

anno V - N° 4 - LUGLIO/AGOSTO 2021



La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2021

4



**RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA:
IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA**

ISSN 2283-544X



un brevetto innovativo per i Laboratori HERAtech

I Laboratori Heratech, società del Gruppo Hera che si occupa di gestire lavori richiesti da clienti per servizi a rete, della progettazione e realizzazione di impianti e reti e di attività tecniche a elevata specializzazione, hanno recentemente brevettato un nuovo **“metodo per il controllo e gestione di analizzatori in continuo e del relativo flusso di dati rilevati ai fini di laboratorio”** ed è riferito alle modalità con cui si gestisce e si controlla un analizzatore on-line per refertare i risultati.



Per saperne di più



RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA: IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA



L'Europa, e più in generale l'intero mondo, post-COVID non sarà più come prima. Cambieremo le nostre abitudini, il nostro modo di svolgere le attività, il modo con cui viaggeremo. Ma, soprattutto, cambierà il mondo scientifico e tecnologico, con particolare riferimento alla transizione energetica. Da qui al 2050 l'Energia cambierà il suo volto, dentro e fuori dall'Europa.

Negli ultimi anni in campo energetico e ambientale in ambito internazionale sono state fissate fondamentali pietre miliari. Nel settembre 2015 l'ONU ha elaborato l'Agenda 2030, con i suoi 17 obiettivi per lo sviluppo sostenibile. Nel dicembre dello stesso anno a Parigi i Capi di Stato hanno raggiunto l'accordo universale sul clima COP21. A fine 2019 la Commissione Europea, guidata da Ursula von der Leyen, ha varato il Green Deal Europeo, l'ambizioso piano d'azione per contrastare i cambiamenti climatici e il degrado ambientale. Passaggi chiave del piano saranno l'azzeramento delle emissioni nette di emissioni di gas ad effetto serra entro il 2050, la crescita economica nel controllo delle risorse disponibili, il rispetto delle persone e dei luoghi. L'Europa sarà il primo continente a neutralità climatica al mondo. Per raggiungere questo obiet-

tivo le azioni implicheranno la decarbonizzazione dell'intero settore energetico.

Nell'ambito del Green Deal, la Commissione ha proposto, nel settembre 2020, l'obiettivo di ridurre entro il 2030 le emissioni di almeno il 55% rispetto al 1990, allo stesso tempo portando ad almeno il 32% il contributo delle energie rinnovabili e ad almeno il 32,5% il miglioramen-

to in efficienza energetica.

Per riparare i danni economici e sociali causati dalla pandemia COVID-19, l'Europa ha messo in campo un pacchetto senza precedenti che, tra piano *Next Generation EU* e variazioni di bilancio, stanzierà nel periodo 2021-27 un totale di 1824 miliardi di euro. Di questi un contributo di quasi 400 miliardi di euro verrà dedicato espressamente ai target ambientali sopra riportati, di cui la transizione energetica sarà il fulcro principale. L'International Renewable Energy Agency (IRENA) prevede che nel mondo, da





qui al 2050, saranno creati oltre 30 milioni di nuovi posti di lavoro legati direttamente alla transizione energetica.

In Italia nel corso del 2021 è stato sviluppato il Piano nazionale di ripresa e resilienza (PNRR) da 191 miliardi di euro (oltre a 13 miliardi per il programma REACT EU e 31 miliardi di Fondo Complementare, per un totale di 235 miliardi di euro), il programma di investimenti che il nostro Paese ha elaborato e presentato alla Commissione Europea nell'ambito del *Next Generation EU*, di cui il 40% sarà dedicato alla transizione ecologica. In particolare, a Missione 2 (Rivoluzione verde e transizione ecologica), Missione 3 (Infrastrutture per una mobilità sostenibile) e Missione 4 (Istruzione e Ricerca) il PNRR ha dedicato circa 135 miliardi di euro. Il Ministro della Transizione ecologica, prof. Roberto Cingolani, ha delineato le principali linee programmatiche del piano, che vedono il ruolo chiave di fotovoltaico, eolico, idrogeno e batterie. L'obiettivo è quello di supportare la crescita delle tecnologie abilitanti e creare una *supply chain* italiana in grado di preparare l'industria alle nuove sfide energetiche e creare posti di lavoro. L'obiettivo nel medio termine (2030) è di arrivare ad una quota del 72% di contributo da fonti rinnovabili nella produzione di elettricità per poi giungere, al 2050, alla neutralità climatica.

Le principali tematiche legate alla transizione energetica che cambierà il volto del mondo nei prossimi trent'anni verranno affrontate in questo numero e in uno successivo dal punto di vista della ricerca e sviluppo chimico:

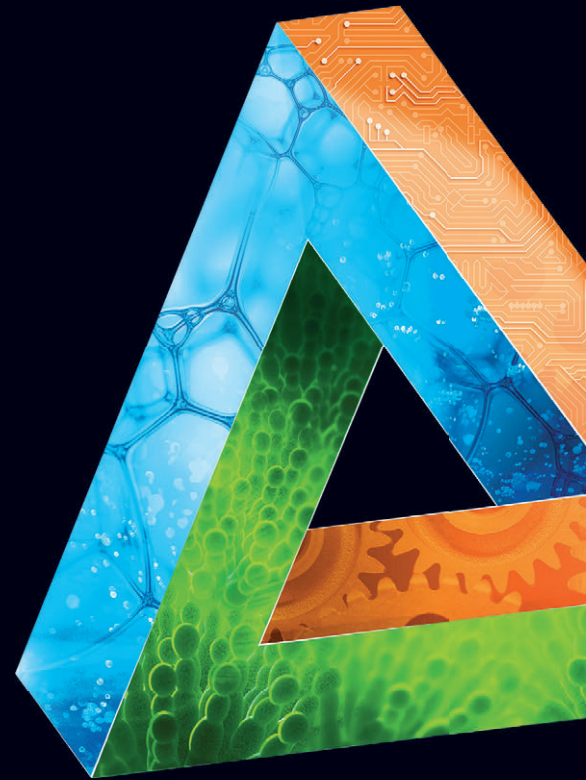
- produzione, stoccaggio, distribuzione e utilizzo di idrogeno;
- valorizzazione della CO₂ come risorsa e materia prima per prodotti a base di carbonio e combustibili sostenibili;
- utilizzo di biomasse e produzione di bio-combustibili;
- fotovoltaico.

L'importante tema delle batterie non viene qui incluso perché già presentato in un precedente numero de **La Chimica e l'Industria** dedicato al Premio Nobel per la Chimica 2019 sullo sviluppo delle batterie a ioni litio.



ACHEMA2022

GET READY FOR THE UNEXPECTED



INSPIRING SUSTAINABLE CONNECTIONS

#ACHEMA22

4 – 8 April 2022

Frankfurt, Germany

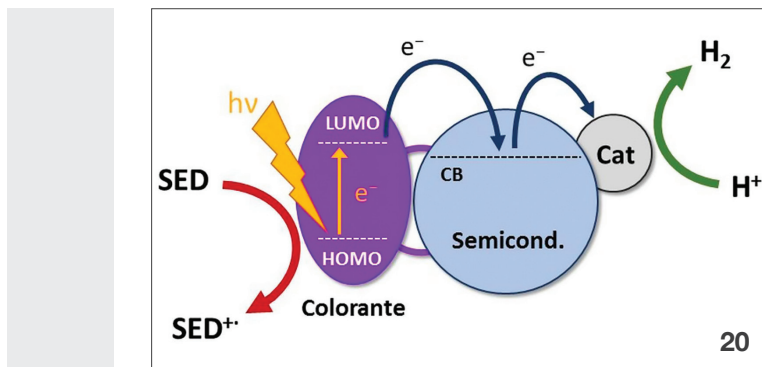
www.achema.de

World Forum and Leading Show for the Process Industries

ACHEMA is the global hotspot for industry experts, decisionmakers and solution providers. Experience unseen technology, collaborate cross-industry and connect yourself worldwide to make an impact.

Are you ready?

Join now as speaker or exhibitor!



EDITORIALE

- 3 RIVOLUZIONE VERDE E TRANSIZIONE ECOLOGICA: IL RUOLO DELLA RICERCA CHIMICA**
Alessandro Abbotto, Silvia Bordiga

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

- 9 LA LIQUEFAZIONE IDROTERMALE PER PRODURRE BIO-OLIO DA RIFIUTI ORGANICI**
Ferruccio Trifirò

CHIMICA & ENERGIA

- 12 LOHCs (LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS) COME FONTE SICURA DI IDROGENO PER PROCESSI DI VALORIZZAZIONE DELLA BIOMASSA**
Luigi Vaccaro, Assunta Marrocchi

- 20 FOTOSINTESI ARTIFICIALE CON COLORANTI ORGANICI PER LA PRODUZIONE SOSTENIBILE DI COMBUSTIBILI**
Norberto Manfredi, Lorenzo Zani, Alessandro Abbotto, Alessandro Mordini

- 27 LA VIA DELL'IDROGENO: DALLA PRODUZIONE ALL'USO**
Erika Michela Dematteis, Marcello Baricco

- 34 ECONOMIA CIRCOLARE E CARBURANTI RINNOVABILI**
Carlo Perego, Daniele Bianchi, Paolo Pollesel

- 46 NUOVI ORIENTAMENTI PER LA SINTESI DELL'AMMONIACA IN CONDIZIONI BLANDE**
Ilenia Rossetti, Federico Bella

- 52 PIROGASSIFICAZIONE DI BIOMASSE PER PRODURRE ENERGIA**
Ferruccio Trifirò, Massimiliano Livi

CHIMICA & NOI

- 56 PRODURRE E CONSERVARE ENERGIA SOLARE: A CHE PUNTO SIAMO E DOVE STIAMO ANDANDO**
Lucia Fagiolari

RIVISITANDO

- 62 LA RINASCITA DEL FLUORO**
Francesco Neve

PAGINE DI STORIA

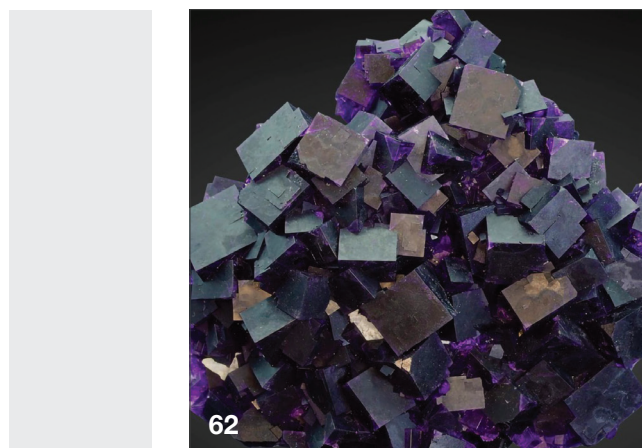
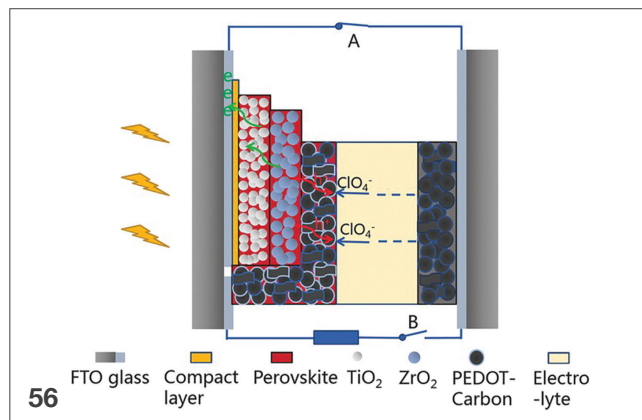
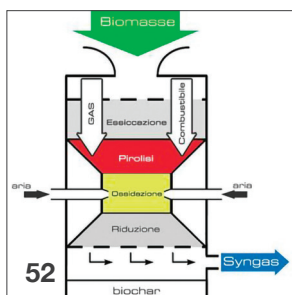
- 70 BRINDISI DA NOBEL**
Marco Taddia

DALLA LETTERATURA

- 72** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

AIDIC

- 74 TRANSIZIONE ENERGETICA: MOBILITÀ AD IDROGENO**
Giacomo Rispoli



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

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Silvia Bordiga, Marta Da Pian,
 Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti,
 Mario Marchionna, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo,
 Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Michael Assfalg, Paolo Caliceti, Luigi Campanella, Sergio Carrà,
 Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Salvatore Failla,
 Gianluca Giorgi, Gaetano Guerra, Alceo Macchioni,
 Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani,
 Claudio Minero, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella,
 Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Causeruccio, Monica Civera,
 Claudio Della Volpe

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
 agicom@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

Sei un **chimico fisico** libero professionista
o dipendente di struttura sanitaria pubblica o privata?

Scopri le

POLIZZE RC

della convenzione

FNCF

a te dedicate

Clicca qui



AON
Empower Results®

LA LIQUEFAZIONE IDROTERMALIA PER PRODURRE BIO-OLIO DA RIFIUTI ORGANICI

La “Liquefazione Idrotermale” o *Hydrothermal Liquefaction* (HTL), o “Liquefazione Idrotermica” o “Pirolisi ad umido”, o “Pirolisi Idrotermale”, o “Termoliquefazione”, consiste nel portare una biomassa in presenza di acqua ad una temperatura fra 250-400 °C a una pressione di 200-300 bar per diversi minuti per produrre un bio-olio. Il bio-olio può essere utilizzato come combustibile o trasformato successivamente in biocarburanti e/o in materie prime per la chimica, utilizzando anche diversi impianti che impiegano frazioni di petrolio. La presenza dell'acqua favorisce la formazione di prodotti liquidi, minimizzando la produzione di solidi (bio-char) e gas. Inoltre, il vantaggio di questa tecnologia è che permette di usare rifiuti con elevato contenuto di acqua, come fanghi di depurazione e rifiuti urbani (FORSU), evitando la fase di disidratazione altamente negativa. Gli inconvenienti di questo olio sono che contiene dal 5 al 15% di ossigeno che porta a proprietà corrosive e ad alta viscosità e, per questo, deve essere soggetto a trattamenti successivi. La liquefazione idrotermale (d'ora in poi chiamata come in inglese HTL) ha il vantaggio di trattare delle biomasse con alto contenuto di umidità in un processo in cui l'azione dell'acqua e della pressione consente di degradare la biomassa di partenza per dar luogo a bio-liquidi di interesse energetico [1, 2]. Di seguito verranno proposti alcuni esempi di recenti realizzazioni industriali e di ricerche, in gran parte italiane, nel campo della tecnologia della HTL di specifiche biomasse. In genere con la tecnologia HTL l'80% della biomassa è trasformata in bio-olio e, in minore misura, in gas (CH₄) e in solido (bio-char).

Uno dei primi impianti industriali al mondo di HTL a Carthage (USA)

L'azienda Changing World Technologies (CWT) ha costruito un impianto di liquefazione idrotermale

dal nome “Thermal Conversion Process”, che è stato uno dei primi impianti di HTL di biomasse al mondo, a Carthage (Philadelphia-USA) [3]. L'impianto era nato nel 2001, chiuso nel 2010 e riaperto (fino a tutt'oggi) dal 2012. Era stato progettato per processare 250 tonnellate/giorno di residui di un macello di tacchini (piume, sangue, viscere, ossa). Il processo è diviso in tre stadi: liquefazione idrotermale a 250 °C, raffreddamento e separazione delle frazioni, cracking termico e distillazione della frazione di idrocarburi, ottenendo carburanti con caratteristiche identiche ai derivati del petrolio.

Un impianto pilota di HTL a Gela

Eni Rewind ha realizzato a Gela nel 2018 un impianto pilota di HTL, chiamato “Waste to fuel”, per trasformare la frazione umida dei rifiuti solidi urbani (FORSU) ed i rifiuti dell'industria alimentare in bio-olio. È prevista la realizzazione di un secondo impianto industriale da 160.000 t/a a Marghera [3, 4]. La tecnologia è stata messa punto nel Centro di ricerca Donegani di Novara. L'impianto pilota è in grado di trattare 700 kg di Forsu al giorno utilizzando acqua fra 250-310 °C, con tempi di reazione compresi fra cinque e venti minuti. Nell'impianto possono essere utilizzati anche rifiuti di depurazione, di potature, scarti dell'industria agroalimentare e della grande distribuzione.

Un impianto pilota di HTL in Danimarca

Un impianto pilota di HTL è stato costruito nel 2018 ad Aarhus in Danimarca, nell'ambito del progetto Europeo Horizon 2020, al quale partecipa anche Eni. Questo sembra che sia l'impianto pilota più grande mai costruito [5]. L'impianto opera a 350 °C con pressione di 200 bar e con una capacità di trattare 100 litri/h di liquami contenenti il 16% di biomassa secca. L'impianto pilota ha un sistema di

recupero di calore e un sistema oscillante idraulico per aumentare la turbolenza in un reattore tubolare. Le biomasse utilizzate sono l'erba perenne *Miscanthus*, le microalghe e i fanghi di depurazione.

Un impianto dimostrativo di HTL in Norvegia

Steeper Energy e Silva Green Fuel (JV) stanno realizzando un impianto dimostrativo di HTL (chiamato Hydrofaction) di biomasse che andrà in marcia nell'autunno del 2021 in Norvegia, a Tofte. Si prevede di realizzare nel 2025 un impianto industriale [6], che opererà a circa 450 °C e 350 bar (condizioni più severe degli impianti proposti in Italia) e produrrà 4.000 litri di bio-olio al giorno utilizzando residui di legname. Il bio-olio sarà poi trasformato in biocarburanti.

Un impianto micropilota di HTL a Firenze

Spike Renewable Srl, spin-off dell'Università di Firenze, ha realizzato un impianto micropilota di HTL di biomasse [7] con il processo "HTL RE-CORD" da loro brevettato nel 2015 [8], utilizzando 15 kg/h di una miscela all'85% di acqua e al 15% di biomassa, producendo 0,45 kg/h di bio-olio. L'impianto lavora a 350 °C e 250 bar. La biomassa utilizzata è proveniente da legno di sottobosco, legno di scarto, legno usato, sfalci di potatura del verde pubblico, residui di piante agricole, residui di lavorazioni agricole ed alimentari.

Ricerca sull'utilizzo dei fanghi conciarati per un impianto di HTL

Lo scorso aprile 2021 si è svolto il "10° European Combustion Meeting", in edizione virtuale, durante il quale La Stazione Sperimentale Industria Pelli e l'Università degli Studi di Napoli Federico II hanno presentato un lavoro dal titolo "Outline of a process for the Hydrothermal Liquefaction of a tannery sludge for biofuel production" [9], proponendo un processo per l'utilizzo di fanghi conciarati per realizzare un impianto HTL. In particolare, si tratta di una depolimerizzazione termica della biomassa provocata dalla presenza di H₂O per produrre un bio-olio a temperatura di 200-350 °C e a pressioni di 40-200 bar.

Ricerca sull'utilizzo di fanghi di depurazione di acque reflue per un impianto di HTL

Ricercatori di Ingegneria e di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali dell'Università di Palermo hanno proposto nel 2019 un progetto dal titolo "Liquefazione idrotermica di fanghi di depurazione delle acque reflue in presenza di acido formico come co-solvente" per realizzare uno speciale impianto di HTL [10]. Tale processo utilizza dei fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue civili a temperature di 250-400 °C e pressioni di 10-30 Mpa in presenza di un co-solvente, l'acido formico. L'acido formico si dissocia in CO₂ ed H₂ che idrogena il bio-olio, che risulta molto ossigenato e vischioso, trasformandolo in biocarburante nello stesso reattore di HTL in presenza di un catalizzatore a base di CoMo/Al₂O₃.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Castello, T.H. Pedersen, L.A. Rosendahl, *Energies*, 2018, **11**(11), 3165.
- [2] D.C. Elliott, P. Biller *et al.*, *Bioresource Technology*, 2015, **178**(February), 147.
- [3] **Liquefazione idrotermica della biomassa - AgroNotizie - Bioenergie (imaginenetwork.com)**
- [4] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2021, **5**(2), 12.
- [5] K. Anastasakis, P. Biller *et al.*, *Energies*, 2018, **11**(10), 2695.
- [6] **The Silver in Silva: The Story of Steeper Energy and SGF's \$59M advanced biofuels project in Norway: Biofuels Digest <http://www.spikerenewables.com/wp-content/uploads/2021/03/HTL-plant.pdf>**
- [7] Spike Renewables Srl, HTL/RECORD Patent application n. FI2015A000127, date 29.04.2015, Patent n. 1429628.
- [9] **<https://ssip.it/2021/04/01/liquefazione-idrotermale-fanghi-conciari/>**
- [10] **Liquefazione idrotermica di fanghi di depurazione dalle acque reflue in presenza di acido formico come co-solvente - Università degli Studi di Palermo - Research Portal (unipa.it)**

ROAD TO
ECOMONDO
2021

f in t y
ecomondo.com

ECOMONDO

Leading
the ecological
transition.

26-29 OCTOBER 2021
RIMINI EXPO CENTRE - ITALY

Ecomondo as a driver for a healthy,
efficient and productive sustainable
industry.

organized by
**ITALIAN
EXHIBITION
GROUP**
Providing the future

in collaboration with



ITCA
ITALIAN TRADE AGENCY

simultaneously with

KEY ENERGY
THE RENEWABLE ENERGY EXPO



Luigi Vaccaro, Assunta Marrocchi
Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry
Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie
Università di Perugia
luigi.vaccaro@unipg.it

LOHCs (LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS) COME FONTE SICURA DI IDROGENO PER PROCESSI DI VALORIZZAZIONE DELLA BIOMASSA

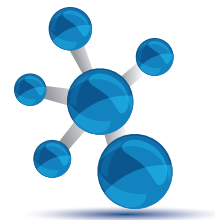
L'uso dell'idrogeno è importante per molti processi chimici industriali ma il suo impiego ad alta pressione è associato a problemi di sicurezza, stoccaggio e conseguenti costi elevati. Una sorgente di idrogeno a bassa pressione è rappresentata dai LOHC. In questo articolo verrà focalizzata l'attenzione sull'uso dei LOHC per la manipolazione di prodotti chimici derivanti da biomassa.

Nella produzione chimica industriale, le tecnologie basate sull'idrogeno sono estremamente utili e considerate di grande prospettiva per la decarbonizzazione del sistema energetico attuale. L'idrogeno molecolare viene tipicamente prodotto via reforming catalitico di gas naturale con vapore oppure, ove occorra un'elevata purezza (>99,5%), mediante il processo di elettrolisi dell'acqua. La reazione di reforming è senza dubbio il metodo più economico, anche se questo implica la co-produzione di CO₂, che può incidere significativamente sull'impatto ambientale complessivo del processo [1]. Per ottenere idrogeno "decarbonizzato", è possibile affiancare una tecnologia di sequestro e immagazzinamento della CO₂ co-prodotta, ma una tale scelta è economicamente da considerarsi solo per produzioni su larga scala.

L'elettrolisi dell'acqua non genera emissioni di gas che alterano il clima, tuttavia è un processo altamente intensivo dal punto di vista energetico.

L'idrogeno è infatti caratterizzato da un contenuto energetico per unità di massa pari a 120 MJ kg⁻¹ (33,3 kWh kg⁻¹), superiore a quella di tutti i combustibili e i carburanti, ad esempio circa tre volte quello della comune benzina (44 MJ kg⁻¹). Tuttavia, in rapporto al volume, l'idrogeno presenta una densità ridotta, qualsiasi sia il suo stato di aggregazione [1, 2].

Ciò costituisce un aspetto critico per il suo immagazzinamento che può avvenire comunemente con la liquefazione, la quale permette di aumentare notevolmente la densità di energia per unità di volume (10,1 MJ L⁻¹ vs 0,01 MJ L⁻¹). In questo caso, sono però richieste temperature criogeniche (~-253 °C), che comportano costi energetici notevoli per il raffreddamento del fluido. Inoltre, sebbene l'idrogeno liquefatto possa essere conservato a pressioni di poco superiori a quella atmosferica, si può verificare il costante rilascio in atmosfera di piccole quantità di idrogeno se i recipienti



ti non sono efficacemente isolati termicamente. Un'altra tecnologia consolidata è la compressione dell'idrogeno gassoso, che coinvolge pressioni nell'intervallo 35-70 MPa e che, quindi, richiede l'utilizzo di serbatoi costruiti con materiali avanzati, quali compositi con fibre di carbonio, in grado di soddisfare i requisiti di leggerezza e resistenza meccanica. L'utilizzo di pressioni di ~70 MPa permette di raggiungere densità di energia per unità di volume confrontabili con quelle dell'idrogeno liquefatto. Inoltre, la tecnologia dell'idrogeno "crio-compresso" prevede l'immagazzinamento a temperature criogeniche (~-120/-190 °C) in contenitori in pressione (25-30 Mpa) [1]. L'utilizzo di condizioni estreme di temperatura e/o pressione nelle tecnologie sopra menzionate, richiede infrastrutture tecnologicamente avanzate e costose, non ancora disponibili in tutti i Paesi. Bisogna considerare, inoltre, le criticità in termini di sicurezza associate ad esse, soprattutto per quanto riguarda il rilascio accidentale di idrogeno nell'atmosfera, dato che il suo intervallo di infiammabilità è più ampio di quello di altri vettori energetici (4-75% v/v) [2].

Una tecnologia meno convenzionale ma di grande potenzialità è quella consentita da alcuni materiali solidi o liquidi, i quali possono immagazzinare idrogeno mediante fisisorbimento e/o chemisorbimento [3, 4]. Tale approccio è considerato più sicuro e più funzionale in confronto alle metodologie tradizionali, a causa della maggiore facilità operativa, per la possibilità di rilascio "on-demand" e la stabilità presentata, in generale, dal sistema in seguito all'accumulo di idrogeno.

Nel caso di fisisorbimento, l'idrogeno viene immagazzinato per interazione superficiale oppure per incorporazione in un materiale solido. La quantità di idrogeno adsorbita (o assorbita) è correlata direttamente all'area superficiale del materiale, sebbene capacità di contenimento elevate siano possibili soltanto a temperature criogeniche. Infatti, a causa delle interazioni deboli tra la molecola di idrogeno e la matrice (<~10 kJ/mol), l'idrogeno immobilizzato può essere rilasciato spontaneamente a temperature più alte. Negli anni recenti sono stati introdotti molti candidati promettenti. Un esempio è rappresentato dalla classe di materiali a base di carbonio nanoporoso, in cui è stato raggiunto un rapporto

tra massa di idrogeno immagazzinato e massa del materiale superiore al 10%, a T=-196 °C e P=60 bar. Altri esempi rappresentativi sono i MOF (Metal Organic Framework), i COF (Covalent Organic Framework) e i PAF (Porous Aromatic Framework), per i quali sono stati dimostrati rapporti tra massa di idrogeno immagazzinato e massa del materiale superiori al 17% (T=-196 °C; P=80 bar) [3, 4].

Il chemisorbimento, invece, implica l'immagazzinamento di idrogeno in un materiale, liquido o solido, mediante formazione reversibile di un legame chimico, oppure per complessazione. I vettori chimici di idrogeno permettono di raggiungere le più elevate densità di immagazzinamento, a pressioni moderate. L'idrogeno viene rilasciato mediante reazione chimica, in condizioni sperimentali specifiche; tuttavia, questi processi possono presentare scarsa reversibilità, cinetiche di reazione lente e può essere necessario ricorrere a temperature elevate per promuovere la deidrogenazione. Esempi di vettori chimici solidi sono gli idruri metallici (MgH₂, LiH, AlH₃), gli idruri complessi (NaBH₄, NaAlH₄, Mg₂FeH₆), gli idruri chimici (BH₃NH₃). Queste classi di materiali a base di idruro possono presentare caratteristiche piroforiche e sensibilità verso l'ossigeno e l'umidità. Inoltre, questi sistemi possono presentare una stabilità termica elevata e scarsa reversibilità in condizioni di processo blande [3, 4]. L'utilizzo di liquidi organici capaci di dare luogo a cicli di immagazzinamento/rilascio di idrogeno, attraverso reazioni catalitiche di idrogenazione/deidrogenazione, sta ricevendo un'attenzione sempre crescente. Per questi sistemi è stato coniato il termine "Liquid Organic Hydrogen Carriers" (LOHC). I LOHC offrono il beneficio di compatibilità con le infrastrutture esistenti, e costituiscono un'opzione attraente per l'immagazzinamento di idrogeno in condizioni ambientali. Inoltre, la manipolazione di idrogeno sotto forma di liquido riduce i rischi potenziali ad essa associati [3-7].

Molti sono gli studi che esplorano l'impiego dei sistemi LOHC dal punto di vista energetico ed economico [8]. Tra i diversi LOHC proposti, il peridro-dibenzil toluene (H18-DBT) ha ricevuto un'attenzione particolare [5-7]. Questo composto e il corrispondente prodotto deidrogenato, dibenzil toluene (H0-DBT), presentano un'eccellente den-

sità di immagazzinamento dell'idrogeno teorica (6,23 wt%), un'entalpia di deidrogenazione (ΔH_{d_eidr}) pari a 65,4 kJ/molH₂, una buona stabilità nel fornire cicli di deidrogenazione-idrogenazione, un profilo di sicurezza e tossicologico favorevole, sono liquidi in un ampio intervallo di temperature (-30-360 °C). Questo sistema LOHC è stato il primo ad essere commercializzato [9]. Altri sistemi carbociclici ampiamente studiati sono il cicloesano (capacità di H₂: 7,2 wt%; ΔH_{d_eidr} : 68,6 kJ/molH₂), il metil cicloesano (6,2 wt%; 68,3 kJ/molH₂), la decalina (7,3 wt%; 63,9 kJ/molH₂) e il bicicloesile (7,3 wt%; 62,8 kJ/molH₂). I corrispondenti prodotti di deidrogenazione sono, rispettivamente, benzene, toluene, naftalene e bifenile. Va ricordato che benzene e toluene sono sostanze soggette a restrizione da parte dell'ECHA (Agenzia Europea della Chimica) [10], a causa dei gravi pericoli per la salute dell'uomo inerenti ad esse. Inoltre, il naftalene ed il bifenile sono solidi in condizioni standard, cosa che rende complicato poter implementare un sistema di immagazzinamento basato su decalina o bicicloesile.

