione finale di investimento. Diverso è il caso di De Nora, che può vantare la sua presenza in progetti non solo annunciati ma confermati in tutto il mondo e che già oggi dispone di una capacità produttiva di oltre 2 GW all'anno (e prevede di aumentarla ulteriormente nei prossimi anni grazie ad un ambizioso piano di espansione).

De Nora ha confermato la qualità della sua proposta venendo selezionato come partner per la costruzione del più grande impianto di produzione di idrogeno verde al mondo: **NEOM**, che verrà realizzato nel deserto del Nord Est dell'Arabia Saudita e sarà il primo a raggiungere la scala del Gigawatt (oltre i 2 GW). thyssenkrupp Nucera, infatti, progetterà e realizzerà il gigantesco impianto sulla base del proprio modulo di elettrolisi alcalina da 20 MW denominato 'scalum', per il quale il Gruppo De Nora fornisce elettrodi e celle elettrochimiche (Fig. 3). Ogni singo-



Fig. 3 - Produzione di celle di elettrolisi per acqua alcalina per thyssenkrupp Nucera presso lo stabilimento produttivo di De Nora Deutschland (Rodenbach, Germania)

lo modulo produce fino a 9 tonnellate di idrogeno verde al giorno, da utilizzare in diverse aree della città e, in larga misura, per la sintesi in ammoniaca da esportare sui mercati globali.

De Nora è anche coinvolta nel più grande progetto di generazione di idrogeno verde a livello europeo: sempre tramite la joint venture con thyssenkrupp Nucera ed i suoi moduli da 20 MW, De Nora fornirà elettrodi e celle, per una capacità complessiva di 700 MW, alla svedese H2 Green Steel, la quale li installerà nel suo nuovo impianto siderurgico di Bodum (Svezia) per alimentare la **produzione di acciaio completamente green**.

Infine, la realizzazione della “GigaFactory” di De Nora, frutto di una stimolante collaborazione con Snam, rappresenta uno dei progetti più innovativi e cruciali per il prossimo futuro del Gruppo. Localizzata alle porte di Milano, la GigaFactory abbraccia



Fig. 4 - De Nora ha finalizzato l'acquisizione di un'area industriale dismessa a sud-est di Cernusco sul Naviglio (Milano, Italia) per realizzare la “GigaFactory”

i principi dell'Industria 4.0 in una superficie di circa 25.000 mq (Fig. 4). La sua capacità, fino a 2 GW equivalenti, comprenderà la produzione di sistemi e componenti per l'elettrolisi dell'acqua e celle a combustibile. La GigaFactory sarà caratterizzata da: alto grado di flessibilità strutturale, necessaria per adattarsi alle mutevoli esigenze del mercato; automazione avanzata e digitalizzazione, fondamentali per garantire un funzionamento ottimale dell'impianto; emissioni di CO₂ ed impatto ambientale minimizzati; supply chain che impiega fornitori locali per l'approvvigionamento di materiali e componenti. Questa straordinaria iniziativa, ammessa al programma europeo IPCEI Hydrogen ed approvata dalla Commissione Europea a luglio 2022 [5], contribuirà a plasmare un futuro più pulito aprendo la strada a una value chain dell'idrogeno rinnovabile.



**Funded by the
European Union**
NextGenerationEU

BIBLIOGRAFIA

- [1] IRENA (2023), World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5 °C Pathway, Volume 1, Abu Dhabi.
- [2] IEA (2022), Global Hydrogen Review 2022, IEA, Paris, <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>, License: CC BY 4.0
- [3] IRENA (2020), Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5 °C Climate Goal, Abu Dhabi.
- [4] Hydrogen Council (2023), Hydrogen Insights 2023.
- [5] European Commission (2022), [State Aid \(europa.eu\)](https://europea.eu)

De Nora and the Energy Transition

De Nora, a leader in electrochemistry, drives the energy transition to a sustainable future. Thanks to its production capacity and supply chain, the company has developed and qualified a portfolio of electrodes, components and systems for the production of green hydrogen at an economically competitive cost, a critical element of the energy transition.



Tomasz Kosmala^{a,b}, Stefano Agnoli^b, Gaetano Granozzi^b
^aInstitute of Experimental Physics, University of Wrocław (Poland)
^bDipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova
 gaetano.granozzi@unipd.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.18>

OSSERVANDO GLI ATOMI AL LAVORO DURANTE LE REAZIONI

Lo sviluppo di tecnologie utili ad affrontare le attuali sfide energetiche ed ambientali richiede l'elaborazione di conoscenze molto approfondite a livello microscopico su struttura e attività di materiali catalitici. Una nuova tecnica basata sul microscopio a effetto tunnel può rispondere a queste esigenze, consentendo di monitorare le reazioni elettrocatalitiche con precisione del singolo atomo.

Introduzione

Probabilmente la catalisi è il principio più pervasivo ed impattante della chimica [1]. Permette di compiere in tempi accettabili reazioni termodinamicamente favorite ma cineticamente svantaggiate. Per di più, in presenza di un apporto esterno di energia (ad es. foto- ed elettrocatalisi), anche reazioni termodinamicamente sfavorite diventano realizzabili. Essenzialmente la catalisi chimica può essere divisa in tre grandi capitoli: la catalisi enzimatica, fondamentale per la chimica della vita, la catalisi omogenea e quella eterogenea [2]. La catalisi omogenea ha il vantaggio di un'elevata selettività e svolge un ruolo sempre più importante nella chimica fine e farmaceutica, mentre quella eterogenea ricopre un ruolo fondamentale nell'industria chimica (circa l'85% di tutti i processi catalitici a livello industriale sono eterogenei [3]). Nella Fig. 1 sono evidenziati i settori strategici in cui la catalisi eterogenea svolge un ruolo fondamentale.

Alla base della catalisi eterogenea si colloca la presenza della superficie di un solido (i cosiddetti siti catalitici) che rappresenta il *palcoscenico* sul quale viene messo in scena un percorso reattivo facilitato in cui gli attori chimici (i reagenti) inscenano il *dramma* della trasformazione che porta alla formazione dei prodotti. La presenza del catalizzatore permette interazioni tra gli attori altrimenti impossibili, che, in termini chimici, si traducono nella formazione di un

complesso attivato dal quale, previa rottura delle interazioni tra catalizzatore e complesso attivato, ne possa derivare il prodotto finale libero (dopo desorbimento).

Deve essere subito chiaro, però, che il palcoscenico è molto ampio e disomogeneo: in termini scientifici questo significa che, in genere, i siti catalitici sono numerosi e differenziati tra loro. Solo quelli più reattivi porteranno a prodotti finali, che spesso sono, pertanto, mescolati con prodotti secondari. Questo è il motivo della scarsa selettività della catalisi eterogenea. D'altronde un'alta selettività è un

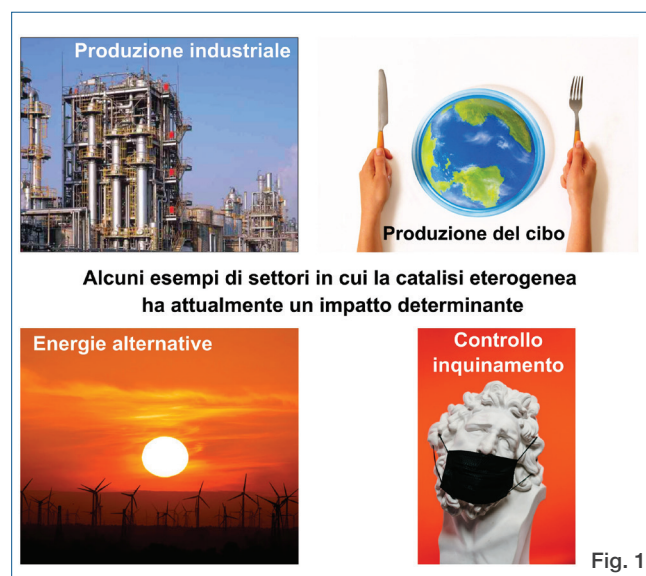


Fig. 1



obiettivo rilevante perché evita fastidiose separazioni dei prodotti desiderati da quelli non-desiderati e fornisce una migliore conversione finale (definita dal *turn-over frequency*, TOF). Ricavare una correlazione accurata tra un sito atomicamente ben definito e la sua attività catalitica è un compito difficile perché le tecniche di caratterizzazione standard forniscono solo informazioni mediate sull'area. Di conseguenza, non è banale ottenere specifiche figure di merito di un singolo sito catalitico, dato che diverse composizioni chimiche e difetti morfologici possono essere co-presenti sullo stesso catalizzatore "reale". Grazie ai progressi compiuti dai metodi a disposizione della scienza delle superfici, negli ultimi due decenni si è assistito al tentativo di fare uscire il processo di ottimizzazione dei catalizzatori dall'eccessivo empirismo [4] basato sul *trial&error* (vedi premio Nobel per la Chimica al Prof. Gerhardt Ertl nel 2007 [5]).

Un obiettivo realistico attuale è quello di osservare gli atomi al lavoro durante le reazioni che avvengono sulle superfici di un catalizzatore: il raggiungimento di tale obiettivo permetterebbe un percorso *knowledge-based* per l'ottimizzazione dei catalizzatori, individuando i siti catalitici più efficienti ed il modo migliore per massimizzare la loro presenza.

Metodi *in-situ* e *operando*

Con l'inizio del nuovo millennio, due nuove notazioni latine hanno prepotentemente attirato l'attenzione degli operatori nel campo della caratterizzazione dei catalizzatori: *in-situ* ed *operando*. Si parla di indagini *in-situ* quando la valutazione del catalizzatore viene fatta in condizioni di pressione, atmosfera e temperature controllate, simili a quelle incontrate durante la catalisi, ma senza che ciò automaticamente implichi alcuna evoluzione temporale. Viceversa, si parla di *operando* quando l'indagine *in-situ* segue l'evoluzione temporale del sistema catalitico man mano che avvengono le reazioni stesse. Tali concetti si possono applicare a tutta una serie di tecniche di caratterizzazione avanzate (microscopiche, spettroscopiche e diffrattometriche). Tra tutte le tecniche di caratterizzazione, quelle basate sulle microscopie a sonda (STM, AFM) sono uniche perché riescono a

vedere direttamente gli atomi/molecole in tempo reale, candidandosi, pertanto, come la metodologia più adatta ad indagini *in-situ/operando* nel campo della catalisi eterogenea. Di fatto la sonda è capace di monitorare localmente (con risoluzione atomica) ed in tempo reale i fenomeni dinamici che avvengono sulla superficie del catalizzatore. Anche il TEM potrebbe virtualmente ottenere simili informazioni, ma severi requisiti sperimentali e complicazioni procedurali rendono tale obiettivo molto più complesso.

La microscopia ad effetto tunnel elettrochimica (EC-STM) ed i siti di sviluppo di idrogeno

Uno dei grandi vantaggi della microscopia ad effetto tunnel (STM) è che, anche se originariamente sviluppata in ultra-alto-vuoto, il fenomeno di tunneling avviene anche quando tra la punta del *probe* e la superficie si posizionano molecole/atommi dell'ambiente. Ciò garantisce la possibilità di studiare processi catalitici in presenza di gas o in ambiente liquido. Nel secondo caso si apre la prospettiva di studi *operando* di processi elettrochimici (EC) tramite Electrochemical-STM (EC-STM) con risoluzione atomica. Di recente sono stati fatti notevoli passi avanti nello studio EC-STM di processi EC sulla superficie di un elettrodo sfruttando la possibilità di analizzare lo stesso tramite un *set-up* strumentale in cui la superficie elettrodica rappresenta l'elettrodo lavorante in presenza dell'elettrolita di supporto (Fig. 2).

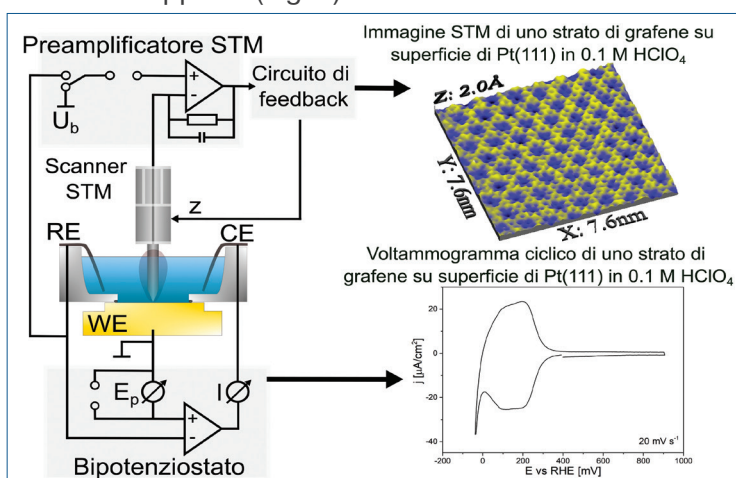


Fig. 2 - Un'illustrazione schematica della configurazione bipotenziostratica della tecnica EC-STM a quattro elettrodi

Il punto fondamentale che ha reso possibile lo studio dei fenomeni dinamici sull'elettrodo è che un rumore (*noise*) nel valore della corrente di tunneling risulta chiaramente misurabile in quei siti catalitici dove tali fenomeni dinamici sono in corso (*noise-EC-STM*, *n-EC-STM*) [7]. In altre parole, è possibile *vedere* l'accensione dei diversi siti elettrocatalitici al variare del potenziale applicato all'elettrodo.

Negli ultimi anni abbiamo applicato questo potente metodo per indagare a livello atomico la natura, l'abbondanza relativa e l'attività dei siti in cui avvengono alcuni processi elettrocatalitici importanti in dispositivi di conversione dell'energia. Tutto ciò è stato reso possibile grazie all'introduzione di metodi quantitativi ed affidabili per la determinazione del suddetto *noise*, al fine di ottenere quantità simili a quelle ottenibili con metodi elettrochimici standard macroscopici (ad esempio *onset potential*, *Tafel slope* e TOF), ma strettamente locali con risoluzione subnanometrica.

Il punto focale del metodo sviluppato è rappresentato dalla possibilità di esprimere le informazioni sulla distribuzione del *noise* tramite un'unica grandezza scalare, associando un valore numerico per ciascun potenziale elettrodico testato, consentendo così di includere le informazioni di una scansione potenziodinamica completa in un semplice grafico bidimensionale. Proponendo una descrizione della corrente di tunneling simile a quella utilizzata per definire la rugosità di una superficie (cioè la *root mean square roughness*), abbiamo sviluppato un descrittore locale (L) dei cambiamenti nell'ambiente di reazione durante la scansione potenziodinamica tramite una curva funzione del potenziale E specifica per ogni sito catalitico [8]. È interessante notare che i valori del grafico $L(E)$ rispetto a E mostrano profili sigmoidali. Da questi grafici è possibile estrarre parametri quantitativi come l'ampiezza del rumore (ΔL , l'altezza del gradino L) ed un *onset potential* locale (E_{on}), che possono essere utilizzati per confrontare l'attività relativa di diversi siti e persino ottenere informazioni sul meccanismo microscopico della reazione catalitica (cioè, *Tafel slope* locale). I valori ΔL possono essere correlati sia alla densità dei siti che al

TOF di ciascun sito. I lettori interessati ai dettagli matematici del metodo sviluppato sono indirizzati all'articolo della referenza [8]. In questo contributo ci concentreremo solo sulla discussione dei risultati più interessanti ottenuti in alcuni casi studio nel campo della reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER).

Esempi di applicazione dell'*n-EC-STM* Attività elettrocatalitica di difetti puntiformi

I bordi di grano (GB) sono difetti estesi 3D nei materiali policristallini. Quando si parla di materiali 2D, i GB si trasformano in difetti di linea. Lungo tali difetti di linea (che di solito sono dannosi per le proprietà conduttive, ottiche, magnetiche dei sistemi 2D) si può fare molta chimica innovativa e i GB possono rappresentare una ricca fonte di siti elettrocatalitici. Recentemente, abbiamo studiato una strategia innovativa per migliorare l'attività HER dei dicalcogenuri di metalli di transizione (TMD) sfruttando un particolare tipo di difetti di linea denominati *mirror twin boundary* (MTB), ovvero il confine che separa due grani ruotati di 180° . La presenza di MTB implica atomi con coordinazione modificata che inducono diverse proprietà elettroniche e le indagini

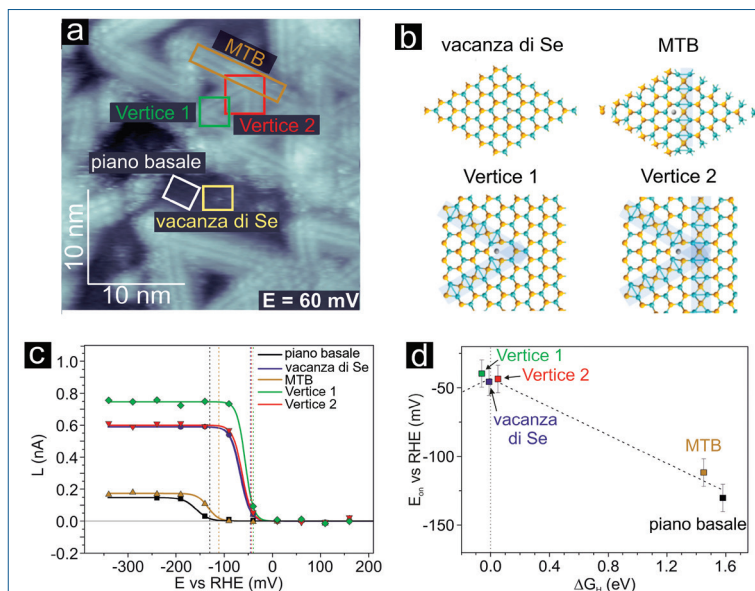


Fig. 3 - Immagine topografica EC-STM di un layer di MoSe₂, registrata ad un potenziale elettrodico di 60 mV vs RHE, $I_t = 1,84$ nA, $U_B = 89$ mV; b) strutture atomiche di un monolayer di MoSe₂, su un bordo MTB originario e su due differenti vertici; c) diagramma della current roughness L in funzione del potenziale elettrodico per le differenti strutture evidenziate nei rettangoli riportati in (a); d) diagramma degli onset potential vs energia libera di Gibbs per HER, che mostra un andamento lineare (da ref. [9])



spettroscopiche hanno suggerito che gli atomi nei MTB hanno proprietà metalliche [9].

Un monostrato di MoSe_2 cresciuto su un doppio strato di grafene (Gr) supportato su un cristallo di 6H-SiC (0001) ($\text{MoSe}_2/\text{Gr}/\text{SiC}$) mostra un'alta densità di MTB (Fig. 3a). Sfruttando tale sistema, abbiamo potuto indagare mediante n-EC-STM l'attività elettrocatalitica degli atomi situati sugli MTB, ma anche quella dei difetti puntiformi creati localmente alle intersezioni di MTB (Vertici in Fig. 3b). Nella Fig. 3c riportiamo le diverse curve $L(E)$ misurate per l'atomo di Se standard del piano basale, gli atomi di Se sulla linea MTB, gli atomi di Se dei Vertici 1 e 2 e la vacanza di Se presente occasionalmente nel piano basale (Fig. 3c): l' E_{on} degli atomi di Se degli MTB e di vertice mostrano un sovrapotenziale di 20 mV (MTB) e 90 mV (vertici) rispetto all' E_{on} del piano basale (-130 mV vs RHE), così che l'onset potential HER macroscopico osservato sperimentalmente in $\text{MoSe}_2/\text{Gr}/\text{SiC}$ può essere associato a questi siti di Vertice. D'altra parte, un E_{on} simile può essere osservato anche nella curva $L(E)$ ottenuta per la vacanza di selenio nel piano basale, ma tali vacanze di Se isolate lontane dalle MTB sono difetti statisticamente poco frequenti; quindi, il loro effetto sull'attività catalitica complessiva può essere considerato trascurabile.

È importante sottolineare che le nostre osservazioni sperimentali n-EC-STM sono in perfetto accordo con l'andamento lineare di ΔG_{H} ottenuto da simulazioni ottenute tramite *Density Functional Theory* (DFT), come mostrato nella Fig. 3d. Ne risulta quindi dimostrata la solidità della procedura n-EC-STM e l'utilità della tecnica per una visione dettagliata dei siti catalitici.

Elettroattività di catalizzatori a singolo atomo metallico

Al giorno d'oggi, il termine catalizzatore ad atomo singolo (SAC) è una vera e propria *hot entry* nella catalisi: può implicare sia l'adsorbimento (adatom) che l'incorporazione di singoli atomi sulla superficie esposta di un catalizzatore [10]. Il vantaggio principale dei SAC è la cosiddetta "economia atomica", che, data la quantità

estremamente ridotta richiesta nelle applicazioni, consente di utilizzare anche catalizzatori basati su elementi costosi e rari (*Critical Raw Materials*). Una caratteristica dei più recenti studi sulle SAC è l'accurata descrizione a livello atomico sia del singolo atomo sia del supporto, con una particolare attenzione alla coordinazione del singolo atomo. Tutti questi aspetti sono cruciali per descrivere la chimica innovativa dei SAC.

In un recente articolo, abbiamo studiato l'attività HER di SAC di Fe che possono essere intrappolati all'interno di vacanze di C nel Gr [11]. Essi possono essere preparati facendo crescere prima uno strato di Gr sulla superficie di Pt(111) e poi depositando un film ultrasottile di Fe. Dopo un leggero riscaldamento, il Fe diffonde sotto il Gr all'interfaccia con il Pt, ma durante questo processo alcuni atomi di Fe rimangono intrappolati nello strato di Gr, producendo SAC di Fe bloccati in vacanze di C doppie o multiple: la Fig. 4a-e riporta le loro immagini EC-STM, dove alcune di queste SAC possono

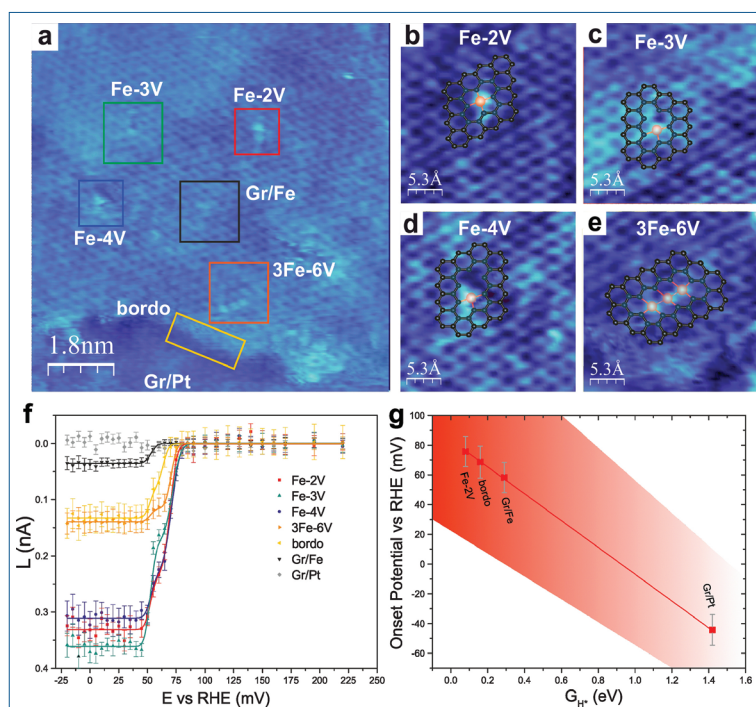


Fig. 4 - Immagine topografica EC-STM della superficie di $\text{Gr}/\text{Fe}(1,8 \text{ ML})/\text{Pt}(111)$ registrata ad un potenziale elettrodico di $E = 195 \text{ mV vs RHE}$ (a): le differenti unità strutturali sono evidenziate come Fe-2V (b), Fe-3V (c), Fe-4V (d), 3Fe-6V (e). Parametri di Tunnelling: $I_t = 1,50 \text{ nA}$, $U_b = -16 \text{ mV}$. f) Diagramma della current roughness L in funzione del potenziale elettrodico per le differenti strutture evidenziate nei rettangoli riportati in (a); g) Diagramma degli onset potential vs energia libera di Gibbs per HER, che mostra un andamento lineare (da ref. [11])

essere chiaramente distinte in vacanze di C (indicate come nV nella Figura, dove n rappresenta il numero di atomi di C mancanti). Inoltre, tra gli altri, sono stati individuati anche tre atomi di Fe catturati in una vacanza 6V (3Fe-6V in Figura). La tecnica n-EC-STM è stata applicata per accertare l'attività chimica di siti catalitici così diversi, includendo come *benchmarks* anche lo strato integro di Gr coprente il film di Fe o la superficie di Pt. Dai relativi grafici L(E) (Fig. 4f) si possono dedurre alcune informazioni interessanti: lo strato di Gr sulla superficie del Pt diminuisce fortemente l'attività catalitica dello stesso, mentre la sua presenza sullo strato di Fe ha un effetto opposto. Infatti, il film di Fe ricoperto di Gr è attivo quasi quanto il Pt, l'elemento puro più attivo HER della tavola periodica in condizioni acide. Tuttavia, i risultati più affascinanti sono l'attività estremamente elevata osservata per i SAC di Fe, che presentano i valori E_{on} più bassi. Questi risultati sperimentali sono confermati dai calcoli DFT che ci dicono che gli atomi di Fe intrappolati all'interno di vacanze di C mostrano un'energia libera di Gibbs di adsorbimento dell'idrogeno pari quasi a zero.

Conclusioni e prospettive

Per affrontare l'attuale scenario energetico è necessario sviluppare nuovi materiali e tecnologie per applicazioni nel campo elettrochimico. La comunità scientifica è molto impegnata a studiare nuovi elettrocatalizzatori: quasi ogni elemento della tavola periodica nella sua forma pura o combinato con (molti) altri è stato studiato a fondo. I recenti progressi nel campo delle sintesi ad *high throughput* e del *machine learning* rendono possibile una produzione sempre crescente di nuovi materiali. In questo complesso scenario l'EC-STM può giocare un ruolo considerevole in quanto è l'unica tecnica che permette di *vedere gli atomi al lavoro*, caratterizzando su scala atomica le proprietà strutturali e, allo stesso tempo, di valutare l'attività chimica dei diversi siti catalitici. Queste caratteristiche uniche consentono la valutazione delle specifiche attività e dell'abbondanza dei diversi siti catalitici, fornendo relazioni struttura-attività molto precise. Pertanto, l'EC-STM ha certamente il potenziale per accelerare lo sviluppo e l'ottimizzazione degli elettrocatalizzatori, aprendo la strada alle grandi sfide energetiche di domani.

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- [1] J.M. Thomas, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 2, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0014-0>
- [2] S.T. Oyama, G.A. Somorjai, *J. Chem. Educ.*, 1988, **65**, 765.
- [3] M.J. Hülsey, C.W. Lim, N. Yan, *Chem Sci.*, 2020, **11**, 1456, DOI: <https://doi.org/10.1039/c9sc05947d>
- [4] È noto ad uno degli autori il caso in cui il successo della deposizione di un bagno galvanico industriale è stato attribuito alla presenza di un responsabile di impianto che aveva l'abitudine di fumare il sigaro e di iniziare le operazioni di deposizione dopo aver morso il sigaro e sputacchiato nel bagno galvanico (effetto catalitico della nicotina).
- [5] G. Ertl, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2008, **47**, 3524, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200800480>
- [6] La notazione *operando* fu proposta per la prima volta in M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez *et al.*, in *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3337, DOI: <https://doi.org/10.1039/b204494c>
- [7] J.H.K. Pfisterer, Y. Liang *et al.*, *Nature*, 2017, **549**, 74, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature23661>
- [8] M. Lunardon, T. Kosmala *et al.*, *Joule*, 2022, **6**, 617, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.010>
- [9] M. Lunardon, T. Kosmala *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2023, **8**, 972, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02599>
- [10] A. Wang, J. Li, T. Zhang, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 65, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>
- [11] T. Kosmala, A. Baby *et al.*, *Nat. Catal.*, 2021, **4**, 850, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00682-2>

Observing Atoms at Work during Reactions

The development of new technologies for the current energy and environmental challenges requires the acquisition at the microscopic scale of a very fundamental knowledge about the structure and activity of catalytic materials. A new technique based on scanning tunnelling microscopy can answer this question allowing to visualize some electrocatalytic reactions down at the single atom level.



ELECTROCHEMICAL REFORMING

L'industria chimica di oggi dipende da processi basati sul calore che convertono i combustibili fossili in prodotti chimici grezzi e fini. Questo approccio genera enormi emissioni di CO₂. Nel 2021 l'industria chimica è stata responsabile del rilascio in atmosfera di oltre 900 Mton di CO₂ equivalente. Il reforming elettrochimico decarbonizzerà l'industria chimica convertendo rifiuti, biomasse ed energie rinnovabili in composti ad alto valore aggiunto sfruttando processi elettrochimici.

L'industria chimica contemporanea si basa prevalentemente su processi che utilizzano il calore per convertire risorse fossili in prodotti di chimica grezza e fine. Questo approccio produce enormi emissioni di CO₂. Nel 2021 l'industria chimica per la produzione di composti di alto valore aggiunto è stata responsabile del rilascio di oltre 900 milioni di tonnellate equivalenti di CO₂ nell'atmosfera [1]. La tecnologia dell'electrochemical reforming (ER) si candida come metodo per abbattere queste emissioni, con un processo elettrochimico che converte biomasse e materiali di scarto in prodotti chimici di grado commerciale [2]. Sulla base di queste premesse ci si attende che la tecnologia di electrochemical reforming abbia un impatto rilevante sulla strategia di decarbonizzazione dell'UE, con la promozione di un modello radicalmente innovativo di processo chimico a basso impatto energetico e facilmente integrabile con le energie rinnovabili. L'altro vantaggio dell'electrochemical reforming è

la cogenerazione di idrogeno verde e chemicals (Fig. 1). Attualmente circa il 95% dell'idrogeno è prodotto dallo steam reforming del metano, mentre solo il 5% proviene da risorse rinnovabili [3]. Questo fatto indica che uno sforzo per implementare tecnologie per la produzione di idrogeno verde è necessario per ridurre le emissioni di gas serra nell'industria chimica e nei trasporti [4]. In aggiunta a questo, il Green Deal e il FITfor55, che definiscono la roadmap per la completa decarbonizzazione dell'Europa entro il 2050, puntano a introdurre l'idrogeno verde come vettore energetico. Il paradigma più accreditato per la produzione di idrogeno verde consiste nell'accoppiamento di produzione di energia elettrica rinnovabile (eolico, fotovoltaico, idroelettrico etc.) con l'elettrolisi dell'acqua. Secondo questo paradigma, l'idrogeno è un mezzo per stoccare l'energia elettrica prodotta da fonti intermittenti, che può essere utilizzata on-demand grazie, ad esempio, a dispositivi quali

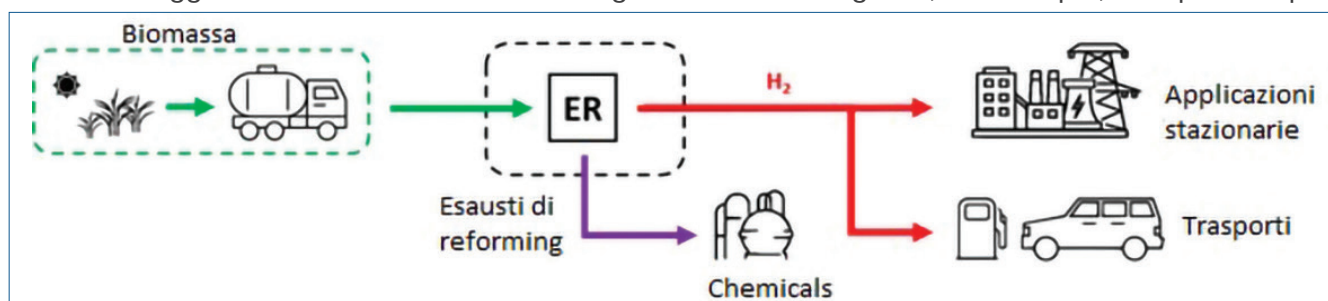


Fig. 1 - L'electrochemical reforming come processo per la cogenerazione di prodotti chimici sostenibili e idrogeno verde. Immagine modificata da [2]

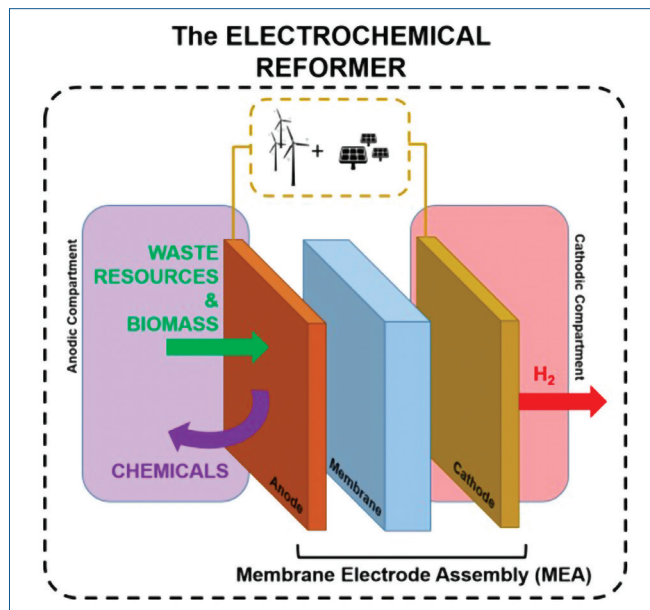


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del processo di electrochemical reforming

con le celle a combustibile in applicazioni stazionarie e per i trasporti. L'idrogeno è, inoltre, un reagente essenziale per l'industria chimica ed il suo impiego è fondamentale nella sintesi dell'ammoniaca e di fertilizzanti azotati.

Come sopra descritto, il dispositivo che permette di sfruttare al meglio il nesso idrogeno verde - produzione di chemicals è il reformer elettrochimico, un reattore in cui l'energia elettrica viene convertita in energia chimica con un processo inverso a quello delle celle a combustibile. Uno schema del dispositivo è riportato in Fig. 2, dalla quale si può osservare che nel comparto anodico si produce l'ossidazione della biomassa, mentre nel comparto catodico si verifica la riduzione dell'idrogeno dell'acqua. La Fig. 2 mostra anche che il core del reattore è il Membrane Electrode Assembly (MEA), che si ottiene dall'accoppiamento del catodo con una membrana a scambio protonico o anionico e un anodo. I materiali anodici e catodici sono fondamentali per definire produttività e consumo energetico. Altrettanto importante è la membrana che ha il compito di evitare il mescolamento dei prodotti di ossidazione con l'idrogeno e viceversa, garantendo allo stesso tempo una bassa resistenza al trasporto ionico.

In questo senso la somiglianza con l'elettrolisi di acqua è molto evidente. La differenza sostanziale

è che nell'electrochemical reforming si evita la produzione di ossigeno nel comparto catodico sostituendola con l'ossidazione di composti organici derivati dalla biomassa. Questo aspetto ha un risvolto energetico fondamentale. L'acqua, infatti, è una molecola molto stabile che ha un ΔG standard di formazione di 237 kJ mol^{-1} ; la conseguenza di questo è che l'elettrolisi richiede almeno $1,23 \text{ V}$ per operare. Occorre evidenziare che fino a $1,48 \text{ V}$ la reazione è endotermica; è quindi necessario operare al di sopra di $1,48 \text{ V}$ (potenziale termoneutrale) per evitare di fornire calore al sistema. Altri contributi energetici significativi derivano dalle cinetiche delle reazioni anodiche e catodiche. Si comprende, quindi, come le migliori tecnologie di elettrolisi con membrane a scambio protonico e anionico richiedano almeno $1,7-1,8 \text{ V}$ per operare con densità di corrente di 1 A cm^{-2} o superiori, con consumi di energia elettrica dell'ordine di 50 kWh per ogni kg di idrogeno. All'opposto, l'ossidazione di composti organici è termodinamicamente molto più favorita, con potenziali standard prossimi a 0 V . Grazie a questo fatto è possibile impiegare dispositivi per l'electrochemical reforming alimentati con etanolo a densità di corrente di 1 A cm^{-2} con potenziali $0,6-0,7 \text{ V}$. Il consumo di energia elettrica che ne deriva è quindi dell'ordine di $18-20 \text{ kWh}$ per kg di idrogeno. In termini tecnologici la collocazione dell'electrochemical reforming è tra l'elettrolisi dell'acqua e il reforming chimico della biomassa. Come analizzato in precedenza, il vantaggio del reforming elettrochimico rispetto all'elettrolisi dell'acqua è che l'utilizzo della biomassa di scarto richiede il 60% in meno di energia elettrica [5]. Ciò consente di risparmiare materiali e terreni legati alla fornitura di energia rinnovabile, con una potenziale riduzione dei costi di capitale (CAPEX). Rispetto al gas naturale endotermico e alla generazione di H_2 derivata da biomasse, il reforming elettrochimico ha il vantaggio di utilizzare condizioni operative meno drastiche, riducendo, ad esempio, il fabbisogno di calore ad alta temperatura.

In sintesi, gli elementi che sostanziano maggiormente il potenziale impatto dell'electrochemical reforming sono due:

- i) alta intensità del processo con produttività di idrogeno paragonabili a quelle delle migliori tecnologie di elettrolisi dell'acqua;



ii) possibilità di alimentare i reattori con diverse tipologie di composti derivati dalla biomassa per produrre una varietà molto ampia di prodotti chimici. Questi aspetti consentono in principio una notevole flessibilità nella fornitura del sistema. Il nesso tra la produzione di idrogeno verde e quella di prodotti chimici sostenibili tipico del reforming elettrochimico ha anche il potenziale per spingere i costi di produzione dell'idrogeno verde verso 1 € kg⁻¹. Questo valore è inferiore a qualsiasi cifra prevista per l'elettrolisi dell'acqua che ha costi dell'ordine di 3-6 \$ per chilogrammo di idrogeno, secondo il documento sulla strategia dell'idrogeno dell'UE [6]. L'economicità di produzione dell'idrogeno con electrochemical reforming è possibile perché i costi di esercizio (OPEX) e di capitale (CAPEX) sono equamente suddivisi tra i due output del processo. Tra i composti più promettenti per l'alimentazione dei processi di reforming elettrochimico ci sono gli alcoli derivati dalle biomasse, la cui ossidazione permette l'ottenimento di numerosi prodotti, prevalentemente acidi, talvolta aldeidi e chetoni [7-12]. È stato ampiamente dimostrato che l'alimentazione di electrochemical reformers con bioetanolo risulta nell'ossidazione parziale ad acetaldeide e acido acetico [5, 6, 13, 14]. L'acido acetico è un bulk chemical di grande interesse (circa 21 milioni di tonnellate annue di produzione globale). Attualmente la maggior parte della produzione avviene per carbonilazione del metanolo su catalizzatori di rodio e iridio con i processi Monsanto e Cativa. Si stima che questi processi portino alla produzione di 1 kg di CO₂ equivalente per kg di acido acetico prodotto con un significativo contributo alle emissioni clima-alternanti. L'ossidazione di etanolo ad acido acetico può avvenire sia in ambiente acido che in ambiente alcalino. Nel caso dell'ambiente alcalino con palladio l'ossidazione ad acido acetico è selettiva al 100%, mentre in ambiente acido con platino si osserva anche la formazione di acetaldeide. Altro alcool derivante da biomasse i cui prodotti di ossidazione hanno interesse industriale è il glicerolo. Il glicerolo, attualmente prodotto in circa 1,2 milioni di tonnellate annue, è solitamente un prodotto di scarto dei processi di transesterificazione per la produzione del biodiesel (FAME) che è aggiunto nella misura del 7% al diesel da autotrazione (B7). La valorizzazione di questi scarti

è un problema aperto. Vari studi hanno dimostrato che l'ossidazione di glicerolo in ambiente acido e basico può portare alla produzione di glicolato, glicerato, tartronato, ossalato, mesossalato e, talvolta, diidrossiacetone, lattato e formiato, prodotti che hanno un valore industriale considerevole [15-21]. Il lattato, ad esempio, è un raw chemical per la produzione di polimeri biodegradabili, oltre che un regolatore di acidità ad uso alimentare o cosmetico. Semplici pretrattamenti chimici del glicerolo possono, inoltre, produrre altri alcoli interessanti per la valorizzazione tramite ER, in particolare i propandioli e l'alcool vinilico. In letteratura è stato riportato che l'electrochemical reforming di 1,2-propandiolo permette di produrre acido lattico e piruvato, (oltre che glicolato per decarbossilazione), mentre nel caso di 1,3-propandiolo si possono ottenere acido acrilico e 3-idrossi propanoato [20, 22-27]. La disidratazione spinta del glicerolo porta alla produzione di alcool vinilico, che può essere utilizzato per la produzione di acrilato. L'acido acrilico è una specie di partenza per la realizzazione di numerosi prodotti industriali, tra cui plastiche (ABS, ASA) e collanti (cianoacrilato). Il suo volume di produzione si aggira oggi intorno a 8 milioni di tonnellate annue e viene prodotto generalmente per disidratazione dell'acido lattico, a sua volta ottenuto da processi di fermentazione. Tra i prodotti ottenibili da biomasse possiamo citare anche il glicole etilenico, il cui volume di produzione annuo supera i 60 milioni di tonnellate, generalmente ottenuto per idratazione dell'ossido di etilene da petrolchimica [28]. L'ossidazione parziale di questo alcool per electroreforming porta alla formazione di glicolato ed ossalato; il glicolato è un fine chemical molto rilevante in applicazioni cosmetiche, mentre l'ossalato è, ad esempio, impiegato come sequestrante e come prodotto per la pulizia di superfici metalliche [29-32].

È da sottolineare che nell'electroreforming altamente selettivo a carbossilati non si ha evoluzione di ossigeno, cosa che scongiura il rischio di esplosione causato alla miscelazione con H₂. Questo processo offre, quindi, la possibilità di produrre idrogeno ad alta pressione, eliminando virtualmente la costosa compressione multistadio.

Le attività di ricerca che abbiamo condotto all'Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici

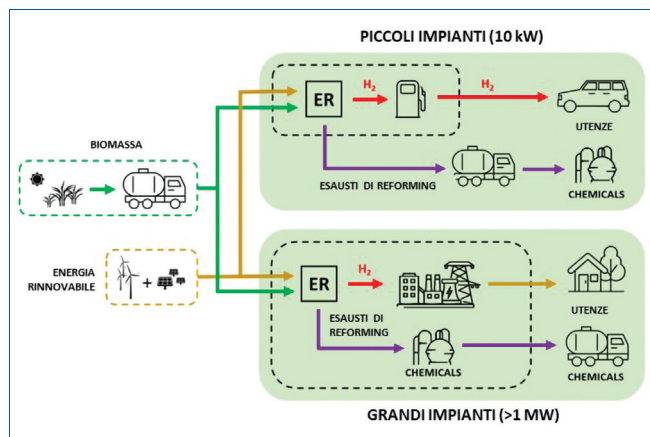


Fig. 3 - Implementazione dei processi per impianti di electrochemical reforming (ER) su piccola e larga scala

del CNR, ci hanno portato a sviluppare due possibili modelli di distribuzione della tecnologia, basati rispettivamente su impianti di piccola (10 kW) e grande taglia (1 MW) (Fig. 3). Per i piccoli impianti si ipotizza un modello distribuito in cui piccoli electrochemical reformer sono installati presso impianti di generazione di energia rinnovabile. In

questo caso si prevede un servizio di distribuzione della biomassa di partenza e di ritiro degli esausti contenenti i prodotti chimici. Questi esausti vengono poi conferiti in impianti di separazione e purificazione installati eventualmente presso grandi stabilimenti di bioraffineria.

L'altro modello prevede la realizzazione di reformer di grandi dimensioni direttamente all'interno della bioraffineria o dello stabilimento chimico, che può poi dare seguito alle operazioni di purificazione e separazione necessarie alla produzione dei chemicals di grado commerciale. La Fig. 3 schematizza entrambi i modelli per il distribuzione.

In una pubblicazione del 2020 [2] all'ICCOM-CNR abbiamo analizzato lo stato dell'arte con l'intento di definire le principali azioni di ricerca al fine di garantire l'avanzamento della tecnologia e la dimostrazione a livelli pre-commerciali. Allo stato attuale il livello di avanzamento dell'electrochemical reforming è quantificabile con un technology readiness level (TRL) pari 2-3, ovvero tra la formulazione del concetto della tecnologia e la prova di concetto

Azioni di ricerca e sviluppo	Output	Target
Valutare l'uso di biomasse ad alto EROEI	Diminuzione del costo di produzione dell'idrogeno	Sfruttamento di agenti sacrificali con EROEI >15
Miglioramento delle prestazioni delle tecnologie basate sull'ambiente acido, in particolare per substrati con due o più atomi di carbonio	Diminuzione del costo di produzione dell'idrogeno evitando il consumo di alcali	Nessun consumo di alcali
Materiali anodici che massimizzano il numero di elettroni scambiati per ciascun tipo di biomassa	Diminuzione del costo di produzione dell'idrogeno Diminuzione dei costi di esercizio	Riduzione del costo dell'energia al disotto degli obiettivi fissati dal DOE per il 2020 per l'elettrolisi PEM
Valutare il ciclo di vita energetico e i costi di esercizio della tecnologia prospettata	Definire l'impatto dello sfruttamento di tali tecnologie	Valutare il ciclo di vita dell'electroreforming Definizione del costo energetico ed economico per tutta la durata del servizio
Testare l'electroreforming a pressioni superiori a 350 bar	Riduzione dei costi di esercizio dati dalla compressione dell'idrogeno	Costo energetico di compressione vicino al limite teorico isotermico
Ingegnerizzazione delle tecniche di purificazione dalla miscela di prodotti ottenuta dall'electroreforming	Ottimizzazione della purezza dei prodotti Riduzione dei costi di purificazione dei prodotti	Fornire prodotti chimici di interesse industriale (ad esempio acido acetico e acido lattico di purezza commerciale) Raggiungere i costi complessivi dei prodotti chimici ai livelli di mercato del 2020 per i prodotti chimici grezzi ottenuti da materie prime derivanti da biomassa

Tab. 1 - Roadmap per la ricerca e sviluppo dei processi di electrochemical reforming. Tabella modificata da [2]



sperimentale. La definizione dello stato della tecnologia non è univoca e dipende dalla scelta di includere nella valutazione solo lo sviluppo del reattore o il processo nel suo complesso, compreso il downstream e l'upstream. Proprio questi aspetti sono fondamentali e necessitano di un'analisi approfondita destinata a valutare la dipendenza della funzionalità della tecnologia dalle caratteristiche dei feed di alimentazione (purezza, concentrazione etc.) e quelle dei processi di purificazione e separazione dei prodotti chimici e dell'idrogeno. A nostro avviso, per una completa valutazione della tecnologia, le analisi di questi aspetti sono fondamentali e costituiranno il fulcro della ricerca dei prossimi anni (Tab. 1).

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.iea.org/energy-system/industry/chemicals>
- [2] H.A. Miller, A. Lavacchi, F. Vizza, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, **21**, 140.
- [3] <https://4thgeneration.energy/life-cycles-emissions-of-hydrogen>
- [4] <https://www.climatewatchdata.org>
- [5] Y.X. Chen, A. Lavacchi *et al.*, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4036.
- [6] https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf
- [7] M.H. Shao, R.R. Adzic, *Electr. Acta*, 2005, **50**(12), 2415.
- [8] V. Rao, C. Cremers *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(11), B1138.
- [9] G. Wu, R. Swaidan, G. Cui, *J. Power Sources*, 2007, **172**, 180.
- [10] Y. Guan, E.J.M. Hensen, *J. Catal.*, 2013, **305**, 135.
- [11] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(50), 19413.
- [12] C. Bianchini, V. Bambagioni, *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2009, **11**(5), 1077.
- [13] E.A. Redina, A.A. Greish *et al.*, *Catal. Today*, 2015, **241**, 246.
- [14] S.C.S. Lai, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10446.
- [15] C. Coutanceau, S. Baranton, R.S.B. Kouamé, *Front Chem.*, 25 Febr. 2019, **7**.
- [16] J. Wu, X. Yang, M. Gong, *Chinese J. Catal.*, 2022, **43**, 2966.
- [17] M. Guschakowski, U. Schröder, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 5216.
- [18] N. Tuleushova, Y. Holade *et al.*, *Electrochemical Science Advances*, 2023, **3**, e2100174.
- [19] M.B.C. De Souza, R.A. Vicente *et al.*, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 5104.
- [20] H.A. Miller, M. Bellini *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 6870.
- [21] E. Antolini, *Catalysts*, 2019, **9**(12), 980.
- [22] P. Mehdipour, A. Omrani *et al.*, *J. Mol. Liq.*, 2016, **219**, 165.
- [23] M.V. Pagliaro, M. Bellini *et al.*, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 13971.
- [24] M.V. Pagliaro, H.A. Miller *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2021, **525**, 120488.
- [25] D.J. Chadderton, L. Xin *et al.*, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6926.
- [26] J. Mahmoudian, M. Bellini *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 6090.
- [27] M.V. Pagliaro, H.A. Miller *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2021, **518**, 120245.
- [28] Q. Yang, S. Xu *et al.*, *Bioresour. Technol.*, 2020, **316**, 123972.
- [29] L. Demarconnay, S. Brimaud *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **601**, 169.
- [30] B. Yan, H. Xu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **434**, 701.
- [31] V. Bambagioni, M. Bevilacqua *et al.*, *Fuel Cells*, 2010, **10**, 582.
- [32] F. Gao, H. Xu *et al.*, *Int. J. Hydr. En.*, 2018, **43**, 9644.

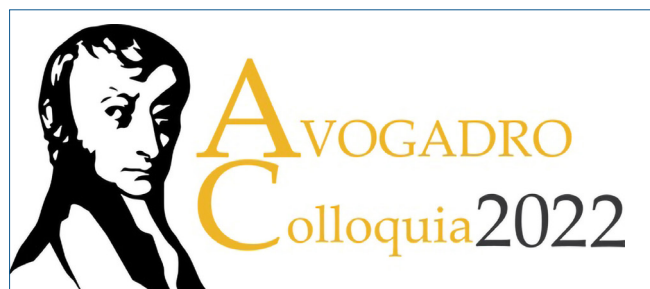
Electrochemical Reforming

The chemical industry of today is dependent on heat-based processes that convert fossil fuels into raw and fine chemicals. This approach generates massive CO₂ emissions. In 2021 the chemical industry was responsible for the release of more than 900 Mton of CO₂ equivalent in the atmosphere. The electrochemical reforming will decarbonize the chemical industry by converting waste, biomass and renewable energy into high value-added compounds exploiting electrochemistry.



“IDROGENO VERDE” DA MECCANISMI BIOLOGICI DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Un nuovo pathway di fermentazione chiamato “Capnophilic Lactic Fermentation” (CLF) è stato identificato e brevettato nel batterio anaerobico ipertermofilo *Thermotoga neapolitana*. Il processo permette la sintesi biologica di idrogeno verde e la valorizzazione della CO₂ in acido L-lattico (95% e.e.) a partire da zuccheri e sottoprodotti agro-alimentari (Fig. 1).



La produzione biologica di idrogeno si basa sulla capacità di alcuni microrganismi di ridurre i protoni a idrogeno attraverso enzimi chiave quali idrogenasi e nitrogenasi, dissipando, quindi, l'energia in eccesso secondo la reazione:



Gli elettroni per la reazione provengono da percorsi di ossidazione biologica, come la scissione dell'acqua negli organismi fotosintetici o l'ossidazione del glucosio in microrganismi anaerobici.

La produzione di idrogeno è, quindi, essenzialmente un meccanismo fisiologico di dissipazione dell'energia finalizzato a mantenere l'omeostasi cellulare. Per poter sfruttare a livello biotecnologico la produzione di bio-idrogeno, è essenziale conoscere le interconnessioni tra la sintesi dell'idrogeno e le altre vie metaboliche correlate.

L'idrogeno biologico si basa completamente su fonti rinnovabili e l'idrogeno prodotto nello spazio di testa dei bioreattori è altamente puro, privo di altri gas e non richiede alcun pretrattamento prima dell'uso nelle celle a combustibile per la generazione di elettricità.

I microrganismi generano idrogeno sfruttando due vie principali: la fotosintesi e la fermentazione. Le microalghe producono idrogeno dalla biofotolisi diretta dell'acqua, mentre alcuni cianobatteri se-

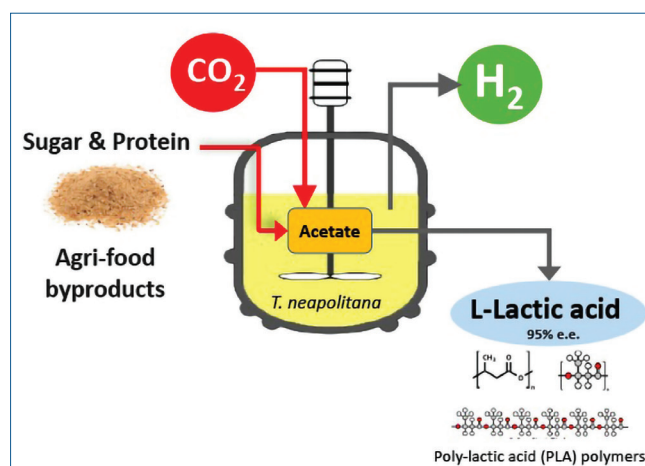


Fig. 1 - Capnophilic Lactic Fermentation (CLF-fermentazione lattica capnofilica), via biologica identificata e brevettata dal CNR (EP2948556B1) in *Thermotoga neapolitana* che consente la sintesi di idrogeno e acido L-lattico a partire da zuccheri e sottoprodotti agroalimentari



Fig. 2 - *Thermotoga neapolitana* (foto su cortesia di Prof. Zhaohui Xu)

parano temporalmente o spazialmente la fotosintesi dalla produzione di idrogeno mediante fotolisi indiretta. Poi abbiamo batteri fotoeterotrofi, come i batteri rossi, che utilizzano acidi organici come fonte organica, la luce come fonte di energia e un particolare enzima chiamato nitrogenasi. Infine, abbiamo batteri anaerobici che durante la fermentazione al buio (*dark fermentation*) producono idrogeno utilizzando i carboidrati come substrati.

In termini di produttività, la fermentazione al buio rappresenta uno dei modi più promettenti per la produzione biologica di idrogeno rispetto ad altri percorsi biologici.

Nel processo di fermentazione del glucosio in idrogeno, l'ossidazione del piruvato in acetil-CoA è un passaggio chiave per la riduzione della ferredossina che, insieme all'ossidazione del NADH e alla riduzione dei protoni da parte dell'idrogenasi, porta alla produzione di idrogeno. La produzione di lattato e di metaboliti ridotti influenzano l'efficienza del percorso, riducendo la disponibilità di piruvato e NADH per le idrogenasi.

In questo contesto, abbiamo iniziato a lavorare sulla produzione di idrogeno nel 2005. Il nostro organismo modello è *Thermotoga neapolitana*, un batterio anaerobico ipertermofilo con una temperatura ottimale di crescita di 80 °C, isolato da sistemi idrotermali nel Golfo di Pozzuoli nel 1986, caratterizzato da una spessa membrana (toga) costituita da peptidoglicani che avvolgono e proteg-

gono l'intera cellula procariotica (Fig. 2). Il processo di fermentazione acetica è stato ottimizzato per la produzione di idrogeno lavorando su diversi parametri di coltura, come agitazione, correzione del pH, sparging di azoto, rapporto spazio di testa/volume di coltura, consumo di glucosio e così via, consentendo di ottenere una resa di idrogeno molto vicina al valore teorico di 4 moli di idrogeno per mole di glucosio e un alto tasso di produzione di idrogeno. Le condizioni sono state testate su piccoli reattori da 100 ml e convalidate su fermentatori da 3 litri (Fig. 3). L'idrogeno prodotto nello spazio di testa dei bioreattori è altamente puro, privo di altri gas e non richiede alcun trattamento prima

dell'uso nelle celle a combustibile per la generazione di elettricità.

Durante la coltivazione di questo batterio viene utilizzato un flusso di azoto per garantire un ambiente anaerobico. Ma qual è l'effetto della somministrazione di CO₂ alla coltura?

L'insufflazione di CO₂ causava una significativa accelerazione del processo di fermentazione con un incremento della curva di crescita e del tasso di consumo di glucosio. La CO₂ non impattava sulla produzione complessiva di idrogeno, riduceva la produzione di acido acetico e aumentava i livelli di acido lattico. La riduzione dell'acido acetico indotta dalla CO₂ era, quindi, quasi bilanciata dall'aumento dei livelli di acido lattico pur lasciando inalterati i livelli di idrogeno. Questo era alquanto strano, considerando che, come detto precedentemente, la sintesi di idrogeno e di acido lattico competono per un pool comune di NADH.

Oltre all'effetto cinetico della CO₂ sulla fermentazione, in *Thermotoga neapolitana* la CO₂ viene fissata nel carbonio 1 dell'acido L-lattico, mediante carbossilazione riduttiva dell'acetato. Ciò è stato dimostrato inequivocabilmente mediante NMR e MS, seguendo il percorso di substrati esogeni marcati con ¹³C. La carbossilazione riduttiva enzimatica dell'acetato in lattato offre un meccanismo biologico per convertire la CO₂ in prodotti chimici ad alto valore aggiunto e quindi di notevole significato biotecnologico. Ancor più se pensiamo che,



Thermostated Shaker, Serum Bottles 0,1-1L



3L CSTR Fermenter



56 L Fermenter

Fig. 3 - Sistemi di coltivazione di *Thermotoga neapolitana* utilizzati da CNR-ICB per la produzione di idrogeno verde

fino ad oggi, sono poche le vie biologiche non-fotosintetiche per la conversione della CO_2 in prodotti chimici di base. I *pathways* sono stati descritti in alcuni microrganismi anaerobici, come Archaea e chemiolitotrofi, tuttavia in nessuno di questi batteri è stata segnalata una concomitante produzione di idrogeno poiché, nella maggior parte dei casi descritti, l'idrogeno è un reagente e mai un prodotto. Ma quanto è diffuso questo meccanismo negli altri batteri ipertermofili? Lo screening di diverse specie del genere *Thermotoga* e *Pseudothermotoga* ha rivelato che il meccanismo, oltre che in *Thermo-*

toga neapolitana (DSMZ 4359), è presente soltanto in *T. neapolitana subsp. capnolactica* (ceppo proprietario generato nel nostro laboratorio in concentrazioni saturanti di CO_2) e in *Thermotoga sp. strain RQ7*, che ha una sequenza genomica completa ed è più facilmente trasformabile con tecniche genetiche essendo naturalmente competente. Questo rende più fattibile la manipolazione genetica di *Thermotoga*, aprendo nuove strade per l'indagine molecolare del percorso e l'ingegnerizzazione del *pathway*.

Abbiamo inoltre investigato quali possano essere le fonti di carbonio, alternative al glucosio, per alimentare il processo. Grazie alla presenza di numerosi enzimi idrolitici, *Thermotoga neapolitana* è in grado di internalizzare, idrolizzare e fermentare una grande varietà di monosaccaridi, disaccaridi (es. saccarosio e lattosio) e polisaccaridi complessi (es. amido e cellulosa), mantenendo la capacità di riciclare CO_2 in acido lattico e produrre idrogeno con alti tassi, senza alcun tipo di pretrattamento delle matrici. Ciò è interessante nell'ottica di valorizzare i rifiuti a base di zucchero in un approccio

di economia circolare, come i sottoprodotti dell'industria dolciaria (a base di amido), dell'industria dello zucchero (a base di saccarosio), dei rifiuti alimentari organici (varie), dell'industria lattiero-casearia (a base di lattosio) e dell'industria del biodiesel (a base di glicerolo).

Nel complesso, abbiamo chiamato questa via biosintetica "Capnophilic Lactic Fermentation" (CL-F-fermentazione lattica capnofilica), dove capnofilico significa "che richiede CO_2 " (Fig. 1).

La via, identificata e brevettata dai ricercatori del CNR (EP2948556B1) in *Thermotoga neapolitana*



consente la sintesi di idrogeno e acido L-lattico con rese elevate da zuccheri e CO₂. Le rese di idrogeno sono prossime al valore massimo teorico di 4 moli di idrogeno per mole di glucosio, e l'acido L-lattico è quasi enantiomericamente puro, essendo anche la forma principale utilizzata per scopi industriali (ad esempio sintesi del PLA). Inoltre, i rifiuti organici a base di zucchero possono essere utilizzati come materie prime di carboidrati per la produzione di bioidrogeno senza fase di idrolisi chimica o enzimatica della matrice grezza. Si tratta di una questione cruciale considerando che la fase di saccarificazione rappresenta attualmente uno dei maggiori colli di bottiglia economici nei processi di bioraffineria.

La CLF è un processo sostenibile e biotecnologicamente attraente per la produzione biologica di "idrogeno verde" e la valorizzazione della CO₂ in prodotti chimici di base. Il processo è attualmente ottimizzato e validato su fermentatore da circa 50 L (Fig. 3), nel quale abbiamo stimato una resa di 1 q glucosio/35 m³ H₂ (10,8 kW/h; 39 MJ)/5-20 m³ cultura con un tasso di 100-1000 mL H₂/L cultura/h, con una conversione dello zucchero del 75% e una produzione di acido L-Lattico di 0,5-1 q/q di glucosio.

Lo sviluppo di questo processo in chiave biotecnologica è stato reso possibile dall'intenso studio effettuato da CNR-ICB delle reciproche interazioni dei percorsi relazionati alla biosintesi di idrogeno. Gli studi chimici e biochimici ci hanno permesso di accumulare importanti indicazioni riguardanti la riorganizzazione cellulare e metabolica indotta dalla CO₂. Le reazioni chiave della produzione di idrogeno e della fissazione della CO₂ nel lattato in *Thermotoga neapolitana* fanno parte in effetti di una complessa rete metabolica, che coinvolge il bilancio del carbonio, il bilancio dell'idrogeno e la gestione del potere riducente, che hanno offerto interessanti spunti di ricerca di respiro internazionale per gli autori [1-20].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. Xu, G. d'Ippolito, *Trends in Microbiology*, 2023, **31**(1), 107.
- [2] N. Esercizio et al., *International Journal of*

- Molecular Sciences*, 2022, **23**, 12049.
- [3] N. Esercizio et al., *Microorganisms*, 2021, **9**(8), 1688.
- [4] G. d'Ippolito et al., *Bioresource Technology*, 2021, **319**, 124078.
- [5] N. Esercizio et al., *Resources*, 2021, **10**, 4.
- [6] M. Lanzilli et al., *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, **22**(1), 341.
- [7] G. d'Ippolito et al., *Frontiers in Microbiology*, 2020, **11**, 17.
- [8] G. Nuzzo et al., *Fermentation*, 2019, **5**(2), 34.
- [9] G. Dreschke et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(36), 19698.
- [10] N. Pradhan et al., *Biomass and Bioenergy*, 2019, **125**, 17.
- [11] G. Dreschke et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, **43**(29), 13072.
- [12] L. Dipasquale et al., in *Grand Challenges in Marine Biotechnology*, P. Rampelotto, A. Trincone (Eds.) 2018, 217.
- [13] N. Pradhan et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(25), 16023.
- [14] N. Pradhan et al., *Energies*, 2017, **10**, 665.
- [15] N. Pradhan et al., *Water Research*, 2016, **99**, 225.
- [16] N. Pradhan et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(9), 4931.
- [17] L. Dipasquale et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(10), 4857.
- [18] G. d'Ippolito et al., *ChemSusChem*, 2014, **7**(9), 2678.
- [19] G. d'Ippolito et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(6), 2290.
- [20] A. Fontana, G. d'Ippolito, L. Dipasquale, EP2948556B1, Appl. 24/01/2014, grant 14/06/2017.

"Green Hydrogen" from Biological Mechanisms of Energy Conservation

A new fermentation pathway called "Capnophilic Lactic Fermentation" (CLF) has been identified and patented in the hyperthermophilic anaerobic bacterium *Thermotoga neapolitana*. The process enables the biological synthesis of green hydrogen and the valorization of CO₂ into L-lactic acid (95% e.e.) starting from sugars and agri-food byproducts (Fig. 1).



IDRURI PER LA GESTIONE DELL'IDROGENO

La gestione dell'idrogeno mediante idruri viene visto come un metodo adatto per applicazioni future. In questo lavoro, sono discusse le metodologie di gestione dell'idrogeno mediante gli idruri, evidenziando le possibili strategie per lo sviluppo di nuovi materiali, per possibili applicazioni in specifici casi studio.

Le energie rinnovabili sono pensate per la produzione distribuita di energia, ma le loro fluttuazioni nel tempo richiedono l'uso di opportuni sistemi di accumulo. Una delle possibili opzioni per l'accumulo di energia è la produzione di idrogeno verde per via elettrolitica dall'acqua. I recenti investimenti europei e italiani prevedono, infatti, di sostenere l'idrogeno come vettore nella transizione energetica. L'idrogeno verde prodotto dall'elettrolisi dell'acqua può essere usato per veicoli elettrici a celle a combustibile o per alimentare celle a combustibile stazionarie per la produzione di elettricità su richiesta, al fine di soddisfare le esigenze degli utenti finali (industrie, *prosumer* o comunità energetiche). Le tecnologie che sfruttano l'uso dell'idrogeno richiedono però un'adeguata gestione di questo gas, ovvero la purificazione, il trasporto, la compressione e lo stoccaggio. L'idrogeno viene immagazzinato convenzionalmente in bombole di gas ad alta pressione o, come fase liquida, in serbatoi aperti. Questi metodi presentano però diversi problemi, sia di tipo economico che di sicurezza. Allo scopo di rendere competitiva la gestione dell'idrogeno si richiedono, pertanto, sistemi e tecnologie a basso costo e ad alta efficienza, in grado di gestire il gas per gli scopi di cui sopra a basse temperature (T) e pressioni (p). Le funzioni di gestione dell'idrogeno sopracitate possono essere realizzate mediante idruri metallici (MH), sfruttando la loro particolare capacità di assorbire il gas in modo selettivo e reversibile in condizioni adeguate e favorevoli [1] (basse p e T). La separazione e la purificazione di idrogeno si basa sull'assorbimento selettivo da parte degli MH [2],

che sono in grado di separare l'idrogeno da contaminanti, acqua, umidità, provenienti da uno stream gassoso. Questo sistema garantisce affidabilità e buoni livelli di efficacia di purificazione. Tuttavia, per poter garantire una buona vita utile del sistema di purificazione, è necessario individuare un'adeguata procedura di riciclo dei MH. I vantaggi di sistemi di purificazione a MH sono la semplicità del dispositivo, il basso consumo energetico, il funzionamento in condizioni di sicurezza (basse pressioni e temperature, oltretutto evitare la possibilità di formazione di miscele infiammabili/esplosive) e l'alto rapporto di recupero di idrogeno. I vantaggi nell'uso di MH per la compressione idrogeno rispetto ai compressori meccanici (alimentati da energia elettrica) includono l'assenza di contaminazioni (e.g. olio), un ingombro ridotto, nessuna parte mobile, costi di manutenzione e rumorosità ridotti e, anche utilizzando il calore da fonti esterne (e.g. solare a concentrazione, calore di scarto, etc.) per la gestione termica dei MH, un consumo di energia molto basso [3]. I vantaggi dell'accumulo di idrogeno in MH rispetto al gas compresso sono la sicurezza intrinseca, una maggiore densità volumetrica (pari a 110 vs 30 kg H₂/m³) e una maggiore efficienza energetica (circa l'85% o più con il recupero di calore e lo sfruttamento di fonti termiche gratuite) [4]. Da ultimo, il calore può essere immagazzinato in modo reversibile in MH, che hanno il potenziale per raggiungere obiettivi legati al costo (inferiore a 15 €/kWh_{th}), all'efficienza energetica (superiore al 95%), alla temperatura di esercizio (inferiore a 200 °C) e alla densità di energia volumetrica (superiore a 80 kWh_{th}/m³) [5].