Tra i composti eterociclici, il sistema LOHC fra i più promettenti è il peridro-*N*-etilcarbazolo (12H-NEC) [5-7]. Questo è caratterizzato da una densità di immagazzinamento dell'idrogeno teorica pari a 5,8 wt%, leggermente inferiore a quella raggiungibile nel caso dei sistemi carbociclici sopra menzionati. Ciò è bilanciato da un valore

ridotto di ΔH_{d_eidr} (62,8 kJ/molH₂), rendendo possibile l'utilizzo di temperature di processo moderate. Tuttavia, è importante considerare che il corrispondente prodotto di idrogenazione, *N*-etil carbazolo, è solido in condizioni standard.

Sono state, inoltre, esplorate come substrati LOHC opzioni quali alcoli e acido formico (FA) [11, 12]. Sebbene in questo caso un ciclo idrogenazione/deidrogenazione completamente chiuso sia tuttora difficile da realizzare, tali sistemi possono essere deidrogenati in maniera efficiente per fornire idrogeno *in situ*. Tra gli alcoli, un sistema molto interessante per applicazioni specifiche è rappresentato dall'isopropanolo (*i*-PrOH, Fig. 1, a sx). Questo possiede una capacità di idrogeno pari a 3,3 wt%, una densità di immagazzinamento di energia pari a 1,11 kWh kg⁻¹ (or 0,87 kWh L⁻¹) e un'energia libera di deidrogenazione pari a -213,2 kJ mol⁻¹ [13].

Attualmente, la produzione di *i*-PrOH avviene secondo tre vie principali, cioè: 1) idratazione indiretta di propilene, 2) idratazione diretta di propilene e 3) idrogenazione di acetone. Quest'ultima, in particolare, rappresenta la tecnologia più recente e rende l'*i*-PrOH una fonte di idrogeno reversibile. È inoltre importante sottolineare che l'*i*-PrOH può anche essere prodotto attraverso manipolazione biochimica di biomassa vegetale, il che rende questo substrato un vettore di idrogeno rinnovabile.

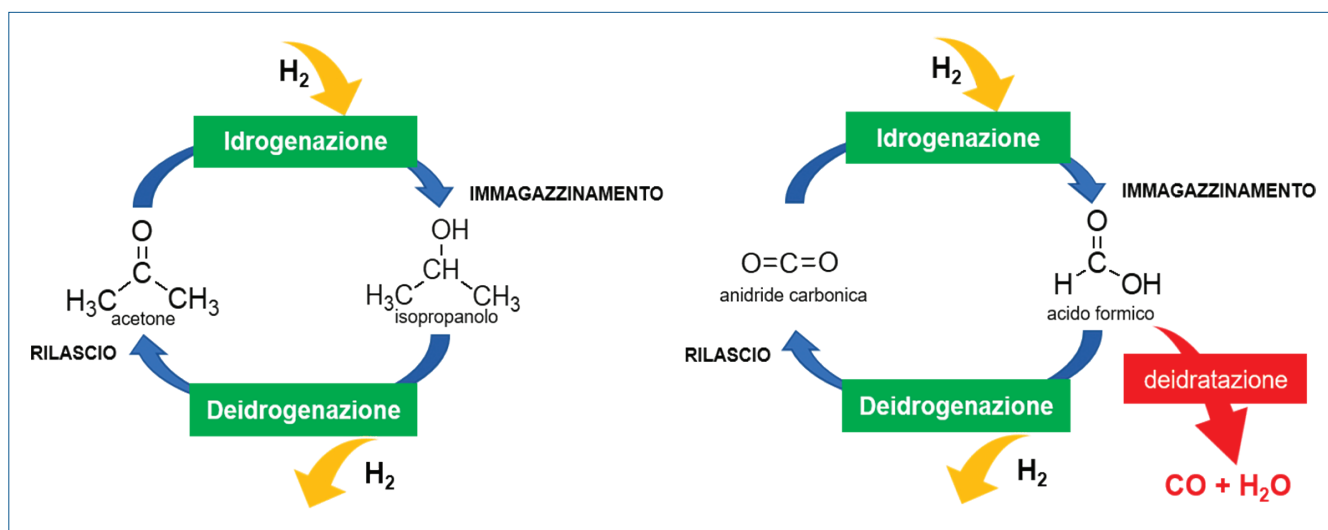


Fig. 1 - Rappresentazione schematica dei sistemi LOHC isopropanolo/acetone (sinistra) e acido formico/CO₂ (destra)

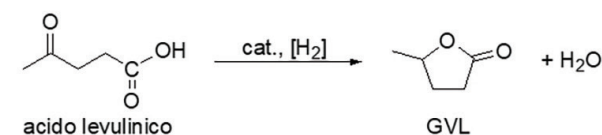


Anche l'acido formico (FA) sta ricevendo un'attenzione sempre maggiore in questo contesto. Questo substrato possiede una capacità di idrogeno pari a 4,4 wt%, una densità di immagazzinamento di energia pari a 1,47 kWh kg⁻¹ e un'energia libera di deidrogenazione pari a -32,9 kJ mol⁻¹. D'altra parte, FA subisce una reazione di eliminazione α , a dare i prodotti stabili CO e H₂O, competitiva alla deidrogenazione (Fig. 1, a dx); di conseguenza, lo sviluppo di catalizzatori che siano selettivi verso la reazione di deidrogenazione gioca un ruolo cruciale in questo contesto. La reazione inversa di produzione di FA per idrogenazione di CO₂ è stata ampiamente investigata negli anni recenti [12].

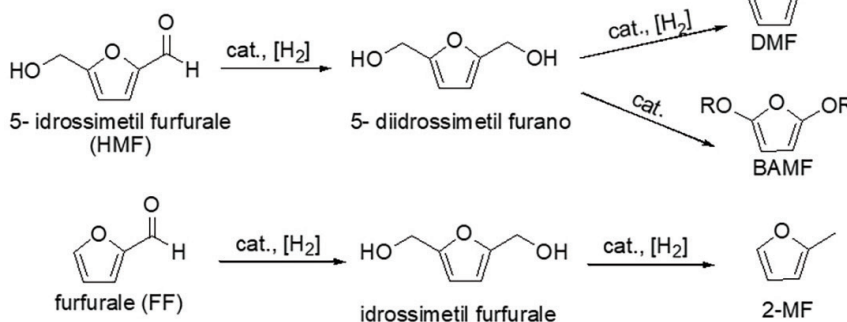
La produzione industriale di FA è tipicamente basata sulla reazione di carbonilazione del metanolo, seguita da idrolisi del formiato risultante. In alternativa, FA può essere generato come sottoprodotto nella produzione di prodotti chimici quali acido acetico, formammide oppure polioli (pentaeritrolo, neopentil glicol, ecc.). Inoltre, può essere preparato via idrolisi-deidratazione di zuccheri esosi derivati da biomassa vegetale [12].

Negli ultimi anni, l'interesse verso la valorizzazione della biomassa come risorsa rinnovabile alternativa alle materie prime fossili per la produzione di una pletora di prodotti è notevolmente aumentato. In particolare, i processi chimici di valorizzazione della biomassa aprono una vasta gamma di possibilità per quanto riguarda prodotti chimici di base, prodotti di chimica fine, principi farmaceutici, vettori energetici e materiali. Nonostante ciò, studi che esplorano l'utilizzo di LOHC carbociclici o eterociclici come vettori di idrogeno per la valorizzazione delle biomasse sono praticamente assenti. Un numero molto ridotto di articoli che riguardano l'utilizzo di metanolo ed etanolo per la generazio-

(a) Sintesi di GVL da acido levulinico via LOHC



(b) Sintesi di biocarburanti da HMF e FF via LOHC



(c) Depolimerizzazione riduttiva della lignina via LOHC

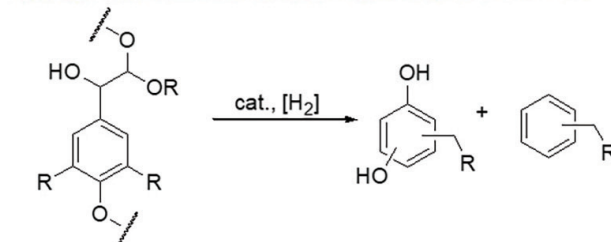


Fig. 2 - Esempi di derivati da biomassa e loro tipiche procedure di sintesi

ne *in situ* di idrogeno sono riportati in letteratura; gli studi si focalizzano principalmente sulla depolimerizzazione della lignina [14-17].

D'altra parte, l'utilizzo di *i*-PrOH ed FA come substrati rinnovabili per la valorizzazione di biomassa è un ambito che trova una maggiore applicazione. In particolare, molti contributi sono apparsi recentemente in letteratura che riportano studi relativi all'utilizzo di FA nella trasformazione di acido levulinico (LA) in γ -valerolattone (GVL), un estere ciclico di alto valore aggiunto che presenta eccellenti proprietà come solvente (Fig. 2a). LA è stato classificato dal Dipartimento di Energia statunitense tra i 10 derivati da biomassa lignocellulosica più importanti nell'ambito della produzione industriale [18]. L'acido levulinico è idrogenato ad acido γ -idrossipentanoico e rapidamente ciclizza in γ -valerolattone [19]. L'utilizzo di FA in questo tipo di trasformazione è particolarmente interessante,

dal momento che LA si ottiene dal processo di produzione in miscela equimolare proprio con FA. Quindi, ci si aspetta che la conversione diretta di miscele LA-FA in GVL dia impulso alle credenziali di sostenibilità del processo, sia in termini ambientali che economici.

In generale, per quanto riguarda la reazione di trasformazione di LA e dei suoi esteri in GVL assistita da LOHC, si possono identificare alcune correlazioni. Ad esempio, sono stati dimostrati processi estremamente efficienti utilizzando catalizzatori eterogenei basati su metalli nobili, in particolare Ru e Au (~70-99%) [20-24]. Risultati promettenti sono stati ottenuti nel caso di sistemi catalitici basati su metalli non nobili, meno costosi, quali ad esempio Cu o Fe (~55-99%) [25-28]. Inoltre, è stato dimostrato che particelle metalliche di dimensioni ridotte e/o il drogaggio dei supporti con specie non metalliche contribuisce positivamente all'efficienza catalitica dei sistemi. I catalizzatori bimetallici promettono buone efficienze (~90-99%) e, inoltre, sono stati osservati effetti sinergici tra i metalli, che permettono notevoli miglioramenti [29-31]. Alcuni studi riportano l'utilizzo di sistemi catalitici tolleranti all'ambiente acido [23]. Tali sistemi meritano particolarmente di essere ulteriormente studiati, soprattutto nel caso delle trasformazioni assistite da FA, in quanto rendono possibile la realizzazione di reazioni sequenziali secondo uno schema "one-pot", che implica processi più sostenibili, a bassa produzione di rifiuti. Infine, è stato dimostrato che la natura del supporto dei sistemi catalitici eterogenei può influenzare marcatamente l'efficienza del processo; per esempio, la presenza di siti acidi nel supporto può influenzare la distribuzione dei prodotti [25, 26]. Supporti basati su materie prime di origine naturale di basso costo sono stati impiegati con successo (85-95%) nel caso delle trasformazioni assistite da *i*-PrOH [32, 33].

Recentemente sono, inoltre, apparsi in letteratura alcuni esempi di trasformazione di LA in prodotti chimici diversi dal GVL, quali pirrolidoni e chinoline, utilizzando l'FA come vettore di idrogeno [34-37].

La produzione di biocarburanti e bioadditivi mediante sistemi LOHC rappresenta un altro ambito in rapida crescita. Un esempio è rappresentato dal processo di sintesi del 2,5-dimetil furano (DMF),

candidato particolarmente attrattivo per la similitudine delle sue proprietà chimico-fisiche con quelle dei carburanti convenzionali. Il DMF è tipicamente ottenuto via 5-idrossimetil furfurale (HMF) che, analogamente a LA, è identificato come una delle molecole piattaforma più importanti derivate da biomassa lignocellulosica (Fig. 2b). Più specificamente, la conversione di HMF a DMF procede via idrogenazione seguita da idrogenolisi dei gruppi -OH dell'intermedio 2,5-diidrossimetil furano [38]. Processi efficienti, sia in termini di conversione che di selettività, sono stati dimostrati utilizzando l'FA come fonte di idrogeno, in presenza di catalizzatori eterogenei quali Ru/C, Pd/C e NiCo/C, sia a partire da HMF (90-95%) che da substrati suoi precursori quali fruttosio, α -cellulosa ecc. (16-32%) [39-41].

HMF costituisce, inoltre, un intermedio chiave per l'accesso a un'importante classe di candidati biocarburanti, i 2,5-bis(alcossimetil)furani (BAMF). La trasformazione prevede due step, cioè l'idrogenazione di HMF a 2,5-diidrossimetil furano seguita da eterificazione (Fig. 2b). Protocolli efficienti sono stati realizzati utilizzando *i*-PrOH come vettore di idrogeno e catalizzatori eterogenei a base di zirconio, in particolare Zr/SBA, Zr- β ed il sistema combinato ZrO(OH)₂/Zr-montmorillonite (~80-95%) [42-44].

Infine, sono riportati alcuni protocolli che utilizzano LOHC per la produzione di 2-metil furano (2-MF), il quale rappresenta un'altra promettente alternativa come biocarburante [38]. Tipicamente, il 2-MF può essere ottenuto a partire da furfurale (un'altra importante molecola piattaforma), via idrogenazione e successiva idrogenolisi del gruppo idrossilico dell'alcool furfurilico intermedio (Fig. 2b). I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando FA come fonte di idrogeno in presenza di catalizzatori bimetallici eterogenei quali Ni-Cu/C e Ni-Cu/Al₂O₃ (~90%) Nel caso dell'impiego di *i*-PrOH quale trasferitore di idrogeno, risultati promettenti sono stati ottenuti utilizzando un catalizzatore a base di Ru (87%) [45-47].

L'utilizzo dei sistemi LOHC è stato dimostrato anche nei processi di valorizzazione della lignina per la produzione di prodotti chimici e carburanti. Tra questi si possono menzionare innanzitutto i processi di depolimerizzazione riduttiva (idrogenazio-

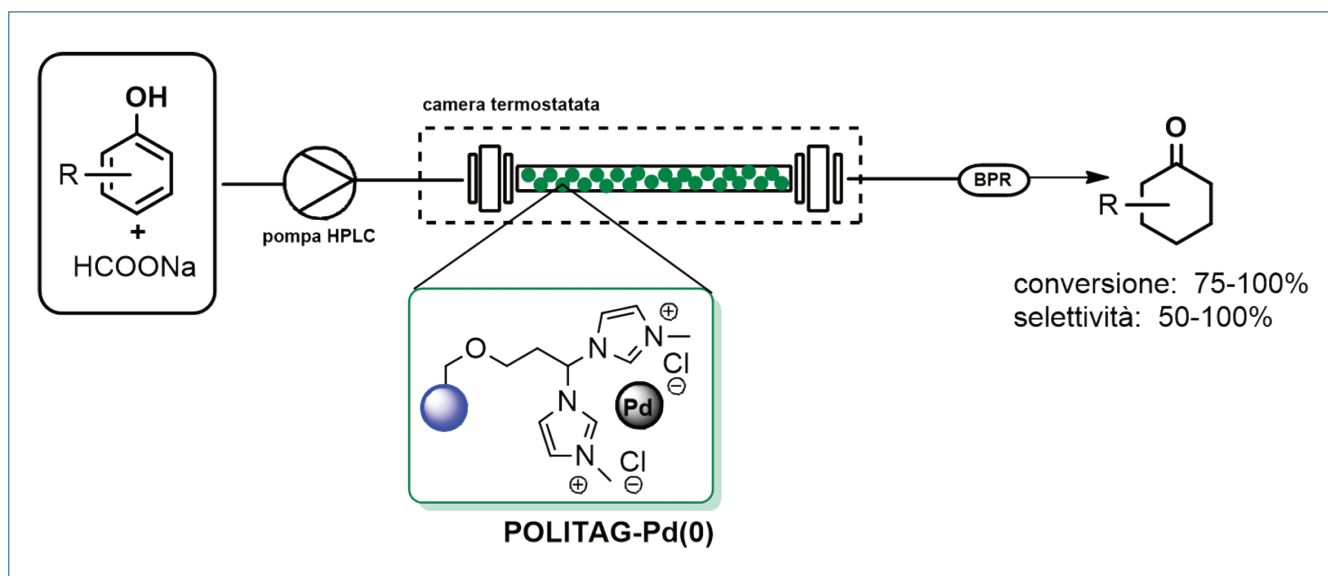


Fig. 3 - Schema di reattore in flusso usato per l'idrogenazione selettiva di fenoli a cicloesanoone usando HCOONa come fonte di idrogeno

ne-idrogenolisi) della lignina a composti aromatici semplici, fenolici (guaiacolo, vanillina, metossieugenolo ecc.) o non fenolici, derivanti dalla idrodeossigenazione dei primi, con una diminuzione complessiva del contenuto di ossigeno (Fig. 2c). In questo contesto, negli ultimi anni l'FA ha ricevuto notevole attenzione. Tra i diversi sistemi catalitici investigati nella depolimerizzazione riduttiva di lignina assistita da FA, risultati promettenti sono stati ottenuti utilizzando catalizzatori a base di Ru (Ru/C, Ru/ Al₂O₃, ~70-90%), Rh (Rh/C, 71%) e catalizzatori bimetallici a base di Ni (~30-40%). L'impiego di *i*-PrOH come trasferitore di idrogeno ha dato buoni risultati in combinazione con sistemi catalitici a base di Ni (~70-99%) [12, 17].

La trasformazione di composti fenolici correlati alla lignina in biocarburanti e composti chimici mediante processi di riduzione catalitica assistiti da LOHC è un altro ambito in continua crescita [12, 48].

In questo contesto si inserisce il lavoro di ricerca svolto nel Laboratorio di Green Synthetic Organic Chemistry dell'Università di Perugia.

Recentemente ci siamo interessati della reazione di trasformazione del fenolo in cicloesanoone. Il cicloesanoone rappresenta un substrato chiave nella sintesi di un gran numero di sostanze intermedie, incluso l'acido adipico e l' ϵ -caprolattame, monomeri utili per la sintesi di Nylon 6,6 e Nylon 6, rispettivamente. L'idrogenazione del fenolo a

cicloesanoone può avvenire in due step (idrogenazione-deidrogenazione) oppure in un unico passaggio. Quest'ultima opzione è preferibile in quanto ha l'effetto di minimizzare i rifiuti associati al processo e, quindi, i costi relativi e l'impatto ambientale, oltre a comportare una maggiore sicurezza operativa. D'altra parte, a causa della sua marcata reattività, il cicloesanoone può facilmente idrogenare a cicloesano ed altri sottoprodotti. La selettività, in questo processo, è marcatamente influenzata dalle caratteristiche del catalizzatore.

Al fine di individuare un protocollo efficiente e sostenibile, abbiamo combinato la tecnologia a flusso continuo con l'utilizzo di palladio su carbone attivato (Pd/C 10 wt%) come catalizzatore eterogeneo non costoso e commercialmente disponibile [49]. Il sodio formiato è stato utilizzato come sorgente di idrogeno *in situ*. Abbiamo investigato l'effetto di diversi parametri quali il rapporto molare tra i reagenti, il pH della miscela di reazione, la natura della base che controlla il pH ed il tempo di reazione. È emerso che, ad un pH ottimale pari a 12, l'NaOH rappresenta la scelta migliore in termini sia di conversione che di selettività, rispetto ad altri idrossidi (KOH, Bu₄OH, NH₄OH). Introducendo una miscela 1:2,5 fenolo/sodio formiato nel reattore contenente Pd/C 10 wt% e termostato a 90 °C, è stato possibile ottenere il cicloesanoone con una resa dell'80% [49].

In uno sviluppo successivo [50], il Pd/C 10 wt% è stato sostituito con un catalizzatore a base di nanoparticelle di palladio(0) immobilizzato su tag-ionici legati covalentemente ad una resina di tipo polistirenico. Questi supporti appartengono alla classe dei POLI-TAG (POLYmeric Ionic TAG) e il tag ionico, che è un ligando bidentato di tipo “pincer”. Il sistema catalitico ha permesso l'idrogenazione selettiva in flusso continuo del fenolo in acqua, in presenza di sodio formiato, a dare il cicloesanone con una resa isolata dell'87% (selettività=100%). È importante sottolineare la stabilità del catalizzatore nelle condizioni di reazione, che ha permesso la conversione di oltre 100 mmol di substrato utilizzando lo stesso reattore, senza diminuzione di conversione o selettività. Tale stabilità è stata confermata da misure ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer) della presenza di palladio nel prodotto, pari soltanto a 0,01 ppm. Inoltre, nelle stesse condizioni, sono stati ottenuti risultati soddisfacenti (75-100%) a partire da fenoli sostituiti. Si sono avute selettività fino al 100% verso i corrispondenti cicloesani [50] (Fig. 3).

Recentemente, infine, abbiamo riportato il primo esempio di amminazione riduttiva dei fenoli a cicloesilammine, in mezzo acquoso ed in presenza di Pd/C 10 wt%, utilizzando sodio formiato come fonte di idrogeno [51]. La reazione è stata dapprima studiata in condizioni batch ed il protocollo ottimizzato (in presenza di microonde) ha permesso il recupero ed il riutilizzo del catalizzatore. Successivamente, il protocollo in flusso ha portato alla conversione efficiente del fenolo in cicloesilammina su scala più ampia ed in presenza di una ridotta quantità di catalizzatore.

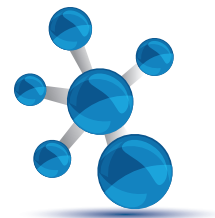
Conclusioni

In conclusione, gli esempi discussi mettono in evidenza il potenziale dell'acido formico e dell'isopropanolo come fonte di idrogeno nella trasformazione di derivati della biomassa in prodotti di elevato valore aggiunto, inclusi i biocarburanti. L'utilizzo dell'isopropanolo, tuttavia, è ancora ad uno stadio preliminare, se confrontato con i processi di conversione assistiti da acido formico.

Esso, analogamente ad altri alcool a basso peso molecolare, è di per se stesso un prodotto di valore, quindi al suo utilizzo sono associati costi più elevati. Questo limite potrebbe essere superato sviluppando protocolli efficienti per il suo riciclo. Infine, il catalizzatore gioca chiaramente un ruolo chiave nella riuscita del processo che utilizza i LOHC, sia in termini di resa che di selettività. Tuttavia, per una tecnologia affidabile, è altrettanto importante dirigere gli sforzi sia verso la modulazione delle condizioni di reazione che verso l'implementazione di reattori a flusso continuo, per applicazioni su larga scala.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Julianelli, A. Basile (Eds.), *Advances in hydrogen production, storage and distribution*, 1st Ed., Woodhead Publishing, 2014.
- [2] P. Haussinger, R. Lohmueller *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [3] M. Hirscher, V.A. Yartys *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 2020, **827**, 153548.
- [4] T. He, P. Pachfule *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16059.
- [5] E. Gianotti, M. Taillades-Jacquinet *et al.*, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 4660.
- [6] P.M. Modisha, C.N.M. Ouma *et al.*, *Energy Fuels*, 2019, **33**, 2778.
- [7] G. Sievi, D. Geburtig *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 2305.
- [8] M. Niermann, A. Beckendorff *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 6631.
- [9] <https://www.hydrogenious.net/index.php/en/hydrogen-2-2/>, ultimo accesso: giugno 2021.
- [10] <https://echa.europa.eu/>, ultimo accesso: giugno 2021.
- [11] A.F. Dalebrook, W. Gan *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8735.
- [12] F. Valentini, V. Kozell *et al.*, *Energy Env. Sci.*, 2019, **12**, 2646.
- [13] A.J. Papa, Propanols, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-



- VCH, 2011, Weinheim, Germany.
- [14] X. Cao, J. Wei *et al.*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, **94**, 167.
- [15] X. Cao, H. Liu *et al.*, *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 192.
- [16] L. Grazia, D. Bonincontro *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4412.
- [17] B. Zhao, Y. Hu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 16987.
- [18] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green. Chem.*, 2010, **12**, 539.
- [19] K. Yan, C. Jarvis *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **51**, 1364.
- [20] L. Deng, Y. Zhao *et al.*, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1172.
- [21] G. Amenuvor, B.C.E. Makhubela *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6010.
- [22] V. Fábos, L.T. Mika *et al.*, *Organometallics*, 2014, **33**, 181.
- [23] X.L. Du, L. He *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7815.
- [24] X.L. Du, Q.Y. Bi *et al.*, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1838.
- [25] S. Lomate, A. Sultana *et al.*, *Catal. Lett.*, 2018, **148**, 348.
- [26] S. Lomate, A. Sultana *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 3073.
- [27] J. Yuan, S.S. Li *et al.*, *Energy. Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3308.
- [28] G. Metzker, A.C.B. Burtoloso, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 14199.
- [29] P.P. Upare, M.G. Jeong *et al.*, *Appl Catal. A*, 2015, **491**, 127.
- [30] A.M. Ruppert, M. Jędrzejczyk *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4318.
- [31] E. Soszka, H. Reijneveld *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 14607.
- [32] J. Song, B. Zhou *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 9399.
- [33] Y. Leng, L. Shi L *et al.*, *Green Chem.*, 2020, **22**, 180.
- [34] G. Metzke, R.M.P. Dias *et al.*, *Chemistry Select*, 2018, **3**, 368.
- [35] A.S. Amarasekara, Y.M. Lawrence *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 1832.
- [36] Y. Wei, C. Wang *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1093.
- [37] A. Ledoux, L.S. Kuigwa *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 3251.
- [38] M. Boo. (Ed.) *Biofuels from lignocellulosic biomass. Innovations beyond bioethanol*, Wiley-VCH, 2016, Weinheim, Germany.
- [39] S. De, S. Dutta *et al.*, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1826.
- [40] J. Mitra, X. Zhou *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **17**, 307.
- [41] P. Upare, M.-G. Jeong *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2015, **491**, 127.
- [42] J. Wei, T. Wang *et al.*, *Energy Technol.*, 2019, **7**, 1801071.
- [43] J. Jae, E. Mahmoud *et al.*, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 508.
- [44] S. Shinde, C. Rode *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4090.
- [45] Z. Fu, Z. Wang *et al.*, *Energy Sources A*, 2017, **39**, 1176.
- [46] Z. Fu, Z. Wang *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2017, **547**, 248.
- [47] A.S. Nagpure, P. Gogoi *et al.*, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, **4**, 3654.
- [48] Z. Gao, F. Liu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **480**, 548.
- [49] F. Valentini, N. Santillo *et al.*, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 1277.
- [50] V. Trombettoni, F. Ferlin *et al.*, *Mol. Catal.*, 2021, 509.
- [51] V.R. Jumde, E. Petricci *et al.*, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 3990.

LOHCs (Liquid Organic Hydrogen Carriers) as a Safe Source of Hydrogen for Biomass Enhancement Processes

The use of hydrogen is important for many industrial chemical processes but its use at high pressure is associated with problems of safety, storage and consequent high costs. A low pressure source of hydrogen is represented by LOHCs. In this article, it will be discussed the use of LOHCs for the transformation of chemicals derived from biomass.



Norberto Manfredia*, Lorenzo Zani^{b,*},
Alessandro Abbotta, Alessandro Mordini^{b,c}

^aDipartimento di Scienza dei Materiali e Centro Milano-Bicocca per lo Studio di Materiali, Processi e Dispositivi per l'Energia Solare MIB-SOLAR
Università di Milano-Bicocca e INSTM Milano-Bicocca

^bCNR-ICCOM, Sesto Fiorentino (FI)

^cDipartimento di Chimica "U. Schiff", Università di Firenze

FOTOSINTESI ARTIFICIALE CON COLORANTI ORGANICI PER LA PRODUZIONE SOSTENIBILE DI COMBUSTIBILI

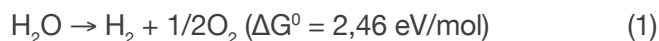
La produzione di idrogeno attraverso la fotoscissione catalitica dell'acqua ("fotosintesi artificiale") rappresenta un metodo promettente per convertire l'energia solare in un vettore chimico facilmente immagazzinabile. Questo articolo presenta una breve panoramica dei sistemi fotocatalitici e fotoelettrochimici per la fotosintesi artificiale che usano coloranti organici come sensibilizzatori per l'assorbimento della luce visibile.

Introduzione

Il progressivo esaurimento delle fonti energetiche fossili, unito al negativo impatto ambientale derivante dal loro sfruttamento intensivo, esige un drastico cambiamento nelle modalità di approvvigionamento energetico della nostra civiltà. In quest'ottica, l'impiego efficiente dell'energia solare come fonte rinnovabile di elettricità gioca un ruolo fondamentale per favorire una transizione verso una società energeticamente più equa e sostenibile. Tuttavia, l'energia solare ha lo svantaggio di essere discontinua (a causa della transizione ciclica tra giorno e notte e delle condizioni meteorologiche variabili) e ciò porta a scompensi nella fornitura di corrente elettrica nella rete. Questo problema è parzialmente mitigato dai sistemi di accumulo che, al momento, sono principalmente batterie.