Tra i molti MH studiati, quelli particolarmente interessanti per la gestione dell'idrogeno sono i composti intermetallici con composizioni A₂B, AB, AB₂ e AB₅, dove A è un elemento che forma MH stabili, ad esempio metalli di transizione del lato sinistro della tavola periodica o terre rare, e B è un elemento che forma MH instabili. I parametri chiave per le applicazioni sono le variazioni di entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) per la formazione/decomposizione di MH, che possono essere modificate mediante variazioni della composizione. Di conseguenza, anche la p e T di equilibrio possono essere variate, poiché dipendono da ΔH e ΔS attraverso la relazione di van 't Hoff:

$$p = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)$$

dove R rappresenta la costante dei gas. Oltre alla termodinamica, la cinetica di assorbimento è cruciale per la gestione dell'idrogeno con MH, perché determina la velocità di reazione nelle applicazioni pratiche. Le velocità di assorbimento e desorbimento di idrogeno sono fortemente influenzate dalla microstruttura degli MH, che può essere modificata tramite opportuni processi di sintesi e mediante trattamenti termo-meccanici. Ad esempio, i materiali a grana fine mostrano una cinetica di assorbimento molto rapida, grazie alla maggiore diffusione dell'idrogeno lungo i bordi di grano, che possono anche fungere da siti di nucleazione eterogenea durante le trasformazioni solido-solido. Un'altra caratteristica microstrutturale rilevante è la presenza di fasi secondarie disperse, che pos-

sono promuovere la dissociazione o la ricombinazione di idrogeno, favorendo così la diffusione di volume e limitando i problemi di attivazione.

Nella gestione dell'idrogeno con MH, sono coinvolte reazioni di assorbimento e desorbimento, come riassunto in Fig. 1, che mostra schematicamente le curve p-T per due diversi sistemi M-MH, evidenziando l'isteresi tra assorbimento (A) e desorbimento (D). La gestione dell'idrogeno mediante idruri si basa su transizioni da una temperatura bassa (T_{MIN}) ad una alta (T_{MAX}), che vengono eseguite a pressioni diverse, ovvero quelle relative alla produzione di idrogeno in un elettrolizzatore (P_{EL}), l'utilizzo nella cella a combustibile (P_{FC}) e lo stoccaggio in un serbatoio di gas compresso (P_{ST}). Le fasi coinvolte in un compressore MH a due stadi sono descritte nella Fig. 1. Dopo l'assorbimento di idrogeno nel primo MH a P_{EL} e T_{MIN} (1), il contenitore viene riscaldato fino a T_{MAX} (2), portando ad un aumento della pressione. Quindi l'idrogeno viene trasferito al secondo MH a T_{MIN} (3), che viene infine riscaldato fino a T_{MAX} (4), raggiungendo P_{ST} ad alta pressione.

Per raggiungere questi obiettivi, la gestione dell'idrogeno deve essere realizzata in condizioni più prossime possibili alla T ambiente. Nell'intervallo di p richiesto dalle applicazioni pratiche, la reazione di assorbimento e desorbimento di idrogeno deve essere guidata da valori adeguati di ΔH (che definisce il calore coinvolto nella reazione) e ΔS e deve poter garantire una cinetica veloce. Inoltre, devono essere evitate possibili reazioni collaterali con contaminanti (per esempio umidità), che possono ridurre la reversibilità dell'assorbimento di idrogeno negli MH. Infine, per poter inoltre stoccare energia tramite sistemi "power-to-hydrogen", una soluzione di accumulo di idrogeno con MH deve poter garantire alta efficienza energetica e basso costo, con una gestione dell'idrogeno sicura e allo stesso tempo efficace dal punto di vista della gestione termica del sistema, che, ad esempio, preveda lo sfruttamento di fonti termiche gratuite, quali rinnovabili termiche o calore di scarto.

Uno schema riassuntivo di sistemi di gestione di idrogeno mediante MH è descritto nella Fig. 2, dove le linee blu e rosse rappresentano, rispettivamente, i flussi di idrogeno e di calore. L'idrogeno verde può essere prodotto da vari processi, nessu-

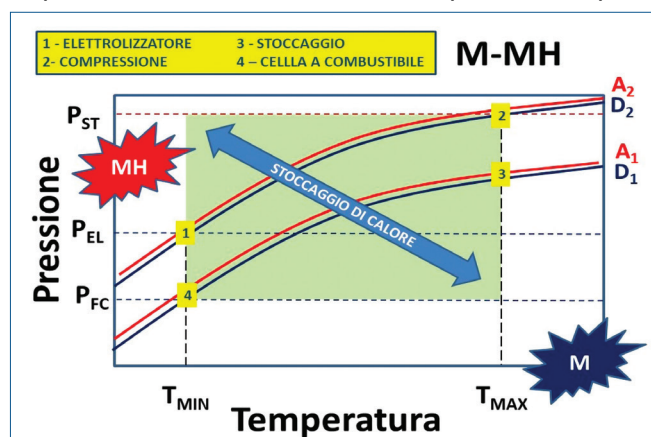


Fig. 1 - Curve p-T per due diversi sistemi M-MH, evidenziando l'isteresi tra assorbimento (A) e desorbimento (D)

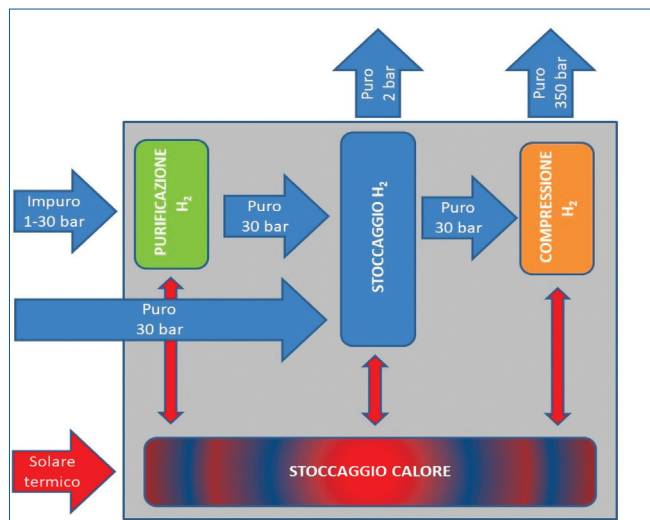


Fig. 2 - Schema riassuntivo di sistemi di gestione di idrogeno mediante MH. Le linee blu e rosse rappresentano, rispettivamente, i flussi di idrogeno e di calore

no dei quali garantisce un'elevata purezza del gas prodotto. Esso, infatti, può provenire da elettrolisi (generalmente fornito tra 10 e 30 bar e già a buoni livelli di purezza) o da altri processi di produzione di idrogeno verde (a basse pressioni e con maggior presenza di contaminanti), ad esempio se proveniente da reforming di syngas ottenuto per gassificazione di biomasse o da processi di co-elettrolisi. Da ultimo, la possibile produzione di idrogeno da sistemi fotoelettrochimici, può coinvolgere la produzione di idrogeno impuro a pressioni relativamente basse. Una volta purificato, l'idrogeno può essere compresso oppure semplicemente immagazzinato. Se necessario, un sistema a base di MH può anche essere utilizzato per l'immagazzinamento del calore.

Osservando la letteratura ed esperienze sperimentali di sistemi integrati per la gestione dell'idrogeno basati su MH, è possibile identificare alcune esperienze in cui i MH sono stati protagonisti in diversi casi studio [4]. Lo svantaggio principale nell'utilizzo di MH che operano vicino a T e p ambiente per la gestione dell'idrogeno è che, essendo costituiti da metalli di transizione, la loro capacità gravimetrica risulta limitata (ad esempio 1,3% in peso di H per LaNi_5). Raggiungere una capacità di H_2 vicino al 2,0% in peso in condizioni prossime a quelle ambientali (circa 1 bar e T ambiente) è importante anche per le applicazioni stazionarie, perché si può ridurre il costo di MH per kg di idrogeno gestito.

Altre problematiche aperte per la gestione dell'idrogeno mediante MH sono:

- i) aumentare la p ottenibile in compressione;
- ii) facilitare il processo di attivazione delle polveri metalliche;
- iii) prolungare la vita del processo, aumentando il numero di cicli di carica/scarica;
- iv) migliorare le proprietà di trasferimento del calore per la gestione della carica/scarica delle polveri;
- v) ridurre i costi;
- vi) ottimizzare il design dei reattori e individuare soluzioni innovative per la gestione del calore;
- vii) definire un'ottimizzazione della integrazione dei diversi componenti [1].

Da ultimo, per la gestione di idrogeno mediante MH, occorre considerare gli aspetti legati all'impatto ambientale di tali tecnologie [6], all'individuazione di opportuni modelli economici di implementazione su scala industriale, alla definizione di opportune normative, e, infine, alla verifica di una completa accettazione sociale.

La strategia per lo sviluppo di sistemi di gestione dell'idrogeno mediante gli idruri si basa sui seguenti passaggi e attività di ricerca: composizione (sviluppo di nuove leghe, sia su scala di laboratorio che su scala industriale), struttura (studio dell'effetto della struttura cristallina sulla stabilità e sulla mobilità dell'idrogeno nelle fasi metalliche ed idruro), microstruttura (sviluppo di microstrutture fini, con elevate densità di bordi di grano per il miglioramento delle proprietà cinetiche), proprietà (determinazione delle proprietà termodinamiche e cinetiche, della resistenza alle contaminazioni, della ciclabilità). Allo studio dei materiali, occorre poi far seguire l'individuazione di casi studio applicativi, con la definizione di dimensionamento, design e modellazione dei sistemi, anche mediante analisi con approccio tecnico-economico di scenari di replicabilità. A questo poi, segue lo sviluppo di prototipi e il loro test, per studiare potenziali applicazioni. Da ultimo, occorre procedere con un'analisi dell'impatto ambientale (LCA dei materiali e sistemi proposti con particolare attenzione alla riciclabilità e al fine vita), una analisi tecnico-economica (potenziale di replicabilità e costi di manifattura) e con un'attenzione agli aspetti normativi (analisi del rischio, aspetti di sicurezza, certificazione dei materiali e sistemi proposti).



Finanziato del programma H2020, il **progetto HyCARE**, coordinato dall'Università di Torino, ha reso possibile lo sviluppo di un serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno su larga scala tramite l'uso di idruri. Con il suo concetto innovativo, il serbatoio collega un accumulo di idrogeno e di calore per applicazioni stazionarie. Pertanto, migliora l'efficienza energetica del processo e riduce l'impatto ambientale dell'intero sistema. Collegato ad un elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM) da 55 kW come fornitore di idrogeno e ad una cella a combustibile PEM da 20 kW come utilizzatore di idrogeno, l'innovativo sistema HyCARE è stato installato presso il sito di ENGIE Lab CRIGEN. **Methydor**, una start-up innovativa italiana costituitasi recentemente, nasce dall'esigenza di arricchire la filiera italiana dell'idrogeno, rendendo disponibili sul mercato sistemi per lo stoccaggio di idrogeno basati sugli idruri, caratterizzati da sicurezza (bassa pressione), efficienza (possibilità di avere portate di idrogeno elevate) e facilità di integrazione con elettrolizzatori e celle a combustibile (sistemi integrati, con utilizzo del calore).

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Hirscher *et al.*, *J. All. Compd.*, 2020, **827**, 153548, DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.153548](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548).
- [2] X. Chen *et al.*, *Appl. Mech. Mat.*, 2013, **448-453**, 3027, DOI: [10.4028/www.scientific.net/amm.448-453.3027](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.448-453.3027).
- [3] M.V. Lototskyy *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2014, **39**, 5818, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.01.158](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.158).
- [4] J. Bellosta von Colbe *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2019, **44**, 7780, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.01.104](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104).
- [5] M. Paskevicius *et al.*, *Energy*, 2015, **88**, 469, DOI: [10.1016/j.energy.2015.05.068](https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.068).
- [6] M. Costamagna *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2022, **47**, 10122, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2022.01.098](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.098).

Hydrides for Hydrogen Handling

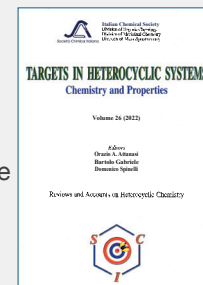
Hydrogen handling in hydrides is seen as a suitable method for future applications. In this work, hydrogen handling methodologies using hydrides are discussed, highlighting possible strategies for the development of new materials for potential applications in specific case studies.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 26

È disponibile il 26° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_26_2022



Sono disponibili anche i volumi 1-25 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it



Alessandra Sanson, PhD
 CNR-ISSMC Istituto di Scienza, Tecnologia e Sostenibilità
 per lo Sviluppo dei Materiali Ceramici
 Faenza (RA)
 alessandra.sanson@issmc.cnr.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.36>

PEROVSKITE: UNA STRUTTURA CHIAVE PER UN'ECONOMIA DELL'IDROGENO SOSTENIBILE

In questo articolo vengono riportati alcuni esempi di applicazione delle perovskiti per l'economia dell'idrogeno: dalle celle ad ossido solido e le membrane alla produzione di combustibili solari. Gli esempi selezionati mirano a dimostrare l'importanza di questa classe di materiali in questo ambito e come sia possibile modificare con la loro struttura specifiche proprietà finali fondamentali per lo sviluppo delle tecnologie per la penetrazione delle tecnologie dell'idrogeno e dei combustibili rinnovabili.

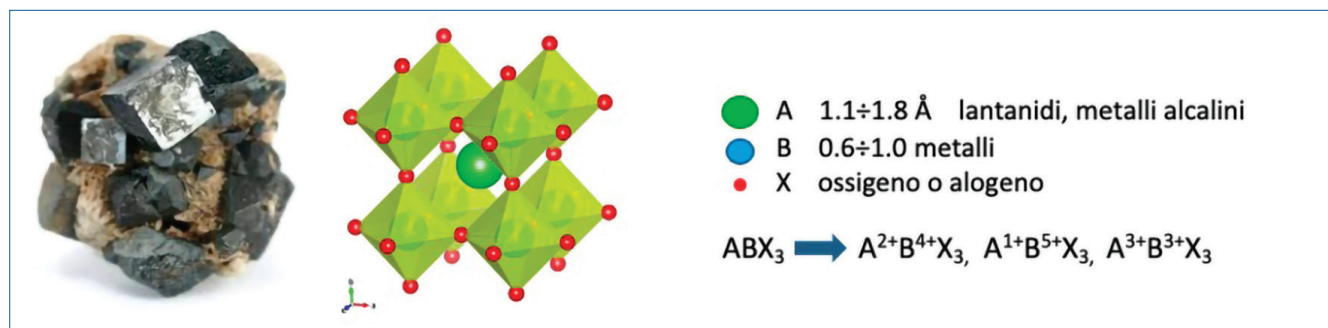


Fig. 1 - Minerale di perovskite (CaTiO_3) e sua struttura cristallografica (creata con Vesta). Nella figura vengono riportate anche le più comuni combinazioni di cationi che danno origine a strutture perovskitiche

Per una più rapida diffusione dell'idrogeno come vettore energetico è fondamentale lo sviluppo di nuove tecnologie legate a sua produzione, trasporto/stoccaggio e utilizzo, nonché l'implementazione di quelle già esistenti. Le stesse sono fortemente legate alla possibilità di identificare nuovi materiali, con prestazioni migliorate e il più possibile resistenti agli effetti di degrado. In questo contesto, le perovskiti giocano un ruolo fondamentale. Questa importante classe di materiali trae il suo nome dalla struttura del titanato di calcio (CaTiO_3 , Fig. 1) scoperto nel 1839 da Gustav Rose che gli diede il nome del collezionista russo Lev Aleksevich Von Perovski.

La sua formula ideale è ABX_3 dove X rappresenta un anione (comunemente ossigeno, ma anche

alogeni), mentre nei siti A e B sono generalmente presenti rispettivamente un catione bivalente, o comunque di dimensione compresa tra 1,1 e 1,8 Å, e un catione metallico di dimensione inferiore (0,6÷1,0 Å).

Nella sua forma ideale, la struttura può essere descritta come formata da ottaedri $[\text{BX}_6]$ con il catione A nel sito a coordinazione 12 formato da otto di questi ottaedri (Fig. 1).

La flessibilità della struttura nell'accomodare gran parte degli elementi della tavola periodica, permette una grande varietà sia in termini composizionali che strutturali che fanno delle perovskiti tra le strutture più note e conosciute soprattutto in termini di proprietà elettriche e magnetiche. Queste ultime sono conseguenza non solo di parziale

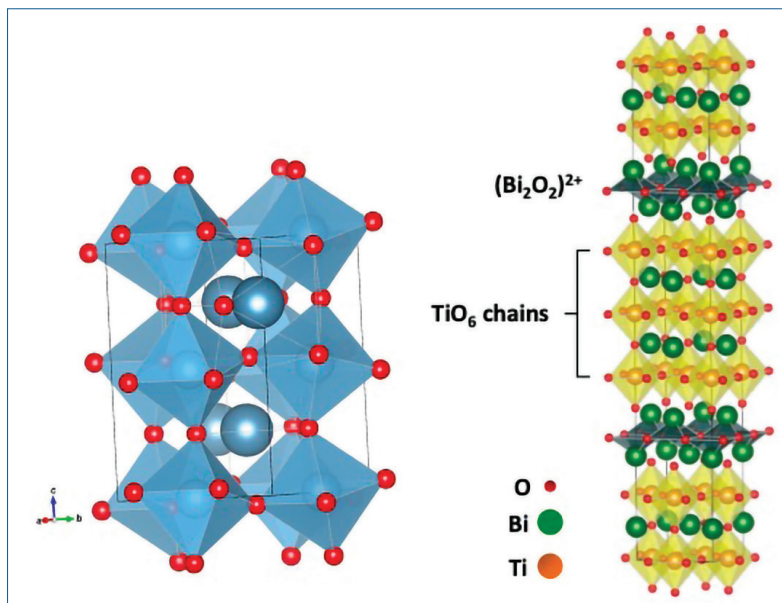


Fig. 2 - Esempio di distorsione della struttura cubica (a) e di struttura a strato (b). In questo caso viene considerato il composto Aurivillius $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dove 3 strati di ottaedri TiO_6 sono intervallati da strati di Bi_2O_2 (schemi realizzati tramite software Vesta)

sostituzione nei siti cationici e anionici, ma anche di difetti intrinseci, come vacanze o atomi interstiziali. È importante notare, peraltro, come la struttura cubica non sia molto comune, ma lo siano, invece, strutture distorte causate da un *overbonding* o *underbonding* tra cationi e ioni ossigeno, che portano ad una generale disorsione/rotazione degli ottaedri in parte responsabili delle proprietà di trasporto della struttura (Fig. 2). Oltre a queste strutture a bassa simmetria, le perovskiti possono dare origine allo sdoppiamento della cella elementare (perovskite doppia) o a strutture a strati dove gli ottaedri del catione B sono intercalati con strati di diversa natura come nel caso della famiglia di Ruddlesden and Popper, o Aurivillius (Fig. 2b). Sia la struttura originaria che queste famiglie derivate trovano ampia applicazione nelle tecnologie legate all'idrogeno.

Se le perovskiti ossidiche rappresentano composti ormai studiati da tempo per proprietà come superconduttività, conduzione ionica e elettronica, proprietà dielettriche e ferroelettricità, più recentemente è cresciuto l'interesse per le perovskiti alogenate (con X = Br, Cl o I) e le perovskiti ibride organico-inorganiche, dove il sito A è occupato da un catione organico (come il metilammonio MA), interessanti per la loro alta efficienza di fotoconversione.

L'utilizzo forse più noto delle perovskiti nell'ambito dell'idrogeno è nelle celle a ossido solido (SOC). Questi dispositivi sono multilayer ceramici formati da un elettrolita denso a conduzione ionica posto tra due elettrodi porosi (catodo e anodo). Questi dispositivi, operanti a temperature tra 600 e 900°C, sono in grado sia di produrre elettricità quando vengono forniti ai due elettrodi un combustibile (H_2 o un suo composto come metano) e aria (funzione cella a combustibile), sia di operare come elettrolizzatore, scindendo il vapore acqueo in idrogeno e ossigeno per tramite di una differenza di potenziale generalmente proveniente da rinnovabili. Le perovskiti (normalmente cobaltiti, manganiti o ferriti di lantanio e stronzio) hanno trovato ampia applicazione nel cosiddetto elettrodo d'aria, dove avviene la reazione di evoluzione di ossigeno.

In base alla composizione, questi composti possono presentare conduzione doppia (elettronica e ionica) o addirittura tripla (comprendendo anche la conduzione protonica), quest'ultima, esibita comunemente da perovskiti doppie, come per esempio $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+d}$, o strutture a strati Ruddlesden-Popper, come La_2NiO_3 o La_2MnO_4 . La presenza di conduzione sia elettronica che ionica è fondamentale per migliorare le proprietà di riduzione dell'ossigeno che avviene nei cosiddetti punti tripli: i punti di contatto tra il conduttore elettronico (elettrodo), il conduttore ionico (l'elettrolita) e il gas di reazione. Quando l'elettrodo ad aria è costituito da un conduttore puramente elettronico i punti tripli sono solo quelli di contatto tra elettrolita/elettrodo e gas; nel caso in cui l'elettrodo sia costituito da un conduttore misto, i punti tripli aumentano essendo presenti anche nel bulk dell'elettrodo stesso.

La possibilità di condurre altresì protoni rende i composti utilizzabili anche con la nuova frontiera di conduttori ionici per celle ad ossido solido, quelli protonici.

Vale la pena ricordare come la temperatura di esercizio di una cella a combustibile (o di un elettrolizzatore) dipenda dalla natura dell'elettrolita di cui è composta: nelle più comuni SOC a conduzione

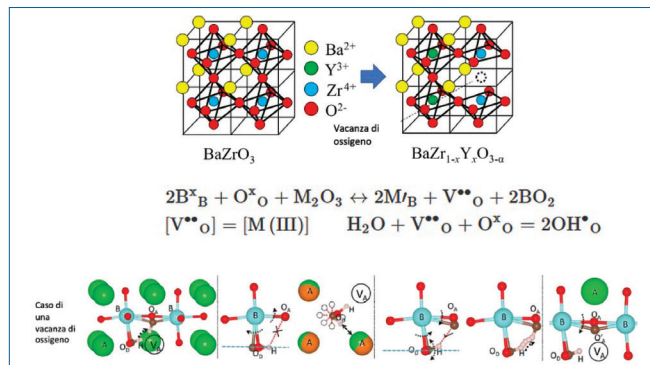


Fig. 3 - Meccanismo di conduzione protonica nei cerati/zirconati di bario [1]

anionica, dove l'elettrolita è un materiale ceramico conduttore di ioni O^{2-} , è necessario lavorare a temperature superiori ai $650\text{ }^\circ\text{C}$ affinché ci sia una buona conduzione. Se, invece, la specie conduttiva caratteristica dell'elettrolita è un protone, di sua natura più mobile, è possibile diminuire la temperatura di esercizio del dispositivo con conseguente risparmio energetico, di costi e aumento di durata. Per questo motivo lo sviluppo di SOC passa attraverso lo sviluppo di materiali a conduzione protonica, di cui i più noti sono a base cerati/zirconati di bario ($BaCe_xZr_{1-x}O_3$) drogati con ittrio o itterbio di struttura rigorosamente perovskitica. In questi materiali la conduzione protonica è legata alle vacanze di ossigeno indotte dal drogaggio con cationi trivalenti: le vacanze assorbono, infatti, il vapor d'acqua in forma di idrossido rilasciando un protone che migra attraverso il reticolo del materiale attraverso un meccanismo di hopping che sfrutta a rotazione e ri-orientazione del protone in prossimità di uno ione ossigeno verso lo ione ossigeno più prossimo nel reticolo (Fig. 3).

Le reazioni caratteristiche sono presentate nella stessa figura secondo la notazione di Kroger-Vink. L'utilizzo di questi materiali rappresenta, al momento, una delle frontiere di sviluppo dei sistemi ad ossidi solidi soprattutto in vista di un'abbassamento delle condizioni di esercizio, un miglioramento delle performance e per la versatilità operativa. Se l'economia dell'idrogeno si fonda principalmente sulla fattibilità di una sua produzione pulita, accumulo e utilizzo efficiente, importante è anche la possibilità di separare lo stesso da flussi gassosi provenienti da processi condotti ad alta temperatura per evitare le inevitabili complicazioni tecnolo-

giche e un aumento di costi legato all'abbattimento della temperatura.

Anche in questo settore le perovskiti (in particolare quelle protoniche) giocano un ruolo chiave (Fig. 4). Grazie alle capacità di permeazione dei composti sopracitati, infatti, caratterizzata da un processo puramente elettrochimico legato all'hopping del protone attraverso il reticolo cristallino, è possibile ottenere la separazione completa dell'idrogeno da altri gas a temperature generalmente comprese tra 600 e $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Come per le SOC, per migliorare le proprietà di conduzione, e quindi di separazione, la membrana attiva deve essere il più sottile possibile e perciò viene generalmente supportata da uno strato poroso che ne assicuri da una parte la resistenza meccanica e dall'altra consenta alla miscela di raggiungere la superficie.

Ottimizzando opportunamente la microstruttura del supporto, è possibile arrivare a flussi di idrogeno ultrapuro di $1,1\text{ ml}/(\text{min}\times\text{cm}^2)$ [2] a $700\text{ }^\circ\text{C}$, che, sebbene ancora limitati, rappresentano un punto di partenza importante per la loro ingegnerizzazione e successiva applicabilità industriale.

Una delle principali peculiarità delle perovskiti, oltre alla duttilità composizionale, è la capacità di presentare in un singolo materiale diverse funzionalità. Questa caratteristica è esplicitata in una classe di materiali che sta registrando notevole interesse: i materiali piezofototronici. La particolare struttura perovskitica permette di accoppiare in questi materiali le capacità di fotoconversione con quelle piezoelettriche, portando ad un notevole incremento di efficienza di fotoconversione.

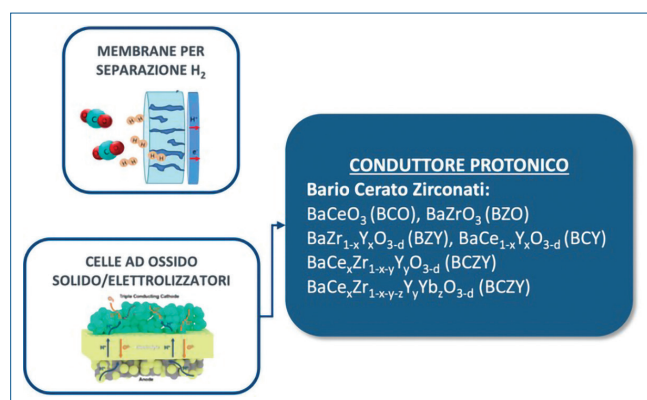


Fig. 4 - Principali conduttori protonici utilizzati per membrane a separazione di idrogeno e celle ad ossido solido

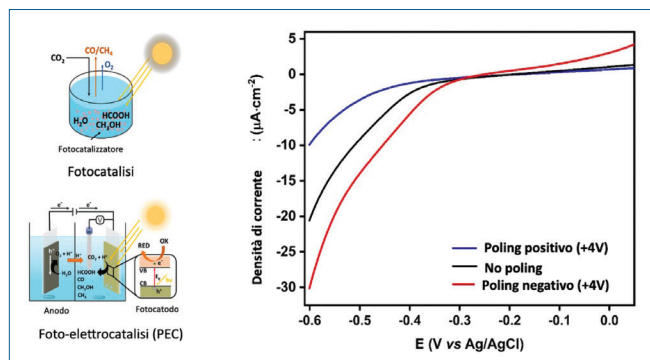


Fig. 5 - Tecnologie di produzione di idrogeno mediate dall'energia solare (sinistra) Voltammetria Lineare (LSV) di $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prima e dopo polarizzazione a potenziali inferiori a quello di riduzione dell'acqua. Polarizzando negativamente la corrente raddoppia

Questa sinergia viene sempre più frequentemente considerata per la produzione di idrogeno o combustibili, secondo quanto previsto dalle cosiddette strategie di fotosintesi artificiale. Due delle principali tecnologie studiate a questo scopo sono la fotocatalisi e la fotoelettrocatalisi (Fig. 5). Entrambe si basano sull'utilizzo di fotocatalizzatori, cioè materiali in grado di assorbire la luce e utilizzare gli elettroni e le vacanze fotogenerate per far avvenire le reazioni redox di interesse come il *water splitting* o la riduzione di CO_2 , quest'ultima importante per la produzione dei cosiddetti *e-fuel*. La differenza tra le due tecnologie, oltre alla presenza o assenza di un carico esterno, risiede nel fatto che nel primo caso il fotocatalizzatore è in forma di polvere e viene disperso in un mezzo (generalmente acqua), mentre nel secondo lo stesso è depositato su uno degli elettrodi di una cella fotoelettrochimica. Perché le reazioni di interesse avvengano, è importante ridurre i fenomeni di ricombinazione tra vacanze ed elettroni che rendono questi ultimi meno disponibili, incrementando quindi il più possibile la separazione di carica. Per fare questo la via più semplice è separare i due processi redox e applicare un voltaggio muovendosi, quindi, dalla fotocatalisi alla fotoelettrocatalisi. Il tempo di vita degli elettroni può essere ulteriormente aumentato se è possibile incrementare il potenziale esterno con un potenziale interno derivante dalla struttura cristallina specifica del materiale. È quello che succede quando viene utilizzato, appunto, un materiale piezofototronico. In questi materiali viene sfruttato l'effetto piezoelettrico diretto, dove uno stress

meccanico induce una differenza di potenziale indotto da uno disallineamento del baricentro delle cariche positive e negative all'interno della struttura. Per poter sfruttare questo effetto efficacemente in una cella elettrochimica, viene considerata una sottoclasse dei materiali piezoelettrici, i ferroelettrici. In questa tipologia di materiali, il potenziale interno può essere ottenuto allineando i dipoli interni alla struttura tramite l'applicazione di un campo elettrico esterno secondo il processo chiamato di polarizzazione che crea un dipolo elettrico interno che rimane anche dopo che il campo viene eliminato. Oltre a questo se ne può modificare la direzione secondo gli assi cristallini offrendo una facile possibilità di tuning delle proprietà.

In Fig. 5 viene riportata una misura di voltammetria lineare (LSV) dove è evidente l'effetto del potenziale ferroelettrico interno ottenuto polarizzando il materiale. La presenza di un potenziale interno che si sviluppa parallelamente al carico esterno applicato (in questo caso una polarizzazione negativa) porta ad un aumento del 50% della densità di corrente registrata nel caso di un sistema non polarizzato. Questi esempi, tra i tanti possibili, evidenziano come la flessibilità e la duttilità della struttura perovskitica giochino un ruolo fondamentale nello sviluppo dell'economia dell'idrogeno e offrano un ampio ventaglio di possibilità alcune delle quali ancora probabilmente da scoprire.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.K. Hossain *et al.*, *Emergent Materials*, 2021, 4, 999.
- [2] A. Gondolini *et al.*, *J. Membrane Science*, 2023, 121865.

Perovskite: a Key Structure for a Sustainable Hydrogen Economy

In this paper some examples of applications of perovskites for the hydrogen economy are reported: from solid cells and membranes to the production of solar fuels. The selected examples stress the importance of this class of materials and how it is possible to play with their crystal structure to tune specific final properties, fundamental for the development of hydrogen and renewable fuel technologies.



LA PRODUZIONE DI IDROGENO E LA SUA CONVERSIONE A PRODOTTI CHIMICI: UNO “ZERO-CARBON PUZZLE”?

L'idrogeno viene correntemente usato come intermedio nell'industria chimica e in raffinazione; ha una forte impronta carbonica ed è responsabile di circa il 2,5% delle emissioni mondiali di CO₂. Sono due le principali opzioni attualmente considerate per produrre un idrogeno “low carbon”: l'idrogeno “blu”, parzialmente decarbonizzato, è prodotto da combustibili fossili, con cattura della CO₂; l'idrogeno “verde”, completamente decarbonizzato, viene invece prodotto per elettrolisi dell'acqua. Pro e contro di queste due opzioni sono qui esaminati.

Oggi l'idrogeno viene impiegato soprattutto come intermedio per la produzione di altri prodotti chimici (principalmente ammoniaca e metanolo) e per il suo impiego nella raffinazione del petrolio [1]. Combustibili fossili (gas naturale ma anche carbone e derivati del petrolio) sono le principali fonti per la sua produzione, per la gran parte via Steam Methane Reforming (SMR), una tecnologia assai matura con linee di produzione con capaci-

tà di 50.000-150.000 Nm³/h di idrogeno [2] (Fig. 1). Da questo consegue direttamente che la produzione di idrogeno è associata a un'alta impronta carbonica: quando il gas naturale viene impiegato come precursore, circa 6-9 ton di CO₂ sono coprodotte (ed emesse all'atmosfera) per tonnellata di idrogeno. Per questa ragione l'idrogeno, prodotto da derivati fossili, viene definito “grigio” (da carbone l'impronta carbonica cresce addirittura a circa 20 ton

per ton di idrogeno [3]).

La produzione di idrogeno è responsabile di circa il 2,5% delle emissioni mondiali di CO₂ (circa 1 miliardo di ton di CO₂ annualmente [4]).

Perché l'idrogeno rimanga nel business in prospettiva, anche prima di diventare un fattore positivo per la transizione energetica, la sua decarbonizzazione è mandatoria.

La maggior parte dell'idrogeno prodotto viene subito consumata verso gli usi finali vicino allo stesso sito di produzione, senza alcuna

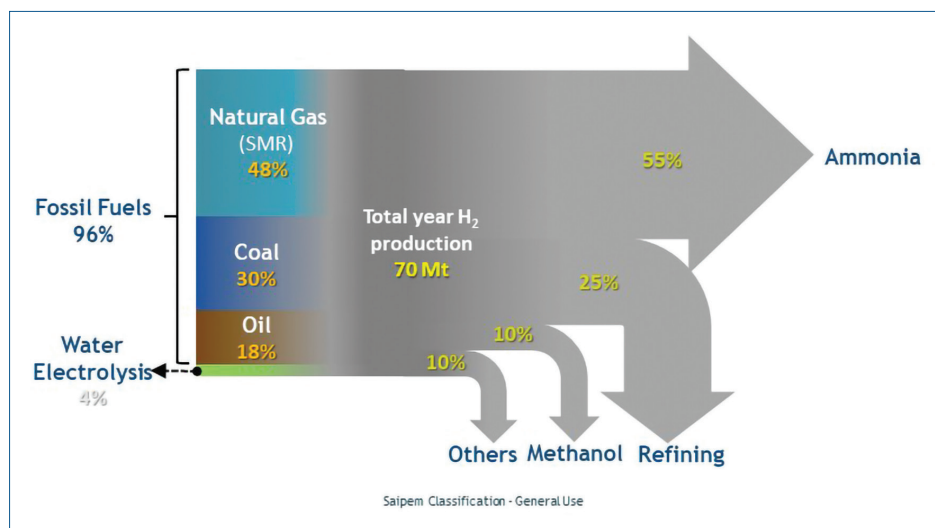


Fig. 1 - Idrogeno: dalle fonti ai prodotti [4]



operazione intermedia di stoccaggio; questi impianti, assai ottimizzati, sono, inoltre, caratterizzati da grande scala e da un'elevatissima continuità di produzione (più di 8.000 ore/anno).

Ciò comporta che la decarbonizzazione della produzione di idrogeno dovrà tenere conto di tutti questi aspetti per mantenere una sufficiente economicità. Sono due le principali opzioni attualmente considerate per produrre un idrogeno "low carbon": l'idrogeno "verde" e quello "blu".

Idrogeno blu

L'idrogeno, parzialmente decarbonizzato, prodotto sempre da combustibili fossili viene identificato come "idrogeno blu". Ovviamente l'idrogeno sarà considerato "blu" solo se la CO₂ catturata sarà stoccata geologicamente o impiegata in maniera sostenibile e bloccata in maniera stabile. Lo sviluppo dell'idrogeno "blu" procederà quindi in parallelo allo sviluppo della CCUS (Carbon Capture, Storage and Utilization) e delle infrastrutture necessarie. Più nello specifico, tre criteri principali devono essere soddisfatti per tale opzione:

- disponibilità di gas in maniera fruibile e a basso costo;
- presenza di un'infrastruttura esistente di condotte di trasporto per la CO₂;
- un potenziale di stoccaggio geologico della CO₂ (la sua assenza potrebbe precludere l'opzione, anche se in qualche caso il ri-uso della CO₂ potrebbe costituire un'ulteriore possibilità).

Alcune aree geografiche sembrano ben soddisfare tali criteri: gli Stati Uniti, il Canada, il Mare del Nord, Medio Oriente, Russia, Australia...

Questa opzione è particolarmente idonea per operazioni di retrofit, permette il mantenimento della corrente scala di produzione, che rimarrebbe la stessa attuale, e mostra un'ulteriore e importante sinergia quando la presenza di CO₂ è richiesta come co-reagente, come nella produzione di fertilizzanti come l'urea o in quella del metanolo.

La cattura di circa il 90% della CO₂ in uscita dallo steam reformer è già prassi comune, al presente stato di sviluppo della tecnologia, in alcuni impianti petrolchimici e raffinerie, particolarmente negli schemi di produzione urea dove la CO₂ catturata viene usata per aumentare la produzione. Tecno-

logie mature, basate sull'assorbimento selettivo di CO₂ da parte di soluzioni acquose di ammine, vengono impiegate al proposito [5].

La produzione di idrogeno blu sottintende una propria gestione della CO₂ catturata. La CO₂ deve essere trasportata a un sito per il suo confinamento geologico. Un'importante infrastruttura per il trasporto di CO₂ via condotte è già presente negli USA, in Texas, ad esempio. Per lo stoccaggio geologico ci si aspetta un veloce sviluppo particolarmente in Nord Europa, dove la Norvegia, i Paesi Bassi e il Regno Unito stanno preparando le infrastrutture per trasportare la CO₂ da siti industriali per poi stoccarla nel Mare del Nord.

L'alternativa del ri-uso, per essere sostenibile, deve prevedere che i prodotti ottenuti dalla CO₂ stessa, non generino nuova CO₂, quando usati, a meno che il carbonio di partenza sia di origine biogenica. Questa è una forte limitazione a tutti i piani di utilizzo della CO₂, dal momento che il campo di prodotti durevoli ottenibili dalla CO₂ è piuttosto ristretto (plastiche e materiali di costruzione) [6].

Idrogeno verde

Una via completamente diversa viene seguita per la produzione del totalmente decarbonizzato "idrogeno verde". Questo processo è già commercialmente disponibile, sebbene su scala più piccola di quanto sia necessario per le produzioni di larga scala citate in precedenza: si tratta dell'elettrolisi dell'acqua, dove energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili scinde la molecola dell'acqua trasformandola in idrogeno e ossigeno elementari [7].

L'elettrolisi è una tecnologia modulare, i moduli standard correnti hanno una capacità di circa 1 MW, ovvero ciascun modulo accetta un input elettrico di 1 MW, producendo circa 200 Nm³/h di idrogeno con un'efficienza di trasformazione del 70-75%.

Questo significa che circa 500 moduli in parallelo sarebbero necessari per produrre 100.000 Nm³/h di idrogeno.

Tenendo conto dei tipici fattori di impiego dell'energia rinnovabile, per una produzione continua di idrogeno verde sarebbero necessari parchi da:

- circa 2000 MW per il solare fotovoltaico (fattore di utilizzo considerato del 25%);

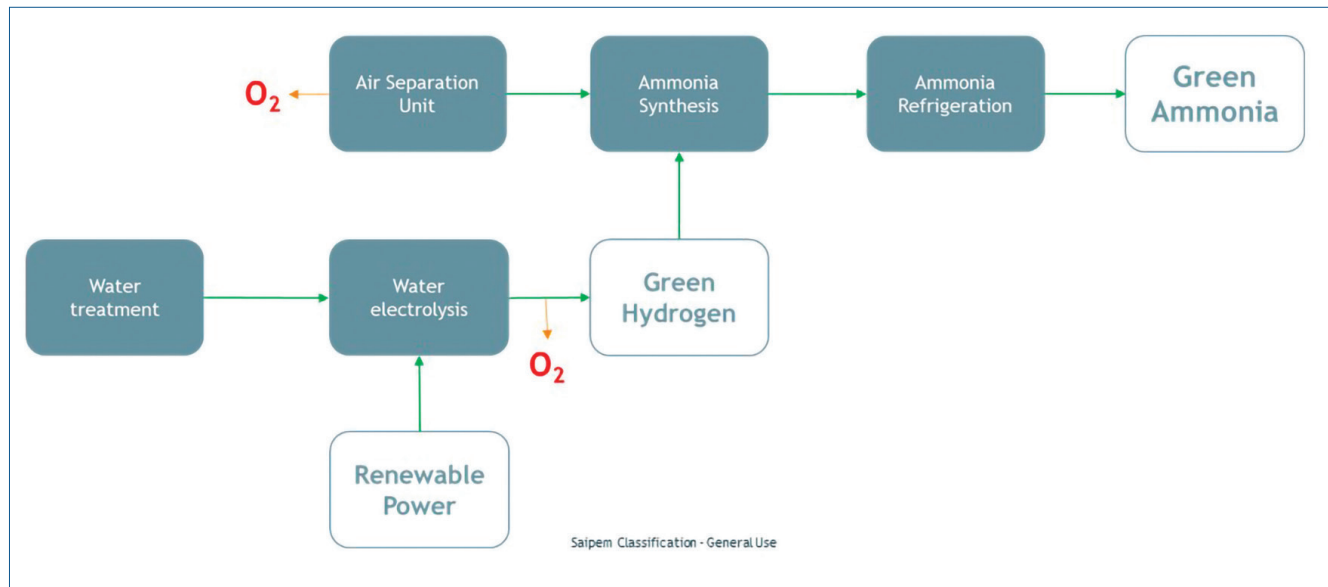


Fig. 2 - Schema di processo per green ammonia

- circa 1000 MW per l'eolico (fattore di utilizzo considerato del 50%).

L'elettrolisi dell'acqua è molto più arretrata rispetto a SMR nella curva di maturità, per cui dovremmo aspettarci dei sostanziali miglioramenti nello sviluppo tecnologico negli anni a venire. Sia l'ottenimento di un'efficienza di trasformazione dell'80-85% [8] che una crescita dei moduli standard fino a una potenza di 10 MW [9] sono target verosimili e fattibili entro il 2030.

Inoltre, tecnologie emergenti come le "Solid Oxide Electrolyzers Cells" miglioreranno l'efficienza (circa del 20%), elemento essenziale considerando il notevole impatto del consumo di potenza dell'elettrolizzatore nello schema complessivo di produzione dell'idrogeno verde (e dell'ammoniaca verde) (Fig. 2). Un aspetto peculiare dell'elettrolisi dell'acqua, spesso poco considerato, è la co-produzione di ossigeno verde. Per una produzione di 100.000 Nm³/h di idrogeno, sono co-prodotte 50.000 Nm³/h di ossigeno (ma 8 volte di più in massa rispetto all'idrogeno). Considerando il valore corrente di mercato dell'ossigeno di circa 40-45 €/ton, la co-produzione di ossigeno verde potrebbe migliorare sensibilmente l'economicità degli impianti di elettrolisi dell'acqua fino a un punto, poco significativo oggi, che potrebbe dare una spinta decisiva all'idrogeno verde rispetto a quello blu in una prospettiva di medio-lungo termine. In uno scenario al

2050, l'elettrolisi dell'acqua potrebbe diventare la via elettiva per la produzione di ossigeno, decarbonizzando sensibilmente anche questo settore industriale, particolarmente "energy intensive".

Ammoniaca "low carbon" e recenti progetti correlati

L'ammoniaca, rinomata per la sua importanza nella produzione di fertilizzanti, è uno dei primi cinque prodotti chimici per produzione annuale, con circa 8 milioni di tonnellate all'anno, mentre il metanolo si trova intorno al decimo posto di questa particolare classifica [10]. La produzione corrente di ammoniaca è assai intensiva da un punto di vista energetico e, da sola, corrisponde a più dell'1% della produzione globale di CO₂, considerando che per ogni tonnellata di ammoniaca, sono generate circa 2 ton di CO₂. È perciò imperativo rendere ambientalmente più sostenibile la produzione di ammoniaca e, conseguentemente, la produzione mondiale di cibo.

Ci si aspetta che l'ammoniaca "low carbon" (sia blu che verde) possa diventare un'attraente molecola per il trasporto dell'idrogeno e dell'energia in esso contenuta semplificando gli aspetti infrastrutturali. Un'infrastruttura per l'ammoniaca, ancorché ancora semplice, infatti, già esiste per la sua liquefazione, il suo stoccaggio e il suo trasporto via nave. Esiste anche l'opzione di un suo uso

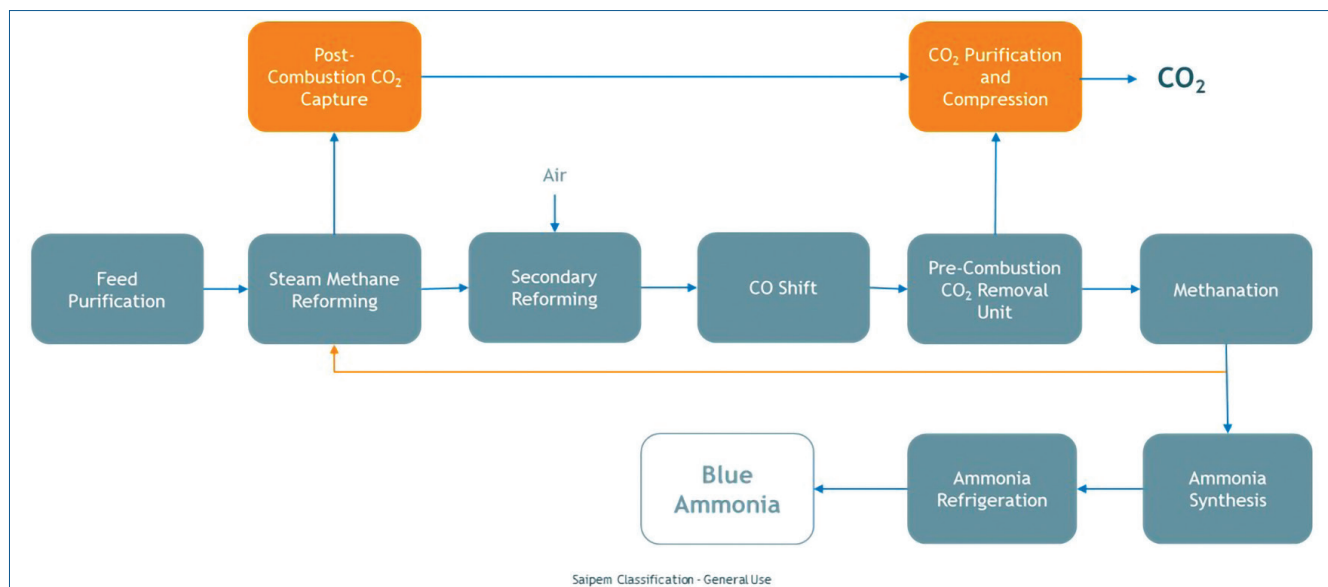


Fig. 3 - Schema di processo per l'impianto "Blue Barents Ammonia" [12]

diretto come combustibile (ad esempio per motori marini) che potrebbe ulteriormente sbottigliare il mercato dell'ammoniaca "low carbon" [11]. Passando alle diverse opzioni per la produzione dell'ammoniaca "low carbon", l'ammoniaca "blu", che viene prodotta via SMR accoppiato con cattura e stoccaggio del carbonio, offre vantaggi immediati, dal momento che è basata su schemi di processo già adottati nell'industria e minimizza il costo relativo, soprattutto nelle aree dove si può stoccare la CO₂ in maniera sicura.

Il concetto è basato sul consolidato schema di produzione dell'ammoniaca, aumentando, però, la capacità di catturare la CO₂; questa unità di processo è già presente ma, includendo nuove sezioni che non impattano sulla parte a monte dell'impianto, si può decisamente aumentare la potenzialità di cattura, con possibili accorgimenti per massimizzarla. Malgrado non esista ancora uno standard, la caratteristica "blu" dell'approccio viene riconosciuta se almeno l'80% della CO₂ viene catturata.

Il principale progetto che Saipem sta conducendo nel campo è il "Barents Blue Ammonia Project" [12]: Horisont Energi sta, infatti, pianificando lo sviluppo di un complesso su larga scala di ammoniaca "blu" a Finnmark in Norvegia, sfruttando la combinazione di disponibilità di gas a basso costo, di condizioni climatiche fredde, che permettono una più alta efficienza, di processo

e la prossimità a un sito di stoccaggio della CO₂. L'integrazione delle *utilities* con l'impianto di ammoniaca e, in particolare, l'ottimizzazione della rete di generazione di vapore e potenza elettrica, è un elemento chiave del progetto. Il Barents Blue Ammonia Project prevede la cattura e lo stoccaggio in maniera permanente di circa 2 milioni ton per anno di CO₂ per ciascun treno di ammoniaca, che corrisponde alle emissioni di CO₂ generate da più di 400.000 autovetture. È possibile ottenere un tasso di cattura di CO₂ addirittura del 99%, mediante un proprio disegno dello schema di processo (Fig. 3), mirato a minimizzare le emissioni di CO₂ per l'intera vita del progetto.

Per quanto riguarda l'ammoniaca "verde", derivata da idrogeno "verde", alcuni "case study" sono stati condotti da Saipem per diversi clienti per l'ibridizzazione di impianti ammoniaca e ammoniaca-urea. Ciascuno di questi ha incluso lo studio del modello di business per la stima del costo di produzione dell'idrogeno ($\pm 40\%$).

La capacità dell'impianto fotovoltaico (PV) è stata ottimizzata tramite un modello mirato a minimizzare il costo dell'idrogeno (LCOH), *i.e.* un rapporto 1,75:1 fra la capacità di picco dell'impianto PV e la capacità dell'impianto di elettrolisi ed è stato ottenuto un LCOH (prezzo minimo medio) di 8,8 €/kgH₂.

L'impiego di fonti rinnovabili non dedicate sarà limitato a capacità molto piccole, mentre, in genere,

sarà necessario prevedere impianti dedicati.

Si deve osservare che le superfici delle aree di installazione risultano particolarmente significative: per esempio, a un impianto PV di 140 MWp corrispondono ben 160 ettari di suolo occupato. Inoltre, aree aggiuntive (anche se minori rispetto agli impianti PV) devono essere considerate per gli impianti di elettrolisi e per lo stoccaggio di idrogeno e/o energia elettrica (tutti modulari).

In questo campo, Saipem e Alboran hanno collaborato a partire dal 2021 per lo sviluppo di iniziative di idrogeno “verde” nella regione mediterranea, focalizzandosi sul disegno di un impianto di ammoniaca “verde” in Marocco. Un impianto di elettrolisi di larga scala (450 MW) alimentato da energia rinnovabile (eolica per una potenza di circa 1000 MW) è stato ingegnerizzato per un impianto di ammoniaca “verde” di 1000 t/g.

Principali riflessioni per la produzione di chemical su larga scala da idrogeno “Low Carbon”

Sia l'idrogeno “blu” che quello “verde” hanno la potenzialità per rimpiazzare gradualmente l'idrogeno “grigio” negli usi correnti, decarbonizzandone progressivamente la produzione.

Nel breve termine, l'opzione dell'idrogeno “blu” sarà decisamente la più facile da applicare, in particolare per impianti di larga scala.

Nel medio-lungo termine, l'idrogeno “verde” potrebbe diventare più competitivo in termini di costi di produzione e potrebbe essere prodotto a una scala più prossima a quella corrente dell'idrogeno “grigio”, a patto che l'elettricità sia prodotta da parchi dedicati di energia rinnovabile in favorevoli aree geografiche e disponibile a un costo di produzione sufficientemente basso. La co-produzione di ossigeno “verde” potrebbe contribuire allo sviluppo dell'idrogeno “verde”.

Detto questo, l'obiettivo di una decarbonizzazione totale e veloce del settore non si presenta di immediata soluzione e il relativo “zero-carbon puzzle” non facile da risolvere completamente.

In prospettiva l'impiego di idrogeno “low-carbon” potrebbe però non essere limitato al solo settore dell'impiego corrente ma potrebbe essere esteso

con vantaggio ben oltre l'attuale perimetro dei prodotti chimici ai settori “Hard to Abate”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Brown, *Chem. Eng.*, 2019, 937.
- [2] M.W. Twigg, V. Dupont, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2014.
- [3] P. Burmistrz, T. Chmielniak *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2016, **139**, 858.
- [4] *The Future of Hydrogen*, Report prepared by the Int. Energy Agency for the G20, 2019.
- [5] M. Iijima, E. Takahiko, S. Daisuke, *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, 2010, **47**, 37.
- [6] C. Perego, *La Chimica e l'Industria online*, 2022, **VI**(1), 50.
- [7] P. Millet, S. Grigoryev, *Water Electrolysis Technologies. Renewable Hydrogen Technologies*, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [8] O. Schmidt, A. Gambhir *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, **42**, 30470.
- [9] M.P. Bailey, *Chem. Eng. Mag.*, 2020, Apr. 15th.
- [10] J. Danner, *Common Science*, 2016, March 6th, <https://chapelboro.com/town-square/columns/common-science/the-highest-volume-chemical-produced-in-the-world-is>
- [11] A. Tullo, *C&EN*, 2021, March 8th, **99**(8), 20.
- [12] B. Haukelidsæter Eidesen, A. Zambianco, M. Sala, *Nitrogen+Syngas*, 2023, **364**, 43.

Hydrogen Production and its Conversion to Chemicals: a “Zero-Carbon Puzzle”?

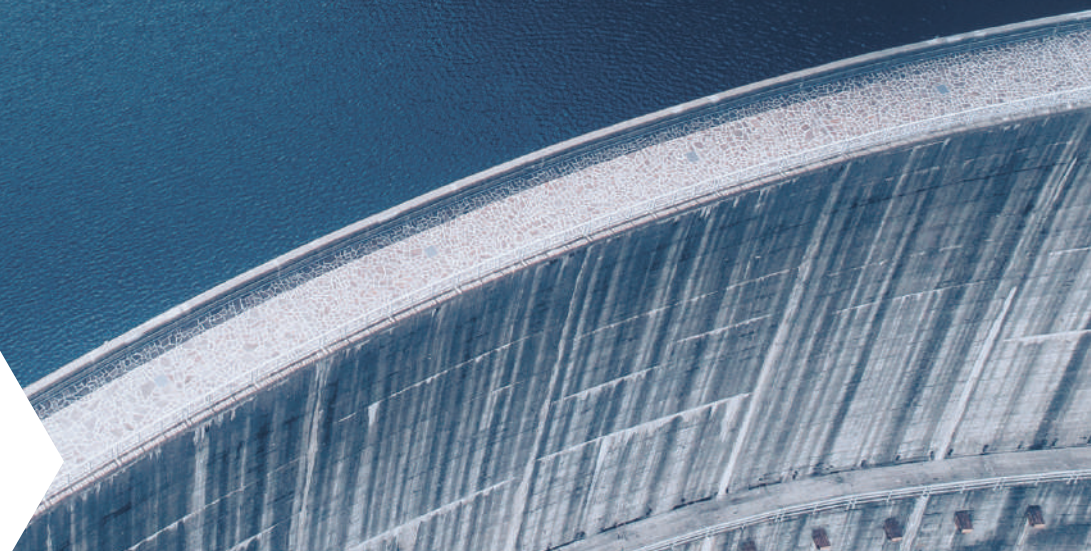
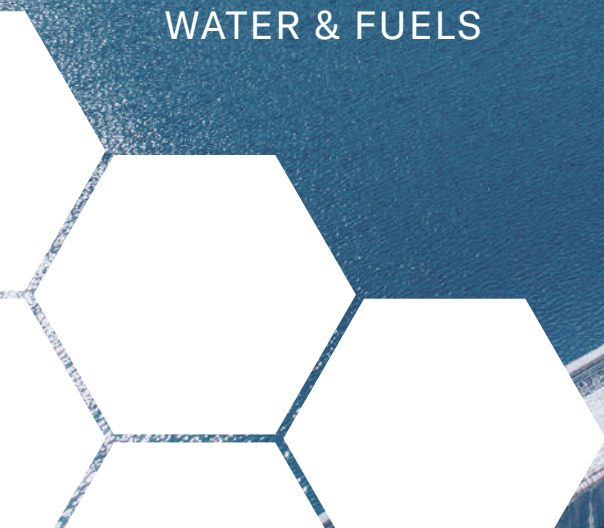
Hydrogen is currently used as an intermediate in the chemical and refining industries; it has a high carbon footprint and is responsible of about 2.5% of CO₂ emissions worldwide. Two are the options for producing “low carbon” hydrogen: partially decarbonized “blue” hydrogen, produced from fossil fuels through CO₂ capture, and the fully decarbonized “green” hydrogen, produced through the electrolysis of water. Pros and Cons of these two options are here examined.



 KELLER

HYDROSTATIC PRESSURE MEASUREMENTS

WATER & FUELS



KELLER SERIES 26X

- For liquid level and fill level measurements
- Highly accurate measured values
- Excellent long-term stability
- Extended lightning protection available
- Analogue & digital interfaces can be combined
- Scalable analogue output (turn-down)
- Many years of maintenance-free operation

keller-pressure.com



Gabriele Centi, Siglinda Perathoner
 Dipartimento ChiBioFarAM dell'Università di Messina (Italia),
 European Research Institute of Catalysis (Bruxelles, Belgio)
 e Consorzio INSTM (centro di riferimento CASPE)
 Gabriele.Centi@unime.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.46>

RIPENSARE LA PRODUZIONE CHIMICA CON H₂ “VERDE”

Questo contributo affronta in maniera critica la problematica della produzione di H₂ “verde”. Dopo aver introdotto la tematica e i limiti della produzione di H₂ da elettrolisi, vengono discussi alcuni esempi di metodi alternativi, evidenziando la possibilità di ridurre i costi, il carbon footprint e l'intensità di energia rinnovabile rispetto all'elettrolisi.

Introduzione

L'industria chimica deve affrontare nel prossimo decennio una prova significativa, innescata dalla transizione energetica e dalle sfide della sostenibilità, ma indotta dalla perdita di competitività ed opportunità dell'attuale modello di produzione. Questo determina una transizione profonda che, per la produzione chimica, implica un cambiamento nelle materie prime, sostituendo il petrolio come fonte energetica e di carbonio, e nella struttura della produzione, passando da sistemi centralizzati su larga scala ad una produzione distribuita (decentralizzata), resiliente ed integrata con le risorse ed esigenze del territorio [1]. In queste transizioni profonde è necessario avere una visione coerente di come si evolverà la produzione e dei cambiamenti futuri superando gli attuali limiti nelle metodologie di valutazione e previsione [2].

Questo scenario generale, che per ragioni di spazio non può essere discusso più in dettaglio, ha implicazioni significative sulla problematica generale di produzione ed utilizzo di H₂ “verde”, tipicamente identificato come la soluzione alla transizione ecologica e sostenibile [3], con impatto rilevante anche nella produzione chimica e di vettori energetici. È quindi necessario, nell'analizzare la produzione chimica con H₂ verde, discutere brevemente in maniera

preliminare la sua fattibilità e se l'elettrolisi è l'unica alternativa da considerare.

Sostenibilità della produzione H₂ verde e suo ruolo nell'industria chimica

La produzione di idrogeno verde, come convenzionalmente intesa, presuppone aumenti molto elevati nella produzione e nell'impiego di risorse energetiche rinnovabili, principalmente eoliche e solari, che sono tuttavia in forte competizione nell'uso con altre applicazioni. Ne consegue che la produzione di H₂ per elettrolisi dovrà utilizzare energia elettrica solo in parte prodotta da fonti rinnovabili, proba-

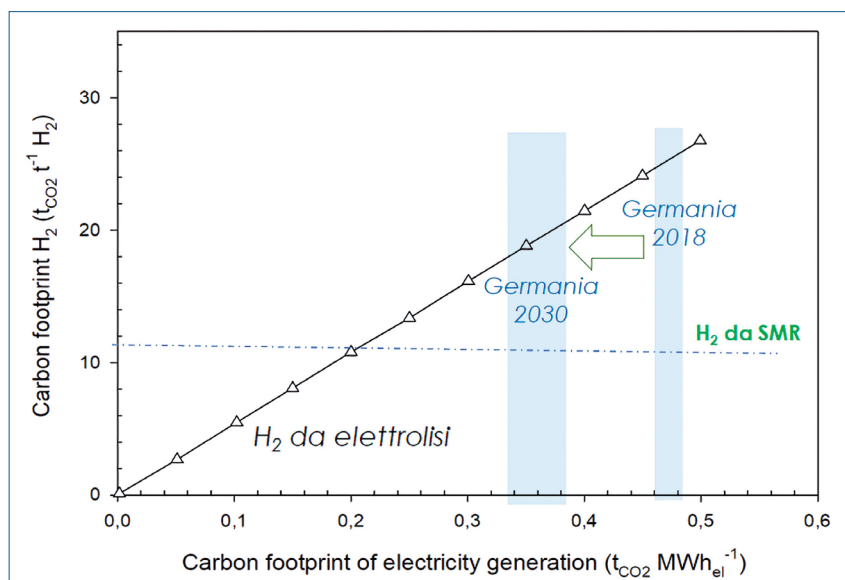


Fig. 1 - CF dell'H₂ verso quella dell'energia elettrica generata, ove la linea tratteggiata riporta la situazione attuale di H₂ prodotto per SMR ed il CF attuale e previsto per il 2030 in Germania (incluso il sistema di distribuzione)



bilmente sotto il 50% fino al 2050. In questo scenario [4], l'uso di H₂ da elettrolisi si prevede porti ad un aumento invece che una diminuzione delle emissioni di GHG, come evidenziato nella Fig. 1, che riporta il *carbon footprint* (impronta del carbonio) dell'idrogeno verso quella dell'energia elettrica generata. La linea tratteggiata riporta la situazione attuale di H₂ prodotto per *steam methane reforming* (SMR, reforming con vapore del metano) e il *carbon footprint* (CF) attuale e previsto per il 2030 in Germania (incluso il sistema di distribuzione). Se si analizza la trasformazione del sistema elettrico verso la produzione di H₂ ed il suo stoccaggio [5], solo circa il 26% dell'energia (rinnovabile) iniziale risulta utilizzabile in un sistema basato su H₂ "verde". Ne consegue che:

- occorre ridurre l'effettivo (totale) CF (e il costo) della produzione di H₂ verde;
- è necessario sviluppare soluzioni efficienti per i vettori H₂ (per consentire la produzione remota e un'economia basata su H₂/rinnovabili); questo obiettivo non è raggiungibile (o solo parzialmente) per via H₂ blu (SMR + stoccaggio CO₂) né per via "verde" (elettrolisi).

Le implicazioni dal punto di vista tecnologico sono che:

1. occorre sviluppare metodi alternativi per produrre H₂ (con minore intensità di uso di energia rinnovabile e CF, quest'ultimo possibilmente negativo);
2. bisogna sviluppare metodologie che portino direttamente alla produzione di vettori H₂ con la valorizzazione della reazione anodica, rispetto alla produzione di O₂ nell'elettrolisi convenzionale;
3. serve integrare lo stoccaggio diretto di energia chimica nella rete (oltre sistemi PtX, power-to-X);
4. occorre produrre H₂ direttamente dall'energia solare in modalità continua (24h).

Per limiti di lunghezza, verrà affrontato solo il primo punto. Per gli altri aspetti si rimanda ad alcune pubblicazioni e reviews recenti [1, 6-9].

Alternative alla produzione di H₂ verde da elettrolisi

Produrre H₂ da rifiuti, in particolare dalla parte delle plastiche non riciclabile/rigenerabile e dalla parte organica non compostabile di rifiuti urbani, oltre che da altri scarti di agricoltura, produzione alimentare e silvicoltura, oppure dell'industria, rappresenta

un'ovvia possibilità. Ci sono varie vie per produrre idrogeno da questi scarti, ma, dal punto di vista industriale, il problema è la grande variabilità in entrata, sia come composizione che contenuto di inorganici. La formazione di sottoprodotti quali *tars* e la necessità di una purificazione spinta dei prodotti di reazione, oltre che criteri di costi e gestione, porta a preferire tecnologie di gassificazione per produrre H₂ da questi rifiuti [10]. La tecnologia è competitiva, con costi di produzione attorno 0,20/0,25 € per Nm³ di H₂ [10], ed implementata industrialmente, ad esempio da Eni a Porto Marghera. Tuttavia, il CF è elevato, anche deducendo il contributo della CO₂ biogenica dei rifiuti, attorno (come CO₂ eq.) a 1,7 kg per Nm³ H₂ [10], di cui la parte non-biogenica è circa il 55% (ma dipende dal tipo rifiuti). Come confronto, il CF (diretto ed indiretto) del SMR è 0,91 kg CO₂ per Nm³ H₂. Quindi l'H₂ da rifiuti non può essere considerata una tecnologia a basso CF.