Benché l'elettricità sia una forma di energia utilizzata per un crescente numero di applicazioni, la maggior parte delle attività, specialmente quelle fortemente energivore, devono ancora oggi essere alimentate con combustibili (circa tre quarti della domanda finale di energia). Una possibile soluzione al problema

della produzione rinnovabile di combustibili ci viene fornita, come spesso accade, dalla natura, che ha già sviluppato metodi chimici di immagazzinamento dell'energia solare noti con il termine di fotosintesi clorofilliana. Infatti, gli organismi fotosintetici sono in grado di convertire la luce solare e l'acqua in "equivalenti" di idrogeno che poi utilizzano per fissare la CO₂ producendo "combustibili" che usano per alimentarsi. Uno degli obiettivi della chimica moderna applicata all'energia dovrebbe quindi essere la messa a punto di materiali e dispositivi capaci di rendere accessibile questo processo. Per questo motivo, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di sistemi efficienti per lo svolgimento della reazione di fotodissociazione dell'acqua (*water splitting*, WS) in H₂ ed O₂, spesso indicata come "fotosintesi artificiale" (eq. 1). L'idrogeno prodotto può così essere utilizzato come vettore nel quale immagazzinare l'energia solare per utilizzarla quando necessario (ad esempio per produrre elettricità in celle a combustibile):





La sfida è costituita dal fatto che si tratta di un processo multielettronico endotermico (1,23 eV richiesti per ogni elettrone coinvolto) ed è caratterizzato da un'alta energia di attivazione, richiedendo quindi l'uso di catalizzatori per promuovere la formazione dei prodotti. Attualmente, esistono tre diversi approcci per realizzare la dissociazione dell'acqua sfruttando l'energia solare: l'uso di pannelli fotovoltaici accoppiati ad elettrolizzatori, l'uso di sistemi fotocatalitici (PC) e l'impiego di celle fotoelettrochimiche (PEC). In questo breve manoscritto focalizzeremo la nostra attenzione solo sui sistemi diretti di conversione della luce solare in idrogeno (noti anche come processi di fotosintesi artificiale), in particolare i sistemi PC e PEC dove l'assorbimento della luce, e talvolta la catalisi, sono ad opera di sistemi molecolari organici oppure organometallici.

Fotocatalizzatori sensibilizzati a colorante, DS-PC

La possibilità di produrre efficacemente idrogeno attraverso un processo fotocatalitico è stata dimostrata per la prima volta nel 1972, quando Fujishima e Honda descrissero la scissione fotoindotta dell'acqua in H_2 e O_2 per mezzo di un fotoanodo di biossido di titanio (TiO_2) collegato ad un catodo di platino in una cella elettrochimica [1]. Lo svantaggio principale di tale approccio consisteva nell'usare come materiale fotoassorbente un semiconduttore (SC) con ampio *band-gap* ($\geq 3,0$ eV), incapace quindi di assorbire la luce visibile ($\lambda > 400$ nm), rendendo pertanto necessario sfruttare la sola radiazione UV per promuovere la reazione.

Per risolvere tale problema sono state proposte diverse possibili soluzioni [2], come l'uso di SC inorganici dotati di minore *band-gap*, la modifica chimica di materiali ad ampia banda proibita per conferire loro la capacità di assorbire la luce visibile, oppure l'applicazione di sistemi fotocatalitici più complessi, come, ad esempio, quelli basati sul cosiddetto "schema Z", risultante dall'accoppiamento di due semiconduttori diversi. Una delle strategie di maggior successo si è tuttavia rivelata la sensibilizzazione di SC ad ampio *band-gap* con coloranti molecolari in grado di assorbire la luce nel campo del visibile e successivamente trasferire gli elettroni fotoeccitati. Tale concetto è efficacemente sfruttato

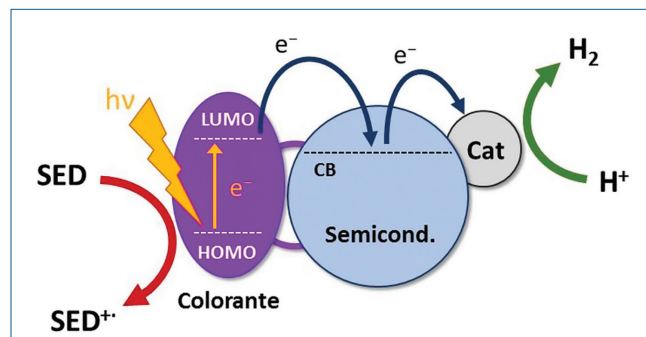


Fig. 1 - Meccanismo generale di funzionamento di un sistema DS-PC

nei dispositivi fotovoltaici noti come "celle solari a colorante", ovvero DSSC (dall'inglese *dye-sensitized solar cells*) [3]: pertanto, sistemi fotocatalitici di questo tipo sono spesso chiamati "fotocatalizzatori sensibilizzati a colorante" o DS-PC (*dye-sensitized photocatalysts*).

La struttura ed il meccanismo di funzionamento di un DS-PC sono riportati in Fig. 1 [4]. In un tale sistema, il colorante molecolare ed un opportuno catalizzatore (utilizzato per promuovere la formazione di H_2) sono entrambi adsorbiti sulla superficie di un semiconduttore nanocristallino, tipicamente disperso in acqua o in una miscela idroalcolica, che agisce sia da supporto che da unità di trasferimento elettronico. Quando il colorante viene colpito dalla radiazione luminosa è in grado di assorbire i fotoni di energia pari o superiore a quella del suo intervallo HOMO-LUMO, raggiungendo uno stato eccitato. Se l'energia del LUMO è più alta di quella della banda di conduzione (CB) del SC, il colorante può trasferire a quest'ultimo gli elettroni fotoeccitati (la cosiddetta "iniezione elettronica"), ossidandosi. In questo modo si ottiene una separazione di carica tra elettroni (localizzati sul semiconduttore) e lacune (sul radicale catione del colorante). Gli elettroni sono poi trasferiti dal SC al catalizzatore, sul quale avviene la reazione di riduzione dei protoni ad H_2 . Il colorante ossidato è poi rigenerato da un opportuno donatore di elettroni, terminando il ciclo catalitico.

Naturalmente, la soluzione ideale per la rigenerazione del colorante sarebbe costituita dall'utilizzo della stessa acqua come specie riducente, realizzando così un vero e proprio processo di *water splitting* e producendo solo O_2 come sottoprodotto. Tuttavia, data la complessità di questo tipo di reazione, essa

viene più comunemente svolta in dispositivi fotoelettrochimici tipo DS-PEC (v. oltre), dove può essere promossa grazie all'applicazione di un potenziale esterno. Nel caso di semplici sistemi DS-PC si opta più di frequente per l'uso di donatori di elettroni sacrificali (SED), la cui ossidazione è più facile e veloce di quella dell'acqua; tale approccio consente di massimizzare la produzione di H_2 , ma chiaramente risulta sostenibile solo nel caso in cui si utilizzino SED derivanti da risorse rinnovabili.

Uno dei vantaggi principali del sistema a tre componenti (colorante, SC, catalizzatore) sopra descritto consiste nella sua versatilità: ciascun materiale, infatti, può essere modificato indipendentemente dagli altri, alterando le proprietà ottiche ed elettrochimiche dell'insieme in modo da adattarle alla specifica reazione ed alle condizioni di interesse. I coloranti usati per la produzione di H_2 con DS-PC assomigliano generalmente a quelli impiegati nelle DSSC, anche se nel corso del tempo sono stati ottimizzati verso questa specifica applicazione. Essi possono essere classificati in due categorie principali, vale a dire: complessi bi- o terpiridinici di rutenio (II) e coloranti organici. Questi ultimi possono poi essere ulteriormente suddivisi in tre sotto-categorie, ovvero porfirine/ftalocianine, composti organici fluorescenti (tradizionalmente utilizzati in biologia molecolare) e

coloranti organici coniugati dotati di struttura donatore (D)-accettore (A) (D- π -A) (Fig. 2) [5]. Come si può notare, tutti questi composti sono generalmente caratterizzati dalla presenza di gruppi ancoranti che ne assicurino il robusto ancoraggio alla superficie del semiconduttore; quando quest'ultimo è costituito da un ossido metallico, la scelta più comune ricade sui gruppi carbossilico e fosfonico.

In particolare, i coloranti organici di tipo D- π -A hanno di recente acquisito una particolare rilevanza, grazie alla loro facilità di sintesi ed alla possibilità di modularne le proprietà di fotoassorbimento per mezzo di semplici modifiche strutturali [6], divenendo la principale classe di sensibilizzatori utilizzata negli ultimi dieci anni. In particolare, vari studi hanno dimostrato come la progettazione razionale della struttura dei coloranti, che include la natura del sistema coniugato, la disposizione dei sostituenti e la modulazione delle loro proprietà idrofobiche/idrofiliche, consenta di alterarne in modo significativo le caratteristiche chimico-fisiche, permettendo un notevole incremento delle prestazioni dei corrispondenti sistemi DS-PC [7].

Per quanto riguarda il semiconduttore, la maggior parte dei lavori si concentra sull'uso di TiO_2 nella sua forma cristallina più comune (anatasio), ma non mancano studi che riportano l'impiego di altri ma-

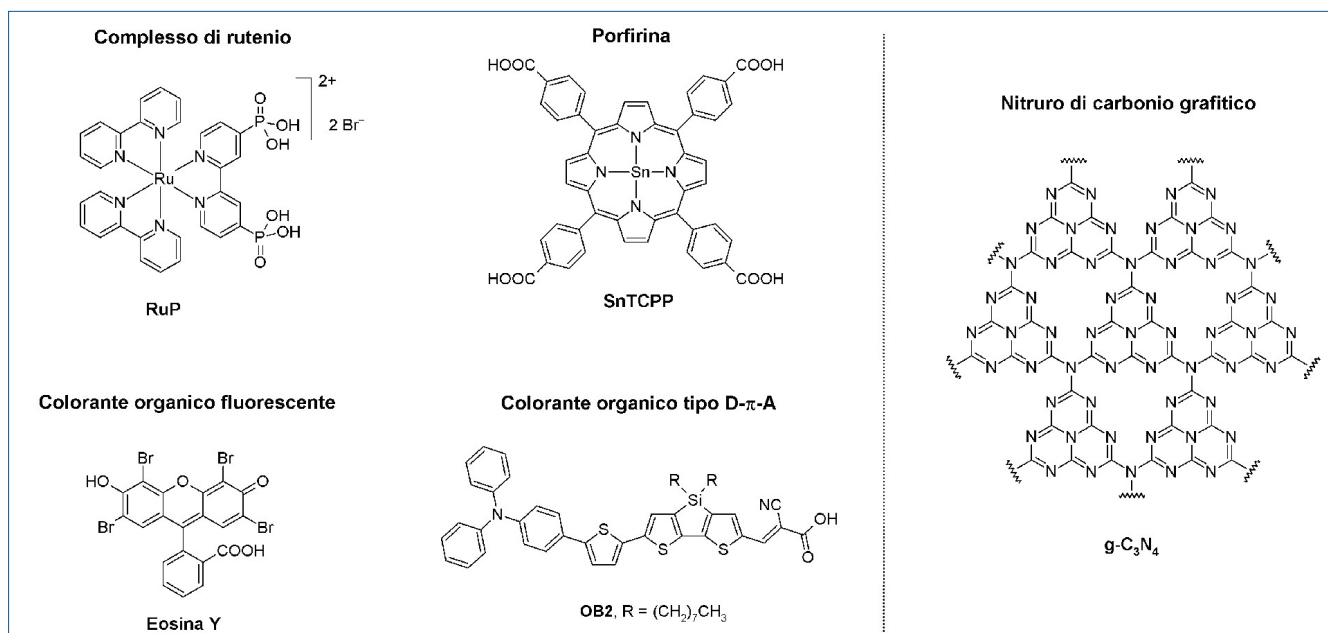


Fig. 2 - (sx) Esempi di coloranti usati in sistemi DS-PC per la produzione di H_2 ; (dx) struttura del nitruro di carbonio grafítico

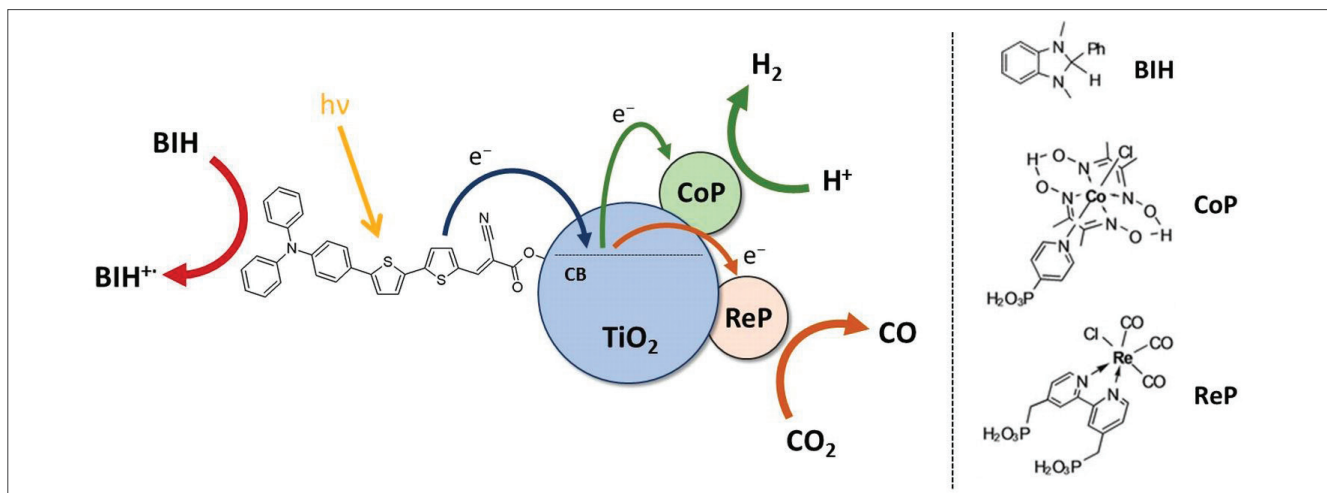


Fig. 3 - DS-PC per la produzione di syngas

teriali sia inorganici che organici, come ad esempio altre forme cristalline di TiO_2 (brookite), ossidi di altri metalli di transizione (ZnO , $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), oppure il nitruro di carbonio grafittico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Quest'ultimo è particolarmente interessante poiché permette l'adsorbimento anche di composti privi di gruppi ancoranti, che interagiscono con il substrato tramite interazioni π , ed essendo in grado esso stesso di catturare una porzione della radiazione visibile può dare facilmente luogo a fotocatalizzatori ad ampio raggio di assorbimento, dalle alte prestazioni (Fig. 2) [8].

Il catalizzatore, infine, è quasi sempre costituito da nanoparticelle metalliche adsorbite sul SC, con il platino che è la scelta più comune. Sono comunque state riportate specie differenti, a base di Fe, Co, Cu e Ni, così come complessi di metalli di transizione ancorati alla superficie del SC che, sebbene caratterizzati da prestazioni generalmente inferiori rispetto a quelle fornite dal platino, possono presentare interessanti profili di selettività. Ciò è stato recentemente dimostrato da Kang *et al.*, che hanno riportato l'uso di un sistema DS-PC formato da un colorante organico adsorbito su TiO_2 e decorato con due diversi catalizzatori a base di renio e cobalto (chiamati, rispettivamente, **ReP** e **CoP**). Lavorando in sospensione in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ in presenza di CO_2 , ed usando la specie **BIH** come SED, gli autori hanno mostrato come sotto irraggiamento visibile fosse possibile ottenere direttamente syngas, con un rapporto modulabile tra H_2 e CO, per mezzo della riduzione selettiva di CO_2 su **ReP** e di H^+ su **CoP**, con valori di TON fino a 200 (Fig. 3) [9].

Celle fotoelettrochimiche sensibilizzate a colorante, DS-PEC

Le DS-PEC (*dye-sensitized photoelectrochemical cells*), a differenza dei sistemi DS-PC, possono produrre contemporaneamente sia energia elettrica, sia energia chimica. Quelle per *water splitting* sono composte da un fotoanodo, atto ad estrarre gli elettroni dall'acqua usando la radiazione solare come fonte energetica, e da un (foto)catodo che utilizza questi elettroni per ridurre protoni ad idrogeno molecolare. La radiazione solare può essere assorbita solo da uno o da entrambi i fotoelettrodi. Il processo elettrochimico è molto simile a quello dei sistemi fotocatalitici: in questi dispositivi almeno un elettrodo è sensibilizzato con un colorante, ovvero un fotosensibilizzatore con il compito di catturare la radiazione solare, che viene adsorbito sulla superficie del semiconduttore. Le tipologie più semplici sono formate da un solo elettrodo fotoattivo, anodo o catodo, ma vi sono esempi di DS-PEC tandem con entrambi gli elettrodi fotosensibilizzati (Fig. 4). Cercare di sviluppare una tecnologia tandem costituita sia da un fotoanodo che da un fotocatodo è l'obiettivo che si pone la ricerca sui dispositivi DS-PEC.

Nelle DS-PEC lo schema energetico è lievemente differente da quello delle DS-PC. In un sistema con solo anodo fotoattivo (Fig. 4, a sinistra), la radiazione solare incide sul colorante e ne eccita un elettrone dall'HOMO al LUMO. L'elettrone eccitato passa nella banda di conduzione del semiconduttore, posta a potenziali più positivi del LUMO del fotosen-

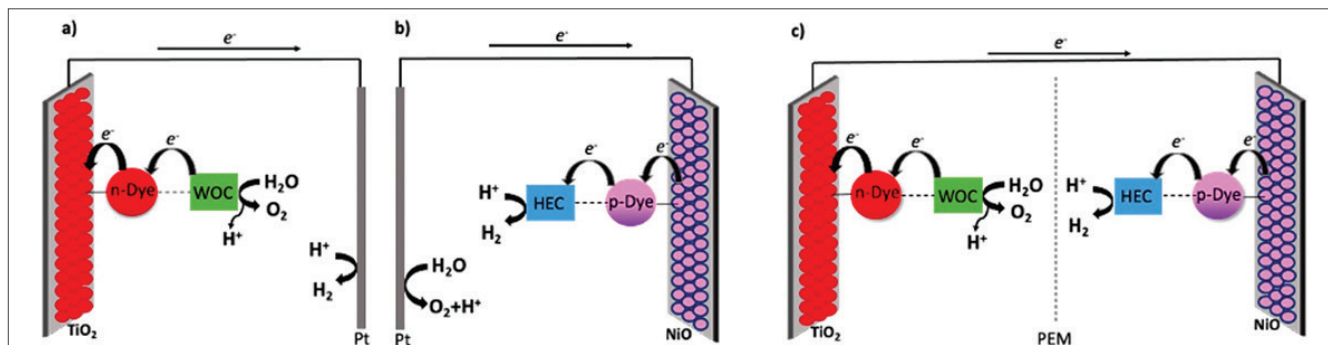


Fig. 4 - In ordine da sinistra: a) DS-PEC con anodo fotoattivo e catodo di platino; b) DS-PEC con fotocathodo e un elettrodo di platino all'anodo; c) DS-PEC tandem con entrambi gli elettrodi fotoattivi. n-dye o p-dye: fotosensibilizzatori; WOC: catalizzatore per l'ossidazione dell'acqua; HEC: catalizzatore per la reazione di formazione di idrogeno; PEM: membrana a scambio protonico

sensibilizzatore, e viene trasferito attraverso il circuito esterno al catodo. La buca che viene a formarsi sul colorante agevola l'ossidazione dell'acqua, in presenza del catalizzatore opportuno (*water oxidation catalyst*, WOC). In una DS-PEC caratterizzata da catodo fotoattivo (Fig. 4, al centro) abbiamo il processo inverso. Anche in questo caso, la radiazione incide sul colorante ad eccitare un elettrone che passa dall'HOMO al LUMO. L'elettrone eccitato passa all'HEC (*hydrogen evolution catalyst*), il cui potenziale di *onset* si trova in una posizione più bassa del LUMO del colorante, dove viene impiegato per ridurre a idrogeno i protoni presenti nella soluzione. La buca formata si passa nella banda di valenza del semiconduttore, tipicamente nichel ossido, che si trova a potenziali più negativi dell'HOMO del dye. La presenza di buche sul semiconduttore attira elettroni dal controlettrodo di platino, inducendo così l'ossidazione delle molecole di acqua a ossigeno molecolare [10].

Anche nel caso delle DS-PEC la scelta del semiconduttore è estremamente importante, ma quello che si può osservare è che la maggior parte delle celle sviluppate utilizza come semiconduttore anodico la TiO_2 e come semiconduttore catodico il NiO. Solo più recentemente, nel comparto catodico è stato studiato un semiconduttore con la struttura della delafossite a base di rame e gallio che risulta essere decisamente meno tossico del NiO comunemente usato. Altra componente fondamentale della cella, come detto, sono i catalizzatori molecolari impiegati nel processo di *water splitting* per rigenerare i sensibilizzatori. In questo campo la letteratura è vasta e complessa, quello che però emerge da una prima

analisi è che, per i WOC, i complessi più utilizzati sono quelli a base di rutenio e quelli a base di iridio. Per quello che riguarda i complessi per HEC, i sistemi più usati sono quelli a base di cobalto. Nel campo dei sensibilizzatori lo sviluppo è analogo a quello che si è visto nel campo delle celle solari sensibilizzate a colorante. Anche in questo caso tra i sistemi più studiati ci sono quelli a base di complessi di rutenio, variamente funzionalizzati, e con acidi fosfonici anziché carbossilici come ancoranti sulla superficie del semiconduttore. È infatti noto che gli acidi fosfonici siano in grado di instaurare legami più stabili con i semiconduttori in ambiente acquoso se confrontati con gli analoghi carbossilici, aumentando la stabilità del sistema sensibilizzato. Anche nel campo delle DS-PEC, i coloranti organici metal-free hanno preso piede molto rapidamente grazie alla semplicità nella sintesi e alla possibilità di modificarne agevolmente le proprietà ottiche ed elettrochimiche [11]. Oltre a questo, l'utilizzo di precursori abbondanti ed economici li rende particolarmente interessanti per uno sviluppo su larga scala. In questa categoria si possono vedere le tre principali classi utilizzate: i derivati del perilene, le porfirine e i coloranti dipolari donatore- π -accettore (D- π -A). I derivati del perilene, e più specificamente le perilendiimmidi, sono stati scelti per la loro grande stabilità e per il loro vasto uso in differenti settori. Allo stesso modo, le porfirine presentano un intenso assorbimento nel visibile e sono state largamente studiate. Tuttavia, i sistemi più studiati sono quelli di tipo donatore- π -accettore che offrono la maggiore versatilità in termini di varietà strutturale. Questi coloranti sono stati ampiamente applicati sia come sensibilizzatori anodici,



sia come sensibilizzatori catodici. Alcuni esempi particolarmente rilevanti nella categoria sono quelli riportati da Meyer e collaboratori cosensibilizzando un fotoanodo con un complesso di rutenio insieme a una serie di coloranti lineari D- π -A, riportando efficienze faradaiche prossime al 100% nel processo di ossidazione dell'acqua [12]. Coloranti D(- π -A)₂ sono stati efficacemente impiegati sia in fotoossidazione che in fotoriduzione dell'acqua. Abbotto e collaboratori hanno presentato uno studio sull'effetto indotto dal differente donatore in coloranti per la fotoossidazione dell'acqua con efficienze faradaiche di circa il 70% [13], mentre Sun e collaboratori hanno presentato il colorante **P1** che è considerato il colorante di riferimento per la fotoriduzione dell'acqua [14]. La grande versatilità di queste strutture ha permesso di sintetizzare sistemi sempre più integrati fino a realizzare quelle che vengono definite "diadi sensibilizzatore-catalizzatore", in cui queste due fondamentali componenti del sistema fotosintetico sono chimicamente legate l'una all'altra. In questo modo viene massimizzato il trasferimento elettronico e vengono migliorate la stabilità e l'efficienza del sistema. Tra questi sistemi è utile ricordare quello realizzato da Artero e collaboratori per la parte di fotoriduzione [15] e quello da Abbotto e collaboratori per la parte di ossidazione dell'acqua (Fig. 5) [16].

Per raggiungere l'obiettivo finale di un dispositivo in grado di scindere l'acqua in ossigeno e idrogeno è però necessario combinare i due fotoelettrodi in un sistema in grado di effettuare attivamente i due processi di riduzione e ossidazione. Questo porta ad un problema principale, che è legato alla differente densità di corrente prodotta dai due fotoelettrodi. Esistono pochissimi esempi di dispositivi tandem, con entrambi gli elettrodi attivi. Il primo di questi, sensibilizzato con coloranti organici metal-free, è

stato presentato da Sun nel 2015 con buoni risultati [17]. Un ultimo importante punto da evidenziare è che questi dispositivi possono essere utilizzati anche per ridurre la CO₂ a prodotti ad alto valore aggiunto (CO, formaldeide, acido formico, metanolo ecc.) semplicemente cambiando il catalizzatore nel comparto catodico. Infatti, sostituendo i complessi a base di cobalto con complessi a base di renio o nichel, è possibile ridurre selettivamente la CO₂ anziché i protoni. Lo sviluppo di catalizzatori molecolari per la riduzione dell'anidride carbonica è, senza dubbio, una delle sfide del prossimo futuro [18].

Conclusioni

Nel campo della fotosintesi artificiale, i sistemi fotocatalitici e fotoelettrochimici sensibilizzati a colorante stanno riscuotendo molto interesse nella comunità scientifica, dal momento che costituiscono alternative promettenti agli elettrolizzatori per convertire l'energia solare in un vettore facilmente immagazzinabile ed utilizzabile come l'idrogeno. Le comuni tecniche di sintesi di materiali organici hanno permesso di preparare coloranti capaci di modulare le proprietà ottiche ed elettrochimiche dei dispositivi risultanti, permettendo di migliorarne sensibilmente le prestazioni in termini di conversione della luce solare. Lo studio di nuovi materiali (sensibilizzatori e catalizzatori) a base organica è senza dubbio uno dei metodi più efficaci per rendere DS-PC e DS-PEC accessibili e soprattutto applicabili nella produzione di idrogeno, o più in generale di combustibili solari, a basso costo e in maniera diretta dal sole e dall'acqua. Al momento il più grande scoglio da superare è la stabilità, ancora limitata, di questi sistemi, che è pertanto un aspetto centrale di numerosi studi avanzati attualmente in corso. Tuttavia, grazie al fervente lavoro di molti gruppi di ricerca,

ulteriori progressi saranno sicuramente ottenuti, con la prospettiva di raggiungere i requisiti necessari per rendere queste tecnologie applicabili su scala industriale entro i prossimi tre decenni.

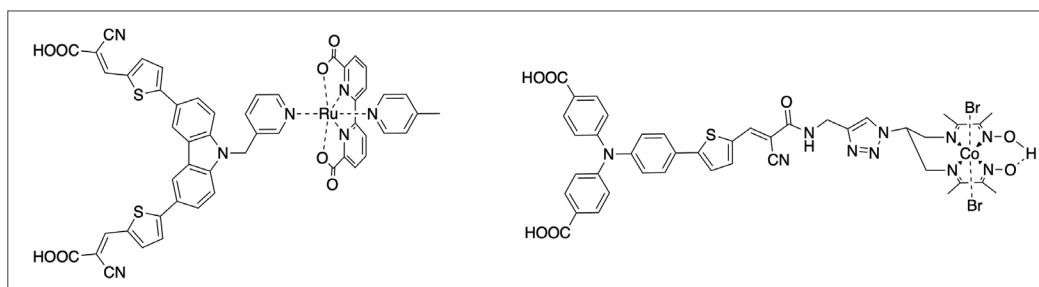


Fig. 5 - Esempi di diadi coloranti-catalizzatore per ossidazione (sinistra) e riduzione (destra) dell'acqua

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [2] Z. Wang, C. Li, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2109.
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo *et al.*, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595.
- [4] G. Reginato, L. Zani *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 899.
- [5] X. Zhang, T. Peng, S. Song, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 2365.
- [6] B. Cecconi, N. Manfredi *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 5194.
- [7] A. Dessì, M. Monai *et al.*, *ChemSusChem*, 2018, **11**, 793.
- [8] J. Wang, Y. Zheng *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 7549.
- [9] J.-S. Lee, D.-I. Won *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 976.
- [10] S. Yun, N. Vlachopoulos *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 3705.
- [11] C. Decavoli, C.L. Boldrini *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 978.
- [12] D. Wang, J. Hu *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2020, **117**, 202001753.
- [13] N. Manfredi, C.L. Boldrini, A. Abbotto, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 2395.
- [14] L. Li, L. Duan *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 988.
- [15] N. Kaeffer, J. Massin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12308.
- [16] C. Decavoli, C.L. Boldrini *et al.*, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 5311.
- [17] F. Li, K. Fan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9153.
- [18] E. Boutin, L. Merakeb *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 5772.

Artificial Photosynthesis with Organic Dyes for Sustainable Production of Fuels

Hydrogen production by means of water photolysis (“artificial photosynthesis”) represents a promising method to convert solar energy into an easy-to-store chemical vector. This article presents a brief overview of photocatalytic and photoelectrochemical systems for artificial photosynthesis, making use of organic dyes as sensitizers towards visible light absorption.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 24

È disponibile il 24° volume della serie “Targets in Heterocyclic Systems”, a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_24_2020

Sono disponibili anche i volumi 1-23 della serie.