La produzione di H₂ via SMR (circa 94 Mt nel 2021) è oggi la tecnologia di produzione più diffusa. Il CF deriva per circa metà dall'energia necessaria al processo endotermico di conversione del metano con vapor d'acqua, fortemente condizionato dal trasferimento di calore. L'elettificazione del reattore, ovvero il riscaldamento per effetto Ohmico/Joule tramite elementi riscaldanti elettrici inseriti all'interno di monoliti catalitici, permette di evitare l'uso (ed emissioni associate di CO₂) di metano per fornire il calore necessario alla reazione. Inoltre, essendo a contatto ravvicinato con il catalizzatore, deposto in strato sottile sulle pareti interne del monolito, questa tecnologia permette di migliorare significativamente il trasferimento di calore, ovvero intensificare il processo e l'efficienza energetica (minori dispersioni). La tecnologia di elettrificazione permette di produrre H₂ con un CF attorno a 0,55-0,6 kg CO₂ per Nm³ H₂, che può essere abbassato usando biometano. Lo sviluppo di un impianto pilota da 250 kW (TRL 6) è l'obiettivo del progetto EU EreTech (Electrified Reactor Technology, progetto 101058608). La tecnologia consente la sostituzione degli attuali reattori con nuovi più compatti, consentendo il *retrofitting* negli impianti attuali (quando sia disponibile energia elettrica rinnovabile), ma, essendo scalabile, anche di sviluppare impianti dedicati compatti e distribuiti. Dal punto di vista dell'intensità di uso di energia rinnovabile, rispetto

ai circa 50-55 kWh per kg H₂ necessari per l'elettrolisi, occorrono solo circa 14 kWh per kg H₂, quindi diminuendo fortemente la richiesta di energia elettrica rinnovabile. Inoltre, il consumo di acqua si riduce di un terzo, mitigando anche da questa prospettiva l'impatto sull'ambiente. Si tratta, quindi, di una tecnologia di transizione che permette l'aumento della sostenibilità nel processo di trasformazione. Tuttavia, sebbene vi sia un forte interesse industriale, la ricerca fondamentale su questi aspetti è ancora molto carente.

Un'alternativa al SMR è la decomposizione (pirolisi) del metano, che, invece di produrre CO_x, produce C solido.

Se i) il processo usa solo energia rinnovabile, ii) si utilizza come alimentazione biometano, e iii) si ottiene una forma di carbone (quali nanotubi od altre tipologie di nanocarboni) che può essere impiegata per addizione in compositi, il CF può risultare negativo ed il costo di produzione da un terzo alla metà di quello da elettrolisi. Inoltre, l'intensità di uso di energia elettrica è inferiore a quella per SMR elettrificato. Tuttavia, il problema è la tecnologia attuale. Vi sono due tipi di processi catalitici:

- i) basato su nanoparticelle metalliche (quali nichel) supportate, ove il metano decompone generando nanofilamenti di carbonio;
- ii) basati su metalli/sali fusi ove avviene la separazione del carbone sulla superficie del catalizzatore in forma fusa (liquido).

Entrambe le tecnologie hanno notevoli limiti applicativi, per cui BASF ha sviluppato un processo a letto fluido usando carbone come catalizzatore. Il processo opera in continuo e il carbone generato si accresce sul catalizzatore stesso. Tuttavia, il processo opera ad oltre 1000 °C, formando un carbone di bassa qualità e parte dell'H₂ deve essere utilizzato per fornire il calore necessario ad operare oltre 1000 °C.

Operando a temperature più basse, attorno a 600-700 °C, i vantaggi sarebbero notevoli:

- i) si può lavorare con un sistema elettrificato evitando di usare parte dell'H₂ come fonte di calore

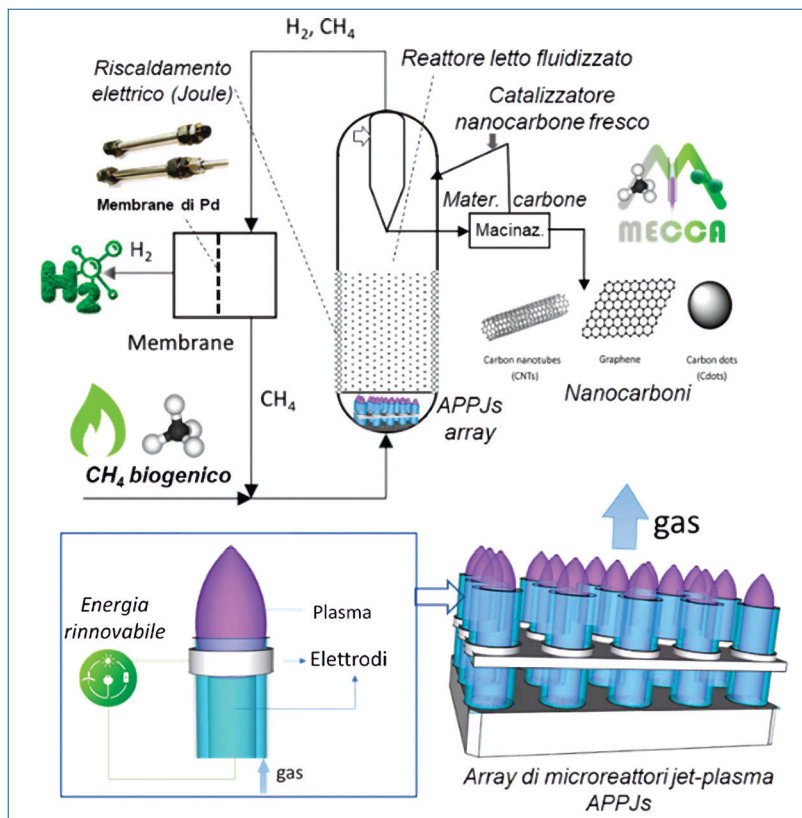


Fig. 2 - Schema del processo MECCA per la produzione di H₂ con CF negativo per la decomposizione del biometano assistita da plasma non termico

(quindi aumento produttività);

- ii) sono fortemente limitate le problematiche di resistenza dei materiali;
- iii) possono essere ottenuti materiali carboniosi di qualità, con valore commerciale.

Il progetto MECCA (RSH2A_000002) finanziato dal MITE ha come obiettivo lo sviluppo di questa tecnologia, usando un processo assistito dal plasma non-termico per attivare il biometano impiegando catalizzatori a base di nanocarboni difettivi per operare a temperature inferiori a 700 °C. Lo schema del processo è presentato in Fig. 2. Nonostante le potenzialità di questo approccio, non vi sono attualmente studi in questa direzione e, quindi, vi è una mancanza di studi fondamentali su questi aspetti.

Conclusioni

La discussione è stata limitata solo ad alcuni esempi di possibilità di produzione alternativa di H₂ a basso CF per limiti di spazio, ma risulta evidente che esistono varie soluzioni oltre all'elettrolisi per produrre H₂ verde. Queste, sebbene ancora in fase



di sviluppo, consentono potenzialmente di abbassare sia i costi che il CF dell' H_2 verde ed è sorprendente come, quindi, l'attenzione alle alternative all'elettrolisi abbia ricevuto finora scarsa attenzione sia in letteratura che da parte del pubblico. Vi sono, inoltre, vari aspetti aggiuntivi riguardo alla produzione integrata di vettori di H_2 (da LOHC a NH_3), alle tecnologie di stoccaggio chimico dell'energia rinnovabile e allo sviluppo di dispositivi fotoelettrocatalitici con stoccaggio integrato dell' H_2 in forma di acido formico. Si rimanda ad alcune pubblicazioni e reviews recenti [1, 6-9] per questi aspetti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Green Chemistry*, 2022, **24**, 7305.
- [2] G. Centi, G. Iaquaniello, S. Perathoner, *BMC Chemical Engineering*, 2019, **1**, 5.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, in *Utilization of Hydrogen for Sustainable Energy and Fuels*, M. Van de Voorde (Ed.), vol. 3, De Gruyter, 2021, pp. 137-156.
- [4] N. Tenhumberg, K. Bükler, *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, **92**, 1586.
- [5] M. Wanner, *Eur. Phys. J. Plus*, 2021, **136**(5), 593.
- [6] C. Ampelli, D. Giusi *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**, 1644.
- [7] G. Centi, S. Perathoner *et al.*, *Chemical Communications*, 2023, **59**, 3005.
- [8] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today*, 2023, **423**, 113935, DOI: [10.1016/j.cattod.2022.10.017](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.017)
- [9] G. Papanikolaou, G. Centi *et al.*, *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, **43**, 1194.
- [10] A. Borgogna, G. Centi *et al.*, *Science of The Total Environment*, 2022, **827**, 154393.

Rethinking Chemical Production with 'Green' H_2

This contribution critically addresses the issue of "green" H_2 production. After introducing the topic and the limits of the production of H_2 from electrolysis, some examples of alternative methods are discussed, highlighting the possibility of reducing costs, carbon footprint and intensity of use of renewable energy compared to electrolysis.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

 **AGICOM** S.r.l.
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it





DECARBONIZZARE CON GLI *E-FUELS*

La decarbonizzazione dei processi di conversione dell'energia riveste un ruolo chiave per contrastare i cambiamenti climatici. In questo articolo, attraverso un caso studio, vengono discusse le principali sfide tecnologiche e le principali opportunità associate all'industrializzazione di processi decarbonizzati, a partire dallo sviluppo di nuovi catalizzatori, processi e reattori catalitici compatti e flessibili.

Le ragioni per le quali è urgente decarbonizzare la nostra economia sono note e gli eventi climatici estremi dei quali il nostro Paese è stato vittima anche recentemente ci ricordano con forza che il tempo a disposizione per intervenire è sempre più limitato. Ma quali settori decarbonizzare in modo prioritario? I dati disponibili risalenti al periodo pre-pandemico [1] ci dicono che le emissioni di gas serra provengono per circa il 75% dai processi di conversione dell'energia (Fig. 1): è dunque evidente che la decarbonizzazione debba partire proprio da questo settore.

Delle emissioni di gas serra derivanti dal settore dell'energia, oltre il 20% dipende dai trasporti [2]. L'attuale penetrazione nei trasporti dei carburanti

fossili a bassa impronta carbonica, quali il gas naturale, è, infatti, assai modesta. Lo sviluppo carburanti decarbonizzati, dunque, non solo è cogente (vedasi il piano europeo *Fit for 55*), ma rappresenta un'opportunità industriale e di sviluppo da non perdere. Per evidenziare le sfide e le opportunità della transizione energetica nell'ambito dell'industria dei combustibili, in questo articolo viene presentato un caso studio relativo allo sviluppo di processi catalitici in grado di sintetizzare combustibili liquidi partendo da CO_2 e H_2O e sfruttando energia rinnovabile.

Prima di fare ciò, è doveroso contestualizzare questo tema. I combustibili sintetizzati a partire da anidride carbonica e acqua, impiegando energia rinnovabile, sono detti *e-fuels*. I processi di sintesi

di *e-fuels* vengono definiti PTX, *Power-to-X*, perché in essi l'energia elettrica (*power*) viene convertita in energia chimica sotto forma di molecole diverse (X). L'impiego di energia rinnovabile, unito al fatto che il carbonio degli *e-fuels* deriva da CO_2 prodotta come sottoprodotto di processi industriali (la cosiddetta CO_2 inevitabile [3]), ovvero è di origine biogenica [4], o ancora è catturata dall'aria (DAC, *Direct Air Capture* [5]) o dagli oceani (DOC, *Direct Ocean Capture* [6]), rende gli elettro-combustibili di

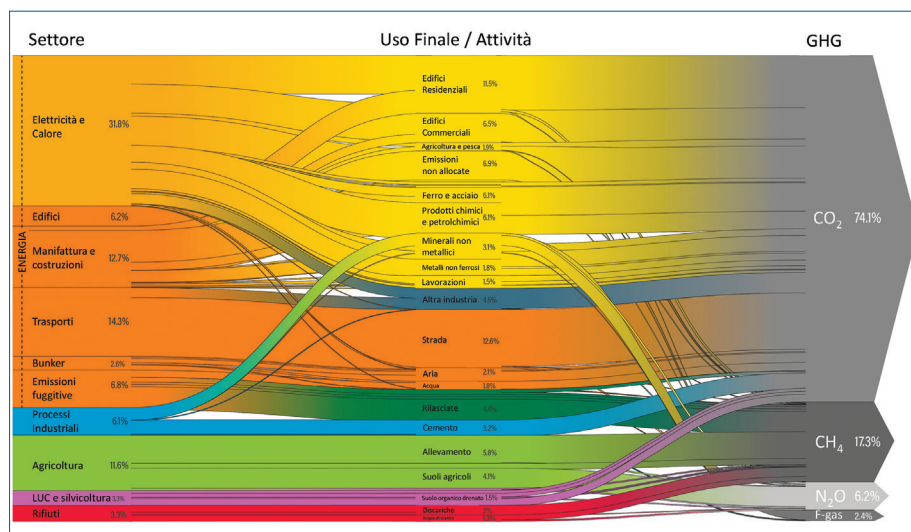
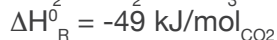
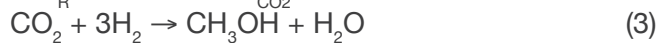
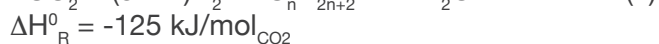
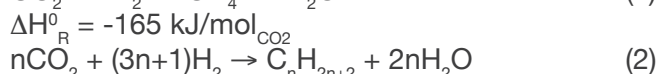


Fig. 1 - Emissioni mondiali di gas serra, anno 2019



particolare interesse nell'ambito dello sviluppo di un'economia neutrale dal punto di vista carbonico. Tra gli *e-fuels* di interesse per il settore dei trasporti vi sono il metano, prodotto attraverso la reazione (1), gli idrocarburi a catena lunga (2) e il metanolo (3) e i suoi derivati:



Per quanto ciascun processo di sintesi di *e-fuels* abbia delle sfide tecnologiche peculiari da affrontare nel passaggio dal laboratorio all'industria, esistono tre aspetti che richiedono particolare attenzione in tutti i processi di interesse. Il primo di essi è la necessità di sviluppare catalizzatori in grado di accelerare la reazione di sintesi dell'elettro-combustibile e guidare la selettività del processo, in modo da renderlo sostenibile e competitivo a livello economico: le reazioni di idrogenazione della CO_2 , infatti, in assenza di catalizzatore procedono a velocità estremamente ridotte e spesso portano alla formazione di grandi quantità di CO e altri sottoprodotti.

Tali reazioni, peraltro, sono esotermiche, spesso anche fortemente. Questo implica la necessità di sviluppare reattori in grado di asportare efficacemente il calore rilasciato sulla superficie catalitica, il che non è semplice specialmente nei reattori compatti, necessari ai processi PTX. Esiste poi un tema associato alla necessità di progettare reattori flessibili, ovvero in grado di lavorare in presenza di significative variazioni di carico per seguire il profilo di produzione di potenza elettrica rinnovabile. La progettazione di reattori intensificati è, dunque, il secondo tema comune allo sviluppo industriale di processi PTX. In ultimo, esiste un tema legato al design del processo. Le reazioni di sintesi di *e-fuels*, infatti, per raggiungere una sufficiente efficienza energetica

devono operare con elevati livelli di conversione dei reagenti in prodotti, anche in presenza di importanti limitazioni termodinamiche. Lo sviluppo di reattori catalitici in grado di favorire sia la termodinamica che la cinetica delle reazioni di interesse è, quindi, chiave, così come lo sviluppo di configurazioni di impianto che consentano la massimizzazione della conversione per passaggio e il riciclo dei reagenti non convertiti.

La gran parte della letteratura scientifica si focalizza sullo sviluppo di formulazioni catalitiche intensificate, che, certamente, è uno dei temi più studiati a livello accademico. Ad oggi, sono stati identificati catalizzatori con attività, selettività e stabilità compatibili con l'industrializzazione della maggior parte dei processi PTX. Al contrario, molto resta da fare in merito al design di reattore e processo.

Il prosieguo di questo lavoro, pertanto, si focalizzerà su questo aspetto, che richiede uno sforzo sperimentale notevole e l'impiego di impianti pilota di taglie non comuni per un laboratorio di ricerca (Fig. 2). Tale aspetto verrà in particolare discusso con riferimento ai processi PTL (*Power-to-Liquids*), tramite i quali è possibile ottenere idrocarburi liquidi da CO_2 , H_2O ed energia elettrica.

In Fig. 3 sono mostrate le diverse alternative di processo ad oggi proposte per applicazioni PTL, nelle quali il CO è un intermedio chiave. In tutti i casi il prodotto ottenuto è un crudo sintetico, ossia una misce-



Fig. 2 - Impianto pilota per lo studio della sintesi di Fischer-Tropsch, installato al Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano nell'ambito del progetto INTENT (<https://www.intent.polimi.it>)

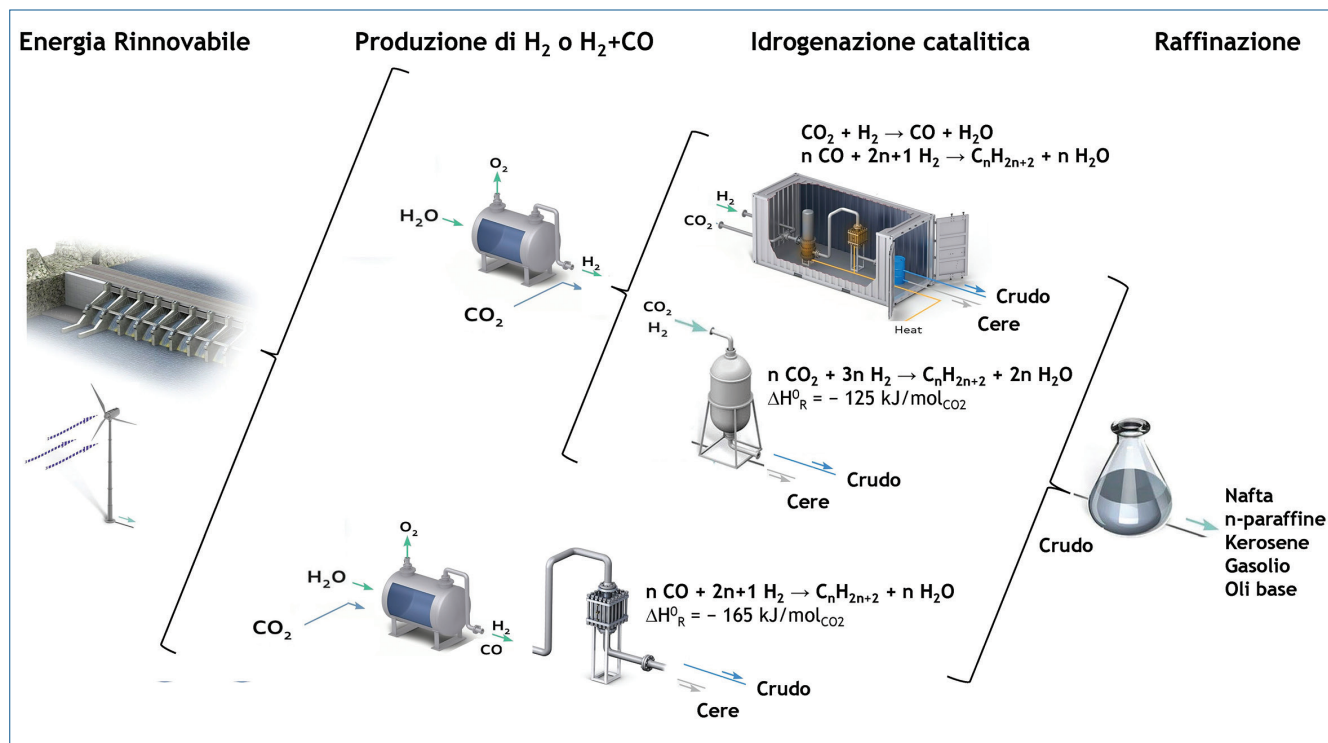
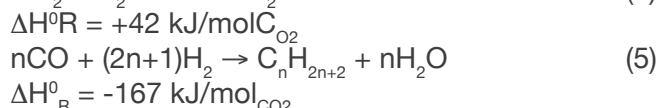


Fig. 3 - PTL via CO: alternative disponibili

la di idrocarburi a diversa lunghezza di catena, grado di ramificazione e insaturazione, che deve essere raffinata per ottenere il taglio idrocarburico liquido di interesse. Tra questi ultimi, anche alla luce dell'iniziativa europea *ReFuelEU Aviation*, particolare interesse è stato recentemente rivolto all'elettro-cherosene (e-cherosene), un miscela sintetica di idrocarburi di alta qualità con proprietà simili al cherosene fossile ottenuta per raffinazione del crudo PTL, ma esente da aromatici, zolfo e altri eteroatomi.

La prima via rappresentata in Fig. 3, ritenuta oggi quella a maggiore TRL (*Technology Readiness Level*) e dimostrata per la prima volta nel 2015 a Dresda con l'impianto *Fuel 1* in grado di produrre 1 barile di crudo al giorno, consiste nell'impiegare la potenza elettrica rinnovabile per produrre idrogeno (e ossigeno) in un elettrolizzatore, per poi utilizzare l'idrogeno così prodotto in un primo reattore catalitico, ove l'anidride carbonica è ridotta a monossido di carbonio tramite la reazione di reverse-water-gas-shift (rWGS (4)), e poi ancora in un secondo reattore ove il CO è convertito in idrocarburi tramite la sintesi di Fischer-Tropsch (FT (5)) su catalizzatori a base di cobalto. Questi ultimi sono particolarmente apprezzati per la loro elevata

selettività a idrocarburi pesanti [7]:



Nel 2026, in Norvegia, è previsto l'avvio della produzione nel primo impianto commerciale che implementa questa filiera e che produrrà 8 kt/a (equivalenti a 10 ML/a) di crudo, poi raffinato per massimizzare la produzione di SAF (*Sustainable Aviation Fuel*). L'impianto, di proprietà della società Nordic Electrofuel, è stato recentemente finanziato con 40 M€ nell'ambito dei fondi per l'innovazione europei. Nel frattempo, anche Repsol, in Spagna, e Sasol, in Germania, stanno sviluppando - tra gli altri - una loro tecnologia per implementare industrialmente questa filiera: attualmente la ricerca è alla scala pilota.

La seconda via rappresentata in Fig. 3 fonde i due step di rWGS e FT in uno solo, sfruttando la capacità dei catalizzatori a base di ferro di attivare entrambe le reazioni di idrogenazione alle medesime condizioni operative [7]. La stechiometria



della reazione (2), che è denominata sintesi di Fischer-Tropsch modificata, è data dalla somma delle stechiometrie delle reazioni (4) e (5). Tale alternativa, per quanto dotata di grandi potenzialità, è oggi quella a più basso TRL e necessita di ulteriori miglioramenti legati anche all'ottimizzazione del catalizzatore prima di poter essere dimostrata in ambiente rilevante [8].

La terza e ultima via rappresentata in Fig. 3 prevede di produrre gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) in un co-elettrolizzatore di alta temperatura alimentato ad energia rinnovabile, per poi convertire la miscela così ottenuta in un reattore FT con catalizzatori al cobalto. Questa alternativa, rispetto alla prima menzionata, ha il vantaggio di evitare l'energivoro stadio di rWGS e di sfruttare catalizzatori FT già consolidati, ma introduce il co-elettrolizzatore, che è un componente particolarmente innovativo, al momento mai applicato per processi industriali. Va peraltro detto che la filiera PTL via co-elettrolisi è già stata già validata alla scala pilota [9] e che recentemente, la compagnia Norsk e-fuel ha annunciato che dal 2026 sarà operativo in Norvegia il primo impianto commerciale in grado di produrre 40 kt/a (equivalenti a 50 ML/a) di crudo da destinare prevalentemente a SAF.

Qualunque sia la via adottata, lo stadio di sintesi di idrocarburi, estremamente esotermico, deve essere condotto in modo da raggiungere elevate conversioni per passaggio, massimizzando la selettività del processo a idrocarburi liquidi. Per far ciò, in considera-

zione del fatto che i catalizzatori FT perdono prestazioni e stabilità quando il rapporto $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ all'interno del reattore supera un livello soglia, si preferiscono reattori a letto fisso, che operano secondo schemi di flusso a pistone. I classici reattori multitubolari impaccati, tuttavia, a seguito della perdita di efficienza dei meccanismi di scambio termico convettivo, non sono in grado di garantire le prestazioni necessarie alla scala compatta richiesta dalle applicazioni PTL. Per questo, negli ultimi anni, sono state proposte soluzioni alternative [10].

Tra queste, le due considerate più promettenti sono attualmente i reattori a microcanali e i reattori multitubolari con inserti metallici ad elevata conducibilità termica. I primi, proposti commercialmente da società specializzate come Ineratec [11] e Velocys [12], per quanto siano molto performanti, rappresentano un cambio di paradigma nel design dei reattori catalitici industriali, il che richiede lo sviluppo di nuove modalità di gestione delle operazioni e di manutenzione. La sfida oggi è verificarne l'affidabilità e la flessibilità di esercizio. Per questo, c'è molta aspettativa per l'implementazione industriale della tecnologia PTL da parte di Norsk e-fuel, che sfrutterà i reattori a microcanali prodotti da Ineratec.

I secondi invece, sono ancora alla fase di sviluppo pre-industriale, ma hanno il grande pregio di mantenere inalterato il design del reattore, che resta un fascio tubiero refrigerato esternamente. Ciò che cambia è l'interno di ciascun tubo, nel quale

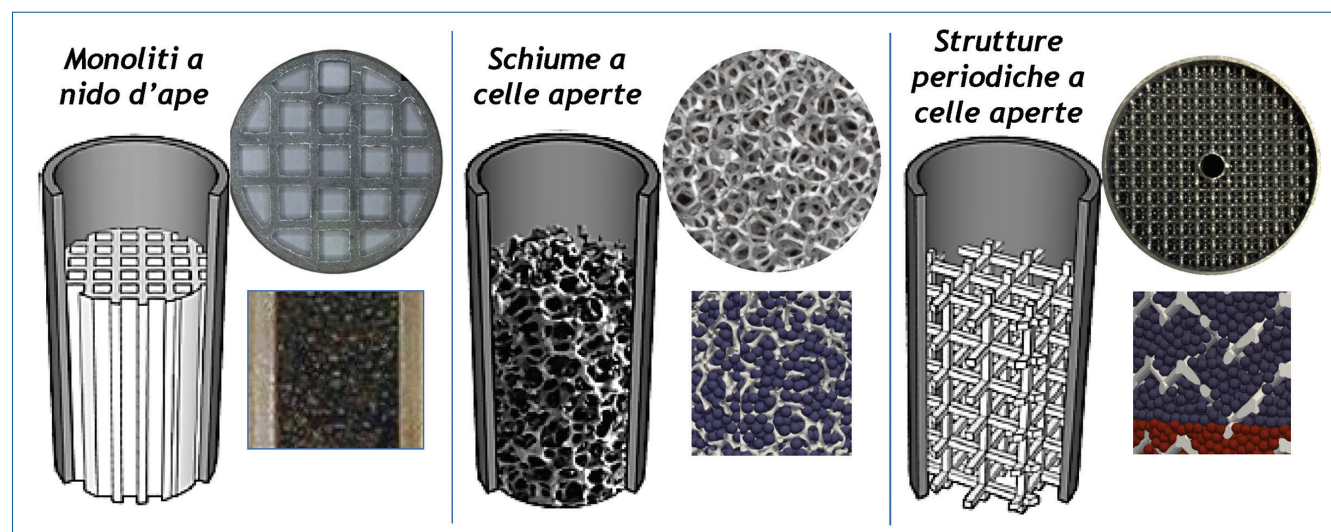


Fig. 4 - Inserti conduttivi adatti all'impiego in reattori multitubolari refrigerati esternamente, compatti

trova alloggiamento un inserto conduttivo (monolita a nido d'ape [13], schiuma a celle aperte [14] o struttura periodica a celle aperte [15]) nel quale viene impaccato il catalizzatore sotto forma di microsferi (Fig. 4). Questo consente di sfruttare la conduzione come meccanismo di scambio termico alternativo, o in taluni casi addizionale, alla convezione [10], consentendo di raggiungere coefficienti globali di scambio almeno un ordine di grandezza superiore rispetto a quello dei letti impaccati tradizionali di pari dimensione. Ne risulta una migliore regolazione della temperatura, da cui deriva un controllo ottimale della selettività del processo e una maggiore stabilità del catalizzatore [16].

Oltre a quelle menzionate, esistono diverse altre sfide tecnologiche che è necessario affrontare nell'ambito dell'industrializzazione dei processi PTL, a partire dal fatto che i processi di cattura della CO₂ dall'aria e dall'acqua, di rWGS e di coelettrólisi, tra gli altri, necessitano di ulteriore sviluppo. Per approfondimenti il lettore interessato può riferirsi ad un recente lavoro di rassegna di ricercatori portoghesi [17].

Alle sfide tecnologiche, poi, si aggiunge una sfida di business, ossia quella di rendere i carburanti liquidi da PTL competitivi rispetto a quelli di origine fossile o, ancora, rispetto a quelli di origine biologica, come ad esempio gli oli vegetali idrogenati (HVO). Per vincere questa sfida, al di là delle imposizioni di legge ed eventuali politiche incentivanti, è importante che il costo dell'energia elettrica rinnovabile si riduca, il che è atteso nei prossimi anni, e che l'efficienza dei processi di produzione continui ad aumentare. Da questo punto di vista la catalisi e l'ingegneria delle reazioni chimiche e di processo, oltre all'integrazione di processo, giocano un ruolo fondamentale, in grado di cambiare la penetrazione degli *e-fuels* nel settore dei trasporti. È dunque fondamentale continuare a fare ricerca in ambito PTL, così come in tutte le altre tecnologie PTX in grado di decarbonizzare il settore dei trasporti e, più in generale, il settore della conversione di energia.

Dedica

Questo articolo è dedicato alla memoria di Barbara Picutti, collega recentemente scomparsa, per molti anni responsabile dei progetti di ricerca e sviluppo in ambito PTX presso Tecnimont SpA.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IEA (2022), Greenhouse Gas Emissions from Energy database, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/greenhouse-gas-emissions-from-energy>
- [2] Climate Watch. 2022, Washington, DC: World Resources Institute, <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>
- [3] F. d'Amore, A. Nava *et al.*, *Energy Convers. Manag.*, 2023, **289**, 117170.
- [4] R. Rinaldi, G. Lombardelli *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2023, **393**, 136259.
- [5] J. Rivero, A. Lieber *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **470**, 143868.
- [6] D.W. Keith, G. Holmes *et al.*, *Joule*, 2018, **2**, 1573.
- [7] C.G. Visconti, M. Martinelli *et al.*, *Catal. Today*, 2016, **277**, 161.
- [8] L. Falbo, M. Martinelli *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 13146.
- [9] https://www.kopernikus-projekte.de/en/projects/p2x/ptx_plants
- [10] E. Tronconi, G. Groppi *et al.*, *Curr. Op. Chem. Eng.*, 2014, **5**, 55.
- [11] <https://www.ineratec.de>
- [12] <https://velocys.com>
- [13] M. Paturzo, M. Favaretto *et al.*, *WO/2014/102350*.
- [14] L. Fratolocchi, C.G. Visconti *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2018, **349**, 829.
- [15] L. Fratolocchi, G. Groppi *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2020, **386**, 123988.
- [16] C.G. Visconti, M. Panzeri *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, submitted.
- [17] D.T. Pio, A.C.M Vilas-Boas *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **463**, 142317.

Decarbonizing with *E-fuels*

The decarbonization of processes for the conversion of energy plays a key role in fighting climate change. In this article, through a case study, the main technological challenges and the main opportunities associated with the industrialization of decarbonized processes are discussed, starting from the development of new catalysts, processes and compact and flexible catalytic reactors.

Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 109 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 13 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

www.chemistry-europe.org

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



Silvia Bordiga
Dipartimento di Chimica, NIS Centro Interdipartimentale
e di Riferimento INSTM
Università di Torino
silvia.bordiga@unito.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.56>

IL METANOLO: UN VETTORE ENERGETICO SU CUI PUNTARE IN QUESTA FASE DI TRANSIZIONE?

Il metanolo è da molti considerato una molecola strategica per stoccare in maniera indiretta energia rinnovabile in energia chimica. Infatti, se il metanolo fosse prodotto dall'idrogenazione della CO₂ tramite l'uso di idrogeno verde, si avrebbe un apporto al contenimento delle emissioni di CO₂, derivanti dalla combustione di risorse fossili. Inoltre, il metanolo potrebbe essere il target di elezione per una reazione di ossidazione parziale di bio-metano proveniente da fonti disperse (non da un giacimento di gas naturale), riducendo l'impatto delle reazioni di "steam reforming" e "water gas shift".

Grazie al lavoro dell'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [1], dagli anni Novanta disponiamo di rapporti periodici che ci forniscono l'analisi di moltissimi dati ambientali raccolti, permettendoci di avere una visione globale sui cambiamenti climatici in atto. Dal sesto ed ultimo rapporto dell'IPCC [2], è chiaro che il contenimento dell'aumento di temperatura al di sotto dei 2 °C entro il 2100, richiede azioni profonde sulla riduzione delle emissioni di gas serra e, in particolare, della CO₂. I timori per gli effetti del cambiamento climatico stanno accelerando le azioni volte alla riduzione delle emissioni di CO₂ mediante la sostituzione delle fonti fossili, rivolgendosi a vettori energetici più compatibili con l'uso di fonti energetiche rinnovabili. In questo contesto, il trasporto elettrico e l'idrogeno sembrano essere i vettori di elezione, anche se nascondono non poche limitazioni e controindicazioni, sollecitando lo sviluppo di soluzioni, se non alternative, per lo meno complementari [3-5]. Per quanto riguarda l'idrogeno, l'elevato contenuto energetico per unità di peso, deve fare i conti con la sua bassissima densità, che impone l'impiego di altissime pressioni, per poter raggiungere una densità energetica volumetrica di interesse per

le applicazioni su larga scala. A titolo di esempio, consideriamo che ottenere la stessa densità energetica volumetrica del metano a 10 °C e 70 bar richiede per l'idrogeno una pressione di 320 bar a parità di temperatura. A parte le difficoltà derivanti dalla bassissima densità dell'idrogeno, bisogna anche considerare la sua alta permeabilità in molti materiali, che ne limita considerevolmente l'impiego nelle normali reti di distribuzione, richiedendo forti investimenti per l'uso di materiali totalmente inerti ed impermeabili. Queste considerazioni, che riguardano gli aspetti di trasporto e stoccaggio, si sommano a difficoltà e costi con cui l'idrogeno è prodotto da fonti rinnovabili tramite l'elettrolisi dell'acqua (processo che richiede moltissima energia ed è giustificabile solo se l'energia elettrica impiegata non può essere usata o immagazzinata diversamente). Nel caso in cui si consideri sostenibile la produzione di idrogeno tramite l'elettrolisi, è opinione di molti ricercatori che al posto di usare l'idrogeno come carrier energetico, sia preferibile scegliere dei vettori energetici liquidi (idrocarburi) in modo da assicurare una densità energetica volumetrica maggiore. Se in questo modo si potesse considerare l'uso di CO₂, come fonte di carbonio,

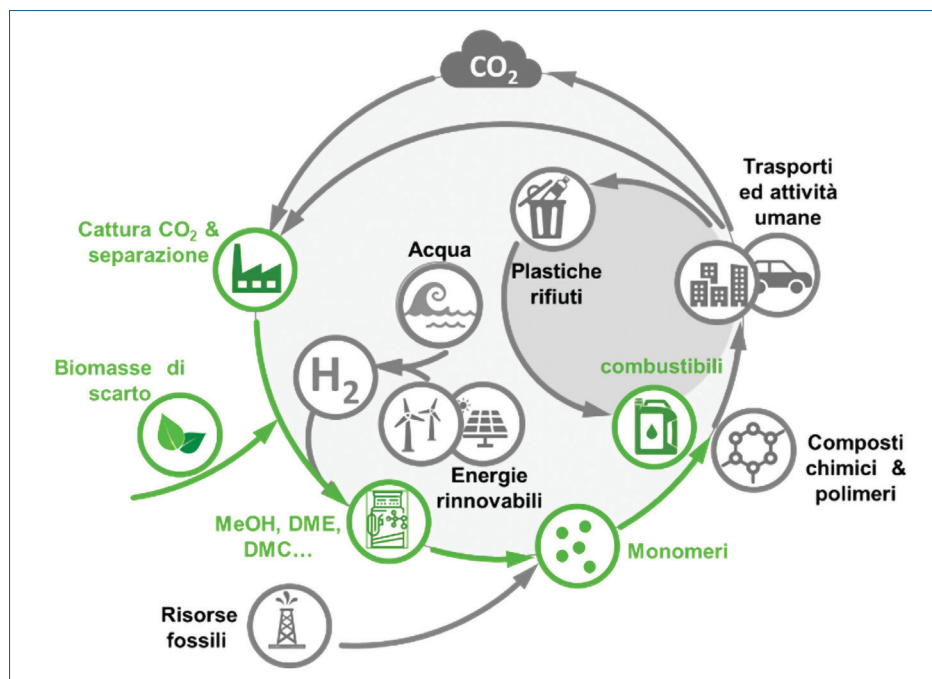


Fig. 1 - Il ciclo del carbonio antropogenico. In verde sono evidenziate le parti che interessano la sintesi e l'uso del metanolo, visto come un vettore energetico

si chiuderebbe il ciclo in pareggio, nel momento in cui l'idrocarburo prodotto venisse sottoposto a combustione [4, 5].

La Fig. 1 rappresenta un ciclo del carbonio integrato in cui in verde sono state evidenziate le parti che interessano più specificatamente la molecola del metanolo. Il metanolo diverrebbe così una molecola “snodo”, sia per l’approvvigionamento di energia sia come punto di partenza per la sintesi di un’ampissima varietà di molecole organiche. Il metanolo è stato proposto come vettore energetico di elezione dal premio Nobel per la Chimica Olah circa vent’anni fa, prima in un articolo e poi in un intero libro [6, 7]. Secondo Olah, il metanolo è un vettore di energia liquida facile da maneggiare, trasportare e stoccare. In particolare, il settore dei trasporti potrebbe usare il metanolo senza quasi cambiare nulla nelle infrastrutture. Grazie al suo alto numero di ottani, il metanolo è un ottimo sostituto della benzina per i motori a combustione interna (ICE), può essere utilizzato nelle celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC), o per alimentare turbine a gas. Per semplice disidratazione, dal metanolo si ottiene il dimetil etere (DME), che è un eccellente sostituto del carburante diesel e può essere usato come gas per uso domestico,

sostituendo il gas di petrolio liquefatto (GPL) ed il gas naturale liquefatto (GNL). Infine, oltre che essere usato come carburante, il metanolo è anche un conveniente punto di partenza per produrre olefine leggere (etilene, propilene) e praticamente qualsiasi idrocarburo di sintesi. Il metanolo può essere prodotto, oltre che da fonti fossili tramite l’uso del gas di sintesi, da biomasse, tramite dei processi fermentativi oppure, ancora, dalla CO₂, che così verrebbe consumata e aiuterebbe a chiudere il ciclo del carbonio “in pareggio”. Seppur concettualmente semplice, questo approccio risulta molto complesso, considerando

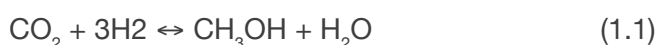
che la CO₂ deve essere anzitutto raccolta e resa disponibile ad alta concentrazione e purezza.

Alcune tecnologie per la cattura di CO₂, sia post che pre-combustione, sono disponibili già da molto tempo, ma una loro applicazione su vasta scala è limitata a causa dei costi elevati, sia di investimento che di mantenimento e di consumo energetico. Fino ad ora le stazioni operative o in fase di installazione fanno riferimento a fonti di emissione particolarmente ingenti, come le centrali termiche a carbone e a gas e ai processi industriali dove la decarbonizzazione è difficile da implementare, come in acciaierie, cementifici etc. [8] In tutti i casi, una volta catturata, la CO₂ dovrebbe essere trasportata dalla sede di raccolta a quella di utilizzo, con un ulteriore dispendio di energia.

Più interessante sembra essere l’uso della CO₂ presente nell’aria, perché in questo caso, l’atmosfera sarebbe il mezzo deputato al trasporto della CO₂ dal luogo in cui è emessa a quello in cui sarà catturata ed usata. Il rovescio della medaglia consiste nel fatto che la quantità di CO₂ nell’aria è circa 350 volte più bassa di quanto sia al camino di una centrale termica a carbone (centinaia di ppm contro 10-15%). Inoltre, va considerata la presenza di altre molecole che possono competere con CO₂

per i siti di adsorbimento e che potrebbero essere in una percentuale molto maggiore (l'acqua, per esempio, che in genere è presente nell'aria dall'1 al 6%), rendendo più difficile lo sviluppo di materiali per la cattura della CO₂, che siano selettivi ed a basso impatto ambientale. Al momento l'attività di ricerca è molto attiva [9, 10], ma non è disponibile nessun prodotto commerciale. Una volta catturata la CO₂, la si deve combinare con idrogeno ottenuto dall'acqua. La reazione, nota dagli anni 1920-1930, quando si produceva metanolo da CO₂ e H₂, ottenuti come sottoprodotti da processi fermentativi, può essere condotta ricorrendo al catalizzatore costituito da Cu su ZnO su Al₂O₃, comunemente usato per la sintesi di metanolo dal gas di sintesi (CO ed H₂ in rapporto 1:3). Il primo processo commerciale che trasforma la CO₂ in metanolo è stato sviluppato in Islanda, sfruttando per la produzione di idrogeno l'abbondante energia geotermica e idroelettrica [11]. Per una più ampia diffusione di questa tecnologia, serve un sistema che possa mettere a disposizione la CO₂, accompagnato da una buona disponibilità di idrogeno prodotto da foto- o elettrolisi [12, 13].

L'idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica a metanolo è descritta da tre possibili reazioni in fase gassosa (1.1), (1.2), (1.3):



$$\Delta H_0 = -48,97 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_0 = +41,16 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_0 = -90,14 \text{ kJ/mol}$$

La prima reazione consiste nell'idrogenazione della CO₂ a metanolo (esotermica, favorita termodinamicamente a bassa temperatura); la seconda è la reazione di "reverse water-gas shift" (RWGS), (endotermica e favorita, dunque, ad alta temperatura), mentre l'ultima è la reazione di idrogenazione del CO a metanolo (esotermica). Questo processo viene normalmente condotto ad alta pressione (tra 50 e 100 bar) e a temperature tra 220 e 280 °C. Per inibire la reazione di RWGS, si cercano catalizzatori sempre più attivi in modo da poter lavorare a più basse temperature [14, 15]. Al fine di riuscire ad

umentare la conversione della CO₂ a metanolo, una strategia messa in atto in molti studi piuttosto recenti, è quella di combinare la reazione di sintesi di metanolo con la reazione di conversione del metanolo ad altri idrocarburi a più alto valore aggiunto, come, per esempio, il propilene [16]. Se per la sintesi del metanolo servono catalizzatori a base di leghe metalliche o di ossidi misti, la conversione del metanolo in propilene richiede un catalizzatore a base di zeoliti acide a pori piccoli (come, per esempio, le zeoliti tipo SAPO-34 o similari) ed una temperatura superiore a 350 °C, mentre la pressione è in genere quella atmosferica [17, 18]. Per ridurre la temperatura di esercizio della reazione, si sta cercando di sviluppare zeoliti caratterizzate da centri acidi più forti di quelli conferiti dalla presenza del silicio all'interno del reticolo delle zeoliti SAPO, per esempio introducendo eteroatomi come il Mg o il Co [19, 20].

La diversa natura chimica dei catalizzatori e le diverse condizioni di T e P ottimali per le due reazioni, implicano che la combinazione delle due reazioni sia tutt'altro che semplice e debbano essere trovate condizioni di esercizio che consentano una mediazione tra le esigenze dei due processi. Per questa ragione sono attualmente in corso molti studi che verificano le prestazioni di molteplici combinazioni di catalizzatori, sia per la sintesi del metanolo che per la sua conversione.

Fortunatamente si è verificato che non è necessario avere un unico catalizzatore che presenti entrambe le funzionalità; è, infatti, sufficiente avere i due catalizzatori intimamente mescolati, in modo che lavorino in sinergia. Naturalmente, una volta che i catalizzatori sono stati testati come tali, è necessario un ulteriore passaggio, sottoponendo le fasi attive dei catalizzatori a un processo di formatura, a dare un catalizzatore tecnico pronto all'uso industriale. Anche questo passaggio è molto delicato e richiede un attento lavoro di ottimizzazione [21].

Nella Fig. 2 è illustrato quanto ottenuto preparando un estruso a base di Zeolite SAPO-34, una lega ZnPd supportata su ZrO₂.

Grazie all'uso combinato di varie tecniche spettroscopiche è stato possibile seguire l'evoluzione delle specie di superficie nel catalizzatore tecnico. Lo studio ha evidenziato che il processo di forma-

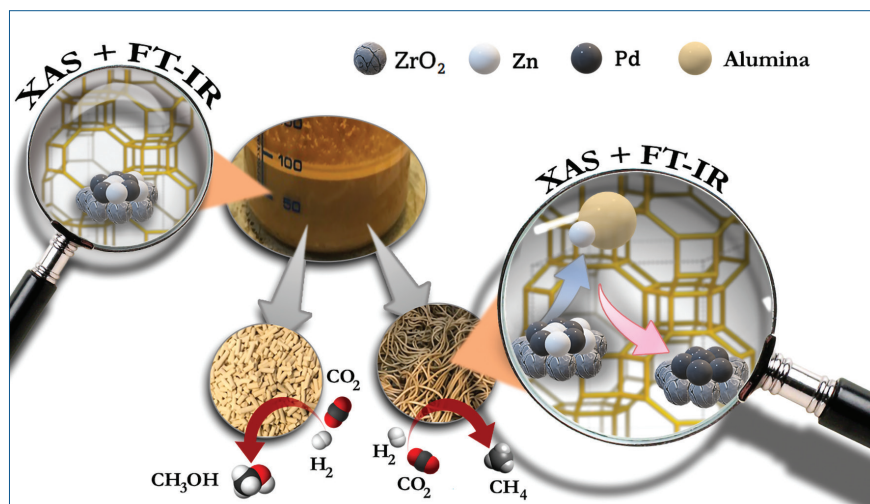


Fig. 2 - Una rappresentazione idealizzata del catalizzatore bi-funzionale PdZn/ZrO₂ e SAPO-34 [21]

tura (estrusione o pellettizzazione) causa un'irreversibile migrazione delle specie Zn dalla lega al supporto, con un conseguente peggioramento delle prestazioni catalitiche [21]. A fronte di queste osservazioni, sono stati condotti studi specifici per monitorare la volatilità dello zinco, sia nel caso fosse presente in leghe tipo ZnPd che in ossidi misti come ZnZrO_x. Per ovviare a questo inconveniente, sono in fase di studio altri sistemi bicomponente che escludono la specie zinco. Naturalmente ciascuno di questi è poi considerato in combinazione con diverse zeoliti acide, al fine di individuare la migliore combinazione delle due fasi.

Infine, il metanolo potrebbe essere il target di elezione per una reazione di ossidazione parziale di bio-metano proveniente da fonti disperse (non da un giacimento di gas naturale). Per procedere in questa direzione, si deve sviluppare un processo che non richieda altissime pressioni e temperature, ora necessarie nel passaggio iniziale per ottenere il gas di sintesi (CO e H₂) con la reazione di "steam reforming".

In questo caso la difficoltà risiede nel fatto che la reazione di conversione diretta del metano a metanolo ad opera di ossigeno molecolare, è una reazione esotermica (spontanea) ma con una barriera di

attivazione piuttosto alta poiché il legame C-H è molto stabile (438,8 kJ/mol). Il fatto poi che il metanolo sia molto più reattivo verso l'ossigeno che il metano, rende molto probabile la sua ulteriore conversione in CO e CO₂ [22-24].

Al momento, la reazione condotta con catalizzatori di sintesi ha dato risultati significativamente inferiori a quanto si osserva nel caso dei sistemi enzimatici, che però, purtroppo, sono estremamente fragili e quindi non implementabili in un sistema di produzione industriale [25, 26]. Sia gli enzimi mono-ossigenasi solubili che quelli di membrana sono oggetto di studio già da molti anni, ma, al momento, non è ancora stata svelata completamente, né per gli uni né per gli altri, la struttura del centro cataliticamente attivo ed il loro meccanismo di reazione. Nel caso dell'enzima

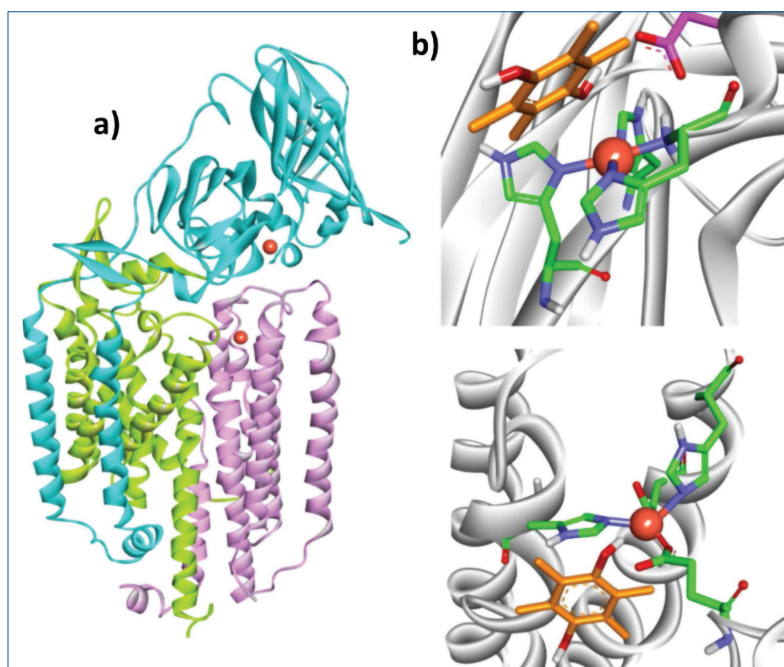


Fig. 3 - a) Schema dell'enzima Methylocystis, pMMO (Protein Data Bank (PDB) code 4PI2), le tre sub-unità PmoA, PmoB e PmoC sono evidenziate rispettivamente in verde, ciano e rosa; b) ottimizzazione QM/MM-MD del legame del durochinolo nel sito CuB (sopra) e nel sito CuC (sotto). La proteina è illustrata in grigio chiaro, mentre i residui principali sono rappresentati con le bacchette colorate (C: verde, N: blu, O: rosso; l'anello del durochinolo è in arancione) [29]

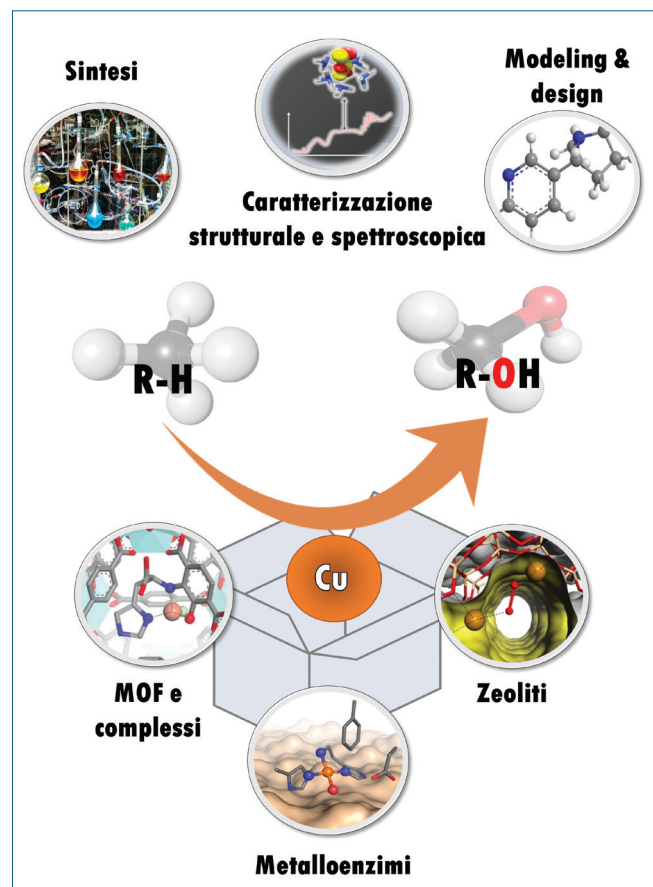


Fig. 4 - Graphical abstract del progetto ERC-synergy CUBE (<https://www.cube-synergy.eu/>)

di membrana pMMO, studi recenti hanno rivelato che ciascuna sub-unità (PmoA, PmoB, and PmoC) contiene specie rame monomeriche [27, 28]. Inoltre, si è proposto un meccanismo di attivazione di O_2 molecolare che coinvolge altri gruppi funzionali nell'intorno delle specie rame e che porta alla formazione di una molecola di H_2O_2 *in situ*, che evolve in specie radicaliche che sono attive verso la conversione di CH_4 a CH_3OH [29] (Fig. 3).

Altri studi si stanno rivolgendo alla modifica di enzimi più robusti ma non attivi verso la conversione di idrocarburi semplici in specie mono ossigenate [30]. Tra questi va citata la famiglia delle mono-ossigenasi litiche dei polisaccaridi (LPMO), enzimi noti per la loro capacità di idrolizzare la cellulosa e la chitina [31].

Contemporaneamente si stanno sviluppando moltissimi sistemi di natura sintetica: i) sia molecolari, per reazioni che si svolgono in soluzione, ii) sia ma-

teriali che lavorano in fase eterogenea con reazioni di tipo gas solido o liquido-solido, nel caso in cui il substrato sia un idrocarburo a catena più lunga. La ricerca è molto ampia, prendendo anche in considerazione l'uso di ossidanti diversi dell'ossigeno molecolare (H_2O_2 , perossidi organici, N_2O). In molti casi i catalizzatori di sintesi cercano di mimare la struttura locale dei centri enzimatici, tipicamente costituiti da 1 o 2 atomi di rame o ferro, circondati da atomi di ossigeno o azoto [23, 30-33], in altri casi prendono spunto da specie molecolari usate in altri ambiti, che hanno mostrato buone capacità redox [34] (Fig. 4).

Tra i sistemi di sintesi più studiati, ci sono certamente le zeoliti al rame o al ferro [23, 24, 26, 30, 35-38]. In questi sistemi, la strategia usata per garantire una buona selettività verso il metanolo, evitando le reazioni di sovraossidazione, è stata quella di lavorare con un sistema di "loop chimico", dove, in una prima fase, si generano le specie "oxo" attive (tramite un trattamento in ossigeno ad alta temperatura, circa 500 °C), a cui segue una fase in cui si fa reagire il substrato organico (a temperatura inferiore, circa 200 °C) dando origine a intermedi stabili (come per esempio alcossidi), che, in un ultimo passaggio, possono essere idrolizzate per dare il prodotto di interesse, per esempio il metanolo, se il substrato era il metano.

Ringraziamenti

Ringrazio il MUR (Dipartimenti di Eccellenza 2023-2027, CUP: D13C22003520001, progetto CH4.0) e la Comunità Europea (Horizon 2020, programma RIA G.A.: 837733, progetto COZMOS e ERC-Synergy, G.A.: 856446, progetto CUBE) per il supporto economico. Ringrazio tutti i colleghi, collaboratori e studenti (di ieri e di oggi) per l'entusiasmo con cui mi affiancano e sono protagonisti nella ricerca; ringrazio Elena Groppo, Pierfrancesco Ticali e Natale Porcaro per le Fig. 1, 2 e 4.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), istituito nel 1988 dalla World Meteorological Organization (WMO) e dallo United Nations Environment Programme (UNEP), è il principale organismo



- internazionale per la valutazione dei cambiamenti climatici.
- [2] <https://ipccitalia.cmcc.it/ar6-sesto-rapporto-di-valutazione/>
- [3] <https://www.aidic.it/PositionPaperMobilit%C3%A0Idrogeno.pdf>
- [4] G. Garcia-Garcia, M. Cruz Fernandez *et al.*, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 995.
- [5] <https://www.aidic.it/PositioPaperMetanolo.pdf>
- [6] G.A. Olah, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 2636.
- [7] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 3rd Ed., Wiley 2018.
- [8] R.L. Siegelman, E.J. Kim, J.R. Long, *Nature Materials*, 2021, **20**, 1060.
- [9] E.S. Sanz-Perez, C.R. Murdock *et al.*, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 11840.
- [10] X. Shi, H. Xiao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 6984.
- [11] A.M. Shulenberger, F.R. Jonsson *et al.*, *Process for Producing Liquid Fuel from Carbon Dioxide and Water*, US Pat. Appl. 2007/0244208 A1, 2007.
- [12] R. Marschall, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, **25**, 243.
- [13] J. Zhang, Q. Zhang, X. Feng *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1808167 (19 pages).
- [14] M. Bawker, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 4238.
- [15] R. Guil-López, N. Mota *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 3902.
- [16] <https://www.aspire2050.eu/cozmos>
- [17] P. Ticali, D. Salusso *et al.*, *Cat. Sci. Tech.*, 2021, **11**, 1249.
- [18] A. Ramirez, P. Ticali *et al.*, *JACS-Au*, 2021, **1**, 1719.
- [19] J. Xie, D.S. Firth *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 1520.
- [20] A. Airi, A. Damin *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 2775.
- [21] P. Ticali, D. Salusso *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 5218.
- [22] R.A. Periana, D.J. Taube *et al.*, *Science*, 1993, **259**, 340.
- [23] M. Mao, L. Liu, Z. Liu, *Molecules*, 2022, **27**, 7146.
- [24] P. Del Campo, C. Martinez, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 8511.
- [25] C.W. Koo, A.C. Rosenzweig, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 3424.
- [26] M.A. Newton, A.J. Knorpp *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 1449.
- [27] M.O. Ross, F. MacMillan *et al.*, *Science*, 2019, **364**, 566.
- [28] C.W. Koo, F.J. Tucci *et al.*, *Science*, 2022, **375**, 1287.
- [29] W. Peng, X. Qu *et al.*, *Nature Catalysis*, 2021, **4**, 266.
- [30] <https://www.cube-synergy.eu/>
- [31] G. Vaaje-Kolstad, B. Westereng, *et al.*, *Science*, 2010, **330**(6001), 219.
- [32] C.E. Elwell, N.L. Gagnon *et al.*, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2059.
- [33] J. Baek, B. Rungtaweivoranit *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(51), 18208.
- [34] B. Centrella, G. Dapiano *et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 14439.
- [35] M.H. Groothaert, P.J. Smeets *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1394.
- [36] B.E.R. Snyder, M.L. Bols *et al.*, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2718.
- [37] M. Ravi, V.L. Sushkevich *et al.*, *Nat. Catal.*, 2019, **2**, 485.
- [38] D.K. Pappas, A. Martini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15270.

Methanol: an Energy Vector to Focus on in this Transitional Phase?

Methanol is considered by many to be a strategic molecule for indirectly storing renewable energy as chemical energy. In fact, if methanol was produced through the hydrogenation of CO₂ using green hydrogen, it would also contribute to the containment of CO₂ emissions resulting from the combustion of fossil resources. Moreover, methanol could be the preferred target for a partial oxidation reaction of bio-methane from dispersed sources (not from a natural gas reservoir), reducing the impact of “steam reforming” and “water gas shift” reactions.



IL VETTORE IDROGENO: VINCOLI E OPPORTUNITÀ

L'uso dell'idrogeno (H_2) nel settore energetico incontra diversi ostacoli tecnici ed economici legati alle sue proprietà chimico-fisiche. Per realizzare le grandi potenzialità di questo vettore nella decarbonizzazione dell'economia globale, occorre selezionare attentamente i settori di applicazione, continuando a promuovere la ricerca scientifica su produzione, trasporto e stoccaggio.

Idrogeno oggi e domani

L'atomo di idrogeno costituisce oltre il 75% in massa dell'Universo ed è il terzo elemento più abbondante sulla Terra in termini di frazione atomica. Sul nostro pianeta esso però risulta quasi esclusivamente combinato con altri elementi, in particolare ossigeno e carbonio. Infatti, mentre l'idrogeno molecolare (H_2) [1] è abbondante in alcuni pianeti del sistema solare (rappresenta ad esempio oltre il 90% dell'atmosfera di Giove), sulla Terra è rarissimo: in atmosfera la sua concentrazione è pari a 1 ppm, mentre sono riportate sporadiche fuoriuscite di H_2 dalla crosta terrestre, la cui origine resta dibattuta [2].

L'idrogeno molecolare ha enorme rilevanza nell'industria chimica. Nel 2021, la produzione mondiale è stata di 94 Mton [3] (Fig. 1) principalmente utilizzati

nella sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch) e nella raffinazione (es. *hydrocracking*). Quasi sempre, H_2 viene prodotto e utilizzato *in situ*, al fine di ridurre al minimo la necessità di infrastrutture di trasporto e distribuzione, che sono particolarmente complesse e costose. Il 95% dell'idrogeno oggi prodotto globalmente è ottenuto dal metano (idrogeno "grigio"), il 4% dal carbone ("marrone") e solo l'1% è ottenuto da elettrolisi dell'acqua ("verde") [3]. La produzione industriale dell'idrogeno è responsabile del 2,5% delle emissioni di CO_2 a livello globale. È una situazione che obbliga a uno spostamento deciso verso la produzione elettrolitica, alimentata da elettricità decarbonizzata (Fig. 1 e 2).

L'idrogeno rappresenta un caso singolare: è prodotto in enormi quantità, ma viene quasi sempre impiegato

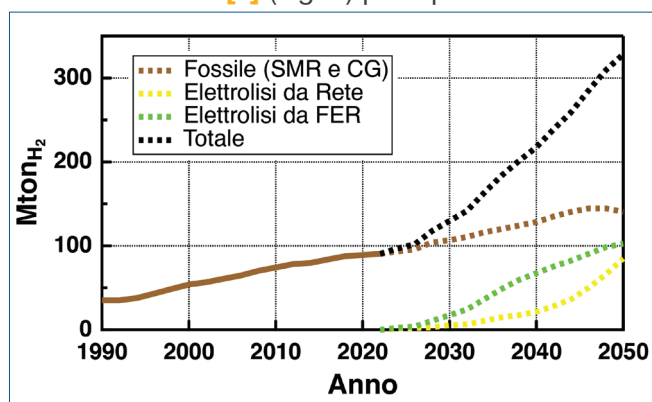


Fig. 1 - Serie storica della produzione globale di idrogeno e scenari di sviluppo basati sull'utilizzo di una combinazione di sistemi produttivi da materiali fossili e da elettrolisi (alimentata da rete e da fonti rinnovabili). Dati dal report DNV "Hydrogen Forecast to 2050"

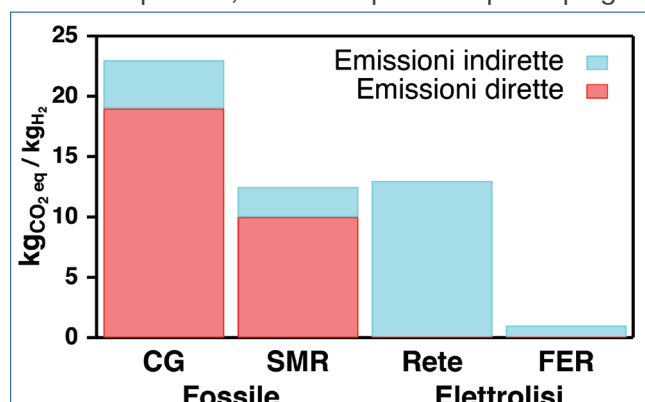


Fig. 2 - Emissioni dirette (processo di produzione) e indirette (generazione di energia di processo) di gas serra risultanti dai diversi processi di produzione di idrogeno; da fonte fossile (CG e SMR) e da elettrolisi di H_2O (alimentata da rete o da fonti rinnovabili). Dati dal report DNV "Hydrogen Forecast to 2050"



in situ senza essere commercializzato. Creare un mercato dell'idrogeno è la prima sfida da affrontare per estendere il suo impiego al di fuori dell'industria chimica. La prospettiva più stimolante di impiego alternativo dell'idrogeno riguarda il settore energetico, dove può essere impiegato come vettore per la produzione elettrica o combustibile. Non vi è alcun dubbio che H₂ possa giocare un ruolo rilevante nel processo di decarbonizzazione del sistema energetico, ma occorre concentrare gli sforzi solo laddove questa opzione abbia un'adeguata razionalità tecnica, pratica ed economica.

I vincoli dell'idrogeno

Massa, infrastrutture di trasporto, impatto sul clima

Il maggiore ostacolo sulla strada dell'utilizzo su vasta scala dell'idrogeno come vettore energetico è costituito dalle sue proprietà chimico-fisiche. H₂ è la molecola più piccola e leggera in natura e questo facilita la sua infiltrazione nei materiali impiegati per contenerla. L'acciaio per condotte e contenitori deve essere di composizione speciale per limitare il rischio di infragilimento (*embrittlement*) nel corso del tempo [4]. Molta attenzione deve essere posta anche ai punti di discontinuità e ai dispositivi di gestione dei flussi: saldature, flange, valvole, compressori. L'idrogeno è estremamente infiammabile all'aria: il suo limite di infiammabilità è dal 4 al 75% in volume, cioè molto più ampio del metano e la sua fiamma è praticamente invisibile alla luce del giorno. L'energia necessaria all'innesco è molto bassa: è sufficiente elettricità statica o attrito del flusso. Oggi l'idrogeno è gestito in grande sicurezza negli impianti chimici da personale specializzato e addestrato, ma l'uscita da ambiti presidiati per arrivare a una diffusione su larga scala nei tessuti urbani è una questione non banale dal punto di vista tecnico, regolatorio e della sicurezza. Per queste ragioni, una rete diffusa di distribuzione e trasporto su scala internazionale, o addirittura intercontinentale (eventualmente adeguando le reti esistenti del metano), su cui si discute da lungo tempo [5], avrebbe costi enormi di investi-

Combustibile	Densità, kg/m ³	Potere calorifico lordo (PCL), MJ/Kg (MJ/m ³)	Potere calorifico netto (PCN), MJ/Kg (MJ/m ³)
Gas naturale (95% CH ₄)	0,747	54,0 (40,34)	48,7 (36,38)
Idrogeno	0,090	142,2 (12,79)	120,2 (10,81)
Benzina	744	46,5 (34,61)	43,4 (32,32)
Diesel	846	45,6 (38,55)	42,6 (36,05)
GPL	507	50,2 (25,45)	46,6 (23,65)
LNG	428	55,2 (23,61)	48,6 (20,80)
Idrogeno liquido	71	141,8 (10,03)	120,1 (8,49)

Tab. 1 - Densità di energia di alcuni combustibili fossili. Per gas naturale e idrogeno i dati si riferiscono a T=0 °C e P=1 atm. Da Fossil and Alternative Fuels - Energy Content [online], 2008, https://www.engineeringtoolbox.com/fossil-fuels-energy-content-d_1298.html [Accessed 19-07-2023]



mento e manutenzione. Al momento non è evidente chi possa affrontarli in assenza di certezze sui volumi della domanda futura e quindi sui tempi di ritorno economico. Lo scenario più probabile, nel medio e lungo termine, è che si sviluppino reti regionali di trasporto e distribuzione, ad esempio nel contesto delle cosiddette *hydrogen valleys*, anziché reti internazionali [6]. La necessità di ridurre al minimo le emissioni fuggitive e accidentali di idrogeno è rilevante anche per la salvaguardia del clima. È stato recentemente stimato che il Global Warming Potential su 100 anni di H₂ è pari a 11,2, a causa degli effetti indiretti sui complessi processi chimici e fotochimici che coinvolgono i gas serra CH₄, O₃ e H₂O in atmosfera [7].