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

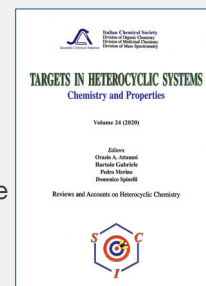
- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l’applicazione del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





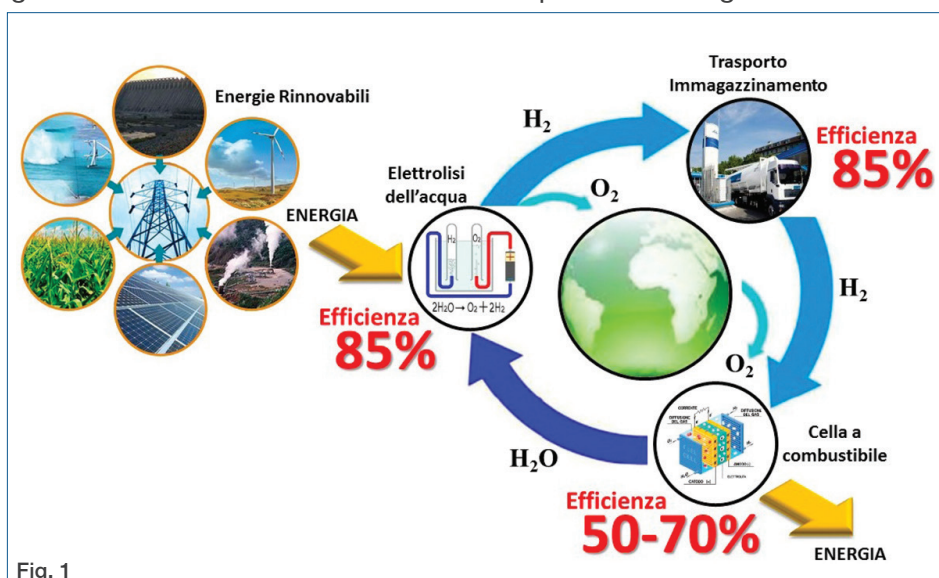
LA VIA DELL'IDROGENO: DALLA PRODUZIONE ALL'USO

Piani di investimento europei ed italiani sostengono l'idrogeno quale vettore energetico nella transizione energetica a sostegno delle rinnovabili. Vengono presentate le tecnologie per la sua produzione, l'immagazzinamento (in fase gas, liquida o solida) e la logistica (in loco o decentrata) che ne prevede la purificazione, la compressione ed il trasporto verso il suo finale utilizzo in celle a combustibile, presso industrie e stazioni di rifornimento.

L'idrogeno nella transizione energetica

Le emissioni di gas serra causate dalle risorse fossili, che provengono principalmente dai trasporti, dai processi industriali e dal riscaldamento, devono essere in qualche modo mitigate. La sfida della transizione energetica è il motore principale per l'introduzione delle tecnologie basate sull'idrogeno e le celle a combustibile per la gestione delle energie rinnovabili. Infatti, le energie rinnovabili, discontinue nel tempo e disponibili solo in determinate aree geografiche, richiedono sistemi di reti intelligenti (*smart grids*) ed opportuni vettori energetici. L'integrazione su larga scala delle fonti rinnovabili e la produzione di idrogeno consentiranno una distribuzione capillare dell'energia e potranno contribuire alla decarbonizzazione dei trasporti e dei processi industriali. Inoltre, l'idrogeno potrà contribuire all'implementazione delle comunità energetiche, poiché può permettere una gestione flessibile nel tempo e geograficamente distribuita delle energie rinnovabili. Considerando il ciclo dell'idrogeno, i processi consistono fondamentalmente di tre passaggi: produzione, logistica ed uso, come illustrato in Fig.

1 [1]. La produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua implica la trasformazione da una fase liquida ad una fase gassosa, con un'efficienza che dipende fortemente dalla tecnologia utilizzata, ma che può raggiungere valori fino a circa l'85% [2]. La logistica dell'idrogeno gassoso prodotto (cioè il suo immagazzinamento e distribuzione) è correlata alla sua compressione, liquefazione, o interazione con un opportuno vettore, tutti processi che implicano una perdita di energia, con efficienze fino a circa l'85%. Infine, il suo uso in combinazione con l'ossigeno in una cella a combustibile permette di produrre energia elettrica dove e quando necessario. È disponibile una grande varietà di



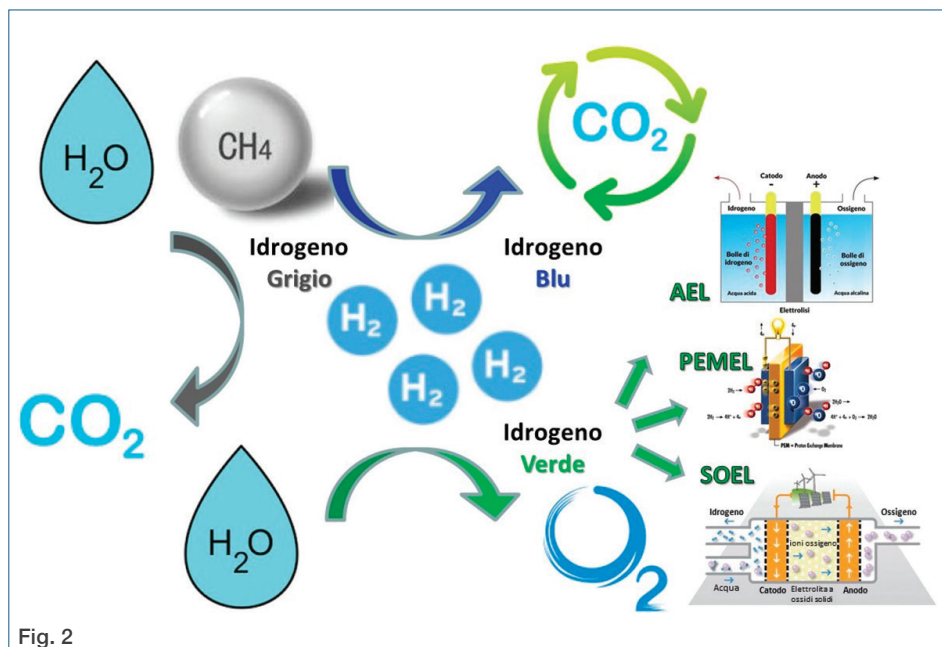


Fig. 2

celle a combustibile, caratterizzate da efficienze diverse, tipicamente intorno al 50%, ma che possono raggiungere valori fino al 70%. Le applicazioni dell'idrogeno non sono solo legate a gestione e immagazzinamento dell'energia rinnovabile, ma includono anche il campo dei trasporti, del riscaldamento delle abitazioni e l'industria chimica, essendo l'idrogeno coinvolto in molti processi produttivi (p. es. l'ammoniaca) o nelle acciaierie, per la riduzione degli ossidi di ferro. Considerando tutte le efficienze insieme, si verifica sempre una significativa perdita di energia. Per questo, gli sforzi principali della ricerca e dell'industria sono legati al miglioramento delle tecnologie e alla riduzione dei costi nelle varie fasi del processo.

Produzione, uso e logistica dell'idrogeno

La produzione di idrogeno può avere varie sfumature (Fig. 2) e oggi ne vengono prodotti circa 75 milioni di tonnellate all'anno. Secondo l'ultimo **rapporto dell'Agencia Internazionale dell'Energia**, IEA) [3], il 76% dell'idrogeno viene prodotto dal gas naturale, con un consumo pari a circa 205 miliardi di m³ (6% dell'uso globale), e quasi tutto il resto (23%) dal carbone, con un consumo pari a 107 Mt (2% dell'uso globale) [4, 5].

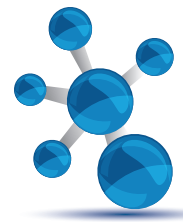
Lo *steam reforming* del metano (SMR) è attualmente la soluzione più economica. Ad alte tempe-

rature avviene una reazione fra metano e vapore acqueo con l'ausilio di un catalizzatore, per rilasciare H₂ e CO₂, producendo così quello che viene definito idrogeno grigio [4, 5]. Questa sfumatura è relativa al fatto che il processo include il rilascio di CO₂ e quindi un notevole impatto ambientale, nonostante la sua alta efficienza energetica (83%). L'idrogeno grigio viene anche prodotto tramite gassificazione del carbone, pirolisi di biomasse, *reforming/cracking* di idrocarburi e processi di elettrolisi che utilizzano energia

elettrica da fonti fossili [6].

Se questi processi di produzione dell'idrogeno grigio includono dei passaggi di sequestro e stoccaggio dell'anidride carbonica per ridurre le emissioni di gas serra, o riciclo della CO₂, si ottiene quello che viene denominato *idrogeno blu*. La CO₂ può essere intrappolata, trasportata e iniettata in idonei siti di confinamento geologico, dove può essere contenuta per diversi anni. Inoltre, se l'anidride carbonica viene catturata, può essere ricombinata con l'idrogeno per creare combustibili sintetici. Una prospettiva promettente nella produzione di idrogeno blu è data dall'utilizzo del biometano al posto del gas naturale [7].

La produzione di *idrogeno verde* da fonti di energia rinnovabili, quali solare, eolico o geotermico, tramite l'elettrolisi dell'acqua, o la fotocatalisi, o ancora quello prodotto da processi di conversione biochimica della biomassa (fermentazione batterica), è vista come l'approccio futuro per le tecnologie pulite, poiché non produce CO₂. Il processo di elettrolisi, che consiste nel dividere l'acqua utilizzando l'elettricità con la produzione simultanea di idrogeno e ossigeno, è il metodo principale per produrre idrogeno verde. Per ottenere un m³ di idrogeno gassoso sono necessari circa 4-5 kWh di energia elettrica. L'idrogeno verde rappresenta ora una piccola parte (meno del 2%) della produzio-



ne globale di idrogeno e la capacità installata ammonta a circa 170 MW [3]. Le principali vie per la generazione di idrogeno elettrolitico sono l'elettrolisi alcalina (AEL), l'elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEMEL) e l'elettrolisi ad ossidi solidi ad alta temperatura (SOEL), come mostrato in Fig. 2. Al momento, secondo un recente rapporto [8], l'idrogeno grigio può essere prodotto ad un costo di circa 1,5 €/kgH₂, mentre per l'idrogeno verde l'obiettivo è



Fig. 3

raggiungere un valore pari a 3 €/kgH₂. In caso di una produzione centralizzata, il SRM è l'opzione più diffusa, grazie all'elevata accessibilità di grandi quantità di metano a basso costo, ma la produzione di idrogeno verde sarebbe un'opzione preferibile e più sostenibile, che richiederà la disponibilità di elettrolizzatori con potenze di alcune centinaia di MW, fino a raggiungere in futuro la taglia dei GW. Nel caso di una produzione distribuita, l'uso di elettrolizzatori con potenze di alcune decine di MW combina basso impatto ambientale, semplicità e ingombro ridotto per l'installazione, e quantità modulabile di produzione di idrogeno su richiesta, con tempi ridotti.

Al fine di produrre energia elettrica, l'uso dell'idrogeno come fonte energetica è possibile tramite processi di combustione o mediante celle a combustibile. La combustione dell'idrogeno in presenza di ossigeno libera calore formando acqua. Se la combustione avviene in aria, essa garantisce comunque emissioni molto meno inquinanti rispetto ad altri combustibili, rilasciando come sottoprodotti acqua, idrogeno incombusto e tracce di ammoniaca. Processi di combustione dell'idrogeno, eventualmente in miscela con il metano, sono stati ampiamente sperimentati per alimentare turbine, motori o caldaie, aumentandone il rendimento a fronte di più basse emissioni inquinanti. Le celle a combustibile sono generatori elettrochimici che sfruttano il processo inverso dell'elettrolisi, per ri-

combinare idrogeno e ossigeno e produrre energia elettrica e acqua come sottoprodotto, rilasciando calore. Una cella a combustibile è costituita da due elettrodi, che fungono da siti catalitici per le reazioni di cella. Tra i due poli è posto l'elettrolita, che ha la funzione di condurre gli ioni prodotti dalle reazioni, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella.

La logistica dell'idrogeno lega la produzione al suo utilizzo finale e dipende fortemente dalle applicazioni finali. In particolare, sono necessari pretrattamenti di purificazione, una eventuale compressione, un adeguato immagazzinamento ed una successiva distribuzione, processi strettamente legati alla localizzazione degli impianti di produzione e della utenza finale, come schematizzato in Fig. 3.

Dopo la produzione, l'idrogeno da utilizzare nelle celle a combustibile a bassa temperatura richiede una purezza molto elevata, fino al 99,999% [9]. Sono stati sviluppati e sono disponibili molti metodi di purificazione, che dipendono dalla qualità del gas di ingresso, della scala di utilizzo e della purezza finale richiesta [10]. La purificazione dell'idrogeno deve bilanciare molti parametri: il recupero del gas, la temperatura di esercizio, la compatibilità del processo con il funzionamento

continuo, il costo energetico del processo e la purezza finale del gas [11].

Per le applicazioni stazionarie e mobili sono possibili diversi tipi di immagazzinamento che dipendono dagli spazi disponibili e dai vincoli di peso. Una compressione del gas permette di ridurre il volume, a fronte però di alti costi energetici e dell'utilizzo di bombole adatte a sostenere in sicurezza alte pressioni, tipicamente costituite con materiali caratterizzati da alti costi.

Un metodo possibile per immagazzinare grandi quantità (fino a diverse tonnellate) di idrogeno in fase gas a bassi costi è costituito dai depositi geologici dismessi, ma con una distribuzione geografica determinata dalle caratteristiche del territorio. Lo stoccaggio sotterraneo di idrogeno in fase gassosa in caverne di sale, falde acquifere, giacimenti esauriti di petrolio o gas, nonché in caverne rocciose appositamente progettate, è possibile a pressioni fino a circa 150 bar.

I recipienti ad alta pressione sono i mezzi più comuni per immagazzinare idrogeno fino a oltre 1000 bar. Le bombole attualmente disponibili per immagazzinare modeste quantità a pressioni medio alte, 700 bar per le auto e 350 bar per camion e treni, si classificano in 4 diversi tipi: di tipo I, interamente in metallo (generalmente acciaio); di tipo II, principalmente in acciaio o alluminio, con il corpo cilindrico avvolto in modalità "hoop" in un involucro in fibra di vetro; di tipo III, in liner metallico (generalmente in alluminio) totalmente avvolto con un composito in fibra di carbonio e resina epossidica; infine, di tipo IV con liner costituito da un polimero (tipicamente polietilene ad alta densità o HDPE) interamente rivestito da fibra di carbonio o ibrida vetro/carbonio.

L'immagazzinamento criogenico dell'idrogeno allo stato liquido offre i vantaggi di una maggiore capacità di stoccaggio per unità di volume, una elevata sicurezza e un ingombro ridotto, anche se risultano costosi i processi di gestione termica e di conversione richiesti.

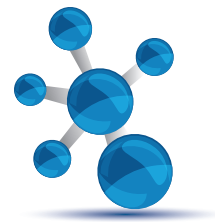
Infine, tramite l'uso di carriers di idrogeno, allo stato solido (p. es. idruri, di tipo metallico o inorganico) o allo stato liquido (p. es. ammoniaca, acido formico e LOHC - *Liquid Organic Hydrogen Carriers*), si utilizza solo idrogeno a bassa pressione (<100 bar),

riducendo significativamente i costi operativi di compressione. In alcuni casi, sulla base delle proprietà del *carrier*, l'idrogeno purificato proveniente dall'elettrolizzatore può essere usato direttamente per il riempimento, senza alcuna fase di compressione. Se lo stoccaggio dell'idrogeno è necessario per la gestione della logistica, si può ottenere un'impronta ecologica bassa, ma ci saranno significativi costi di investimento, per l'acquisto del materiale vettore stesso, e di esercizio, legati alla gestione del calore delle reazioni di idrogenazione e rilascio di idrogeno. Un esempio di questo tipo di sistema integrato è in via di sviluppo nel **progetto HyCARE**, coordinato dall'Università di Torino, che coinvolge diversi enti di ricerca e imprese italiane, tedesche e francesi. Il **sistema HyCARE** punta a integrare la produzione di energia elettrica tramite fotovoltaico per la produzione di idrogeno tramite elettrolisi, il suo stoccaggio allo stato solido in un materiale metallico e il suo impiego finale in una cella a combustibile, con una gestione termica innovativa dell'impianto tramite materiali organici a cambiamento di fase. Il **sistema** immagazzinerà quasi 50 kg di idrogeno e verrà installato a Parigi, presso il laboratorio Engie LabCrigen, a metà 2022.

L'infrastruttura per la distribuzione dell'idrogeno deve garantire un corretto equilibrio tra i luoghi di produzione, le opzioni di consegna e la distanza per raggiungere i centri di utilizzo [12, 13]. Oggi l'idrogeno viene solitamente distribuito sotto forma di gas compresso o liquido. La maggior parte viene prodotta e consumata in loco (circa l'85%) o trasportata tramite camion o condotte (circa il 15%) [14].

Per il trasporto di idrogeno su carri bombolai, si considerano distanze fino a circa 300 km al giorno. La maggior parte dei rimorchi tubolari oggi in funzione trasporta piccole quantità di gas idrogeno compresso (<300 kg di H₂ per consegna) a bassa pressione (<200 bar). Per esigenze particolari, un singolo rimorchio che trasporta idrogeno come gas compresso può contenere fino a oltre 1000 kg H₂ in bombole composite leggere a pressioni fino a 500 bar. Per una distribuzione su larga scala, è possibile l'uso di rimorchi tubolari a pressioni ancora superiori.





Il trasporto di idrogeno liquido è un metodo convenzionale su strada e su nave. Viene conservato a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ in autocisterne criogeniche isolate termicamente. Il trasporto su percorsi intercontinentali, al di sopra di 1500 km, viene generalmente effettuato come idrogeno liquefatto o trasportato come ammoniac. Le autocisterne a idrogeno liquido vengono spesso utilizzate laddove vi è una domanda costante e i costi di liquefazione possono essere compensati dai minori costi unitari del trasporto dell'idrogeno. Le autocisterne criogeniche altamente isolate termicamente possono trasportare fino a 4000 kg di idrogeno liquefatto e sono comunemente utilizzate per lunghi viaggi, fino a 4000 km. Più recentemente è stato proposto il trasporto dell'idrogeno sotto forma di carriers liquidi, costituiti da composti organici ricchi in idrogeno (LOHC). Mediante un'autocisterna possono essere trasportati circa 5000 kg di idrogeno sotto forma di ammoniac e fino a quasi 2000 kg H_2 mediante LOHC. Nel caso di uso dei LOHC, risulta ovviamente necessario anche il trasporto del liquido di trasporto alla destinazione originale dopo che l'idrogeno è stato estratto da esso.

La distribuzione di idrogeno mediante condotte è certamente l'opzione migliore per elevate distanze e grandi quantità, ma richiede ovviamente investimenti elevati [13]. Per distanze inferiori a 1500 km, il trasporto di idrogeno sotto forma di gas tramite gasdotto è probabilmente l'opzione di distribuzione più economica. L'idrogeno può essere iniettato nella rete del gas naturale, con una percentuale in volume fino a circa il 20%. L'uso di miscele metano-idrogeno è molto pratico e già disponibile, senza la necessità di una conversione delle tubazioni nella maggior parte della rete del gas. Questo approccio ha il vantaggio di ridurre le emissioni di CO_2 della rete del gas e di utilizzare le infrastrutture esistenti. Tuttavia, la miscelazione dell'idrogeno nella rete del gas deve affrontare una serie di sfide [15]. La densità energetica dell'idrogeno è circa un terzo di quella del gas naturale e quindi una miscela riduce il contenuto energetico del gas consegnato: una miscela del 3% di idrogeno in un gasdotto di trasporto del gas naturale ridurrebbe l'energia che il gasdotto trasporta di circa il 2%. Gli utenti finali dovrebbero pertanto

utilizzare maggiori volumi di gas per soddisfare il medesimo fabbisogno energetico. In secondo luogo, l'idrogeno brucia molto più velocemente del metano, con conseguente aumento del rischio di propagazione delle fiamme. Inoltre, una variabilità del volume di idrogeno miscelato nel flusso di gas naturale avrebbe un impatto negativo sul funzionamento delle apparecchiature progettate per accogliere solo una gamma ristretta di miscele di gas e potrebbe influenzare la qualità del prodotto di alcuni processi industriali. L'uso di materiali specifici permette la costruzione di gasdotti specifici per l'idrogeno (idrogenodotti). Oggi nel mondo ci sono quasi 5000 km di idrogenodotti, rispetto a circa 3 milioni di km di gasdotti per il trasporto di gas naturale, gestiti da produttori industriali e sono principalmente utilizzati per fornire idrogeno agli impianti chimici e di raffinaria.

In conclusione, la distribuzione di idrogeno come gas compresso mediante camion è utilizzabile per piccole stazioni e con domanda molto bassa, la distribuzione di idrogeno liquido è conveniente per le lunghe distanze e con domanda moderata, mentre la distribuzione attraverso gasdotti è ideale per aree dense con una elevata domanda [16]. Alcune modalità sono più economiche in fase di distribuzione, ma in alcuni casi i costi di conversione prima della distribuzione e per la riconversione a idrogeno prima del consumo possono essere significativi. In ogni caso, occorre considerare anche eventuali problemi di sicurezza e di accettazione pubblica.

Le stazioni di rifornimento di idrogeno

Per le applicazioni dell'idrogeno per la mobilità sono stati realizzati vari veicoli elettrici a celle a combustibili, dalle auto, ai treni, alle navi, ma anche aerei, bici, moto, droni, muletti trasportatori. Per il rifornimento di autovetture, camion e furgoni, è necessaria una rete capillare di stazioni di rifornimento pubbliche ad alta capacità. Per i veicoli leggeri è ben consolidata la tecnologia di rifornimento a 700 bar, mentre per autobus, treni e carrelli elevatori vengono utilizzate pressioni di 350 bar, con tempi di rifornimento di pochi minuti. Una stazione di rifornimento di idrogeno (HRS - *Hydrogen Refuelling Station*) è tipicamente co-

stituita da un deposito di idrogeno compresso a 200-350 bar o di idrogeno liquido, un modulo di controllo e compressione, uno stoccaggio del rifornimento di idrogeno ad alta pressione (500-1000 bar), uno o più erogatori (da 350 e/o 700 bar), oltre a tubazioni di connessione tra le unità [17]. Quando l'idrogeno non viene prodotto in loco, questo viene consegnato all'HRS da un'unità di produzione centrale attraverso il trasporto su strada o mediante condotte specifiche e pertanto la HRS deve includere una connettività adeguata con il metodo di erogazione dell'idrogeno [18].

Quando l'idrogeno viene prodotto in loco, gli impianti di distribuzione presentano limiti di capacità, che dipendono dalla quantità di uscita dei generatori di idrogeno, con un intervallo tipico tra 100 kg/giorno e 1000 kg/giorno. In alcuni casi si fa uso di SMR, ma le tecnologie maggiormente utilizzate nelle HRS sono l'elettrolisi alcalina e a membrana a scambio protonico. Se l'idrogeno viene prodotto al di fuori della HRS, sono necessari spazi per lo stoccaggio e per il trasferimento e la consegna dell'idrogeno su richiesta. Da un punto di vista economico, le stazioni con produzione di idrogeno in loco presentano un costo di capitale significativamente più elevato a causa dei componenti aggiuntivi per la produzione di idrogeno [18]. D'altro canto, la produzione in loco, che può essere eseguita su richiesta, richiede meno spazio per lo stoccaggio e il bunkeraggio.

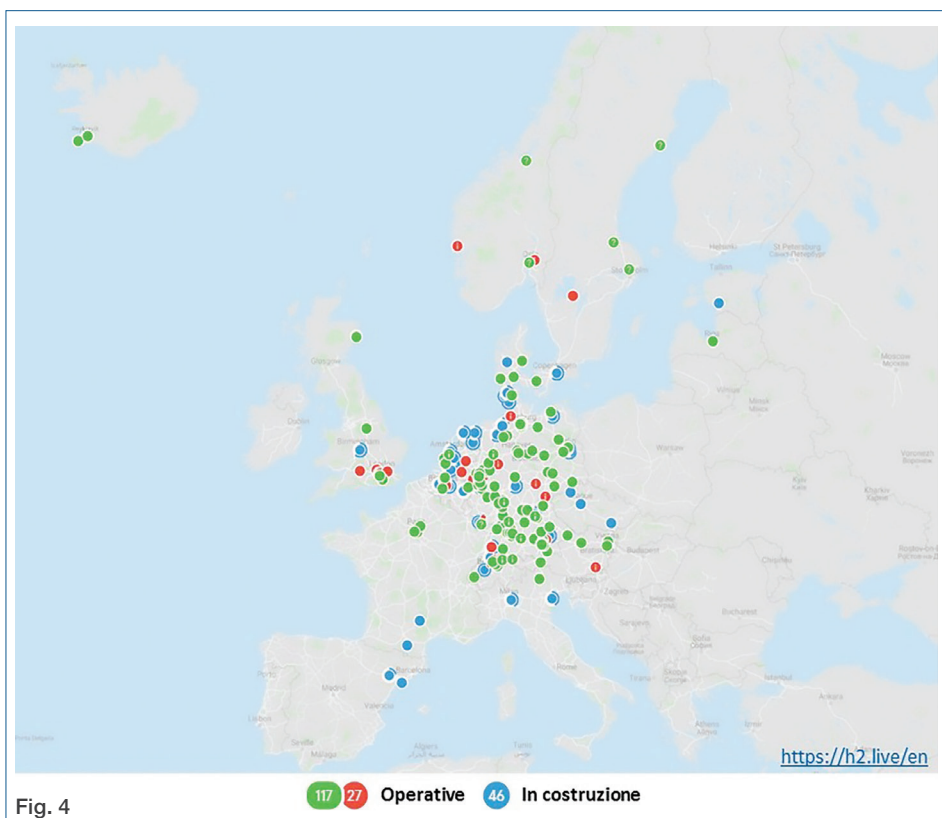
Secondo un database costantemente aggiornato sulle stazioni di rifornimento di idrogeno, esiste un numero significativo di impianti in funzione e pianificati in Europa [19]. Oggi troviamo **circa 100 HRS in tutta Europa** (Fig. 4) e un **totale mondiale pari a 400**, ma con una sola stazione ope-

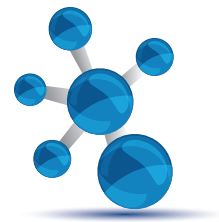
rativa in Italia. Attualmente, il prezzo di un pieno di idrogeno per auto è paragonabile a quello di un veicolo a benzina. Per percorrere 100 km un veicolo a celle a combustibile consuma circa 1 kg di idrogeno, che viene venduto alla stazione di H₂ a Bolzano a 11.29 €/kg più IVA, da confrontarsi con un costo intorno ai 14.40 € per una utilitaria a benzina e intorno ai 9 € per un veicolo a diesel.

Conclusioni

In conclusione, l'intera catena dell'idrogeno dipende fortemente da un'interconnessione di vari parametri, legati ad aspetti sia tecnici che economici. Non esiste certamente una soluzione unica, ma le scelte dipendono dalle applicazioni, dai driver economici e da eventuali incentivi, che potrebbero cambiare da caso a caso.

Nel luglio 2020, la Commissione Europea ha presentato la sua **strategia per l'idrogeno**, che definisce un percorso per incentivarne l'uso, in considerazione anche degli obiettivi del **Green Deal europeo** e della decarbonizzazione al 2050. In Italia, sulla base della **Strategia Nazionale Idroge-**





no promossa dal MiSE, la creazione di **Hydrogen Valley** sarà sostenuta da diversi piani finanziari, quali il **Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR)** e l'**Innovation Fund Europeo**, che permetteranno lo sviluppo e l'introduzione dell'idrogeno dal settore dei trasporti (ferrovie, porti, stazioni di rifornimento) fino alle industrie (chimica, petrolifera, siderurgica...) creando evidenti ricadute occupazionali e risvolti ambientali positivi. Allo stesso tempo, dovrà essere sviluppato un quadro normativo nazionale che regoli le tecnologie dell'idrogeno dalla produzione, al trasporto, distribuzione, stoccaggio ed uso, come messo in luce da H2IT, **Associazione Italiana Idrogeno e Celle a Combustibile**, nel suo recente rapporto sulle **Priorità per lo sviluppo della filiera idrogeno in Italia**.

La transizione energetica coinvolge quindi una spinta sostanziale nell'installazione e nell'utilizzo di elettrolizzatori con potenze sulla scala dei GW, per implementare una produzione di tonnellate di idrogeno al giorno, con alti costi di investimento, ma puntando ad abbattere i costi al kg. Tuttavia solo attraverso la creazione di una logistica adeguata questo sarà realmente possibile. L'abbattimento dei costi e l'implementazione di una rete di logistica e conversione dell'idrogeno su scala europea e mondiale potrà spingere in modo sostanziale la diffusione e la gestione intelligente delle energie rinnovabili grazie ad un vettore energetico strategico quale è l'idrogeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.B. Ley, L.H. Jepsen *et al.*, *Mater. Today*, 2014, **17**, 122.
- [2] A. Züttel, A. Remhof *et al.*, *Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2010, **368**, 3329.
- [3] International Energy Agency, *Energy Technology Perspectives*, 2020.
- [4] M. El-Shafie, S. Kambara *et al.*, *J. Power Energy Eng.*, 2019, **7**, 107.
- [5] M. Khzouz, E. Gkanas, Hydrogen Technologies for Mobility and Stationary Applications: Hydrogen Production, Storage and Infrastructure Development, Renewable Energy - Resources, Challenges and Applications, IntechOpen 2020.
- [6] T.S. Uyar, Accelerating the Transition to a 100% Renewable Energy Era, Lecture Notes in Energy, Springer International Publishing: Cham, 2020, Vol. 74.
- [7] W.J. Nuttall, A.T. Bakkenne, Fossil Fuel Hydrogen, Springer International Publishing: Cham, 2020.
- [8] Hydrogen Europe Research, Strategic research and innovation agenda, 2020.
- [9] F. Dawood, M. Anda *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 3847.
- [10] G.J. Grashoff, C.E. Pilkington *et al.*, *Platin. Met. Rev.*, 1983, **27**, 157.
- [11] M. Rhandi, M. Trégaro *et al.*, *Chinese J. Catal.*, 2020, **41**, 756.
- [12] L. Li, H. Manier *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, **103**, 342.
- [13] M. Steen, Building a hydrogen infrastructure in the EU, Compendium of Hydrogen Energy, Elsevier, 2016, pp. 267-292.
- [14] R.B. Gupta, A. Basile *et al.*, Compendium of Hydrogen Energy, Elsevier, 2015, Vol. 2.
- [15] M.W. Melaina, O. Antonia *et al.*, Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues, Golden, CO (United States), 2013, Vol. 303.
- [16] C. Yang, J. Ogden, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 268.
- [17] J. Alazemi, J. Andrews, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **48**, 483.
- [18] D. Apostolou, G. Xydis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, **113**, 109292.
- [19] European Hydrogen Refuelling Station, available online: www.h2stations.org

The Hydrogen Way: from Production to Use

European and Italian investment plans support hydrogen as an energy carrier in the energy transition to support renewables. The technologies for its production, storage (in the gas, liquid or solid phase) and the logistics (on site or decentralized) are presented, which include purification, compression and transportation to its final use in fuel cells at industries and refueling stations.



ECONOMIA CIRCOLARE E CARBURANTI RINNOVABILI

La Direttiva Europea RED II (Renewable Energy Directive) promuove l'utilizzo di biocarburanti avanzati prodotti da biomasse di scarto, non in competizione il settore alimentare, in un'ottica di economia circolare. L'articolo riporta una rassegna delle principali tecnologie per la produzione dei biocarburanti avanzati descrivendone l'attuale stato di sviluppo e l'impatto sul mercato.

Introduzione

La necessità di ridurre le emissioni di gas serra (es. CO₂) per contenere l'innalzamento della temperatura media del pianeta e combattere i cambiamenti climatici è ormai universalmente condivisa. Per fare questo è necessario intervenire riducendo in modo significativo il contributo delle fonti fossili, anche nel settore dei trasporti, responsabile, nel 2019, di circa il 25% delle emissioni totali di gas serra su scala mondiale. Questa è la ragione per cui si sta procedendo all'introduzione in misura sempre maggiore dei biocarburanti ottenuti da materie prime organiche di origine biologica [1]. La CO₂ emessa dalla combustione dei biocarburanti è considerata neutra in quanto la stessa può essere biofissata dalle piante mediante la fotosintesi clorofilliana, producendo nuova biomassa, da cui ricavare il biocarburante. Si realizza così un ciclo, virtualmente a "emissione zero".

I primi biocarburanti furono introdotti già nel secolo scorso, in particolare il bioetanolo da mais o da canna da zucchero e il biodiesel o estere metilico degli acidi grassi (acronimo inglese FAME da Fatty Acids Methyl Ester), ottenuto a partire da oli vegetali, come l'olio di colza o di soia. Più recentemente, sempre a partire da oli vegetali e da grassi animali, sono stati introdotti il *renewable diesel*, anche noto come HVO (Hydrogenated Vegetable Oil) diesel e il *renewable jet* (bio-cherosene per aerei). Nel 2019 bioetanolo, biodiesel (FAME) e Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) fornivano quote di mercato dei biocarburanti pari a 63%, 31% e 6% [1].

L'uso di questi biocarburanti, classificati di prima generazione (1G), perché prodotti da materie prime in competizione con il settore alimentare, ha sollevato criticità sotto il profilo etico e di sostenibilità. Inoltre, recentemente è stata messa in discussione la loro efficacia nell'effettiva riduzione delle emissioni, specie se la loro produzione comporta un cambio di destinazione dei terreni (Indirect Land Use Change, ILUC), che vede come caso estremo lo spiazzamento della foresta pluviale con le piantagioni di palma da olio.

Per questo motivo le legislazioni adottate nei diversi Paesi promuovono l'introduzione di nuovi biocarburanti (definiti "avanzati") prodotti da biomasse agroforestali di scarto, biomasse coltivate per uso energetico su terreni marginali, alghe, frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU), fanghi di depurazione delle acque e liquami zootecnici.

Il bioetanolo è il principale carburante utilizzato nel pool benzine: può essere miscelato con la benzina tradizionale in percentuali fino al 10% senza modificare la motorizzazione, o fino all'85-100% con motorizzazioni dedicate (Flex-fuel Vehicles). Il biodiesel FAME viene prodotto principalmente da oli vegetali mediante un processo di transesterificazione con metanolo. Ha delle proprietà chimico-fisiche non ottimali, quali la bassa stabilità all'ossidazione, le scarse proprietà a freddo e la tendenza a formare depositi sugli iniettori, che ne limitano al 7% la percentuale che può essere miscelata con il gasolio fossile. Il diesel HVO è anch'esso otte-

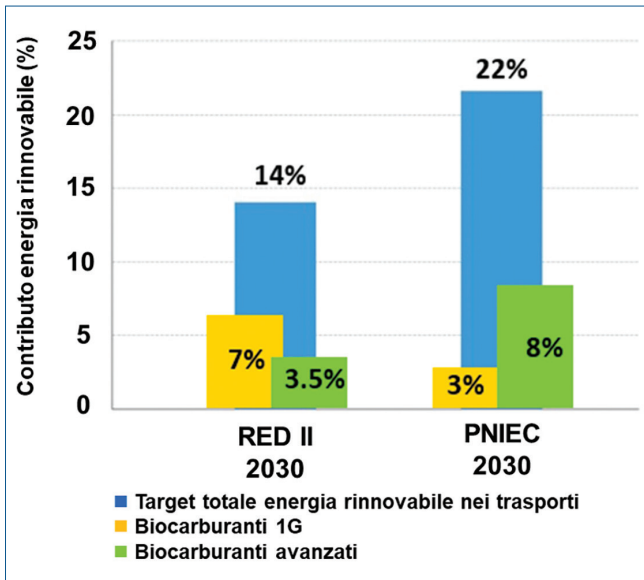
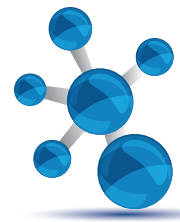


Fig. 1 - Obiettivi per l'introduzione dei biocarburanti nel settore dei trasporti

nuto a partire da oli vegetali, ma, utilizzando un processo di idrogenazione che porta alla completa rimozione dell'ossigeno, si ottiene un prodotto chimicamente analogo al gasolio di origine fossile. Si tratta di un carburante con prestazioni motoristiche superiori a quelle del biodiesel che non è soggetto a vincoli di miscelazione.

Dal punto di vista normativo l'uso dei biocarburanti è regolato in Europa dalla Renewable Energy

Directive, che nella versione adottata nel 2018 (RED II) ha fissato l'obiettivo per le rinnovabili nei trasporti al 14% (su base energetica) entro il 2030, ma, mentre i biocarburanti 1G saranno limitati al 7%, è previsto di rafforzare la diffusione dei biocarburanti avanzati che dovranno raggiungere il 3,5% (Fig. 1). Inoltre, i biocarburanti prodotti da materie prime considerate ad alto rischio ILUC (Indirect Land Use Change), per

esempio l'olio di palma coltivato in aree sottratte alla foresta pluviale, saranno progressivamente banditi. Il governo italiano ha varato nel 2020 il Piano Nazionale Integrato per Energia e Clima (PNIEC) che fissa degli obiettivi ancora più sfidanti, come illustrato nella parte destra della Fig. 1. L'obiettivo per i biocarburanti avanzati è significativamente più alto e sale all'8%. Questo rende ancora più importante lo sviluppo, la produzione e l'utilizzo dei biocarburanti ottenuti a partire da biomasse residuali o di scarto. La valorizzazione dei rifiuti e degli scarti per produrre biocarburanti avanzati è perfettamente in sintonia con i criteri di un nuovo approccio circolare all'economia, finalizzato alla riduzione o all'eliminazione degli scarti e alla completa valorizzazione delle risorse. Nonostante gli evidenti vantaggi in termini di sostenibilità, i biocarburanti avanzati non hanno ancora raggiunto la fase della commercializzazione su larga scala, a causa dell'elevata complessità delle tecnologie coinvolte e degli alti costi di produzione. Questo è innanzitutto dovuto alle differenze fra la composizione chimica delle materie prime fossili (petrolio, gas naturale) e delle biomasse, caratterizzate da un elevato contenuto di ossigeno (10-40%), e da una bassa densità energetica (paglia di grano = 15 MJ/kg vs petrolio = 45 MJ/kg) e di massa volumetrica (paglia di grano = 24 kg/m³ vs petrolio = 870 kg/m³).

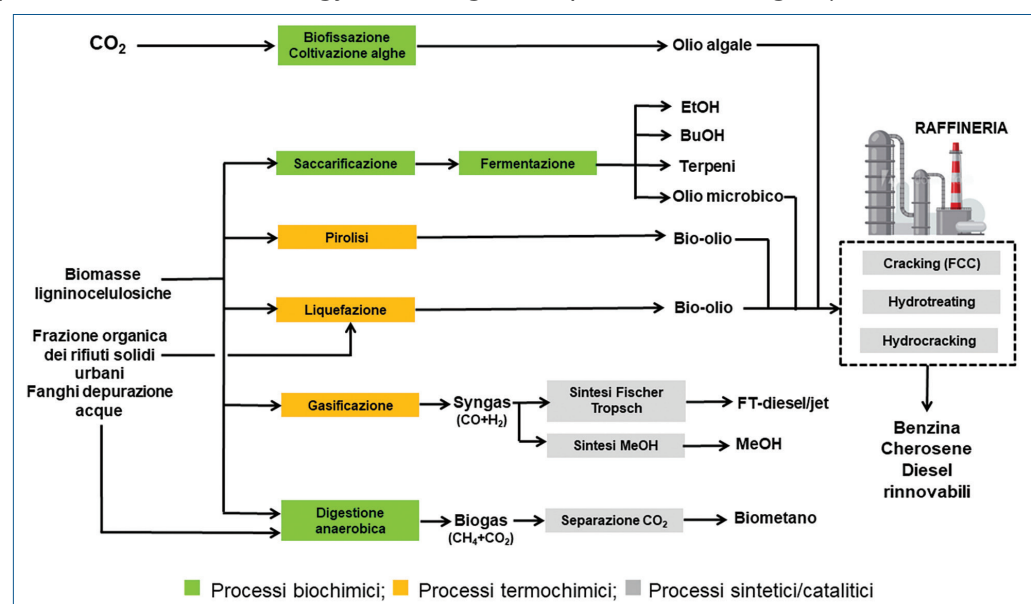


Fig. 2 - Processi per la produzione di biocarburanti avanzati

Dal punto di vista tecnologico, i processi per la produzione di biocarburanti avanzati sono classificabili come processi biochimici, termochimici e processi sintetici/catalitici (Fig. 2) [2].

In questo articolo ci concentreremo sui biocarburanti liquidi, lasciando quelli gassosi, ed in particolare il biogas e il biometano, ad una trattazione dedicata.

Processi biochimici per biocarburanti avanzati

I processi biologici di maggior interesse per la produzione dei biocarburanti sono la fermentazione e la biofissazione della CO_2 , basata sulla fotosintesi clorofilliana. Il vantaggio dei processi biologici rispetto a quelli termochimici è la selettività dei microorganismi, che sono in grado di trasformare molecole complesse e ricche di ossigeno (nei carboidrati il rapporto molare C/O è 1) in singoli prodotti con elevato rapporto C/O, idonei all'uso come biocarburanti.

Le materie prime per questi processi sono gli zuccheri, estratti dalle biomasse saccharifere (es. canna e barbabietola da zucchero) o ricavate per idrolisi dei polisaccaridi (amido, cellulosa, emicellulosa) presenti nelle biomasse amidacee (es. mais e grano) e lignocellulosiche (es. scarti agricoli e forestali). Mentre le biomasse saccharifere e amidacee sono principalmente la fonte di biocarburanti 1G, le biomasse lignocellulosiche, in particolare quelle di scarto, sono la fonte per i biocarburanti avanzati. Partendo da biomassa lignocellulosica (composizione tipica: cellulosa 38-50%, emicellulosa 23-32% e lignina 15-25%), il primo stadio del processo è la saccharificazione, che comprende un pretrattamento fisico/meccanico per destrutturare la biomassa e rendere le fibre di cellulosa accessibili a una successiva idrolisi enzimatica. Un metodo molto utilizzato per il pretrattamento è la *steam-explosion*, dove la biomassa viene prima pressurizzata (tra 0,7 e 4,8 MPa) con vapore ad alta temperatura (160-260 °C) e quindi rapidamente decompressa, ottenendo la parziale idrolisi dell'emicellulosa e una trasformazione della lignina, che rende le fibre di cellulosa esposte all'azione degli enzimi. Normalmente vengono utilizzati dei cocktail di enzimi che risultano molto più

selettivi rispetto ai metodi chimici (basati su acidi come H_2SO_4 e H_3PO_4), e operano a condizioni più blande ($T < 60$ °C, pH neutro e P ambiente). Gli zuccheri così ottenuti (miscele di glucosio, mannosio, xilosio, arabinosio e galattosio) possono essere alimentati nei processi di fermentazione. Per applicazioni nel campo dei biocarburanti è possibile produrre alcoli (es. etanolo e butanolo), trigliceridi (oli microbici) o terpeni, come riportato nella Fig. 2 [2].

Bioetanolo avanzato

La produzione mondiale di bioetanolo 1G nel 2019 è stata pari a 112 miliardi di litri [1]. I maggiori produttori sono gli Stati Uniti, con 61 miliardi di litri, ottenuti prevalentemente da mais e il Brasile, con 33 miliardi di litri prodotti da canna da zucchero. L'utilizzo di biomasse alimentari mostra però dei limiti nell'effettivo abbattimento delle emissioni di gas serra. La RED II ha evidenziato che il bioetanolo prodotto da grano fornisce una riduzione di emissioni di CO_2 rispetto alla benzina compreso tra 16 e 45%, quando l'obiettivo generale di riduzione per il 2030 è stato fissato al 65%. Questo valore può essere raggiunto se si parte per esempio da paglia di grano (riduzione di emissioni fra 85 e 87%) ovvero da scarti agroforestali. Questo è il motivo per cui a partire dal 2014 sono state avviate le prime bioraffinerie per la produzione di bioetanolo avanzato da parte di Biochemtex (ora acquisita da Eni/Versalis), Abengoa, Dupont, Poet/DSM e Clariant.

In particolare, il primo impianto di questo tipo è stato avviato in Italia, a Crescentino (Vercelli) ed è tuttora esercito da Eni-Versalis per processare scarti agricoli lignocellulosici, come la paglia di grano, e le biomasse dedicate all'uso energetico, come il pioppo. Il processo si basa sulla tecnologia PROESA™ che consiste in uno stadio preliminare di pretrattamento della biomassa via *steam explosion*, seguito da un'idrolisi enzimatica e dalla fermentazione a etanolo utilizzando lieviti ad elevata produttività (Fig. 3) [3].

La lignina co-prodotta può essere valorizzata per la produzione di energia da esportare come energia elettrica rinnovabile o per sostenere il processo, mentre dalle acque reflue è possibile ottenere biogas mediante digestione anaerobica (Fig. 3).

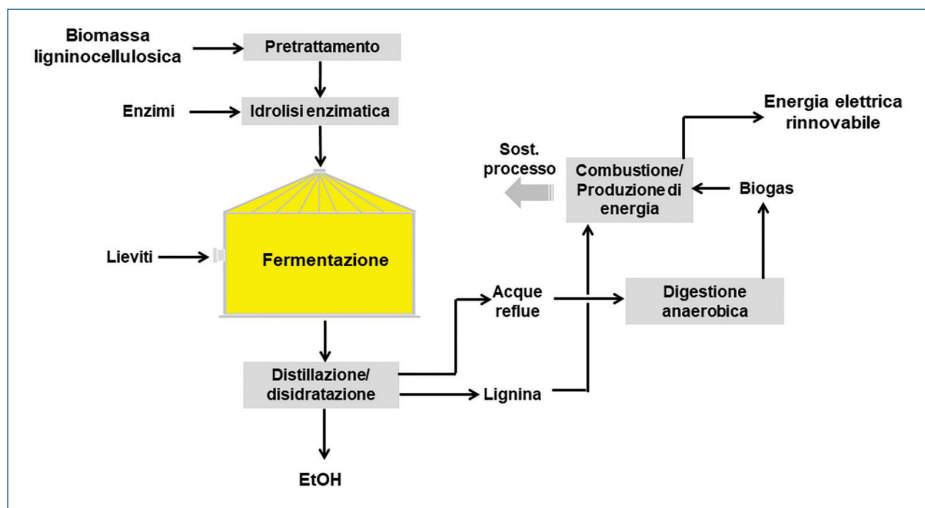


Fig. 3 - Schema del processo per la produzione di etanolo da biomasse lignocellulosiche

cesso di lisi ed estrazione con un solvente organico apolare. Questo processo è integrabile a valle con tecnologie di idrogenazione (per esempio Ecofining) per la produzione di *renewable diesel* da oli microbici.

Oli algali

La biofissazione con microalghe è il processo attraverso cui questi microorganismi fotosintetici fissano la CO₂, utilizzandola come fonte di carbonio per crescere producendo biomassa, con l'ausilio

Oli microbici

Gli zuccheri prodotti da biomasse lignocellulosiche possono essere impiegati anche per produrre lipidi o oli microbici. I lieviti idonei a questo scopo appartengono ai generi *Yarrowia*, *Candida*, *Rhodotorula*, *Rhodospiridium*, *Cryptococcus*, *Trichosporon* e *Lipomyces* e possono accumulare lipidi in quantità variabili fra il 20 e l'80% del loro peso cellulare [4]. Come riportato nella Tab. 1, la composizione degli oli microbici è analoga a quella degli oli vegetali. Per queste loro caratteristiche possono essere

utilizzati come alternativa agli oli vegetali nella produzione di biodiesel e di HVO, avendo così accesso a una maggiore quantità di materia prima, dato che la disponibilità a livello mondiale di biomasse lignocellulosiche è molto più elevata rispetto a quella degli oli vegetali vergini e di scarto (es. oli di cucina usati).

A differenza del processo per la produzione di etanolo, la fermentazione dei lieviti oleaginosi è di tipo aerobico, richiede cioè l'alimentazione di aria. I lipidi sono accumulati all'interno delle cellule e vengono recuperati mediante un pro-

cesso della luce solare. Alcune microalghe sono classificate come oleaginose per la loro capacità di accumulare lipidi intracellulari in modo analogo ai lieviti, raggiungendo un contenuto di olio che può superare il 70% del loro peso [6].

L'efficienza fotosintetica, cioè la capacità di trasformare la luce in biomassa, nelle microalghe può raggiungere il 5%, valore superiore a quello tipico delle colture terrestri. Nelle regioni equatoriali è possibile una produttività teorica di biomassa algale pari a 250 t/ettaro anno (peso secco), superiore

Specie lieviti ^a	Accumulo lipidi (% peso secco) ^b	Principali catene di acidi grassi (% in peso)					
		C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<i>Cryptococcus curvatus</i>	58	25	Tracce	10	57	7	0
<i>Cryptococcus albidus</i>	65	12	1	3	73	12	0
<i>Candida sp 107</i>	42	44	5	8	31	9	1
<i>Lipomyces starkeyi</i>	63	34	6	5	51	3	0
<i>Rhodotorula glutinis</i>	72	37	1	3	47	8	0
<i>Rhodotorula graminis</i>	36	30	2	12	36	15	4
<i>Rhizopus arrhizus</i>	57	18	0	6	22	10	12
<i>Trichosporon pullulans</i>	65	15	0	2	57	24	1
<i>Yarrowia lipolytica</i>	36	11	6	1	28	51	1

^aRisultati ottenuti utilizzando glucosio come fonte di carbonio;

^bcalcolato come percentuale di lipidi rispetto al peso secco della biomassa cellulare

Tab. 1 - Accumulo lipidi e profilo degli acidi grassi in diverse specie di lieviti oleaginosi [5]

ai valori ottenibili con biomasse terrestri (dato massimo: 60 t/ettaro anno per la canna da zucchero).

La coltivazione delle microalghe può essere condotta in vasche aperte (*open ponds*), direttamente esposte alla luce solare, oppure in fotobioreattori chiusi. Le vasche aperte hanno bassi costi di investimento, gestione e mantenimento, però richiedono più superficie a causa della minore produttività, risentono della stagionalità e raggiungono basse densità volumetriche della sospensione algale prodotta (<1 g/l).

La coltivazione in fotobioreattori chiusi ha dei costi più elevati ma, oltre a garantire la sterilità, offre i vantaggi di un migliore controllo di temperatura, pH e alimentazione della CO₂, limita i fenomeni di evaporazione e porta a una maggiore densità della biomassa in uscita, che può raggiungere i 5 g/l. A causa dei costi, questa tecnologia è applicata per ottenere prodotti algali di elevato valore commerciale, come i carotenoidi, gli oli polinsaturi omega-3 e principi attivi per la farmaceutica, cosmetica e nutraceutica.

Nella Fig. 4 è riportato uno schema semplificato del processo per la coltivazione delle microalghe e la produzione degli oli algali pro-biocarburanti [2]. Gli oli prodotti con le diverse tecniche di estrazione riportate nella Fig. 4 hanno un profilo di acidi grassi analogo a quello degli oli vegetali.

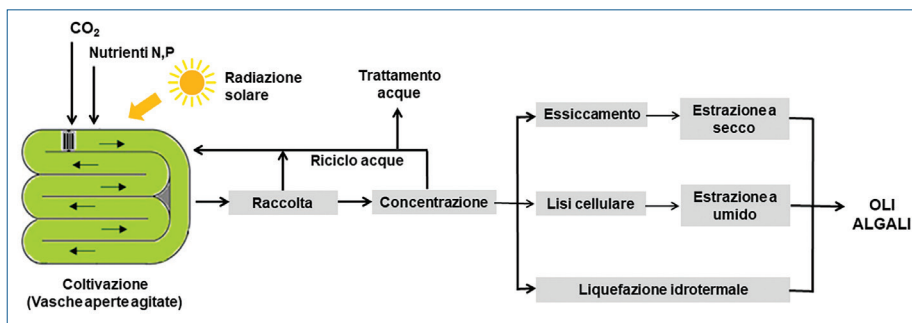


Fig. 4 - Schema del processo per la produzione di oli algali da CO₂

I massimi valori di produttività fino ad ora riportati in letteratura per la coltivazione delle microalghe su scala di laboratorio o pilota raggiungono le 100 t/ettaro anno, con un notevole incremento rispetto alle tipiche colture oleaginose terrestri che, nel caso migliore, rappresentato dalla palma, sono limitate a 5 t/ettaro anno (Tab. 2).

La coltivazione delle microalghe per la produzione di biocarburanti non ha ancora raggiunto la scala commerciale a causa degli elevati costi degli oli algali, principalmente legati all'elevata diluizione della biomassa. Molte compagnie sono attive nel settore con attività di R&D finalizzate al miglioramento di queste criticità; fra queste ExxonMobil (focalizzata sul miglioramento genetico dei ceppi algali), Eni (che ha avviato iniziative pilota con tecnologie a open ponds e fotobioreattori) e Neste oil.

Processi termochimici per biocarburanti avanzati

Pirolisi, liquefazione e gassificazione sono le tipologie di processo termochimico per il trattamento di biomasse. Differiscono per le condizioni operative: temperatura, pressione, tempi di reazione e presenza o assenza di ossigeno. Possono essere applicati a diverse tipologie di substrati, come le biomasse lignocellulosiche e la FORSU. Sono anche applicabili ad altri tipi di rifiuti a base carbonio come il combustibile solido secondario o CCS (ottenuto dalla separazione meccanico-biologica dei rifiuti urbani) e i residui della raccolta differenziata delle plastiche dopo la valorizzazione delle plastiche riciclabili (Plasmix). Nel caso delle biomasse, i processi termochimici sono in grado di utilizzare l'intera materia, inclusa la frazione di lignina, senza richiedere pretrattamenti di destrutturazio-

Coltura	litri _{olio} /ettaro anno
Mais	172
Soia	446
Colza	1.190
Palma	5.950
Microalghe ^a	136.900
Microalghe ^b	58.700

^aBiomassa algale con contenuto di olio pari a 70%;
^bbiomassa algale con contenuto di olio pari a 30%

Tab. 2 - Produzione di oli da microalghe a confronto con le colture oleaginose terrestri [6]



Tipologia pirolisi	Temperatura (°C)	Tempo di residenza	Prodotti (%)		[a]
			Liquidi	Solidi	Gas
Torrefazione	~290	10-60 min	0	80	20
Slow	~400	60 min-giorni	30	35	35
Intermediate	~500	10-30 sec	50	25	25
Fast	~500	0,5-1 sec	75	12	13

[a] Rese ponderali ottenute utilizzando legno come materia prima di riferimento

Tab. 3 - Distribuzione dei prodotti nei processi di pirolisi [7]

ne e di idrolisi della componente polisaccaridica. I prodotti sono intermedi biogenici liquidi o gassosi (bio-oli e bio-syngas) che possono essere trasformati in biocarburanti tramite opportuni processi catalitici.

Py-oil o bio-olio di pirolisi

La pirolisi è una reazione di cracking termico della biomassa condotta in assenza ossigeno. Le condizioni operative influenzano resa e qualità dei prodotti, come riassunto in Tab. 3.

La *fast pyrolysis* è quella che fornisce la resa più elevata in prodotti liquidi (bio-oli) e quindi è la più interessante ai fini della produzione di biocarburanti. Durante la pirolisi la biomassa decompone generando vapori, aerosol e una frazione minoritaria di residuo solido (char). Dopo la separazione del solido tramite cicloni, il bio-olio viene condensato mediante rapido raffreddamento dei vapori. La fase gassosa incondensata contiene H_2 , CO , CH_4 e idrocarburi leggeri. La biomassa in ingresso viene tipicamente macinata tra 2-10 mm ed essiccata fino al 10% di umidità, in modo da minimizzare il contenuto di acqua nel bio-olio.

Esistono diverse tipologie di reattori di *fast pyrolysis*: letto fluidizzato, letto ricircolato, reattori ablativi o operanti sottovuoto. In Fig. 5 è riportato uno schema con reattore a letto ricircolato [2]. La *fast pyrolysis* può trattare diverse tipologie di biomasse fornendo elevate rese in bio-olio, in particolare conifere (resa 70-80%), cortecce di conifera (55-65%), residui agricoli del mais (resa 65-75%), residui agricoli della canna da zucchero (resa 70-75%), rifiuti cartacei (resa 60-80%). Il bio-olio prodotto è caratterizzato da un elevato contenuto di ossigeno (35-40%) e di acqua (15-30%) con un basso potere calorifico, come riportato nella Tab. 4.

I bio-oli sono delle complesse miscele contenenti più di 400 specie organiche che includono acidi organici (formico, acetico), alcoli (metanolo, etanolo), esteri, chetoni (acetone) aldeidi (acetaldeide, formaldeide), furani, fenoli, guaiacoli, siringoli, oltre a frammenti condensati o parzialmente depolimerizzati a medio-alto peso molecolare.