Densità di energia

L'essenza della complessità di una filiera energetica basata sull'idrogeno è principalmente legata a una singola proprietà fisica: la densità di energia. Spesso viene enfatizzato che la densità di H₂ in peso (120,2 MJ/kg, PCN) è circa 3 volte superiore a quella della benzina (Tab. 1). Questo confronto è poco significativo per due motivi:

- in condizioni standard l'idrogeno è un gas, quindi il dato rilevante è la densità di energia volumetrica (10,81 MJ/m³), non gravimetrica;
- l'idrogeno non è il principale candidato a sostituire direttamente combustibili o vettori liquidi, quindi il paragone non è utile ai fini pratici.

Un confronto significativo è quello con il gas naturale, che è un gas con una densità di energia volumetrica 3,4 volte superiore a quella dell'idrogeno (36,38 MJ/m³). Questo dato implica che, per avere una quantità di energia identica a quella di un dato

volume di metano, occorre movimentare una quantità più che tripla di idrogeno. È evidente quindi che vi sono rilevanti conseguenze in termini pratici, infrastrutturali e, in ultima analisi, economici. I compressori, ad esempio, debbono essere molto più voluminosi e potenti. Infine, a proposito di volume, un kg di idrogeno in condizioni standard di pressione e temperatura occupa 11,3 m³ (oltre 6 volte il metano). Di conseguenza, per caricare quantitativi significativi a bordo di automezzi, deve essere compresso fra 350 (camion, bus) e 700 bar (automobili), valori nettamente più alti rispetto ai veicoli a metano (200 bar).

L'idrogeno liquido e i carrier

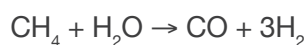
Un'altra possibilità è trasportare idrogeno allo stato liquido, che però risulta ancora più complessa. Infatti, se da un lato un chilo di H₂ liquido contiene 2,5 volte l'energia di un chilo di metano liquido (120,1 vs. 48,7 MJ/kg), emerge di nuovo il problema della leggerezza del primo (un litro di H₂ liquido pesa appena 70 g), che fa aumentare considerevolmente i volumi in gioco. In pratica, per avere la stessa quantità di energia trasportata da una nave metaniera occorre caricare 2,5 navi dello stesso volume di idrogeno liquido. A questo va aggiunto il fatto che l'idrogeno ha un punto di ebollizione molto più basso del metano e deve essere raffreddato a -253 °C anziché a -162 °C, quindi i materiali che trasportano idrogeno debbono essere molto più performanti anche dal punto di vista termico. Anche in questo caso, emergono con forza le peculiari implicazioni tecniche ed economiche relative all'uso dell'idrogeno. Si pensi, ad esempio, che il consumo energetico medio per la liquefazione dell'idrogeno è 43 MJ/kg [8]. In pratica, se debbo liquefare una certa quantità di idrogeno, il 30% è "investito" per liquefare il rimanente 70%.

Il problema della leggerezza dell'idrogeno emerge anche quando si opti per trasportarlo in forma indiretta attraverso i cosiddetti LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers), nei quali H₂ è "inserito" e poi estratto al bisogno [9]. Tra questi, il più semplice è l'ammoniaca (NH₃) [10]. Questa molecola è prodotta in enormi quantità (190 Mton/a) e intensamente commercializzata sui mercati mondiali (ca. 20 Mton/a), anche attraverso il trasporto intercontinentale via nave [11]. Il suo blando punto di ebollizione (-33 °C) - molto lontano da quello di H₂ - rappresenta un ulteriore punto di forza per suscitare interesse

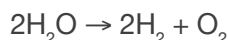
come LOHC. All'atto pratico, però, la situazione è meno rosea. L'efficienza del trasporto è bassa: l'idrogeno costituisce meno del 18% in peso dell'ammoniaca, mentre la restante parte è azoto, cioè un prodotto non attraente in termini commerciali, essendo disponibile letteralmente ovunque. I processi di produzione dell'ammoniaca e rilascio dell'idrogeno richiedono impianti chimici dedicati ai punti di imbarco e di consegna, con elevati costi energetici ed investimenti economici. Ammettendo di partire da idrogeno verde, l'efficienza di conversione della lunghissima filiera di conversione multipla e trasporto non raggiungerebbe il 20%, con lo step di cracking dell'ammoniaca a idrogeno particolarmente energivoro [12]. Considerazioni analoghe, valgono per l'altro LOHC che viene normalmente proposto, il benziltoluene [9], attualmente testato a livello sperimentale [13].

La produzione di idrogeno

Il processo di produzione standard per l'idrogeno è lo *steam methane reforming* (SMR) che è descritto dalla seguente reazione:



In realtà questo è solo lo step primario. Nella miscela dei prodotti vi sono ancora quantità rilevanti di acqua e metano che vengono sottoposte a un processo secondario di post combustione. Il prodotto finale è una miscela di H₂ e CO₂, dalla quale si estrae idrogeno puro. Il consumo energetico (termico) finale è di 7,1 kWh per ogni kg di H₂ prodotto [14]. È un valore sostanzialmente più basso di quello riscontrato nel processo di elettrolisi dell'acqua:



che si attesta mediamente a 55 kWh/kg_{H₂}, quasi 8 volte tanto [14]. Questa sostanziale differenza è uno dei fattori che rendono l'idrogeno verde non competitivo dal punto di vista commerciale rispetto all'idrogeno grigio: attualmente costa mediamente il triplo [3]. Nonostante alcuni Paesi abbiano messo in campo politiche di forte incentivazione per la produzione di idrogeno verde, risulta ancora difficile fare previsioni accurate sul punto di raggiungimento della parità di costi con l'idrogeno grigio, Fig. 3.

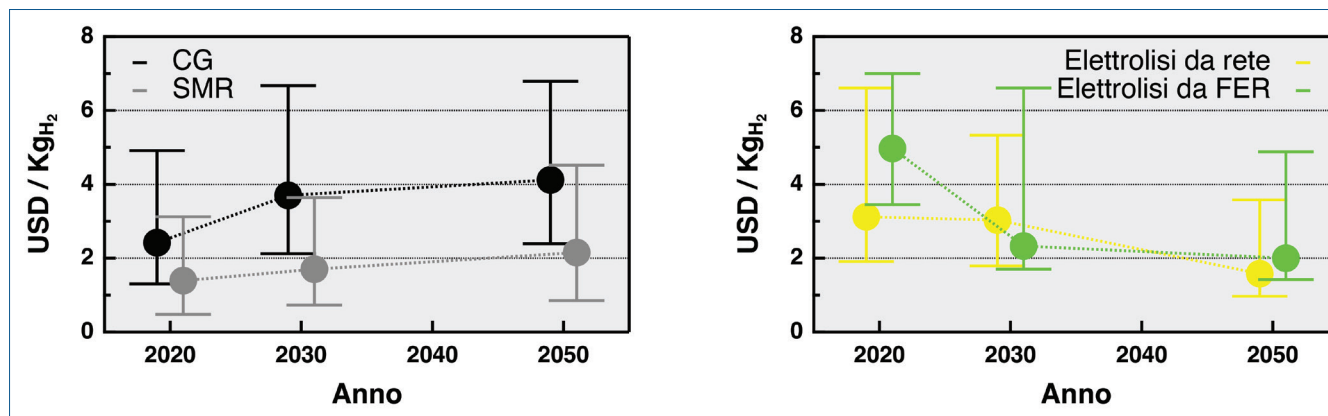


Fig. 3 - Costo livellato per la produzione di idrogeno da materie prime fossili (sinistra, CG = gassificazione di carbone e SMR = reforming di metano) e da elettrolisi di H₂O (destra, con alimentazione dalla rete e da fonti rinnovabili). Dati dal report DNV "Hydrogen Forecast to 2050"

La strada "intermedia" della produzione da metano con sequestro e cattura della CO₂ (idrogeno "blu", una strada che potrebbe essere *low carbon* ma certamente non *zero carbon*) non vede invece ancora progetti industriali su larga scala, quindi resta di difficile valutazione [15].

Un'opzione complessa: dove impiegarla?

Partendo dai dati prima esposti, è evidente che l'opzione idrogeno è intrinsecamente inefficiente, tecnicamente complessa e inevitabilmente costosa. Per questo motivo deve essere considerata solo nei settori per i quali non esistono alternative migliori. Ad esempio, come discusso altrove [16], le automobili a celle a combustibile (FCEV) alimentate a idrogeno sono fortemente svantaggiate rispetto a equivalenti mezzi a batteria (BEV). Partendo dalla stessa quantità di elettricità rinnovabile, le seconde hanno una percorrenza tripla rispetto alle prime. A questo si aggiunge il fatto che il costo di acquisto delle BEV è inferiore e il vettore elettricità è già disponibile praticamente ovunque e a prezzi nettamente inferiori, mentre la rete di distribuzione dell'idrogeno va realizzata ex-novo. Il gap di efficienza indotto dagli stadi di produzione, trasporto, compressione e trasformazione del vettore H₂ risulta semplicemente incolmabile. Analoghe considerazioni possono essere fatte per l'utilizzo dell'idrogeno per il riscaldamento degli edifici. In questo caso, il gap di efficienza rispetto all'utilizzo diretto dell'elettricità in pompe di calore può raggiungere un fattore sei [17].

Un settore in cui l'idrogeno potrà giocare un ruolo molto importante nel processo di decarbonizzazio-

ne è quello dell'industria pesante *hard-to-abate*, che produce circa il 20% delle emissioni globali di CO₂. Gli impianti industriali più rilevanti sarebbero quelli che richiedono grandi quantità di calore ad alta temperatura - come acciaierie, cartiere, vetrerie, cementifici. In questi casi l'idrogeno, che sviluppa altissime temperature in fase di combustione, sarebbe un ottimo sostituto *carbon-free* rispetto a metano e carbone. Anche il suo impiego come riducente chimico nelle acciaierie per sostituire il carbone può assumere grande rilevanza. Vi è attualmente un interesse crescente nello sviluppo del cosiddetto acciaio verde [18]. Nel lungo termine, un altro settore rilevante per l'impiego dell'idrogeno è lo stoccaggio stagionale di surplus di elettricità rinnovabile, prodotta, ad esempio, con il fotovoltaico nei periodi di maggiore irraggiamento solare. L'idrogeno così prodotto potrebbe essere impiegato sia in centrali termoelettriche *carbon-free* per contribuire alla stabilità della rete elettrica in un sistema che sarà sempre più basato su rinnovabili intermittenti, sia come prodotto di base per la sintesi di combustibili liquidi sintetici [19]. Le prospettive di successo di questa opzione sono molto legate allo sviluppo di depositi geologici per lo stoccaggio dell'idrogeno su larga scala, come acquiferi salini o giacimenti esauriti di idrocarburi [20]. Tuttavia, la sua spiccata reattività geochimica e biochimica rende questa opzione più difficile rispetto allo stoccaggio sotterraneo del metano [21].

Un'altra possibile opzione di impiego dell'idrogeno è il trasporto pesante, dove può integrare l'uso dei mezzi a batteria. Nonostante le incertezze [22], non si può oggi escludere che in specifici contesti indu-

striali e geografici - ad esempio all'interno di *hydrogen valleys* - potranno svilupparsi flotte di autobus o camion a idrogeno.

Conclusioni

L'idrogeno è una risorsa preziosa per la transizione energetica, ma le ragioni di efficienza, complessità e costo legate alle sue peculiari caratteristiche chimico-fisiche restringono inevitabilmente gli ambiti di utilizzo. Anche le enormi quantità necessarie per avere un impatto significativo nel panorama energetico nazionale richiedono attente valutazioni. Abbiamo, ad esempio, stimato per l'Italia una domanda di circa 1,6 Mton/a di H₂ verde, limitandoci a tre ambiti rilevanti quali: conversione dell'attuale produzione nazionale di H₂ grigio, conversione ad acciaio verde negli altoforni di Taranto, copertura del 2% del fabbisogno finale nazionale di energia [23]. 1,6 Mton di H₂ richiederebbero 85 TWh di elettricità rinnovabile, cioè un quota pari a circa il 50% dell'attuale consumo elettrico nazionale complessivo. È quindi evidente che un uso esteso dell'idrogeno nel settore energetico dei Paesi industriali richiede uno sforzo tecnico ed economico colossale, che potrà vedere realisticamente risultati concreti non prima della seconda metà del prossimo decennio. Nel frattempo, occorre aumentare gli sforzi per sostenere la ricerca scientifica e tecnologica nel settore.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano l'Unione Europea, programma NextGeneration EU, per il supporto finanziario ai progetti PNRR M4, C2, I1.3 *Network 4 Energy Sustainable Transition* (NEST), PNRR M2, C2, I3.5 *Ricerca e sviluppo di tecnologie per la filiera dell'idrogeno* (POR H2), PNRR M4, C2, I1.4 *Ecosystem for Sustainable Transition in Emilia-Romagna* (ECOSISTER).

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 21.
- [2] E. Hand, *Science*, 2023, **379**, 630.
- [3] International Energy Agency, **Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity**, 2023.
- [4] M.A. Kappes, T. Perez, *Corros. Rev.*, 2023, **41**, 319.
- [5] J.M. Ogden, *Annu. Rev. Energy. Env.*, 1999, **24**, 227.
- [6] ACER (European Union Agency for the Cooperation of Energy Regulators), **Transporting Pure Hydrogen by Repurposing Existing Gas Infrastructure: Overview of existing studies and reflections on the conditions for repurposing**, 2021.
- [7] M. Sand *et al.*, *Commun. Earth Environ.*, 2023, **4**, 203.
- [8] US Dept. of Energy, **Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs**, 2009.
- [9] P.C. Rao, M. Yoon, *Energies*, 2020, **13**, 6040.
- [10] K.E. Lamb, M.D. Dolan, D.F. Kennedy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 3580.
- [11] The Royal Society, **Ammonia: zero-carbon fertiliser, fuel and energy store**, 2020.
- [12] S. Chatterjee, R.K. Parsapur, K.W. Huang, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 4390.
- [13] A. Tullo, *Chem. Eng. News*, 2022, **100**(32), 14.
- [14] H21 North of England, **H21 NoE Report**, 2018.
- [15] J. Pettersen *et al.*, *Energy Sci. Eng.*, 2022, **10**, 3220.
- [16] N. Armaroli *et al.*, *Tecnologie e infrastrutture per una mobilità sostenibile - Evidenze scientifiche e proposte di policy*, Il Mulino, Bologna, 2022.
- [17] Fraunhofer IEE, **Hydrogen in the energy system of the future: focus on heat in buildings**, 2020.
- [18] M. Peplow, *Chem. Eng. News*, 2021, **99**(22), 22.
- [19] M. Genovese *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 16545.
- [20] N. Heinemann *et al.*, *Energ. Environ. Sci.*, 2021, **14**, 853.
- [21] P.G. Haddad *et al.*, *Energ. Environ. Sci.*, 2022, **15**, 3400.
- [22] P. Plötz, *Nat. Electron.*, 2022, **5**, 8.
- [23] N. Armaroli, A. Barbieri, *Nat. Italy*, 2021, DOI <https://www.nature.com/articles/d43978-021-00109-3>.

The Hydrogen Carrier: Constraints and Opportunities

The use of hydrogen (H₂) in the energy sector faces several technical and economic hurdles related to its chemical and physical properties. To fulfill the great potential of this carrier in the decarbonization of the global economy, applications must be carefully selected, while continuing to promote scientific research on production, transportation and storage.



H₂ NELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

L'idrogeno può essere usato per sostenere un sistema energetico rivoluzionario, capace di integrare le fonti rinnovabili e privo di emissioni di gas-serra, nella prospettiva di contenere il riscaldamento globale. Le celle a combustibile e gli elettrolizzatori rappresentano la chiave di volta di questo nuovo sistema energetico pulito, attualmente in fase di ricerca, sviluppo e implementazione.

L'idrogeno fu identificato come un elemento chimico a sé stante già nel lontano 1766 dallo studioso inglese Henry Cavendish. Quest'ultimo si rese conto che l'idrogeno era infiammabile e che il prodotto della sua combustione era nient'altro che la comune acqua. Già dai primi anni del 19° secolo il lavoro di pionieri quali William Nicholson and Anthony Carlisle dimostrò che era possibile usare l'energia trasportata dall'elettricità per scindere l'acqua nei suoi elementi costituenti: l'ossigeno e, appunto, l'idrogeno. Il cerchio venne chiuso già nel 1842, quando lo studioso gallese William Robert Grove riuscì ad ottenere corrente elettrica dalla reazione elettrochimica diretta fra idrogeno e ossigeno in una *batteria voltaica a gas*, l'antesignana delle moderne celle a combustibile [1]. A dispetto di questi precoci sviluppi, l'uso dell'idrogeno come combustibile termico o elettrochimico non ebbe molto successo nel quadro della Rivoluzione Industriale, vista l'abbondante disponibilità di combustibili fossili (ad esempio carbone e petrolio), molto economici e facili da trasportare ed utilizzare. Si segnala però che già nel 1875 il genio visionario dello scrittore francese Jules Verne aveva intravisto la possibilità di usare l'idrogeno per ottenere energia. Nel suo romanzo *L'isola misteriosa*, Verne fa dire a Cyrus Smith, uno dei protagonisti: "...io credo che l'acqua sarà un giorno adoperata come combustibile, che l'idrogeno e l'ossigeno che la compongono, adoperati da soli o simultaneamente, daranno una sorgente di calore e di luce inesauribile..." [2]. Oggi, nel 21° secolo, questa visione sta diventando realtà. Il riscaldamento globale è una delle maggiori minac-

ce per il nostro futuro, causando gravissimi danni alla salute umana, alle attività economiche ed all'ambiente naturale. Tale riscaldamento innalza notevolmente la frequenza di eventi climatici estremi (tra cui siccità ed inondazioni) e mette a repentaglio la biodiversità. Una delle cause principali del riscaldamento globale è l'aumento della concentrazione di gas-serra nell'atmosfera, con particolare riferimento alla CO₂ ottenuta bruciando combustibili fossili al fine di ottenere l'energia necessaria a sostenere lo stile di vita e lo sviluppo economico dell'umanità. Risulta quindi chiaro che ogni strategia che miri a combattere il riscaldamento globale deve implementare una massiccia ristrutturazione dell'intero sistema oggi utilizzato a livello globale per convertire e distribuire l'energia, rinunciando all'uso di combustibili fossili e puntando, invece, ad un massiccio sfruttamento delle cosiddette *fonti rinnovabili*, con particolare riferimento all'energia fornita da sole e vento. L'intera comunità internazionale è concorde nel riconoscere la necessità di far sì che il riscaldamento globale non superi i due gradi rispetto ai livelli pre-industriali per contenere i danni all'ambiente e garantire all'umanità un futuro sostenibile [3]. L'Unione Europea (UE) ha recentemente varato un ambizioso piano, noto come *Green Deal europeo*, che si propone di rendere il nostro continente a *impatto zero sul clima* entro il 2050 [4]. Il Green Deal europeo si articola in numerose azioni tese a ridurre le emissioni di gas-serra, investendo in tecnologie di avanguardia in numerosi campi fra cui l'efficientamento energetico, la mobilità e lo sviluppo sostenibile. Il Green Deal europeo ricopre un ruolo cruciale an-

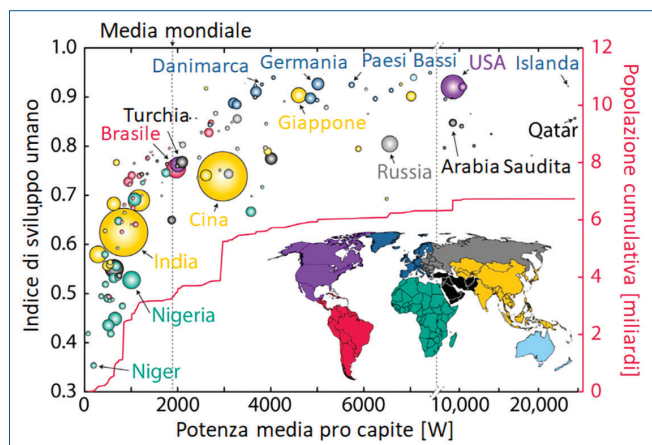


Fig. 1 - Sviluppo umano e utilizzo dell'energia. La sfida: implementare una politica sostenibile di sviluppo e crescita a livello nazionale e mondiale. La dimensione dei cerchi è proporzionale alla popolazione dello Stato corrispondente. (Per gentile concessione del prof. Plamen Atanasov, Università della California, Irvine, USA)

che e soprattutto perché si propone di dimostrare per la prima volta nella storia dell'umanità che è possibile:

- disaccoppiare il grado di sviluppo di una società dalla quantità di energia pro capite consumata;
- sostenere la crescita economica ricorrendo a tecnologie pulite.

Questi risultati, già di per sé molto importanti a livello europeo, si propongono anche di tracciare una nuova strada per guidare la crescita dei Paesi in via di

sviluppo (Fig. 1), con particolare riferimento alle giovani superpotenze economiche del 21° secolo, come la Cina e l'India. In futuro, l'elevata popolazione di tali Stati, molto superiore a quella dell'intera UE, avrà infatti un peso cruciale nel determinare l'impatto dell'umanità sull'ambiente. È, dunque, fondamentale garantire a tutti gli Stati la possibilità di raggiungere un elevato standard di vita ed economico (Fig. 1) senza ripetere gli errori, gli sprechi e i danni all'ambiente che sono stati inflitti negli ultimi due secoli durante la crescita degli attuali *Paesi sviluppati* (fra cui figurano tra gli altri l'UE, gli Stati Uniti ed il Giappone).

Dal punto di vista tecnologico (Fig. 2), l'idrogeno rappresenta una delle soluzioni più promettenti per realizzare la transizione energetica da attuare nell'ambito del Green Deal europeo. L'idrogeno è un ottimo vettore per l'energia nel quadro più ampio della cosiddetta *economia dell'idrogeno* [5]. L'energia prodotta da fonti rinnovabili, con particolare riferimento a quelle intermittenti e non programmabili (fra cui figurano proprio quella solare e quella eolica) può, infatti, essere utilizzata per scindere l'acqua, producendo idrogeno. Quest'ultimo può poi essere immagazzinato per lunghi periodi di tempo prima di essere utilizzato per produrre l'energia necessaria al momento del bisogno, ricorrendo, ad esempio, ad una cella a combustibile. L'idrogeno può anche essere utilizzato per ab-

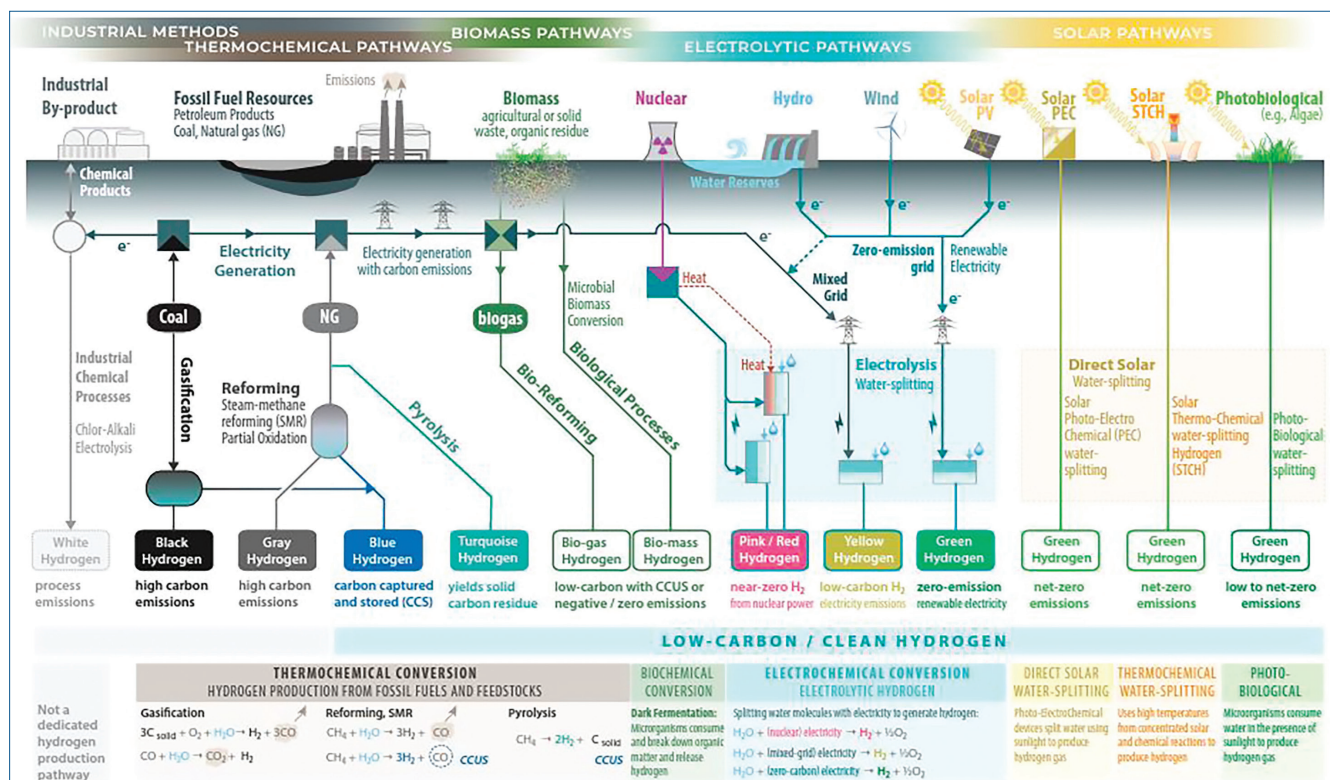


Fig. 2 - Panoramica sulle varie metodologie con cui l'idrogeno viene prodotto. A ciascuna metodologia produttiva corrisponde un certo "colore" dell'idrogeno. Riprodotta con permesso da [7]/IOP Publishing, Ltd.



battere le emissioni di gas-serra prodotte da numerose attività economiche, fra cui, ad esempio, l'industria siderurgica e numerose industrie chimiche [6]. L'idrogeno presenta numerose proprietà di notevole interesse applicativo. Per prima cosa, nel momento in cui l'idrogeno viene impiegato per ottenere energia, esso non rilascia CO_2 nel punto di utilizzo. Un kg di idrogeno contiene la stessa energia di 3,7 L di benzina, e con esso:

- i) un'automobile può percorrere circa 100 km;
- ii) è possibile coprire il fabbisogno energetico di una normale abitazione per 1-2 giorni.

Una bombola capace di contenere 1 kg di idrogeno pesa circa 20 kg ed occupa un volume pari a circa 25 L. Ad oggi, la produzione di 1 kg di idrogeno costa fra i 2 ed i 10 euro, a seconda del processo utilizzato. Quest'ultimo risulta di importanza cruciale per valutare l'impatto ambientale dell'idrogeno prodotto [7].

Tradizionalmente, l'idrogeno veniva prodotto mediante processi termochimici (Fig. 2) basati sull'utilizzo di combustibili fossili quali il carbone ed il gas naturale (*idrogeno nero/grigio*) e che rilasciavano nell'atmosfera grandi quantità di CO_2 . Tali approcci, sebbene ben noti e consolidati, risultano del tutto inutili nel quadro della transizione energetica anche nel caso in cui la CO_2 prodotta venga sequestrata nel sottosuolo (*idrogeno blu*). È inoltre possibile produrre idrogeno utilizzando l'energia nucleare (*idrogeno rosa*). Sebbene la produzione di tale idrogeno non dia luogo ad emissioni di gas-serra, ad oggi non è ancora del tutto chiaro se l'impatto ambientale associato sia accettabile, con particolare riferimento alle problematiche relative al ciclo di vita della centrale e alla gestione delle scorie. Di notevole interesse risulta, invece, la produzione di idrogeno mediante processi che non danno luogo ad emissioni di gas-serra (Fig. 2), fra cui:

- i) la scissione dell'acqua da parte di agenti biologici;
- ii) la scissione foto-elettrochimica dell'acqua;
- iii) la scissione termochimica dell'acqua;
- iv) l'elettrolisi dell'acqua utilizzando l'energia elettrica ottenuta da fonti rinnovabili (soprattutto solare ed eolica).

L'*idrogeno verde* prodotto mediante questi ultimi processi gioca il ruolo più importante nella transizione energetica (Fig. 2).

Ad oggi, a livello internazionale, sono in atto sforzi considerevoli per abbattere i costi associati alla produzione di *idrogeno verde*. Si segnala l'iniziativa "Energy Earthshot - Hydrogen Shot™" promossa dal Dipartimento dell'Energia del Governo degli Stati

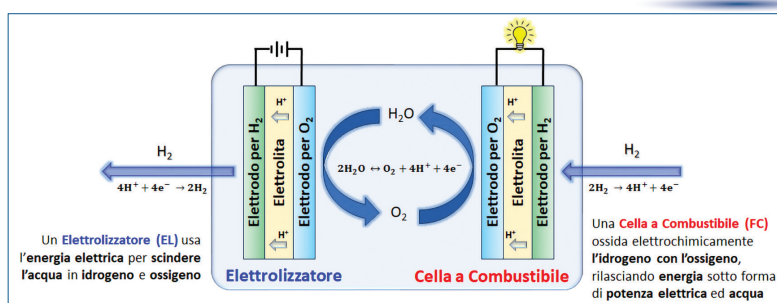


Fig. 3 - Celle a combustibile ed elettrolizzatori, le chiavi di volta dell'economia dell'idrogeno

Uniti [8], che si propone di arrivare a produrre 1 kg di *idrogeno verde* al costo di 1 dollaro entro il 2031. Nel caso in cui questa iniziativa avesse successo, il costo dell'idrogeno diverrebbe competitivo rispetto a quello dei combustibili tradizionali (con particolare riferimento alla benzina). Si sottolinea anche che la densità energetica dell'idrogeno immagazzinato in bombole di ultima generazione a pressione di 700 bar (circa 6-7 MJ/kg) è molto superiore rispetto a quella delle più avanzate batterie al litio (attorno a 0,7-1 MJ/kg), promuovendo ulteriormente la diffusione di veicoli alimentati da celle a combustibile ad idrogeno. A tutt'oggi, le tecnologie necessarie ad utilizzare l'idrogeno in numerose applicazioni (fra cui l'autotrazione, la produzione domestica di energia e l'industria chimica) stanno maturando rapidamente, rendendo possibile una loro implementazione pratica fra il 2025 ed il 2040.

Le due tecnologie che rappresentano la chiave di volta dell'*economia dell'idrogeno* e, più in generale, di un massiccio impiego dell'idrogeno nelle attività economiche sono gli elettrolizzatori e le celle a combustibile (Fig. 3). Gli elettrolizzatori consumano energia elettrica per scindere l'acqua nei suoi componenti fondamentali, l'idrogeno e l'ossigeno. Le celle a combustibile mettono invece in atto il processo opposto: ricombinano in maniera controllata l'idrogeno e l'ossigeno ottenendo energia elettrica e, come scarto, esclusivamente acqua. Il funzionamento di celle a combustibile ed elettrolizzatori non produce gas-serra. Si sottolinea come le celle a combustibile funzionino mediante processi elettrochimici; pertanto, la loro efficienza di conversione energetica (fino a circa il 60%) è molto più alta rispetto a quella delle tecnologie tradizionali che sfruttano invece il calore ottenuto bruciando combustibili fossili quali il carbone e la benzina (qui l'efficienza pratica supera raramente il 20-25% anche in condizioni ideali). Celle a combustibile ed elettrolizzatori sono caratterizzati dalla medesima struttura di base, che comprende uno strato di elettrolita che si frappone tra due elettrodi planari (Fig. 3). All'inter-

faccia tra ciascun elettrodo e l'elettrolita si trova uno strato di elettrocatalizzatore (Fig. 4). Quest'ultimo promuove lo specifico processo elettrochimico che ha luogo all'elettrodo in questione, innalzando l'efficienza di conversione dell'intero dispositivo.

Esistono numerose famiglie di celle a combustibile ed elettrolizzatori, che si distinguono sulla base dei materiali funzionali utilizzati e della temperatura di esercizio [9]. Sistemi operanti ad alta temperatura (tipicamente fra i 600 ed i 1000 °C) presentano notevoli limitazioni dal momento che:

- i) devono essere di grandi dimensioni per operare in modo efficiente;
- ii) dopo un numero molto limitato di accensioni/spegnimenti si danneggiano irreparabilmente.