Il processo di *fast pyrolysis* è in controllo cinetico, perciò il bio-olio prodotto risulta chimicamente instabile ed è soggetto a fenomeni di invecchiamento per effetto di temperatura e tempo. Durante lo stoccaggio l'olio evolve verso l'equilibrio termodinamico e le trasformazioni chimiche delle molecole più reattive producono aumenti di viscosità e peso molecolare medio e la precipitazione di solidi. Per questo il bio-olio da pirolisi non può essere misce-

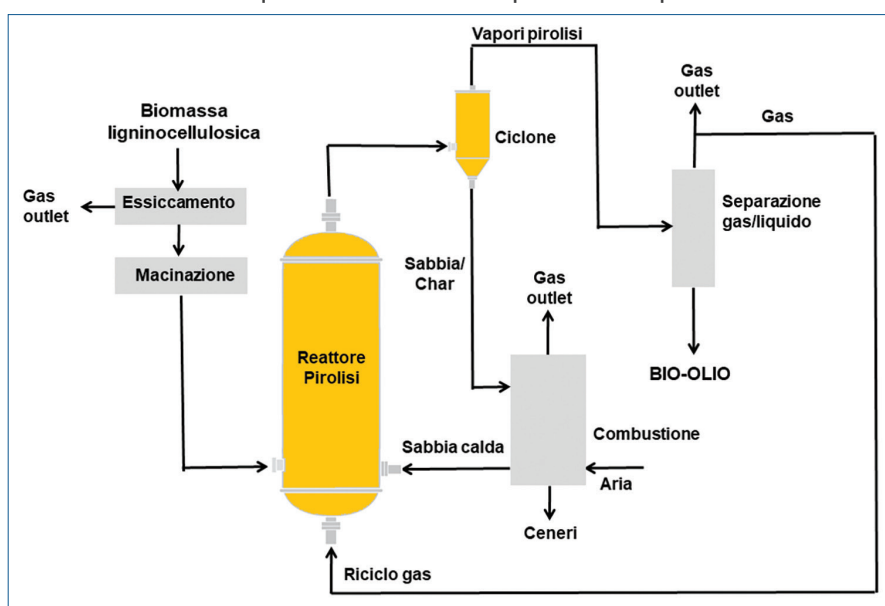


Fig. 5 - Schema del processo di pirolisi con reattore a letto ricircolato

Specie lieviti ^a	Bio-olio da fast pyrolysis ^a	Bio-olio da liquefazione ^a	Olio combustibile fossile
Acqua (% peso)	15-30	5,1	0,1
pH	2,5		
Densità	1,2	1,1	0,94
Analisi elementare			
Potere calorifico (MJ/kg)	16-20	34-36	40
Viscosità (50 °C), cP	40-100	15.000	180
C	54-58	73	85
H	5,5-7,0	6,0-7,3	11
O	35-40	13-16	1
N	0-0,2	0-7,0	0,3
Ceneri	0-0,2		0,1

^aBio-oli ottenuti utilizzando legno come materia prima di riferimento

Tab. 4 - Proprietà chimico-fisiche degli dei bio-oli [8]

Biomassa	Umidità biomassa (%)	Contenuto di carbonio (%)	Resa a bio-olio (%) ^a
Frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU)	65-75	35-45	25-40
Fanghi depurazione acque	70-85	30-40	20-35
Fanghi depurazione acque dopo digestione anaerobica	70-80	25-30	10-15
Rifiuti alimentari da grande distribuzione	45-50	55-60	60-65

^aResa calcolata sulla base del peso secco della biomassa di partenza

Tab. 5 - Rese a bio-olio da liquefazione idrotermale di rifiuti umidi

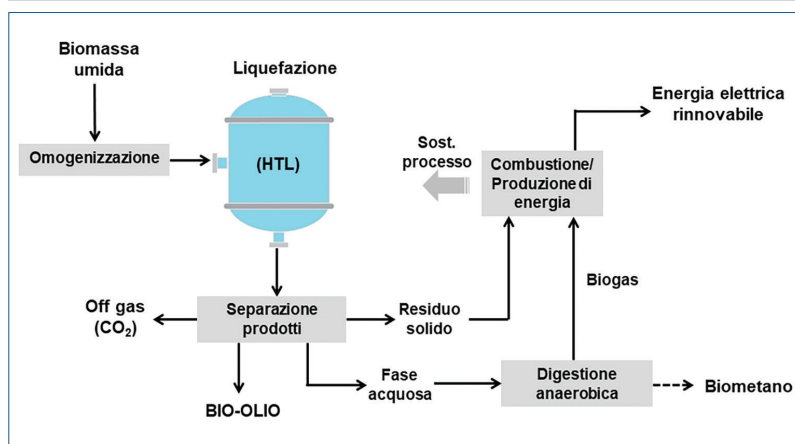


Fig. 6 - Schema del processo di liquefazione idrotermale di biomasse umide

lato tal quale con i carburanti tradizionali, ma necessita di trattamenti di up-grading che non sono ancora consolidati a livello industriale.

La tecnologia di pirolisi è stata sviluppata fino alla scala commerciale da parte di Ensyn (Canada), Fortum-Valmet (Finlandia) e BTG-Empyro (Olanda). Il bio-olio prodotto è attualmente utilizzato come combustibile in impianti di produzione di calore.

Bio-olio da liquefazione

La liquefazione idrotermale (HTL) è un trattamento termico condotto a temperature tra 250 e 350 °C, pressioni elevate (50-200 bar) e tempi compresi tra 15 e 90 minuti [9].

La reazione avviene in presenza dell'acqua già presente nella biomassa umida di partenza, per la quale non è richiesta un'essiccazione preliminare. La tecnologia è particolarmente indicata per materie prime con elevato contenuto di umidità quali FORSU, fanghi di depurazione delle acque urbane, biomasse acquatiche (microalghe), scarti dell'industria agroalimentare e biomasse lignocellulosiche fresche. Durante la liquefazione avvengono reazioni di idrolisi, disidratazione, deamminazione, decarbossilazione, condensazione e oligomerizzazione. Come prodotti si ottengono: un bio-olio, insolubile in acqua; una fase acquosa; un solido residuo e una fase gassosa (costituita per oltre il 90% da CO₂).

Le rese a bio-olio sono strettamente correlate al contenuto di acqua e alla composizione della biomassa alimentata, come riassunto in Tab. 5.

La fase acquosa contiene anche una componente organica disciolta che, nel caso del FORSU, ha un COD (Chemical Oxygen Demand) variabile fra 50 e 100 g/l. In Fig. 6 è riportato uno schema del processo di liquefazione idrotermale integrato in modo da recuperare anche la

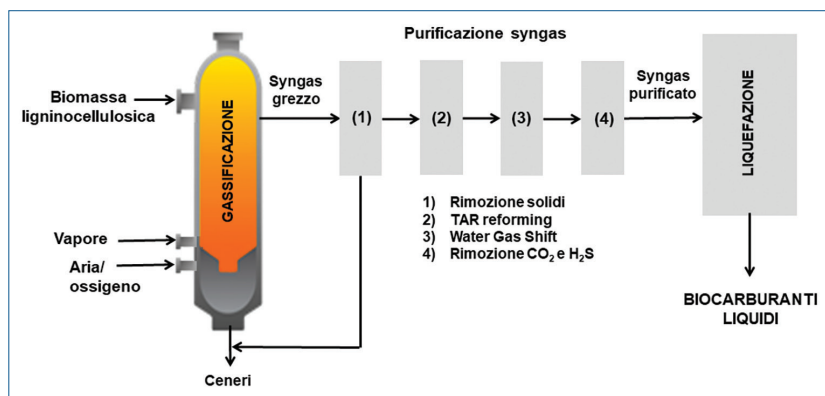


Fig. 7 - Schema del processo di gassificazione/liquefazione delle biomasse

frazione di energia contenuta nel residuo solido, tramite combustione, e nella fase acquosa, tramite digestione anaerobica e valorizzazione del biogas per generare energia o, in alternativa per produrre biometano [10].

Come riportato nella Tab. 4, il bio-olio prodotto da processi HTL ha un minore contenuto di ossigeno e, di conseguenza, un potere calorifico più elevato rispetto a quello ottenuto da *fast pyrolysis*. Inoltre il bio-olio è chimicamente più stabile e meno soggetto a fenomeni di invecchiamento [11].

Anche il bio-olio da HTL richiede degli ulteriori stadi di raffinazione per essere utilizzato come biocarburante.

La tecnologia di liquefazione è attualmente sviluppata fino allo stadio pilota e pre-commerciale da parte di Shell (Olanda), Steeper Energy (Danimarca/Canada), Battelle (USA) e Eni (Italia).

Bio-syngas da gassificazione

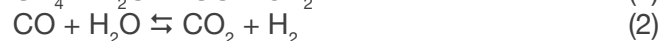
La gassificazione è un processo condotto ad alte temperature (800-1000 °C), in presenza di vapore e ossigeno, in difetto rispetto a quello richiesto per la combustione. Il carbonio contenuto nella biomassa dà origine a bio-syngas, un gas di sintesi composto essenzialmente da monossido di carbonio e idrogeno. Si tratta di una tecnologia molto flessibile che, oltre alle biomasse, può trattare anche materiali di scarto contenenti plastiche e gomme.

Il bio-syngas può essere a sua volta utilizzato in processi catalitici o biologici per ottenere prodotti chimici o biocarburanti.

La gassificazione delle biomasse è un processo che genera bio-syngas contenente CO e H₂ in diverse proporzioni (in funzione della materia prima e della tipologia del reattore utilizzato), e una serie di sottoprodotti quali CH₄, CO₂, NH₃ e alcuni composti solforati (H₂S, COS) che derivano dagli eteroatomi presenti nella biomassa [12].

Nella Fig. 7 è riportato uno schema semplificato del processo per la produzione di biocarburanti a partire da una biomassa lignocellulosica [2].

Esistono diverse tipologie di reattori di gassificazione quali ad esempio: letto fisso contro-corrente, letto fisso equi-corrente, letto fluido e letto trascinato. Il syngas grezzo in uscita dal gassificatore viene purificato e inviato a processi catalitici di reforming (eq. 1) e Water Gas Shift (eq. 2) per adeguarne la composizione e renderlo idoneo per l'alimentazione ai processi di liquefazione catalitica, che sono descritti nella sezione successiva:



Processi sintetici/catalitici Conversione di oli (trigliceridi)

I trigliceridi sono la fonte principale di biodiesel, attraverso due diversi tipi di processi catalitici:

- produzione di FAME (Fatty Acid Methyl Ester), mediante transesterificazione con metanolo;
- idrotrattamento per produrre HVO (Hydrotreated Vegetable Oil).

Il FAME si ottiene dalla transesterificazione di trigliceridi con metanolo, catalizzata da basi o acidi (Fig. 8) [13]. La maggior parte degli impianti industriali funzionano con catalisi omogenea utilizzando NaOH o metilato di sodio come catalizzatori. Il processo produce glicerolo come sottoprodotto.

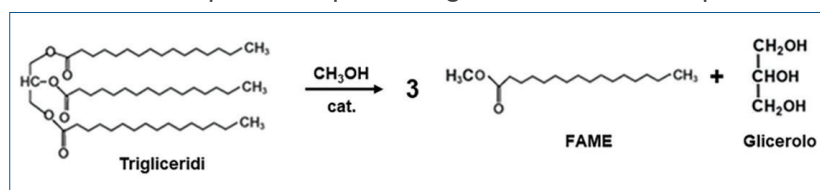


Fig. 8 - Sintesi di FAME da trigliceridi (oli vegetali)

Nel mondo ci sono centinaia di impianti con capacità che varia tra 3.000 e 250.000 t/anno per una produzione globale di circa 30 milioni di tonnellate nel 2019. Il processo condotto in fase omogenea è relativamente semplice e comporta bassi costi di investimento; tuttavia presenta diverse criticità, tra le quali la sensibilità a cariche molto ricche di acidi grassi liberi e di umidità. I tentativi di applicare la catalisi eterogena non hanno prodotto risultati rilevanti. L'unica tecnologia è stata sviluppata da Axens, con un catalizzatore a base di ossidi misti Zn/Al. Con questa tecnologia, sono però stati realizzati solo due impianti in Francia e in Svezia, di cui quest'ultimo recentemente chiuso.

La particolare sensibilità alla qualità dell'olio vegetale e, in particolare, agli acidi liberi, pone dei limiti all'utilizzo della tecnologia di transesterificazione a cariche tipo gli UCO (*Used Cooking Oil*, oli di cucina usati) che rientrano tra le cariche considerate "avanzate" secondo la direttiva RED II.

Per cariche di questo tipo, inclusi i grassi animali residui dell'industria alimentare, è più indicato l'idrotrattamento per ottenere HVO.

Idrotrattamento per la produzione di HVO

I processi di idrogenazione catalitica di oli e grassi per produrre biocarburanti sono simili ai processi di idrotrattamento utilizzati nella raffinazione del petrolio. Infatti, alcune società stanno applicando il co-feeding di queste cariche assieme alle frazioni petrolifere negli impianti di idrodesolforazione-idrocracking così da ottenere la deossigenazione dei trigliceridi mentre si tratta la carica fossile. In alternativa, la realizzazione di impianti dedicati comporta maggiori costi di investimento, ma consente la massima flessibilità sulla possibilità di utilizzare cariche di diversa natura e di modulare l'alimentazione per meglio controllare le specifiche del prodotto finale. Uno dei primi esempi di applicazioni industriali è il processo NExBTL di Neste Oil. Il primo impianto, realizzato a

Porvoo, in Finlandia, con capacità di 190 kt/anno, è in servizio dal 2007. Attualmente Neste Oil ha avviato quattro impianti nel mondo per una capacità totale di 2,4 Mton/anno di HVO.

Eni e UOP Honeywell hanno sviluppato congiuntamente un processo di idroconversione, chiamato Ecofining, per la produzione diesel e cherosene da oli vegetali e grassi animali [14]. Da agosto 2013 è in funzione a Norco (Louisiana, USA), un impianto per la produzione di diesel rinnovabile, con capacità di 360 kt/anno, da trasformazione di grassi animali e oli esausti. In seguito, Eni ha realizzato due impianti, rispettivamente a Venezia e a Gela, per una capacità totale di 1,1 Mton/anno da oli vegetali, grassi animali e oli usati [15].

Altre tecnologie appartenenti alla stessa famiglia, sono giunte a diversi gradi di sviluppo e di impiego da parte di Haldor Topsoe, Conoco-Phillips e Axens.

Il processo Ecofining™

Ecofining è un processo a due stadi per la produzione di diesel rinnovabile o HVO. Uno schema semplificato del processo è riportato nella Fig. 9 [15]. La conversione dei trigliceridi avviene in due stadi.

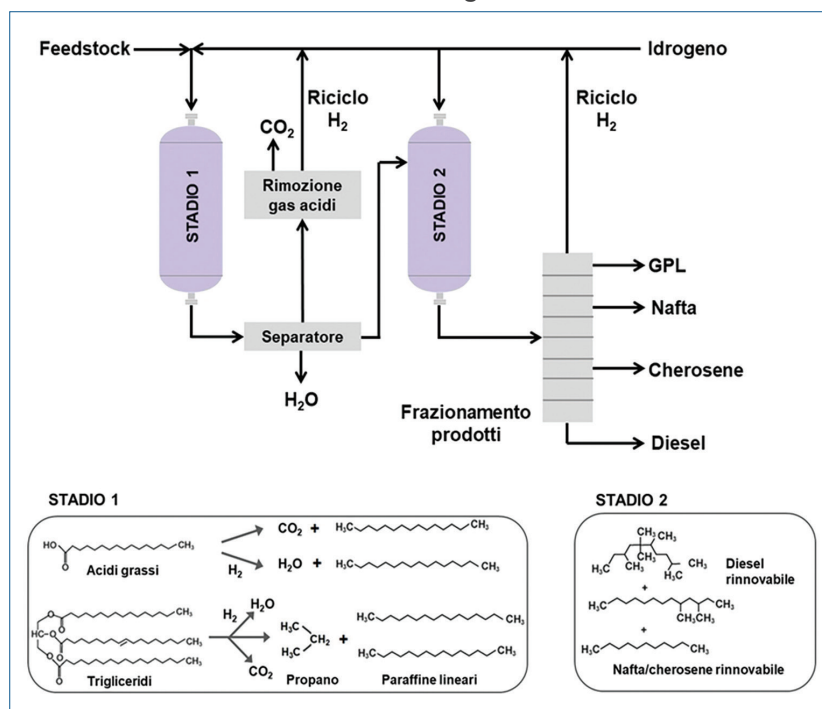
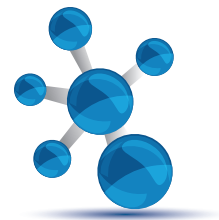


Fig. 9 - Schema del processo Eni/UOP Ecofining™



Il primo stadio consiste nella idrodeossigenazione (HDO), ovvero la rimozione dell'ossigeno come CO, CO₂ e H₂O. Il prodotto è costituito da una miscela di *n*-paraffine. Nel secondo stadio queste ultime vengono isomerizzate per migliorare il comportamento a freddo. L'HDO avviene a pressione di idrogeno di 30-100 bar, a circa 300 °C, in presenza di un catalizzatore bimetallico con solfuri di metalli di transizione supportati. La miscela di idrocarburi in uscita dallo stadio di HDO viene alimentata assieme all'idrogeno al reattore di isomerizzazione, dove le *n*-paraffine sono convertite in *iso*-paraffine. In questo stadio avvengono anche delle reazioni di hydrocracking. Il processo viene condotto in pressione di idrogeno e in presenza di un idoneo catalizzatore bifunzionale a base di metalli nobili. Le condizioni operative possono essere modulate in modo da produrre anche una frazione di bio-cherosene (*jet fuel*). Il tipo di ramificazione delle *n*-paraffine porta a un notevole incremento delle proprietà a freddo, conservando un numero di cetano elevato.

La Tab. 6 mostra un confronto delle caratteristiche dell'HVO diesel così ottenuto rispetto ad un diesel fossile tradizionale e al FAME.

Il prodotto da HVO presenta un numero di cetano molto alto, di gran lunga superiore rispetto alle specifiche. Inoltre, presenta un più elevato potere calorifico e una migliore stabilità alla ossidazione, che permettono di superare i limiti di blending tipici del FAME.

Liquefazione del bio-syngas

Il syngas prodotto dai processi di gassificazione delle biomasse può essere trasformato in un'ampia gamma di prodotti utilizzabili come biocarburanti, quali, ad esempio, gli idrocarburi di taglio gasolio, cherosene e benzina (ottenuti via sintesi di Fischer-Tropsch), il metanolo e l'etanolo.

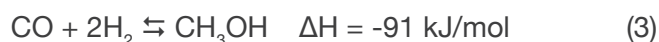
Questi processi sono comunemente definiti *Bio-mass to Liquid* (BtL) [10].

	Ultra Low Sulphur Diesel	Biodiesel FAME	HVO Diesel Ecofining™
Ossigeno %	0	11	0
Densità kg/l	0,84	0,88	0,78
Contenuto zolfo, ppm	<10	<1	<1
Potere calorifico inferiore MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	-5	-5 to +15	-20 to +10
Intervallo punti ebollizione, °C	200 to 350	340 to 355	200 to 320
Poliaromatici %w	11	0	0
Emissioni idrocarburi	Baseline	nd	-60%
Emissioni CO	Baseline	nd	-40%
Numero cetano	51	50-65	70-90
Stabilità all'ossidazione	Baseline	Poor	Excellent

Tab. 6 - Confronto tra le caratteristiche di carburanti diesel [15]

Bio-metanolo

Il metanolo è uno dei principali prodotti dell'industria chimica e può essere prodotto da syngas via idrogenazione dell'ossido di carbonio (eq. 3):



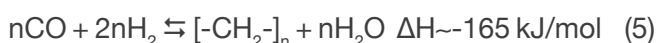
Per questa reazione è richiesta una stechiometria H₂/CO pari a 2. Nel caso della gassificazione di biomasse, che normalmente forniscono un rapporto H₂/CO inferiore, è necessario un riequilibrio tramite reazione di Water Gas Shift (eq. 2).

La sintesi del metanolo è una reazione esotermica e viene tipicamente condotta operando a 230-270 °C e 50-100 bar con catalizzatori a base di Cu/ZnO/Al₂O₃ [12].

Il processo è consolidato a livello commerciale a partire da syngas di origine fossile. Il metanolo può essere utilizzato direttamente in miscela con la benzina fossile, oppure per la sintesi di metil-*ter*-butil etere (MTBE, impiegato come componente ossigenato nelle benzine), dimetil etere (DME, componente dei carburanti diesel) e per la sintesi del biodiesel FAME. Introducendo in tutti questi prodotti una componente rinnovabile quando si usa bio-metanolo.

Bio-idrocarburi da Sintesi di Fischer-Tropsch

La sintesi di Fischer-Tropsch (FT) permette di trasformare il bio-syngas in miscele di paraffine e olefine lineari (eq. 5) che possono a loro volta essere idrogenate, isomerizzate e frazionate ottenendo biocarburanti, completamente idrocarburici:



La reazione è stata scoperta nel 1923 dai chimici tedeschi Franz Fischer e Hans Tropsch che avevano come obiettivo la produzione di carburanti a partire da carbone. I processi Coal to Liquid (CtL), basati sulla gassificazione del carbone e sulla sintesi FT, hanno trovato storicamente vaste applicazioni sia in Germania che in Sudafrica. Recentemente la stessa tecnologia è stata applicata al gas naturale (processi Gas to Liquid, GtL). I catalizzatori comunemente utilizzati nella sintesi FT sono i metalli del VII gruppo (tipicamente Co e Fe) [10].

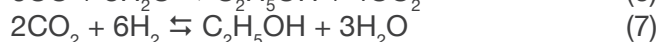
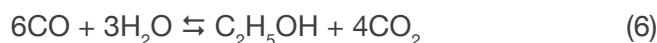
La frazione di cere ($C > 35$) presenti nella miscela di prodotti può essere sottoposta a hydrocracking per ottenere distillati medi (cherosene e diesel) e nafta. Utilizzando biomasse lignocellulosiche in processi tipo BtL, in accordo con la direttiva europea RED II, si producono biocarburanti classificabili come “avanzati”. Tuttavia, i processi BtL non hanno ancora raggiunto la maturità commerciale, principalmente a causa degli elevati costi di investimento e i limiti della logistica di approvvigionamento delle biomasse, che non permettono di raggiungere le dimensioni di impianto tipiche dei processi CtL e GtL (140.000-160.000 barili/giorno) e le conseguenti economie di scala.

Il crescente interesse verso un'economia circolare ha permesso di applicare questa tecnologia ai rifiuti in un'ottica di processi Waste to Liquid (WtL). Dalla gassificazione/liquefazione di plastiche da raccolta differenziata non adatte al riciclo (plasmix) o di combustibile solido secondario (CSS) si possono ottenere per questa via i “Recycled Carbon Fuels”, come sono definiti dalla RED II. Pur essendo di origine fossile, questi prodotti, poiché ricavati da rifiuti, sono conteggiabili come rinnovabili per il raggiungimento degli obiettivi della direttiva. Il primo impianto WtL è stato avviato da Enerkem nel 2016 a Edmonton (Canada) ed è in grado di trat-

tare 100 kt/anno di rifiuti organici non riciclabili e non compostabili, per produrre 30 milioni di litri di metanolo e/o etanolo. Quest'ultimo prodotto dal metanolo per carbonilazione [16].

Bio-etanolo da Bio-syngas

Il syngas può anche essere alimentato a processi di fermentazione impiegando microorganismi in grado di utilizzare CO (eq. 6) o miscele di CO₂ e idrogeno (eq. 7) come fonti di carbonio:



Partendo da biomasse lignocellulosiche, lo stadio di gassificazione può essere considerato come un'alternativa ai processi di saccarificazione in precedenza descritti, col vantaggio di utilizzare anche il carbonio contenuto nella lignina.

Questa tecnologia può utilizzare anche miscele di CO e H₂ di altra provenienza, ed è stata sviluppata fino alla scala commerciale da Lanzatech [17] che l'ha applicata per la prima volta nel 2018 in Cina alimentando gas residui di acciaieria, con un impianto da 46.000 t/anno di etanolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Renewables 2019 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat), ISBN 978-3-9818911-7-1.
- [2] D. Bianchi, C. Perego, F. Capuano, Biomass Transformation by Thermo- and Biochemical Processes to Diesel Fuel Intermediates, in Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks F. Cavani *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 2016, 643.
- [3] D. Giordano, Proesa® by Versalis: Enabling 2G sugars for Cellulosic Ethanol and Green Chemistry, 2nd EU India Conference on advanced biofuels, New Delhi, 11-13 March 2019.
- [4] C. Capusoni, V. Rodighiero *et al.*, *Bioresource Technology*, 2017, **338**, 281.
- [5] A. Beopoulos, J.M. Nicaud, C. Gaillardin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2011, **90**, 1193.
- [6] Y. Chisti, *Biotechnology Advances*, 2007,



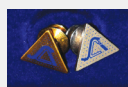
- 25(3), 294.
- [7] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **38**, 68.
- [8] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Catalysts, and Engineering, Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044.
- [9] D. Elliott, P. Biller *et al.*, *Bioresource Technology*, 2015, **178**, 147.
- [10] C. Perego, M. Ricci, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1776.
- [11] A. Matayeva, D. Bianchi *et al.*, *Fuel*, 2019, **240**, 169.
- [12] M. Ricci, C. Perego, From Syngas to fuels and chemicals: chemical and biotechnological routes, in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta *et al.* (Eds.), De Gruyter, 2012, 319.
- [13] C. Perego, D. Bianchi, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**, 314.
- [14] J. Holmgren, G. Gosling *et al.*, *Hydrocarbon Process*, 2007, **86**, 67.
- [15] G. Bellussi, V. Calemme *et al.*, The Hydrogenation of Vegetable Oil to Jet and Diesel Fuels in a Complex Refining Scenario, in *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks F*. Cavani *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 2016, 111.
- [16] G. Iaquaniello, G. Centi *et al.*, *Bioresource Techn.*, 2017, **243**, 611.
- [17] R.M. Handler, D.R. Shonnard *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**, 3253.

Circular Economy and Renewable Fuels

The European RED II Directive (Renewable Energy Directive) promotes the use of advanced biofuels produced from waste biomass, not competing with the food and feed sector, in a circular economy perspective. The paper provides a review of the main technologies to produce advanced biofuels, describing their current state of development and their impact on the market.

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo. La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00. La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10.00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

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

Ilenia Rossetti^a, Federico Bella^b^aGruppo di Impianti Chimici e Chimica Industriale
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano^bGruppo di Elettrochimica
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino

NUOVI ORIENTAMENTI PER LA SINTESI DELL'AMMONIACA IN CONDIZIONI BLANDE

Il processo Haber-Bosch per la produzione dell'ammoniaca ha segnato una svolta nella società del Novecento, grazie alla possibilità di produrre fertilizzanti su larga scala (responsabili del boom demografico del secolo scorso). Tuttavia, nel panorama odierno della chimica industriale, questo processo ultracentenario è tra i più impattanti in termini di domanda energetica ed emissioni di CO₂. Ciò ha motivato i ricercatori ad esplorare processi elettrochimici e fotocatalitici come alternativa all'Haber-Bosch, mirando alla produzione di ammoniaca in condizioni blande.

Introduzione

L'ammoniaca è uno dei composti di base più importanti della chimica industriale. La capacità produttiva mondiale ammontava nel 2018 a 230 milioni di tonnellate annue, con previsioni di crescita a 290 milioni entro il 2030. Viene principalmente utilizzata per la produzione di fertilizzanti (ca. 80%), di acido nitrico e nitrati, tra cui le applicazioni nel campo degli esplosivi e, in minor misura, nel campo dei polimeri, delle fibre e come refrigerante. L'ammoniaca sta subendo una potente rivisitazione come vettore energetico in grado di stoccare l'idrogeno ed essere eventualmente utilizzata direttamente come combustibile a basso impatto ambientale [1].

Industrialmente viene prodotta da azoto ed idrogeno mediante il processo di Haber-Bosch, su cui si basano i principali impianti di produzione, che vantano capacità unitarie elevatissime, fino a 2-3.000 t/giorno, con ulteriore prospettiva di ampliamento. La reazione è esotermica, favorita termodinamicamente ad alta pressione, ma cinematicamente limitata dalla stabilità della molecola di azoto. In assenza di catalizzatori è praticamente impossibile ottenere rese significative. I catalizzatori più utilizzati sono a base di Fe, originariamente ottenuto dalla riduzione della magnetite, più recentemente della wüstite. Materiali

sviluppati più recentemente sono a base di Ru o costituiti da miscele bimetalliche. A seconda del catalizzatore utilizzato, si opera tra 10 e 30 MPa e tra 300 e 500 °C, condizioni eccezionalmente gravose e che impongono un cospicuo dispendio energetico nella fase di compressione del gas di sintesi. Inoltre, l'idrogeno viene di norma prodotto a monte con tecnologie selezionate in base alle materie prime disponibili, prevalentemente gas naturale, nafta o combustibili solidi. Il processo predominante è lo steam reforming della nafta o del gas naturale, che deve essere finemente integrato al "loop" di sintesi dell'ammoniaca, armonizzandone, ad esempio, la pressione di esercizio. Questo stadio, oltre ad un contributo della fase di compressione, è responsabile delle emissioni di CO₂ del processo, ingenti, visti i volumi in gioco. Approssimativamente si assume una stima di 1,8 t CO₂/t NH₃, che sulla produzione mondiale copre 1-1,5% delle emissioni annue di CO₂. L'impatto è enorme anche sul consumo di risorse primarie, ammontando, ad esempio, al 3-5% del consumo mondiale di gas naturale ogni anno.

Da un lato, quindi, si cerca di rispondere alle criticità intrinseche del processo migliorando le performance del catalizzatore, cercando soluzioni per una sintesi alla minima pressione consentita, intensificando il



processo anche con una migliore integrazione tra le operazioni upstream e downstream, intervenendo su uno degli stadi meno efficienti, cioè la produzione di H_2 . D'altro canto, le previsioni di crescita della produzione e la diversificazione degli utilizzi previsti anche in ambito energetico impone la realizzazione di soluzioni a maggior impatto, che rappresentino una soluzione più sostenibile dal punto di vista ambientale (ed ovviamente anche economico) rispetto ai processi termocatalitici attuali. Nel seguito si analizzeranno due soluzioni che recentemente vedono un interesse crescente: l'attivazione dell'azoto per via elettrochimica e fotocatalitica.

Riduzione elettrochimica dell'azoto

La reazione elettrochimica di riduzione dell'azoto (E-NRR) è recentemente emersa come una tecnologia promettente per la sintesi dell'ammoniaca e ha attirato un'enorme attenzione da parte della comunità scientifica. Il processo E-NRR utilizza azoto (o aria), acqua ed elettricità (derivata da fonti rinnovabili che non producono gas ad effetto serra), rendendo questo processo sostenibile, semplice ed economico. Inoltre, la riduzione dell'azoto in ammoniaca può essere ottenuta in elettroliti liquidi in condizioni ambientali e ad un potenziale fisso [2]. Tuttavia, la bassa efficienza faradaica (FE) e la resa minima di ammoniaca, insieme alla presenza di reazioni collaterali, come la formazione di idrazina e la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), sono i principali ostacoli del processo di sintesi dell'ammoniaca tramite E-NRR. Secondo il Dipartimento di Energia degli Stati Uniti d'America, la sintesi elettrochimica dell'ammoniaca mira ad un valore di FE del 90%, una resa di ammoniaca pari a $10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, un'efficienza energetica del 60%, una densità di corrente di 300 mA cm^{-2} e un tasso di degradazione del catalizzatore dello 0,3% su 1.000 h; si tratta globalmente di obiettivi molto ambiziosi [3].

In questo contesto, progettare un sistema che possa migliorare le prestazioni del processo E-NRR, *in primis* contrastando la competizione di quello HER, rappresenta una sfida importante sulla quale sono attive diverse cordate industriali e acca-

demiche, anche con importanti finanziamenti della Commissione Europea. La strategia comune include la progettazione di catalizzatori eterogenei con un'adeguata strutturazione dei siti attivi e la scelta di un elettrolita appropriato per regolare la solubilità dell'azoto e il processo di trasferimento del protone [4]. Pertanto, è quotidianamente sviluppata una varietà di catalizzatori eterogenei basati su metalli di transizione, ossidi metallici, carburi metallici, materiali 2D, materiali privi di metalli o a base carboniosa, nonché una vasta gamma di elettroliti. La progettazione del catalizzatore, inoltre, può beneficiare in modo significativo dei recenti progressi nei metodi di calcolo, che consentono di descrivere le reazioni chimiche in dettaglio e di comprendere l'origine dell'attività catalitica. Elettrochimicamente, la riduzione dell'azoto in ammoniaca può essere ottenuta in condizioni ambientali in tre diverse configurazioni di cella, illustrate in Fig. 1.

La preparazione di elettrocatalizzatori per E-NRR inizia con un'opportuna selezione degli elementi coinvolti, sulla base di tre considerazioni fondamentali [5]. In primo luogo, poiché l'energia di adsorbimento dell'azoto è distribuita in modo diseguale su vari elementi della tavola periodica, è opportuno scegliere gli elementi caratterizzati da bassa energia di adsorbimento di N_2 , come niobio, ferro, molibdeno, rame e titanio. Dopodiché, la superficie metallica funge da sito attivo per l'adsorbimento di azoto, quindi diventa importante sintetizzare materiali con un'elevata esposizione della superficie metallica. In ultimo, gli elementi con orbitali esterni parzialmente pieni sono preferibili, in quanto mostrano maggiore selettività per l'azoto e vengono quindi spesso incorporati nell'elettrocatalizzatore.

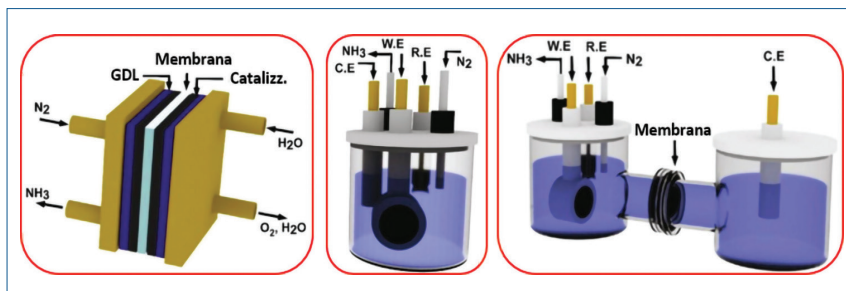


Fig. 1 - Celle elettrochimiche per la conduzione del processo E-NRR. Da sinistra a destra: cella a membrana elettrolitica polimerica, cella a compartimento singolo, cella a forma di H. Legenda: C.E. è il contro elettrodo, R.E. è l'elettrodo di riferimento e W.E. è l'elettrodo di lavoro. Riadattata da [4]

Per migliorare l'attività elettrocatalitica dei materiali proposti per il processo E-NRR sono state elaborate svariate strategie, tra le quali il controllo della superficie, l'ingegneria dei difetti e la realizzazione di materiali ibridi, secondo due principi fondamentali: 1) aumentare l'attività intrinseca per sito attivo e 2) inibire il processo HER [6]. In particolare, il controllo delle facce esposte permette di esporre le superfici altamente reattive nei confronti dei reagenti del processo NRR, migliorandone l'adsorbimento, l'attivazione e pervenendo all'idrogenazione dell'azoto con successo. In generale, si è osservato che catalizzatori amorfi sono in uno stato metastabile con abbondanti siti di coordinazione insaturi e la loro attività catalitica è superiore a quella dei catalizzatori cristallini. In questo contesto, l'ingegneria dei difetti può anche regolare la struttura elettronica e influenzare le proprietà di adsorbimento superficiale degli intermedi di reazione. Ad esempio, le vacanze di ossigeno possono modificare la struttura elettronica degli ossidi metallici per migliorare la conducibilità e possono anche agire come siti attivi per adsorbire i reagenti e gli intermedi di reazione, riducendo così la barriera energetica di attivazione. Anche il dopaggio contribuisce a regolare le capacità di adsorbimento dei reagenti e modificare le strutture elettroniche di superficie. Infine, la realizzazione di materiali ibridi può accelerare il trasferimento di elettroni e ioni, riducendo così le barriere cinetiche di reazione. Tale metodo è interessante perché consente di disperdere l'elettrocatalizzatore su un supporto con elevate area superficiale e conducibilità, che può disperdere e ridurre efficacemente l'aggregazione del catalizzatore nanostrutturato e migliorare il trasporto di carica [7].

Oltre all'aspetto di complessità legato allo sviluppo di elettrocatalizzatori selettivi per E-NRR, va anche considerato che l'ammoniaca è una molecola altamente polare con elevata solubilità in mezzi acquosi e può contaminare facilmente molte superfici, rendendo estremamente difficile misurare la quantità esatta di am-

moniaca prodotta durante il processo [8]. Addirittura, alcuni studi hanno mostrato la contaminazione dei risultati ottenuti in laboratorio da parte dell'alito umano e dei guanti utilizzati (la gomma nitrilica si ottiene per ammassidazione del propilene).

Uno dei principali problemi pratici verso lo scale-up di qualsiasi processo E-NRR è la separazione del prodotto dall'elettrolita o dal flusso di gas che esce dalla cella elettrochimica. In molti studi di letteratura c'è un flusso molto elevato di azoto (>20 mL/min) e la concentrazione di ammoniaca che esce dalla cella nel flusso di gas è diluita, raramente superiore ai 100 ppm [9]. Una procedura di laboratorio comune per separare NH_3 da N_2 prevede una trappola a base di soluzione acquosa di un acido. Tale opzione è industrialmente sensata se il desiderio è quello di produrre fertilizzanti (ad esempio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, utilizzando una trappola a base di H_2SO_4), ma aggiungerebbe step di processo costosi qualora il prodotto desiderato fosse l'ammoniaca anidra. Globalmente, basse concentrazioni di ammoniaca nei flussi di gas in uscita dal reattore di NRR costituiscono un limite all'industrializzazione, pertanto diventa fondamentale raggiungere concentrazioni di prodotto molto più elevate. In conclusione, il processo E-NRR è ancora lontano dal raggiungimento di prestazioni che ne consenti-

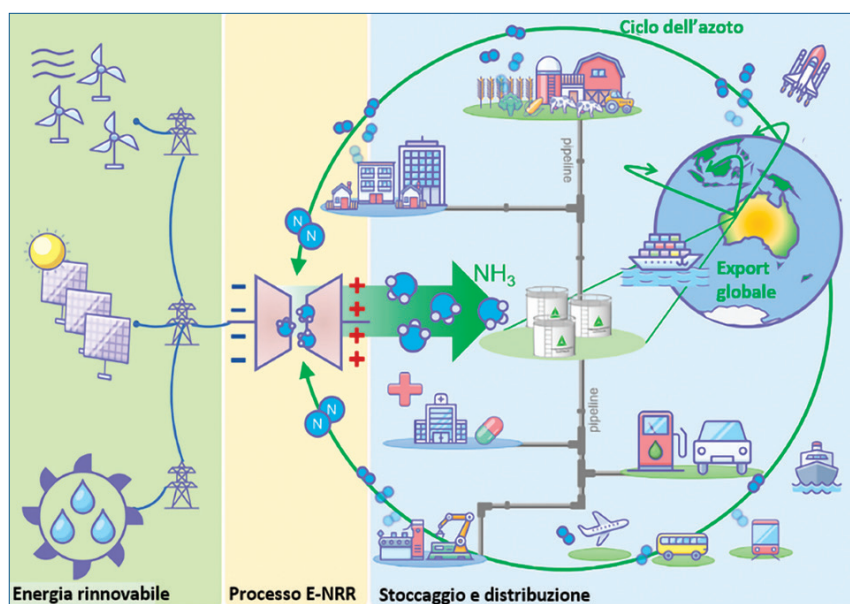
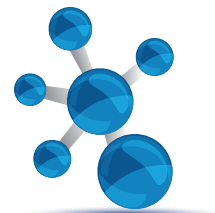


Fig. 2 - Scenario globale ambito dalla comunità scientifica che opera nel campo del processo E-NRR: l'utilizzo delle rinnovabili alimenta la conversione elettrochimica di azoto in ammoniaca e fertilizzanti. L'ammoniaca sarà utilizzata anche come combustibile di motori elettrici. Riadattata da [10]



rebbero l'applicabilità industriale a stretto giro, ma il numero di nuovi materiali quotidianamente pubblicati sulle riviste internazionali è in rapida ascesa e diversi attori industriali stanno iniziando ad affiancare le realtà accademiche per fare sinergia. L'opportunità di creare, infatti, un mercato globale basato sull'ammoniaca sintetizzata a basso impatto e utilizzata anche come combustibile (Fig. 2) costituisce un'ambizione di difficile rinuncia e merita i più intensi sforzi da parte della comunità scientifica.

Riduzione fotocatalitica dell'azoto

Vari processi fotocatalitici sono ampiamente studiati da alcuni decenni come possibile metodo per attivare termodinamicamente e/o cineticamente delle reazioni chimiche, utilizzando fonti di luce UV o visibile e, in prospettiva, energia solare. Di norma si tratta di reazioni condotte a temperatura e pressione ambiente, quindi appetibili per tutte le applicazioni che invece industrialmente richiedono condizioni operative drastiche, come appunto la sintesi dell'ammoniaca. La fotocatalisi eterogenea si basa sull'uso di un semiconduttore che, assorbendo radiazione di energia superiore al proprio band gap, promuove un elettrone in banda di conduzione, da utilizzarsi per reazioni di riduzione come quella di interesse. Il circuito poi è chiuso dalla saturazione della lacuna elettronica rimasta in banda di valenza mediante donazione di elettroni da parte di una molecola che si ossida, detta "hole scavenger".

La riduzione fotocatalitica di N_2 ad NH_3 offre l'indubbio vantaggio di una reazione svolgibile in condizioni ambientali e con reagenti abbondanti e poco costosi (azoto o aria ed acqua come fonte di idrogeno). Occorre però chiarire subito che le produttività attualmente in gioco sono molto basse (dell'ordine della decina di $mg_{NH_3}/h g_{cat}$), e richiedono quindi un significativo cambio di marcia prima di poter pensare ad un'applicazione pratica.

Le motivazioni della ridotta produttività sono in parte comuni a tutti i processi fotocatalitici, come l'inefficienza nell'assorbimento di un'ampia porzione di spettro solare e la ricombinazione dissipativa tra buche ed elettroni fotogenerati, un fenomeno di ordini di grandezza più rapido rispetto alle reazioni superficiali da promuovere. D'altro canto, alcuni aspetti sfidanti sono legati alla reazione specifica.

In primo luogo, come per la sintesi di Haber-Bosch, l'inerzia del triplo legame dell'azoto (energia di legame 945 kJ/mol, di cui 410 per la rottura del primo) ne ostacola un'idrogenazione diretta o la rottura. Inoltre, la separazione tra HOMO e LUMO è molto elevata (10,8 eV), prevenendone la fotoattivazione diretta.

Storicamente si è optato per la fotoriduzione di N_2 in acqua, anche per similitudine o associazione con i processi elettrocatalitici, il che rende la riduzione dell'acqua ad idrogeno competitiva. Le due reazioni di riduzione sono simili come potenziale relativo all'elettrodo reversibile ad idrogeno, ma cinematicamente molto dissimili. La riduzione dell'azoto, infatti, richiede 6 elettroni, mentre la riduzione dell'acqua ne richiede 2, favorendo chiaramente questa seconda reazione dal punto di vista cinetico. Il meccanismo di reazione prevede anche la formazione di intermedi ad alta energia, come esemplificato nella scala dei potenziali delle reazioni coinvolte (Fig. 3) e negli schemi di meccanismo proposti (Fig. 4) [11].

Sono stati proposti un meccanismo dissociativo e uno associativo. Nel primo caso si procede alla totale rottura del triplo legame dell'azoto e l'idrogenazione avviene su N, mentre nell'associativo N_2 si combina con la superficie del catalizzatore e viene idrogenato direttamente. La rottura del legame dell'azoto avviene poco prima del rilascio di NH_3 . Il meccanismo associativo è ulteriormente suddiviso in alternato (i due atomi di azoto sono alternativamente idrogenati e le due molecole di NH_3 vengono rilasciate in sequenza) e distale (prima viene completamente idrogenato l'atomo di azoto più lontano dalla superficie e successivamente al rilascio della prima molecola

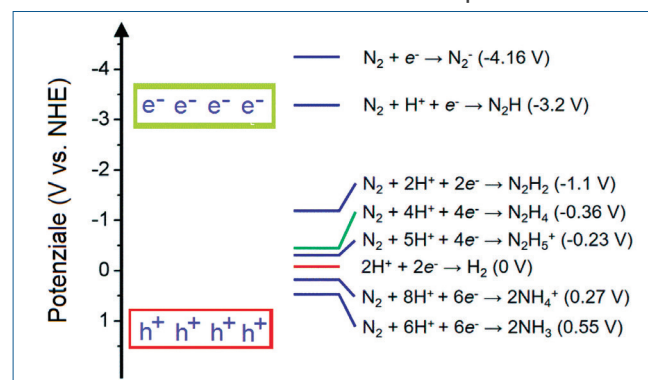


Fig. 3 - Potenziali di banda di un ipotetico semiconduttore fotoattivato e scala dei potenziali delle reazioni di interesse. Riadattata da [11]

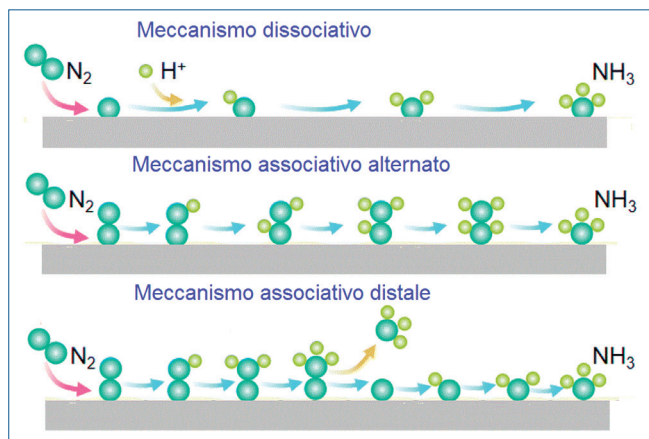


Fig. 4 - Meccanismi proposti per la riduzione di N₂.
Riadattata da [11]

di NH₃ si inizia l'idrogenazione del secondo azoto. Il processo di Haber-Bosch viene interpretato secondo un meccanismo dissociativo, mentre la riduzione fotocatalitica ed elettrocatalitica di N₂ vengono in genere interpretati secondo un meccanismo associativo, che richiede meno energia per la dissociazione del triplo legame [12]. Tuttavia, sono stati anche forniti elementi a supporto dell'ipotesi di un meccanismo dissociativo promosso da "hot electrons" in plasmone superficiali [13].

La scelta di materiali che abbiano una buona capacità di adsorbire ed attivare N₂ di solito implica una buona affinità anche per l'evoluzione di H₂, rendendo necessario di solito l'uso di co-catalizzatori che migliorino la selettività del sistema. Anche per il processo fotocatalitico, come per quello catalitico, si può realizzare una sorta di grafico a vulcano [14]: per fasi attive che legano l'azoto troppo debolmente, lo stadio limitante è l'adsorbimento riduttivo a *N₂H, mentre se il legame è forte lo stadio limitante è di solito l'idrogenazione progressiva a *NH, *NH₂ o l'evoluzione a NH₃. Idealmente, cioè, il metallo dovrebbe stabilizzare il reagente, ma non gli intermedi.

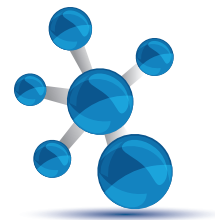
Un altro aspetto spesso sottovalutato è la corretta quantificazione della produttività di ammoniaca, trattandosi di soluzioni acquose a bassa concentrazione, che peraltro pongono serie problematiche di scale up per il recupero dell'ammoniaca prodotta.

Tutto ciò premesso, sono state sviluppate diverse strategie per rispondere alle varie criticità.

Ad esempio, per fotocatalizzatori a base di TiO₂ o di BiO_x (ad es. BiOCl o BiOBr), il miglioramento dell'at-

tivazione di N₂ si ottiene mediante un'attenta ingegnerizzazione della superficie, soprattutto mediante formazione di vacanze d'ossigeno [15]. Il ruolo delle vacanze d'ossigeno è doppio, da un lato fungono da centro per l'attivazione di N₂, dall'altro da trappola per elettroni, migliorando la sopravvivenza della coppia buca-elettrone. Alternativamente, lo sviluppo di strutture 2D consente un più rapido trasferimento ed una più efficace separazione di carica [16]. Ad esempio, l'adsorbimento di N₂ su vacanze d'ossigeno nel caso della titania avviene per trasferimento elettronico dalla vacanza all'orbitale antilegante dell'azoto adsorbito [17]. Strutture 2D ultrasottili di titania espongono più vacanze d'ossigeno agli spigoli, aumentando quindi l'attivazione dell'azoto. Nel caso si utilizzi Au come co-catalizzatore, l'azione viene ampliata: N₂ viene attivato su vacanze d'ossigeno, si ha l'iniezione di hot electrons fotogenerati nel metallo verso la banda di conduzione della titania, l'intrappolamento degli hot electrons negli stati difettivi indotti dalle vacanze e, quindi, la riduzione dell'azoto così attivato [18]. Attenzione viene posta soprattutto alla realizzazione di materiali 2D di varia composizione, particolarmente interessanti perché combinano alta area superficiale e una ridotta distanza per il trasferimento di carica [19]. Inoltre, è possibile ingegnerizzare la posizione delle bande in base al numero di strati di materiale e la presenza di difetti per modulare la presenza di vacanze (per l'attivazione di N₂) e per l'estensione del campo di assorbimento della radiazione. Esempi di strutture 2D di interesse sono i "layered double hydroxydes" (LDHs), C₃N₄ (attivo anche nel visibile ed in grado di attivare N₂ su vacanze di azoto), il grafene ed i solfuri metallici (questa volta attivi grazie alla presenza di vacanze di zolfo) [20].

La problematica di sviluppare materiali che abbiano un band gap compatibile con lo spettro solare non è semplice per questa reazione. In taluni casi si adotta una strategia basata su un singolo materiale (di solito un ossido). Ad esempio, Bi₃FeMo₂O₁₂ offre potenziali di banda compatibili con i potenziali redox delle specie coinvolte e un band gap limitato (2,25 eV, attivo quindi nel visibile) [21]. In questo caso sono state anche formate vacanze d'ossigeno mediante trattamento termico in atmosfera riducente, anche se il sito attivo per la riduzione di N₂ sembra essere per questi materiali un centro Mo-O-Fe.



Nella maggior parte dei casi si opta invece per la realizzazione di etero-giunzioni, di tipo I, di tipo II (le più applicate in questo caso), Z-scheme o mediante aggiunta di un metallo. L'accoppiamento di metalli o semiconduttori diversi svolge la funzione primaria di migliorare la separazione di carica, ma, nel caso particolare di giunzione tra materiali con minore band gap, l'ulteriore vantaggio è l'ampliamento dello spettro utile della radiazione incidente. È il caso ad esempio di AgCl/Bi₂O₃ [22] o BiOCl/Bi₂O₃ [23].

In conclusione, l'attivazione fotocatalitica dell'azoto è possibile utilizzando vari materiali. Attualmente la produttività è scarsa, *in primis* per l'intrinseca inefficienza dei materiali semiconduttori, accoppiata all'estrema inerzia della molecola da attivare. Per contro, il meccanismo di reazione e la natura dei siti attivi sono abbastanza acclarati, per i materiali più comuni, almeno. Ciò, in aggiunta allo sviluppo di strategie sempre più consolidate di ottimizzazione di altri processi fotocatalitici, consentirà nel breve futuro di orientare lo sviluppo di materiali appositamente ingegnerizzati per questa specifica reazione.

Conclusioni

In questo contributo sono stati presentati i principali scenari nel campo dei processi elettrochimici e fotocatalitici per la produzione di ammoniaca e fertilizzanti. Questi processi avvengono in condizioni di temperatura e pressione ambiente, spesso in solventi acquosi e ridurrebbero drasticamente l'impatto ambientale dell'attuale processo Haber-Bosch. Tuttavia, allo stato dell'arte le prestazioni di tali processi sono ancora lontane dal renderli appetibili dal punto di vista industriale, ma la ricerca a livello internazionale è estremamente fervida. L'ammoniaca è uno dei tre principali prodotti chimici su scala mondiale e un suo processo produttivo a basso impatto e decentrato consentirebbe un enorme traguardo nel campo della chimica industriale sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Valera-Medina *et al.*, *Energy Fuels*, 2021, **35**, 6964.
- [2] S. Chen *et al.*, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 3028.
- [3] S. Ummayy, Renewable Energy to Fuels Through Utilization of Energy Dense Liquids (REFUEL) Program Overview, 2016, 1.
- [4] A.R. Singh *et al.*, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 706.
- [5] Y. Liu *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 6694.
- [6] Y. Ren *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 1176.
- [7] H. Wei *et al.*, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 5614.
- [8] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [9] C.C. Leong *et al.*, *Catal. Today*, 2021, **370**, 2.
- [10] D.R. MacFarlane *et al.*, *Joule*, 2020, **4**, 1186.
- [11] Y. Huang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 4978.
- [12] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [13] C. Hu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 7807.
- [14] Z. Yan *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1902020.
- [15] H. Li *et al.*, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1986.
- [16] J. Di *et al.*, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1807576.
- [17] G. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 334.
- [18] J. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8497.
- [19] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [20] S. Sun *et al.*, *Appl. Catal., B*, 2017, **200**, 323.
- [21] B. Liu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, H3091.
- [22] C. Xiao *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 10858.
- [23] J. Shang *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, **30**, 17956.

New Guidelines for the Synthesis of Ammonia in Mild Conditions

The Haber-Bosch process for the production of ammonia marked a turning point in the twentieth century society, thanks to the possibility of producing fertilizers at a large scale (leading to a demographic boom). However, in the current industrial chemistry scenario, such a century-old process is among the most impacting in terms of energy demand and CO₂ emissions. This motivated the researchers to explore electrochemical and photocatalytic processes as alternatives to the Haber-Bosch one, aiming at ammonia production under mild conditions.



PIROGASSIFICAZIONE DI BIOMASSE PER PRODURRE ENERGIA

In questa nota sono riportate informazioni sui diversi impianti esistenti in Italia di pirogassificazione, ossia di trattamento a temperatura fra 800-1200 °C prima in assenza di ossigeno (pirolisi) e successivamente in difetto di ossigeno (gassificazione) di biomasse essiccate e macinate, per ottenere un gas che poi è inviato ad un motore endotermico che produce energia elettrica e calore.

La tecnologia della pirogassificazione, chiamata anche semplicemente gassificazione, è, a tutt'oggi, uno dei processi più puliti ed ambientalmente sostenibili presenti sul mercato.

Consiste in un processo chimico endotermico grazie a cui combustibili solidi ricchi di carbonio vengono convertiti in un gas di sintesi composto da una miscela i cui componenti principali sono monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO₂), idrogeno (H₂), tracce di metano (CH₄) e altri prodotti, a seconda della tecnologia utilizzata e della materia prima impiegata (tipologia, dimensioni, contenuto idrico, ecc.). Tra i coprodotti si possono ottenere ammoniaca, acido solforico e acido cloridrico, oltre a una parte non gassificabile composta da ceneri e polveri.

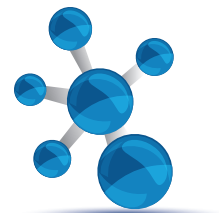
La produzione del gas (syngas) non diffonde alcuna emissione in atmosfera né reflui pericolosi [1].

La pirogassificazione può essere suddivisa in 4 fasi: essiccamento, pirolisi, ossidazione (o gassificazione) e, infine, in alcuni casi, anche riduzione. Il processo di pirolisi può essere, inoltre, di "pirolisi ultra veloce" (*flash pyrolysis*), seguito dal processo di gassificazione ed, eventualmente, anche da altri trattamenti chimici, per produrre il syngas da utilizzare in motori endotermici per produrre energia e calore [2-4].

La pirolisi ultraveloce, che è il secondo stadio, consiste nella trasformazione di biomasse fra 650-750

°C con tempi di contatto inferiori a un secondo in assenza di ossigeno per produrre un gas all'85% (CO, H₂ e CO₂), un liquido al 5% e un solido (bio-char) al 10%. La gassificazione è il trattamento dei prodotti di pirolisi (anche ultraveloce) a temperatura fra 1.000-1.300 °C in difetto di ossigeno per trasformare bio-olio e bio-char, ottenuto nella pirolisi, in CO₂ e H₂O, i quali, immediatamente dopo, a seconda del tipo di reattore in uso, subiscono un processo di riduzione sul carbone o bio-char nel quale la CO₂ si trasforma in CO e l'H₂O in CO e H₂. Il CO prodotto successivamente reagisce con l'acqua (reazione "water-gas shift") per produrre a sua volta CO₂ e H₂ (aumentando il potere calorifico del gas). Ci sono anche altre reazioni secondarie, quali reazione di Boudouard (C + CO₂ → 2CO), il reforming del biossido di carbonio su catene organiche per produrre CO ecc.

Il gas così ottenuto è quindi una miscela di altre sostanze, che devono essere rimosse prima che il gas venga inviato ad un motore endotermico o, più raramente, ad una turbina, per produrre energia elettrica e calore. Il calore prodotto viene utilizzato sia per essiccare la biomassa, sia per eventuale teleriscaldamento. La produzione di energia termica avviene in tre stadi: dal raffreddamento del gas prodotto nel reattore; dal raffreddamento dell'acqua del radiatore; dal raffreddamento dei fumi. La



pirogassificazione ha anche il vantaggio di permettere di costruire impianti di piccole dimensioni, compatibili con la rete distributiva elettrica e con le materie prime che provengono da vicino.

Impianto di pirogassificazione a Villanova Mondovì (CN)

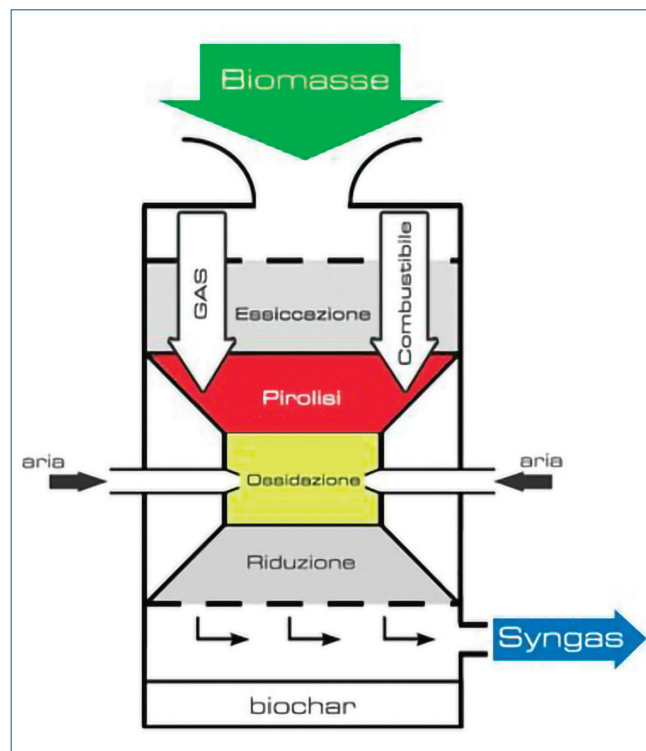
L'impianto di pirogassificazione, chiamato anche gassificatore, realizzato a Villanova Mondovì nel 2010 [5] con la tecnologia Pyrox [6] produce 1.200 kW termici e 995 kW elettrici consumando solo 1,2 t/h di cippato essiccato al 10-15% di H₂O. La biomassa legnosa viene fornita dai boscaioli e dalle segherie del territorio limitrofo, minimizzando l'impatto economico-ambientale legato al trasporto. Il processo si realizza in quattro stadi sullo stesso reattore: essiccamento, pirolisi ultraveloce a 800 °C in assenza di ossigeno, gassificazione in difetto di ossigeno per convertire i residui solidi carboniosi prodotti nello stadio di pirolisi in gas ed un ultimo stadio di riduzione. Il gas così ottenuto ha composizione: CO 21%, H₂ 4%, CH₄ 1,6%, N₂ 40%, CO₂ 12% e ceneri 0,8%.