Sistemi operanti a bassa temperatura (Fig. 4) risultano, invece, molto più compatti e di utilizzo assai più flessibile, capace di adattarsi facilmente al profilo energetico in ingresso (ad esempio, in elettrolizzatori collegati a fonti intermittenti di energia rinnovabile) o alle necessità contingenti di un utente (ad esempio, in celle a combustibile per autotrazione). Il cuore della maggior parte delle moderne celle a combustibile ed elettrolizzatori è il cosiddetto *assemblaggio membrana-elettrodo* (MEA) (Fig. 4); in esso, una sottile membrana di elettrolita polimerico separa due elettrodi porosi coperti da opportuni materiali elettrocatalizzatori. Vi sono due grandi famiglie di celle a combustibile/elettrolizzatori a bassa temperatura:

- i) sistemi basati su membrane a scambio protonico, efficienti e durevoli, ma che richiedono l'utilizzo di elettrocatalizzatori comprendenti metalli nobili quali platino ed iridio;
- ii) sistemi basati su membrane a scambio anionico, che non richiedono l'uso di metalli preziosi, ma

che comprendono membrane ancora primitive e di scarsa durabilità.

Ad oggi, la ricerca è molto attiva per sviluppare celle a combustibile/elettrolizzatori a bassa temperatura capaci di superare le limitazioni appena descritte e di centrare gli ambiziosi obiettivi necessari all'implementazione pratica della transizione energetica. Alcuni di tali obiettivi sono, ad esempio [10]:

- i) ridurre il costo di un elettrolizzatore a 100 €/kW;
- ii) riuscire a sviluppare una cella a combustibile capace di produrre almeno 8 kW per grammo di metallo nobile impiegato negli elettrocatalizzatori.

L'UE sta approfondendo sforzi cospicui per promuovere l'uso su vasta scala dell'idrogeno nell'economia, nei trasporti e nel settore energetico. La Commissione coordina numerose istituzioni e programmi comunitari sull'idrogeno. Tra essi spicca la *Clean Hydrogen Partnership* [5], che coinvolge sia enti produttivi (nel partenariato *Hydrogen Europe - HE*) che istituzioni di ricerca (nell'ambito della rete *Hydrogen Europe Research - HER*). A tutt'oggi viene data un'alta priorità allo sviluppo dell'infrastruttura dell'idrogeno, con un massiccio innalzamento della capacità produttiva dell'*idrogeno verde*; si prevede che quest'ultima raggiungerà entro il 2030 la quota di 10 milioni di tonnellate annue [11]. L'UE sta anche ricorrendo ad altri strumenti per favorire l'applicazione pratica transnazionale delle tecnologie basate sull'idrogeno, fra cui gli *Importanti Progetti di Comune Interesse Europeo - IPCEI*. La ricerca europea sull'idrogeno è coordinata da reti quali HER e la *European Energy Research Alliance - EERA* [12], che si propongono di coprire tutti i vari aspetti della transizione energetica includendo tematiche non solo tecnologiche, ma anche sociali. In questo quadro gli Stati membri dell'UE forniscono un

importante contributo, mettendo in campo cospicue risorse (dell'ordine di 5-15 miliardi di euro per Stato fino al 2030) per lo sviluppo dell'economia dell'idrogeno.

Anche l'Italia sta facendo la sua parte in questo settore, mettendo in campo risorse ricavate dal Piano Nazionale di Resistenza e Resilienza (PNRR) [13] e che ammontano a non meno di 4 miliardi di euro fino al 2026 solo per implementare la filiera di produzione e distribuzione dell'idrogeno. L'Italia sta anche rimuovendo le barriere che ostacolano l'implementazione pratica dell'economia dell'idrogeno, ad esempio proponendo una certificazione specifica per l'*idrogeno verde*, sviluppando l'infrastruttura di riforni-

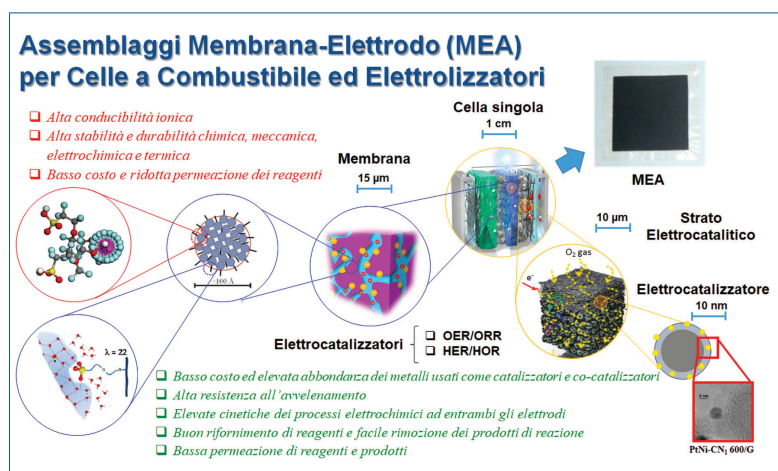


Fig. 4 - Caratteristiche principali degli assemblaggi membrana-elettrodo (MEA) e dei loro componenti funzionali



mento a idrogeno e promuovendo la collaborazione strategica fra i diversi progetti di *hydrogen valleys*. La ricerca sull'idrogeno in Italia è in grande fermento, con numerosi progetti finanziati con fondi ottenuti sia dall'UE (progetti Horizon Europe o sostenuti da altri enti europei come ad esempio EIT Raw Materials) che da enti nazionali (progetti PNRR, FISR e PRIN), senza dimenticare l'importante ruolo delle Regioni. Questi sono tempi interessanti: la vita di tutti noi sta andando incontro a mutamenti continui e radicali. Grazie all'idrogeno potremo però sperare che alcuni di tali cambiamenti ci possano portare a un futuro migliore, lasciando in eredità ai nostri figli un mondo in cui il benessere e lo sviluppo possano coesistere con la salvaguardia del nostro ambiente.

Ringraziamenti

Lo sviluppo ed il consolidamento del gruppo di ricerca *Chemistry of the Materials for the Metamorphosis and the Storage of Electrochemical Energy* è stato possibile anche grazie ai finanziamenti ricevuti da numerose istituzioni, fra le quali si citano la Commissione Europea (nell'ambito della Graphene Flagship e del progetto Upscaling ALPE sostenuto da EIT Raw Materials), il Ministero dell'Università e della Ricerca (che ha finanziato svariati progetti PRIN e FISR) e l'Università di Padova (con progetti PRAT e progetti strategici come MAESTRA).

Inoltre, si ringraziano i colleghi: Prof. Nicolas Alonso-Vante, Prof. Plamen Atanassov, Dr. Sylvain Brimaud, Prof. Marian Chatenet, Prof. Gerard Gebel, Prof. Steve Greenbaum, Dr. Steve Hamrock, Dr. Greg Haugen, Prof. Andy Herring, Prof. Klaus-Dieter Kreuer, Prof. Pawel Kulesza, Prof. Werner Lehnert, Prof. Sanjeev Mukerjee, Prof. Stephen Paddison, Prof. Peter Pintauro, Dr. Adam Weber, Prof. Thomas Zawodzinski, Prof. Piotr Zelenay e molti altri.

Un particolare ringraziamento va ai collaboratori: Prof. Enrico Negro, Prof.ssa Ketì Vezzù, Dr. Gioele Pagot, Dr. Giuseppe Pace e Dr. Angeloclaudio Nale, e a tutti gli studenti, borsisti e assegnisti che hanno contribuito alle citate attività di ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Oxford Dictionary of National Biography, <https://www.oxforddnb.com/display/10.1093/ref:odnb/9780198614128.001.0001/odnb-9780198614128-e-11685;jsessionid=770A55DF81FB78253D7966897D9386B2>, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [2] J. Verne, "L'isola Misteriosa", parte seconda -

L'abbandonato, vol. 4, cap. Ed. Guigoni, 1890, cap. 11, pag. 13.

- [3] Consequences of Climate Change, https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_en, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [4] A European Green Deal, https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [5] European Partnership for Hydrogen Technologies, https://www.clean-hydrogen.europa.eu/index_en, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [6] F. Ausfelder, A. Bazzanella, Hydrogen in the Chemical Industry, in *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology Industrial Utilization of Hydrogen*, J. Wiley, New York, 2016, 19.
- [7] A. Kusoglu, *Interface ECS*, 2021, **30**(4), 44.
- [8] Hydrogen Shot, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot>, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [9] B. Hossain, R. Islam *et al.*, *J. Energy Storage*, 2023, **62**, 106842.
- [10] Hydrogen and Fuel Cell Technologies office, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office>, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [11] Key actions of the EU Hydrogen Strategy, https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/hydrogen/key-actions-eu-hydrogen-strategy_en, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [12] European Energy Research Alliance, <https://www.eera-set.eu/>, ultimo accesso 19 luglio 2023.
- [13] Italia Domani, il Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza, <https://www.italiadomani.gov.it/it/home.html>, ultimo accesso 19 luglio 2023.

H₂ in the Energy Transition

Hydrogen can be used to sustain a revolutionary energy system, capable of integrating renewable sources and free from greenhouse gas emissions, in the perspective to mitigate global warming. Fuel cells and electrolyzers are the cornerstone of this new clean energy system, that is currently under research, development and implementation.



Giulia Monteleone^a, Alberto Giaconia^a,
Maria Beatrice Falasconi^b, Vincenzo Piemonte^b

^aENEA, Centro di Ricerche Casaccia, Laboratorio TERIN-PSU-ABI, Roma

^bUniversità Campus Bio-Medico di Roma

giulia.monteleone@enea.it

NUOVI PROCESSI DI PRODUZIONE D'IDROGENO VERDE

Questo articolo illustra alcuni tra i processi per la produzione d'idrogeno rinnovabile considerati particolarmente promettenti e attualmente in fase di ricerca e sviluppo: i cicli termochimici e l'elettrolisi ad ossidi solidi, evidenziando, in particolare, il loro ruolo rispetto al possibile contributo alla produzione di combustibili sintetici, se integrati con processi di metanazione e di idrogassificazione dei rifiuti.

Introduzione

L'Europa, con il Green New Deal, si è candidata a diventare nel 2050 il primo continente al mondo ad impatto climatico zero. La transizione verso una società climaticamente neutra coinvolgerà diversi settori della società e dell'economia: energetico, industriale, civile, finanziario. Ed è ormai opinione diffusa che tra le priorità vi è la sostituzione progressiva dei combustibili fossili con i combustibili a impronta carbonica ridotta. La sostituzione dei combustibili fossili di derivazione petrolchimica con biocombustibili, come del gas naturale con biometano, potrebbe non essere sufficiente; occorrerà introdurre l'idrogeno "rinnovabile", per il suo utilizzo diretto oppure per promuovere la produzione di "combustibili sintetici rinnovabili".

Considerato il ruolo da protagonista riconosciuto all'idrogeno per la decarbonizzazione dell'economia, diventa pertanto essenziale esplorare tutte le tecnologie disponibili per la sua produzione "green", portando avanti attività di ricerca e sviluppo su quelle più promettenti, perseguendo obiettivi di riduzione dei costi ed aumento di efficienza.

In questo articolo vengono introdotti due esempi di tecnologie emergenti per la produzione d'idrogeno dall'acqua attraverso l'utilizzo dell'energia solare:

- elettrolisi ad ossidi solidi: progetto PROMETEO [1];
- cicli termochimici di scissione dell'acqua con energia solare: processo NIS [2, 3].

In entrambi i casi si punta ad ottenere un'efficienza energetica della conversione dell'energia solare in idrogeno superiore al 10%, quindi competitiva con gli attuali sistemi di elettrolisi (alcalina o PEM) alimentati con fotovoltaico.

L'idrogeno rinnovabile, così prodotto, potrà essere utilizzato tal quale oppure come intermedio per la generazione di "metano sintetico" attraverso uno dei seguenti processi:

- metanazione: reazione dell'idrogeno con CO₂ ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)
- idrogassificazione: reazione dell'idrogeno con un substrato carbonioso solido (da rifiuto) [4].

Tali processi sono attualmente studiati all'ENEA, in collaborazione con università e aziende italiane ed europee, con attività di R&D fino a TRL 3-6.

La produzione d'idrogeno nella transizione energetica.

Lo scenario attuale e futuro

Oggi vengono complessivamente prodotte in tutto il mondo circa 115 milioni di tonnellate (Mton) d'idrogeno, di cui più di mezzo milione di ton solo in Italia; il trend della domanda d'idrogeno è in continua crescita già da diversi decenni da parte del settore industriale della chimica e della raffinazione [5]. Gran parte dell'idrogeno (circa 70 Mton) viene, infatti, utilizzato sotto forma di gas allo stato puro (ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca e



per processi petrolchimici) mentre in minor parte è utilizzato in miscela con altri gas (ad esempio con CO, nel gas di sintesi o “syngas”) per la sintesi del metanolo o in impianti siderurgici per la riduzione dei minerali contenenti ferro (DRI = Direct Reduced Iron production).

Queste 115 Mton di H₂ oggi necessarie all’industria provengono in parte come co-prodotto da altre lavorazioni spesso realizzate in prossimità degli stessi impianti dove viene utilizzato, come co-prodotto dei processi di cracking, reforming e gassificazione (di residui idrocarburici pesanti) in raffineria, di impianti di deidrogenazione (ad esempio in unità di produzione di olefine) e di impianti cloro-soda. L’idrogeno disponibile come co-prodotto nel suo complesso non riesce però a coprire la domanda. Pertanto, un’ulteriore quantità d’idrogeno dovrà essere appositamente prodotta. Il processo più diffuso oggi è lo steam reforming del gas naturale, che copre circa metà della domanda d’idrogeno (>50 Mton/anno d’idrogeno vengono oggi prodotte in tutto il mondo con questo processo).

Per la decarbonizzazione dei settori industriali che richiedono idrogeno sarà pertanto necessario adottare altri processi di produzione d’idrogeno, che riducano l’utilizzo di fonti fossili e che non determinino emissioni di gas serra (GHG = GreenHouse Gas). Questa esigenza diventa ancora più rilevante se consideriamo che, in prospettiva, la domanda d’idrogeno continuerà a crescere considerevolmente trainata dai settori “Hard-to-Abate”.

Occorrerà, quindi, sostituire l’idrogeno attualmente prodotto dai tradizionali processi di reforming, con idrogeno possibilmente “rinnovabile”, ossia prodotto interamente da fonti energetiche rinnovabili. Esistono molteplici processi per la produzione d’idrogeno rinnovabile. La fonte energetica rinnovabile può essere fornita sotto forma di elettricità (fotovoltaico, eolico, idroelettrico, geotermico, correnti marine, solare termodinamico, ecc.) e/o calore (solare termico, combustione di biomass-

se); l’energia solare potrebbe entrare nei processi anche direttamente sotto forma di “fotoni” nei processi fotochimici. La materia prima deve contenere atomi idrogeno (H) ed essere di tipo rinnovabile, quindi acqua e/o materiale derivato da biomassa. Alcuni processi sono già maturi e commerciali, come, ad esempio, l’elettrolisi dell’acqua (in elettrolizzatori di tipo alcalino o PEM) alimentata con energia elettrica rinnovabile (ad esempio solare fotovoltaica o eolica).

Parallelamente alla realizzazione di progetti industriali e dimostrativi, che prevedono l’installazione di ingenti capacità produttive d’idrogeno (dell’ordine delle centinaia di MW) mediante elettrolisi alcalina o PEM, sono in corso progetti R&D su tecnologie emergenti [6]. Anche l’ENEA, coinvolta sullo sviluppo di tecnologie e processi afferenti all’intera catena del valore dell’idrogeno, porta avanti progetti R&D, in particolare nel contesto del Piano Operativo di “Ricerca e sviluppo sull’idrogeno” (2022-2025, Accordo di Programma tra il Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica e l’ENEA, finanziato dal PNRR - M2C2, investimento 3.5).

Ulteriori studi sulla produzione d’idrogeno e di combustibili rinnovabili sono realizzati all’interno di progettualità europee (Horizon, finanziati attraverso la Clean Hydrogen Joint Undertaking), nella Ricerca di Sistema Elettrico [7] e nel contesto dell’IPCEI H2. L’ENEA coordina inoltre la Task 45 della TCP (Technology Collaboration Program) IEA Hydrogen

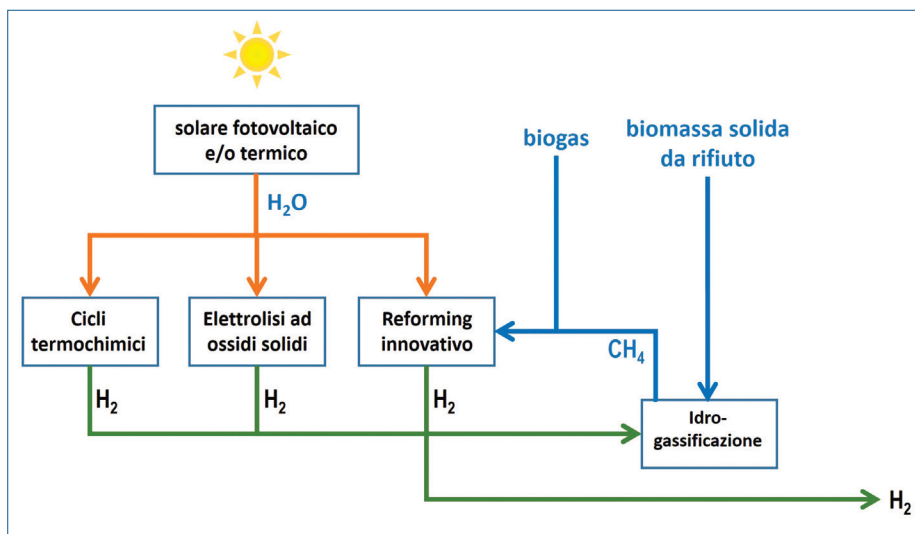


Fig. 1 - Tecnologie innovative per la produzione d’idrogeno verde

[8] intitolata “Renewable Hydrogen” per l’analisi delle diverse tecnologie di produzione d’idrogeno rinnovabile: dall’elettrolisi, ai processi foto(elettro)chimici, ai cicli termochimici, fino al trattamento di biomasse per via termochimica o biochimica.

In Fig. 1 è mostrata una panoramica di diverse tecnologie innovative e sostenibili che concorrono alla produzione d’idrogeno verde a partire da energia solare, acqua e materie prime derivate da rifiuto:

- cicli termochimici solari per la scissione dell’acqua;
- elettrolisi ad ossidi solidi alimentata con energia solare;
- steam reforming del metano alimentato con biogas e calore di origine rinnovabile;
- idrogassificazione di biomasse (solide) da rifiuto.

Si osservi come tali processi potrebbero essere orientati verso la sola produzione di metano sintetico; in tal caso l’idrogeno solare verrebbe interamente indirizzato all’idrogassificazione da cui si otterrebbe una produzione netta di CH_4 [4].

Va infine osservato che l’idrogassificazione potrebbe anche essere affiancata da unità di metanazione per la conversione di CO_2 in CH_4 .

Alcune tecnologie innovative

Elettrolisi ad ossidi solidi

L’elettrolisi dell’acqua è attualmente il principale processo utilizzato per produrre H_2 rinnovabile. Esistono diverse tecnologie di elettrolisi, tutte basate sul principio della circolazione di corrente elettrica tra due elettrodi (anodo e catodo) immersi in un elettrolita, che scindono la molecola dell’acqua in H_2 che si produce al catodo e O_2 all’anodo. Tra le diverse tecnologie, l’elettrolisi ad ossidi solidi (SOE) risulta essere molto promettente. Essa usa strati di materiali ceramici ionici conduttivi come elettrolita, ad esempio l’ossido di zirconio stabilizzato con ossido di calcio o l’ossido di cerio. Le SOE richiedono temperature elevate (>700 °C) e ciò comporta l’utilizzo di materiali speciali per garantire stabilità e durata, costi elevati e flessibilità operativa ridotta. Tuttavia, queste temperature elevate consentono un’alta efficienza energetica “power-to- H_2 ” (>80%). L’idrogeno prodotto ha un alto grado di purezza senza richiedere ulteriori processi di purificazione [9].

In questo contesto si inserisce il progetto PROMETEO, il quale mira a costruire un prototipo di SOE

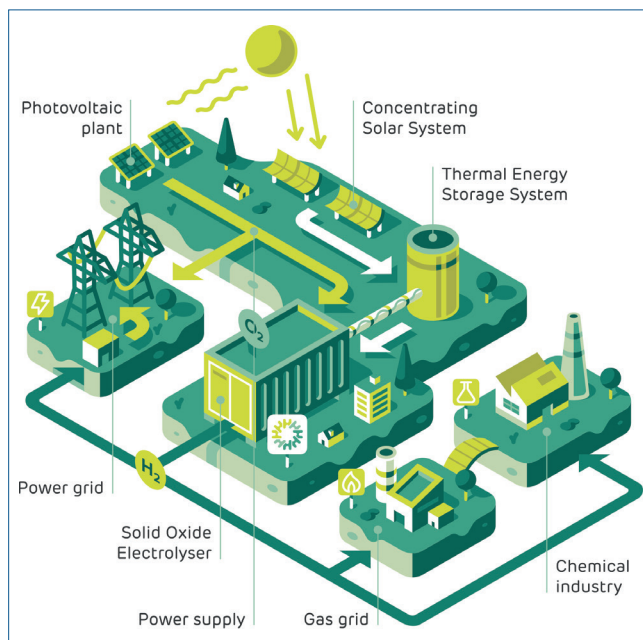


Fig. 2 - Schema di processo del progetto PROMETEO [5]

alimentato ad energia solare sia elettrica (PV) che termica (CSP) con un sistema di accumulo termico (TES), come riportato in Fig. 2. La SOE utilizzerà una tecnologia CSP+TES per generare vapore surriscaldato a circa 150 °C in maniera continua, superando l’intermittenza delle energie rinnovabili. Gli obiettivi del progetto sono:

- efficienza energetica power-to- H_2 maggiore dell’85% e solar-to- H_2 maggiore del 10%;
- elevato numero di ore di funzionamento;
- basso costo dell’idrogeno.

In PROMETEO, per la prima volta questa tecnologia verrà validata sul campo con un elettrolizzatore da 25 kW direttamente connesso con un impianto PV.

Cicli termochimici

I cicli termochimici consentono la scissione dell’acqua in H_2 e O_2 attraverso una serie di reazioni a ciclo chiuso in cui tutti gli altri prodotti intermedi vengono riciclati. Utilizzando più passaggi rispetto alla scissione diretta dell’acqua, riducono le temperature di esercizio. Inoltre, sono solitamente alimentati dal calore fornito da energie rinnovabili, come il solare termico, evitando le perdite di energia associate alla conversione termoelettrica [10]. La ricerca sui cicli termochimici è iniziata negli anni Sessanta. Da allora, sono stati proposti più di 200 cicli, tra cui il ciclo iodio-zolfo (IS) è uno dei più

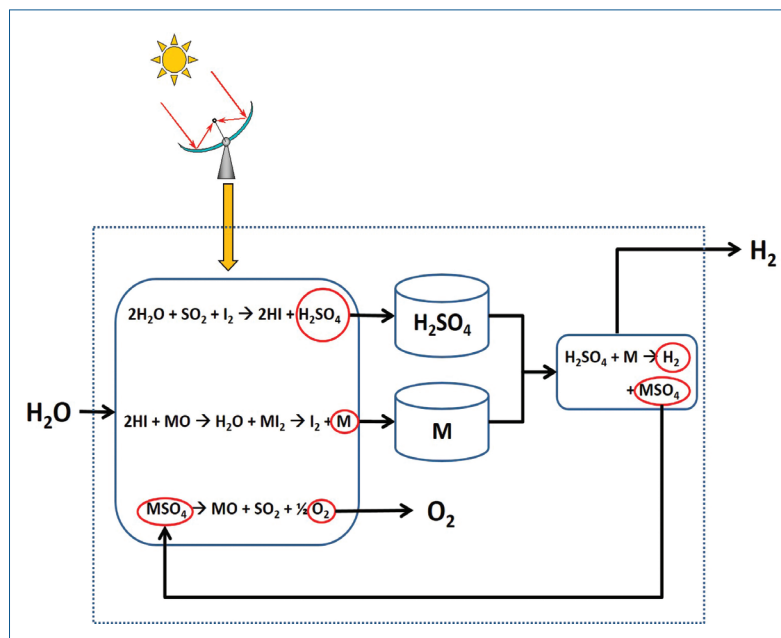
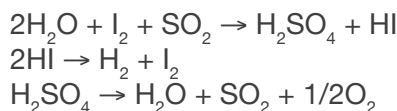


Fig. 3 - Schema di processo del ciclo NIS

famosi e studiati. Esso consiste in tre reazioni principali [11]:



Più recentemente, l'ENEA [2] ha proposto una versione innovativa del ciclo IS attraverso l'introduzione del nichel come metallo (M) intermedio, che aumenta il numero di reazioni da tre a cinque, come riportato in Fig. 3.

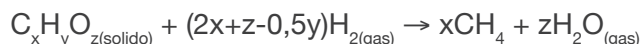
Questo nuovo ciclo nichel-iodio-zolfo (NIS), nonostante il maggior numero di passaggi chimici rispetto ciclo IS, presenta uno schema di flusso più semplice, l'assenza di catalizzatori e membrane, temperature massime sempre inferiori ai 1000 °C, rese in idrogeno stechiometriche con livello di purezza elevato, possibilità di lavorare a pressione atmosferica e una maggiore efficienza termochimica. Questi vantaggi sono stati dimostrati attraverso una simulazione termodinamicamente ottimizzata di entrambi i cicli chiusi NIS e IS su Aspen Plus V10. In particolare, l'efficienza della heat-to-H₂ senza recupero di calore è risultata del 21,7% per il ciclo NIS, 17% superiore al ciclo IS [3]. Pertanto, ipotizzando un accoppiamento con fonte energetica solare a concentrazione con un'efficienza di

conversione solare-termica del 50%, si riuscirebbe ad arrivare ad un'efficienza energetica complessiva solar-to-H₂ del 10%. Sarà tuttavia necessario integrare la cinetica e i recuperi di calore per confermare questi risultati.

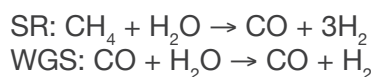
Idrogassificazione

Produrre idrogeno, valorizzando al tempo stesso il contenuto energetico dei rifiuti, è un'altra delle sfide che si è posta l'ENEA, attraverso lo studio e lo sviluppo di un processo innovativo, l'idrogassificazione dei rifiuti solidi carboniosi (C_xH_yO_z). Tale processo si differenzia dai comuni processi di gassificazione e/o combustione in quanto i rifiuti (anche umidi e clorurati) vengono trattati in presenza di un eccesso di idrogeno, quindi in un ambiente riducente, ottenendo un syngas composto

principalmente da metano, secondo la seguente reazione esotermica:



Il syngas prodotto ha caratteristiche molto simili a quelle del gas naturale e pertanto potrà essere immesso in rete e usato come combustibile ecosostenibile; potrà inoltre essere trasformato in H₂ mediante i noti processi di steam reforming (SR) e water gas shift (WGS), secondo le reazioni:



L'idrogeno prodotto potrà essere interamente o parzialmente rimandato al processo di idrogassificazione. In base alle frazioni di CH₄ e H₂ riciclate tra le due unità, l'integrazione di questi due processi consentirà di ottenere una produzione netta di CH₄ puro, H₂ puro (Fig. 4) oppure miscele CH₄/H₂. Il limite dello steam reforming è l'elevata endotermicità alle alte temperature richieste (850-950 °C); per questo motivo, come mostrato in Fig. 4, l'ENEA sta studiando processi di steam reforming che sfruttano calore da energie rinnovabili, ad esempio reformer solare (progetto CoMETHy) e reformer elettrificato [4].

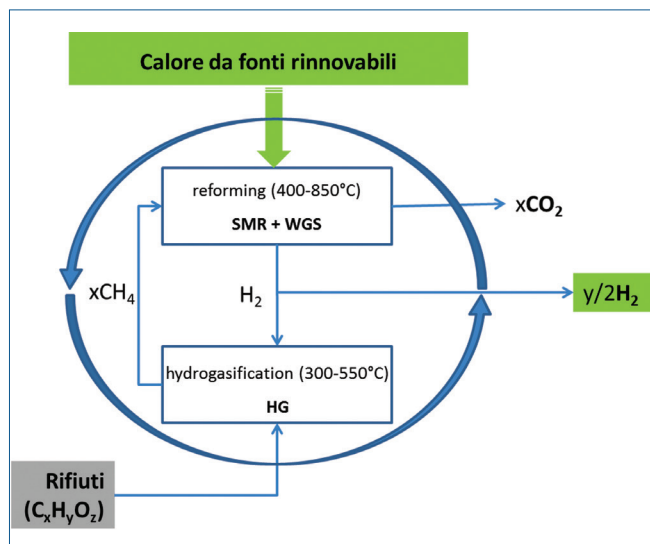


Fig. 4 - Schema semplificato del processo di conversione di rifiuti in idrogeno [8]

Conclusioni

L'idrogeno ha un ruolo cruciale nella transizione verso un'economia decarbonizzata, specialmente nel settore dei combustibili. In questo articolo sono stati presentati alcuni esempi di tecnologie innovative ed efficienti per la produzione di idrogeno verde attraverso processi termochimici ed elettrochimici in fase di ricerca e sviluppo.

Le attività di ricerca in corso, come il progetto PROMETEO per l'elettrolisi ad ossidi solidi e il ciclo nichel-iodio-zolfo (NIS) per i cicli termochimici, mostrano risultati preliminari molto promettenti sia in termini di efficienza energetica che di elevata purezza dell'idrogeno prodotto. Tuttavia, ulteriori studi ed integrazioni di cinetica e recupero di calore sono necessari per rendere queste tecnologie competitive e pronte per l'implementazione su larga scala.

Inoltre, il processo di idrogasificazione dei rifiuti solidi carboniosi risulta essere un'opportunità interessante per valorizzare i rifiuti ed ottenere combustibili sostenibili che possano ricevere il consenso sociale.

In conclusione, le tecnologie proposte e la loro potenziale integrazione offrono soluzioni sostenibili per soddisfare la crescente domanda di idrogeno e promuovere la produzione di combustibili sintetici sostenibili. Questo approccio integrato si adatta in maniera flessibile alla domanda di mercato, contribuendo contemporaneamente sia alla riduzione

delle emissioni di gas serra che alla promozione dell'economia circolare.

Ringraziamenti

Le attività di ricerca sono finanziate dall'Unione Europea - NextGenerationEU, attraverso il Ministero per l'Ambiente e la Sicurezza Energetica, AdP MASE/ENEA, PNRR - Missione 2, Componente 2, Investimento 3.5 "Ricerca e sviluppo sull'idrogeno". Il progetto PROMETEO è finanziato dalla Clean Hydrogen Partnership attraverso il grant agreement n. 101007194.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://prometeo-project.eu>
- [2] P.P. Prosini, C. Cento *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 1218.
- [3] A. Bertino, M.B. Falasconi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, in press.
- [4] A. Giaconia, S. Tosti *et al.*, *La Chimica e l'Industria online*, 2022, **6**(3), 52.
- [5] IEA Report. The Future of Hydrogen, June 2019, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [6] <https://www.pnrr-ricerca2.it>
- [7] DM n. 337 del 15 settembre 2022, <https://www.mase.gov.it>
- [8] <https://www.ieahydrogen.org>
- [9] A. Ursua, L.M. Gandia *et al.*, *Proceedings of the IEEE*, 2012, **100**, 410.
- [10] F. Safari, I. Dincer, *Energy Conversion and Management*, 2020, **205**, 112182.
- [11] N. Mohd, J. Nandong, *Chemical Product and Process Modeling*, 2017, **12**, 20170036.

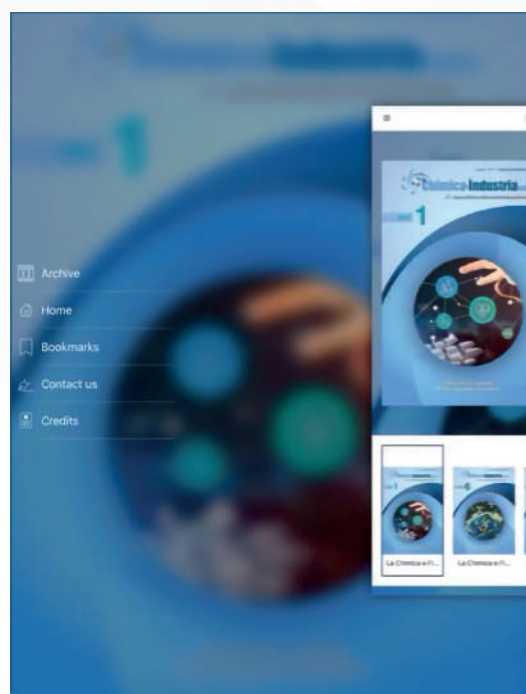
Innovative Processes for Green Hydrogen Production

This paper presents some innovative processes for the production of hydrogen using renewable sources and feedstock in a circular approach: these include solar-driven thermochemical cycles and high-temperature electrolysis. These processes may play an important role in the production of synthetic fuels when integrated with other processes like methanation or hydrogasification of solid wastes.



La Chimica e l'Industria online

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



SCARICA LA APP!!

Leggi la rivista
sul telefonino e sui tuoi dispositivi.

È gratuita!
Disponibile per sistemi Android e iOS.





Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni. Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1988 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "*La Chimica e l'Industria*"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it