Pirogassificatore a Borgosesia (VC)

Terni Energia, ha messo in marcia nel 2012 un impianto di pirogassificazione, progettato e fornito da Pyrox Italia, alimentato a biomasse legnosa nel comune di Borgosesia (VC) [7], che potrà trattare 8.000 t/a di legno vergine. Gli scarti del legno verranno trasformati in syngas per l'alimentazione di un motore ad alta efficienza che, collegato a un generatore, produrrà energia elettrica e calore. L'impianto è costituito da quattro fasi: essiccazione del legno, pirolisi, raffreddamento e depurazione del gas e, infine, combustione del syngas in un motore a ciclo combinato che produce 850 kW elettrici e 1.100 kW termici.

Impianto di pirogassificazione a Torre Pellice (TO)

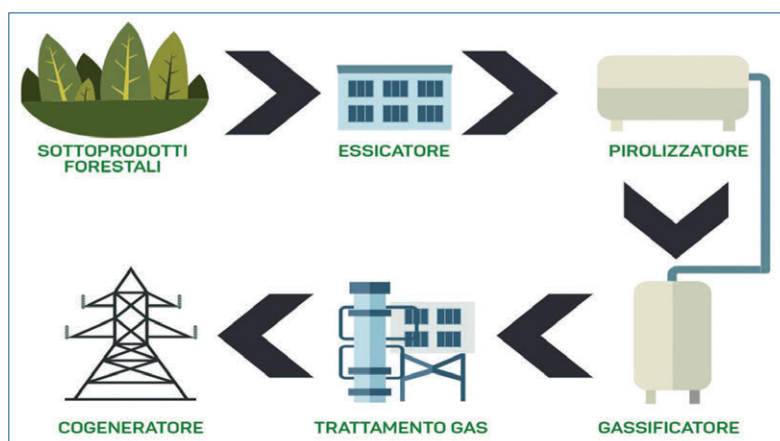
T.E.A. Sistemi Srl ha realizzato nel 2015, a Torre Pellice (TO) [8], un impianto di pirogassificazione di biomasse per produrre 200 kW elettrici. Esso è costituito da quattro stadi in un unico reattore: essiccazione delle biomasse fino allo 0% di umidità, pirolisi ultraveloce, gassificazione in difetto di os-



sigeno e riduzione con un letto di carbone attivo come nell'impianto precedente, e separazione finale di un solido (biochar). Le biomasse provengono da legno di sottobosco, legno di scarto, legno usato, sfalci di potatura del verde pubblico, residui di piante agricole, residui di lavorazioni agricole ed alimentari. Il pirogassificatore potrebbe consumare oltre 12.000 quintali di legno cippato all'anno.

Pirogassificatore a bi-stadio a Bolzano

Nel 2019 FONEnergy ha realizzato in provincia di Bolzano [9] un impianto di pirogassificazione bi-stadio che produce 200 kW elettrici e 300 kW di energia termica. È costituito da uno stadio di pirolisi senza ossigeno che opera a 700-730 °C e da uno stadio successivo di gassificazione a 1.100 °C in difetto di ossigeno per trasformare i prodotti solidi ottenuti dalla pirolisi in gas che poi viene utilizzato per produrre energia. I due stadi sono realizzati sullo stesso reattore. Le biomasse impiegate sono i sottoprodotti derivati dalla lavorazione dei prodotti forestali e dai residui della manutenzione del verde pubblico e privato. Le biomasse usate nell'impianto sono 225 kg/h che vengono deumidificate al 20% di H₂O.



Impianto di pirogassificazione a Correggio (RE)

L'impianto di gassificazione realizzato a Correggio dalla GMP Bioenergy di Arezzo (del gruppo societario Graziella Green Power SpA) è un impianto modulare con 7 gassificatori downdraft a letto fisso che lavorano in parallelo e che alimentano 7 gruppi cogenerativi da 130 kWe ciascuno con un consumo di circa 0,9 kg/kWe prodotto. L'impianto di Correggio è stato avviato a luglio 2020 ma è arrivato a regime, causa Covid, nella primavera del 2021. La modularità permette di avere sempre un'elevata produzione anche nel momento in cui alcune linee di produzione si trovano in manutenzione.

La biomassa, prima di entrare nel gassificatore, subisce un processo di vagliatura ed essiccazione, fondamentali per rendere il prodotto omogeneo ed adatto al processo di gassificazione, il quale necessita di un'elevata costanza per ciò che riguarda la pezzatura e l'umidità.

La biomassa, in questo caso, viene immessa dall'alto nel reattore e incontra le 4 fasi del processo: essiccamento, pirolisi, ossidazione e riduzione. Nel gassificatore è presente una "gola" a forma di V all'interno della quale viene inviata aria, che potrebbe anche essere arricchita con ossigeno, al cui interno avviene la vera gassificazione.

Il syngas, insieme alla parte polverulenta, esce dal basso del reattore e viene quindi filtrato, ad alta temperatura, per separare il syngas dalla parte solida (biochar), poi il flusso viene raffreddato, per condensare i TAR e, infine, viene ulteriormente pulito prima di essere inviato ad un motore a combustione interna. Il gas ottenuto ha composizione: CO

18-24%, H₂ 4-10%, CH₄ 2-4%, N₂ 50%, CO₂ 8-10%, ossigeno + argon 1-2%. Le percentuali possono variare in base alla tipologia di legna, pezzatura ed umidità di ingresso nel gassificatore.

I cogeneratori a combustione interna, per la produzione di energia elettrica e calore, sono dei motori a gas aspirati a ciclo Otto, che si sono rivelati essere affidabili e di semplice manutenzione. Tutto il calore da essi generato viene recuperato per essiccare la biomassa necessaria alla produzione elettrica; mentre quella

essiccata in eccesso viene venduta come cippato di qualità. Il cippato essiccato in eccesso diventa un vettore energetico utilizzabile su altri siti (serre, industrie, residenziale).

Il biochar può sia essere venduto come ammendante agricolo, visto che le modifiche del 2015 del Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n. 75 ne permettono l'uso in agricoltura, sia come carbonella vegetale ad uso combustibile, nel qual caso deve essere compresso in cialde per renderlo commercializzabile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://it.wikipedia.org/wiki/Gassificazione>; <https://it.wikipedia.org/wiki/Pirolisi>
- [2] M. Livi, *La Chimica e l'Industria*, 2014, **96**(2), 20.
- [3] M. Livi, I. Magrini, *La Chimica e l'Industria*, 2016, **98**(2), 46.
- [4] F. Basile, F. Trifirò, Biomass Gasification for Second-Generation Fuel Production, in *Renewable Resource and Renewable Energy. A Global Challenge*, P. Fornasiero, M. Graziani (Eds.), 2nd Ed., CRC Press, 2012, pp. 213-240.
- [5] <https://centralecogenerazione.com/>
- [6] <http://www.btboresette.com/ternienergia-punta-sul-pirogassificatore-di-borgosesia/>
- [7] https://www.enea.it/it/seguici/events/biomasse_2-3lug12/BiomassePiemonte
- [8] <https://www.teasistemisrl.it/impianti-ecologici/cogenerazione-syngas>
- [9] <https://fonenergy.it/impianto-pirogassificazione>

Torna a Verona l'evento verticale di riferimento

SAVE

- ✓ **SAVE 4.0** Soluzioni per l'Industria 4.0
- ✓ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✓ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✓ Interfacciamento HMI
- ✓ Sensoristica
- ✓ Quadri e regolatori
- ✓ Software per l'industria
- ✓ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✓ Strumentazione da laboratorio
- ✓ Valvole e attuatori
- ✓ Efficienza energetica
- ✓ Motion control
- ✓ Fieldbus e comunicazione
- ✓ IoT per l'industria

Fiera di Verona 27-28 ottobre 2021

Supported by



GIS I riconosce SAVE quale evento italiano di riferimento per automazione, strumentazione, sensoristica

Organizzato da



All'interno

ISE Industrial Software Exhibition

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



16

edizioni di successo



7.000

operatori previsti



+200

aziende rappresentate



20

convegni plenari

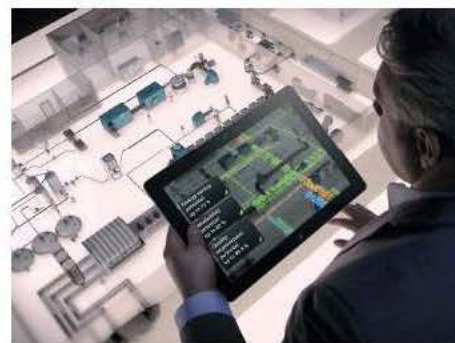
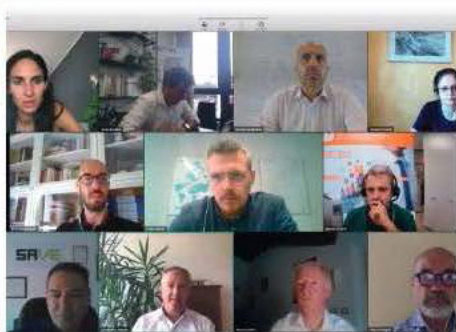


Sessioni anche online



+50

workshop



www.exposave.com



Lucia Fagiolari, PhD

Gruppo di Elettrochimica, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
Politecnico di Torino
lucia.fagiolari@polito.it

PRODURRE E CONSERVARE ENERGIA SOLARE: A CHE PUNTO SIAMO E DOVE STIAMO ANDANDO

Per realizzare una efficiente transizione energetica, le fonti rinnovabili devono essere integrate a sistemi di storage dell'energia prodotta. Nell'articolo si riassumono le principali caratteristiche dei dispositivi integrati fotovoltaico-batteria/supercapacitore, i quali contengono al loro interno sia la parte di conversione fotovoltaica che quella di stoccaggio elettrochimico di energia.

La transizione energetica è una parte fondamentale della transizione ecologica che dovremmo affrontare per rispettare gli Accordi di Parigi del 2015 e limitare il riscaldamento globale a 2 °C (idealmente a 1,5 °C). Infatti, il settore energetico nel suo insieme è responsabile del 73,2% di emissioni di gas serra a livello globale [1] e ancora l'84,3% dell'energia è prodotto da combustibili fossili (in particolare: petrolio 33,1%, gas naturale 24,2% e carbone 27,0%) [2]. In Italia, circa il 37% dell'energia elettrica è prodotto a partire da fonti rinnovabili [3], ma questo valore scende drasticamente a 16,3% - in linea con la media europea di 16,5% - se si considerano anche i consumi dovuti ai trasporti e al riscaldamento degli edifici [2].

Per transizione energetica si intende il passaggio da fonti fossili a fonti rinnovabili. Queste non prevedono l'immissione in atmosfera di gas climalteranti, come CO₂ e metano. Oltre ad essere una misura necessaria ad evitare il collasso climatico, è anche una mossa strategica dal punto di vista economico, dato che ormai il costo dell'energia prodotta da fonte rinnovabile è minore di quella prodotta da combustibile fossile [4].

Il solare, sia termico che fotovoltaico, contribuisce con circa un terzo al totale dell'energia rinnovabile,

insieme a eolico e idroelettrico. Per quanto riguarda il solare fotovoltaico, si sono fatti numerosi passi in avanti, sia nelle efficienze che nel costo di fabbricazione. Ad esempio, le tradizionali celle al silicio, quelle che siamo abituati a vedere sui tetti degli edifici (Fig. 1), hanno raggiunto un'efficienza del 27,6%; inoltre, mentre nei sistemi *multi-junction*, cioè costituiti da diversi semiconduttori in grado di assorbire un ampio spettro di lunghezze d'onda, si è arrivati al 47,1% [5]. Per quanto riguarda il fotovoltaico di terza generazione, le categorie emergenti sono le celle solari sensibilizzate a colorante (DSSC, dall'inglese *dye-sensitized solar cell*) e quelle basate sulle perovskiti (PSC, dall'inglese *perovskite solar cell*). Le DSSC [6, 7] sono celle trasparenti e potenzialmente colorate; pertanto si prestano bene all'integrazione negli edifici, ad esempio se usate come *smart windows* (Fig. 1). Sono le uniche celle fotovoltaiche in grado di convertire in corrente elettrica anche la luce diffusa; di conseguenza sono adatte anche per l'utilizzo *indoor* e si pongono in modo complementare alle altre tecnologie fotovoltaiche. Sono costituite da un fotoanodo, che nella maggior parte dei casi è TiO₂, sensibilizzato con un colorante organico o metallorganico, da un catodo e dall'elettrolita. Il fotoanodo assorbe la radiazione luminosa e genera

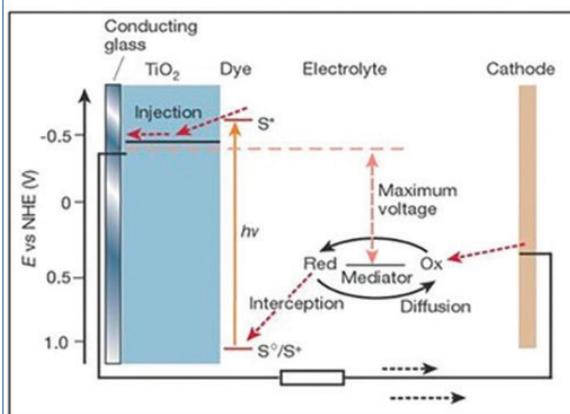


Fig. 1 - Pannello fotovoltaico costituito da celle al silicio integrato nel tetto di un edificio (in alto) [16]. Schema di funzionamento di una DSSC (in basso, a sinistra). In seguito all'assorbimento della radiazione luminosa, il fotosensibilizzatore S va in uno stato eccitato S^* , che è in grado di cedere un elettrone alla banda di conduzione del TiO_2 . L'elettrone percorre il circuito esterno e, giunto al catodo, è usato per ridurre la coppia redox dell'elettrolita. Questa a sua volta, riduce il fotosensibilizzatore eccitato, facendo tornare nello stato fondamentale [7]. DSSC usate in finestra all'École Polytechnique Fédérale (EPLF) di Losanna [17]

la coppia buca-elettrone (Fig. 1). L'elettrone fotogenerato percorre il circuito esterno e giunge al catodo, dove viene usato per ridurre la forma ossidata della coppia redox dell'elettrolita. Questa, una volta ridotta, a sua volta riduce lo stato ossidato del fotosensibilizzatore, ripristinandolo nel suo stato fondamentale. Da qui, il ciclo può ripartire.

Le perovskiti, invece, sono composti con formula generica ABX_3 , dove A e B rappresentano i cationi, di cui A è il più grande in raggio ionico, tendenzialmente organico e con coor-

dinazione cubo-ottaedrica, mentre B è più piccolo ed è un catione metallico, con coordinazione ottaedrica. X rappresenta l'anione, che di solito è un alogenuro [8]. Un classico esempio di perovskite usata

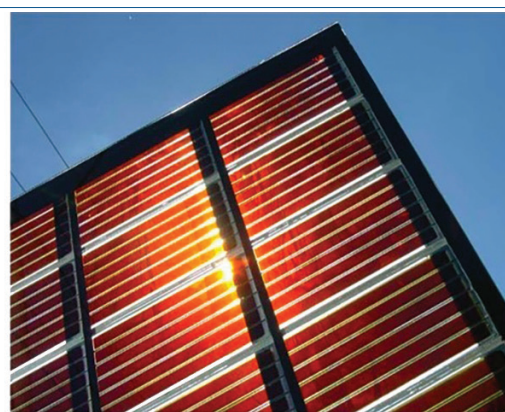
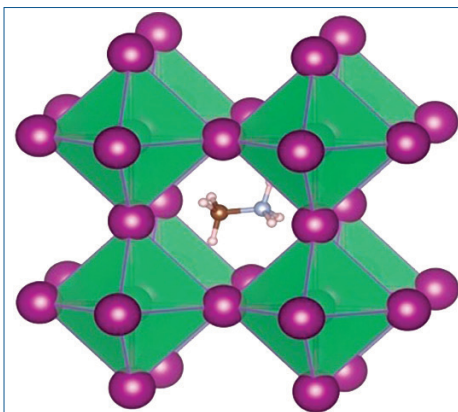


Fig. 2 - Struttura della perovskite $CH_3NH_3PbX_3$ (sinistra). Il catione organico metilammonio $CH_3NH_3^+$ è circondato dagli ottaedri PbX_3^- [10]. Pannello solare formato dall'insieme di celle solari a perovskite (destra) [18]

nelle celle solari è rappresentato da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Fig. 2). Le perovskiti hanno ottime caratteristiche che le rendono utili per il fotovoltaico: assorbimento nel visibile e nell'IR intenso e ampio, grande distanza diffusionale elettronica (da 100 nm a 1 μm), lunga vita dei portatori di carica e band gap diretto (1,5 eV). Inizialmente le PSC erano nate come sottogruppo delle DSSC, ma il loro spiccato incremento di efficienza nel tempo (da 3,8% nel 2009 [9], anno in cui sono state riportate per la prima volta, a 25,5% nel 2021 [5]) ha contribuito a considerarle una categoria a parte.

Uno dei problemi che va affrontato per l'utilizzo e l'implementazione delle fonti rinnovabili è lo stoccaggio di energia, per sopperire ai periodi di carico minimo (per esempio di notte, oppure in condizioni meteorologiche sfavorevoli). Una tipologia di *storage* è quello elettrochimico, in batteria o nei supercapacitori (o supercondensatori). Entrambe le tipologie sono formate da due elettrodi, separati da un elettrolita, che ha il compito di trasportare e compensare le cariche. Nelle batterie, l'energia elettrica viene convertita in energia chimica e viceversa, attraverso vere e proprie reazioni redox che avvengono agli elettrodi (reazioni faradiche). In un supercapacitore, al contrario, il meccanismo è capacitivo: non avvengono reazioni redox, ma l'energia è stoccata sotto forma di accumulo di cariche elettriche sulle armature. Dato che non avvengono reazioni chimiche che possono portare alla degradazione degli elettrodi o dell'elettrolita, i supercapacitori hanno una vita più lunga rispetto alle batterie. Inoltre, hanno alta potenza

($\approx 500\text{-}10.000\text{ W/kg}$), ma bassa densità di energia. Al contrario, le batterie hanno alta densità di energia (10-200 Wh/kg), ma bassa potenza [10].

Ci sono due modi in cui è possibile alimentare con energia solare un dispositivo di accumulo energetico: facendo un collegamento elettrico tramite cavi fra i due moduli, oppure con dispositivi integrati, in cui i due moduli sono accoppiati insieme. Il principale svantaggio del primo caso è l'alta resistenza offerta dai cavi, che dissipa parte dell'energia accumulata, con conseguente riduzione delle efficienze; inoltre questi sistemi, che di solito vengono accoppiati ai tradizionali pannelli solari al silicio e usati per applicazioni fisse, non possono essere usati in dispositivi portabili e flessibili. Nei dispositivi integrati, invece, lo stoccaggio avviene contestualmente alla conversione energetica. Questi dispositivi, possono essere flessibili, portabili, offrono meno resistenza ed un'efficienza di accumulo più alta. Per contro, possono mostrare perdite dovute alla ricombinazione di cariche all'interno dell'elettrolita e hanno un potenziale di carica del supercapacitore o batteria limitato al potenziale della cella solare. Dal punto di vista industriale, la fabbricazione di questi moduli può risultare più complicata, soprattutto se si usano elettroliti liquidi. Quest'ultimo tipo di integrazione si adatta molto bene alle tecnologie fotovoltaiche emergenti, come DSSC e perovskiti.

Di seguito verranno riportati alcuni esempi di dispositivi integrati fotovoltaico-batteria e fotovoltaico-supercapacitore.

Come già anticipato, il TiO_2 è molto usato come fotoanodo nelle DSSC, perché, se depositato in strati sottili, può essere trasparente e perché permette l'ancoraggio del fotosensibilizzatore, tramite una reazione di condensazione. Il TiO_2 è un anche usato per l'intercalazione del litio nelle batterie a ioni litio (LIB, dall'inglese *Lithium-ion battery*). Per questo motivo si può costruire un dispositivo integrato in cui il TiO_2 funga da elettrodo comune. Un esempio è rappresentato in Fig. 3, in cui nanotubi di TiO_2 sono fatti crescere ambo i lati di una lastra di titanio e servono sia per l'intercalazione del litio (sotto) che per assorbire la radiazione (sopra) [11]. I nanotubi di TiO_2 sono una struttura porosa ad ampia area superficiale, che possono essere fatti crescere in poco tempo da una lastra di titanio per ossidazione ano-

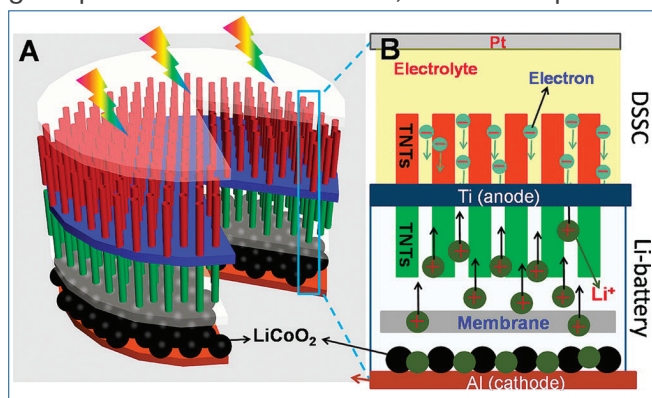


Fig. 3 - Disegno e schema di funzionamento del dispositivo integrato DSSC/LIB. In blu è rappresentato l'elettrodo di titanio comune, su cui sono stati fatti crescere, ambo i lati, nanotubi di TiO_2 per la conversione e lo stoccaggio di energia [14]

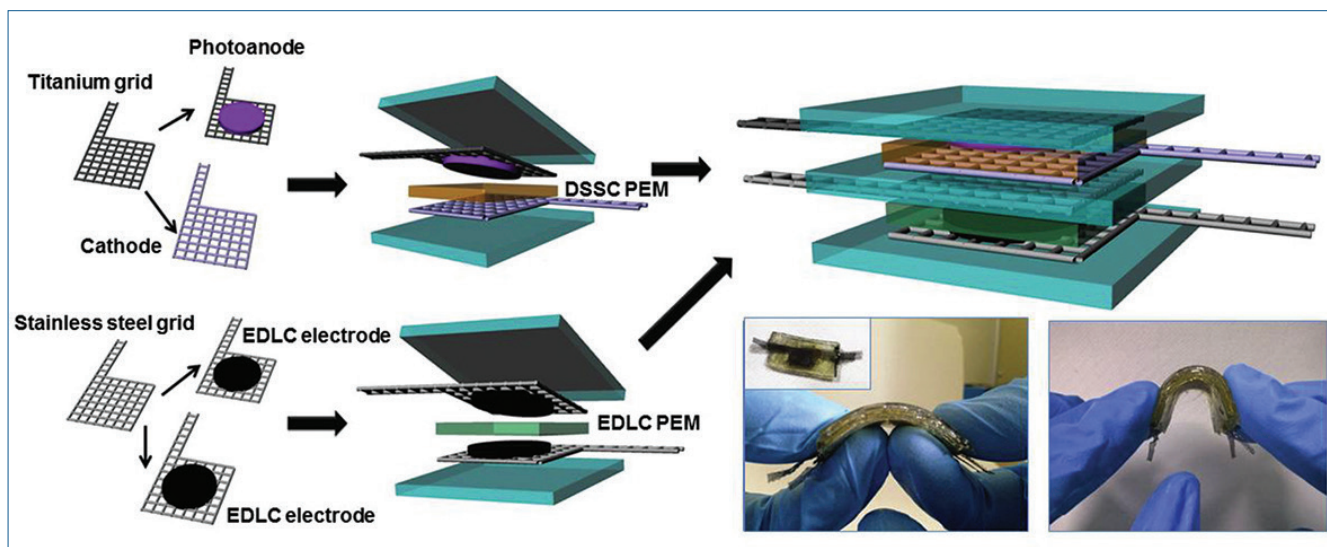


Fig. 4 - Schema della fabbricazione delle due parti di *energy conversion* e *storage* (sinistra) nel dispositivo integrato (in alto a destra). Fotografia del dispositivo finale, che ne evidenzia la flessibilità [17]

dica. In questo dispositivo integrato, i fotoelettroni generati nei nanotubi di TiO_2 , in cui TiO_2 era stato co-sensitizzato con N719 e N749 (lato DSSC), vengono usati per ridurre gli ioni litio (lato LIB). Una volta spenta la luce, il litio della batteria si ossida e restituisce l'elettrone, che, attraverso il circuito esterno, va verso il platino e riduce la forma ossidata della coppia redox. Complessivamente, l'efficienza della cella solare non è altissima (0,82%) e questo è dovuto alla scarsa trasparenza del contro-elettrodo di platino, da cui arriva l'illuminazione. Tuttavia, l'efficienza di stoccaggio dell'energia raggiunge il 42%. Si è coniato il termine fotosupercapacitore quando un supercapacitore è accoppiato ad una cella solare in un dispositivo integrato di conversione-accumulo [12]. Riportati per la prima volta nel 2004 [13], possono essere dispositivi a due o tre elettrodi. Nel primo caso, l'elettrodo foto-attivo e quello capacitivo sono separati da un elettrolita liquido. Nella fase di illuminazione, il fotoelettrodo assorbe la radiazione, generando la coppia buca-elettrone. Contestualmente, la forma ridotta della coppia redox dell'elettrolita rigenera il fotosensibilizzatore, mentre la carica prodotta viene accumulata nell'elettrodo capacitivo e poi rilasciata nella fase di buio. Il problema più comune di questi dispositivi è l'elevata *self-discharge*. Per questo motivo, sono stati introdotti dispositivi a tre elettrodi, di cui uno è in comune fra la parte di conversione e quella di *stora-*

ge. Questo elettrodo fa sia da contro-elettrodo per il fotoanodo, che, sull'altro lato, da contro-elettrodo per l'elettrodo capacitivo.

Come anticipato, questi dispositivi leggeri e flessibili trovano ampia applicazione nel campo dei sistemi portabili. Il grafene, grazie alle sue proprietà di trasparenza e di trasferimento di carica, è stato molto usato in questo ambito, come nell'esempio riportato in Fig. 4, in cui un supercapacitore a base di grafene è stato integrato con una DSSC in un substrato flessibile [14]. Nella parte di conversione solare, sono stati usati nanotubi di TiO_2 , per beneficiare della loro ampia area superficiale. Sia nella parte della DSSC che in quella del supercapacitore, come elettroliti sono state usate membrane semisolide a base metacrilato. Questo risolve due ordini di problemi. In primo luogo quelli legati alla presenza di un elettrolita liquido, in cui il solvente può evaporare o fuoriuscire dal dispositivo, diminuendone la stabilità e la sicurezza. In secondo luogo, riguardo alla fabbricazione del dispositivo integrato, che, come detto prima, può risultare più difficile se gli elettroliti sono allo stato liquido. In aggiunta, tutti i substrati utilizzati sono flessibili, cosa che rende possibile l'utilizzo portatile, senza degradazione dei materiali e perdita delle loro caratteristiche. La massima efficienza di conversione è di 1,4% e viene raggiunta a 0,3 sun, intensità luminosa che corrisponde ad una giornata nuvolosa con poca luce diretta, ma molta diffusa.

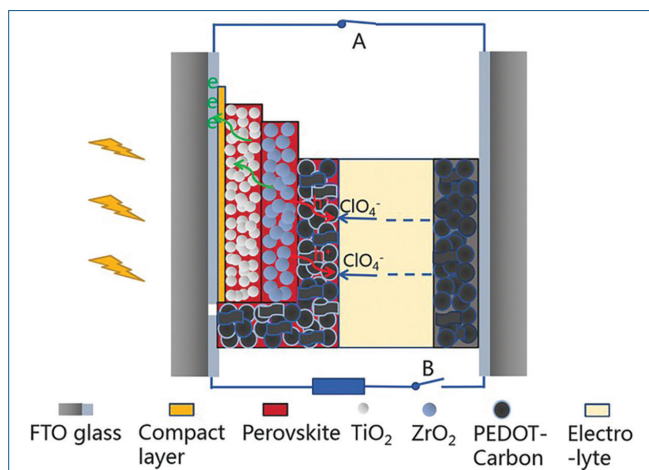


Fig. 5 - Fotosupercondensatore a due elettrodi. Sulla sinistra è presente la parte di conversione, in cui la perovskite assorbe la radiazione e fa partire il processo di separazione di carica. Sulla destra, l'elettrodo di carbonio/PEDOT accumula la carica prodotta [18]

Anche le celle solari a perovskite sono state integrate con sistemi di storage a base di supercondensatori. Il sistema riportato da Xu *et al.* [15] ha un'efficienza di conversione del 4,70% e un'efficienza complessiva di conversione e stoccaggio del 73,77%. Inoltre, il dispositivo è costituito da strati sottili depositabili tramite tecniche industriali di *blading*, quindi la fabbricazione è più facilmente scalabile su larga scala. Come mostrato in Fig. 5 la parte di cattura e conversione della luce è sulla sinistra. La perovskite è depositata sopra uno strato di TiO_2 e a sua volta mischiata con ZrO_2 . Questa parte è collegata direttamente al catodo di carbonio/PEDOT. Dopo 2.000 cicli di carica e scarica, la capacità del supercondensatore è il 95% di quella iniziale, confermando l'ottima stabilità offerta da questi sistemi di stoccaggio elettrochimico.

In conclusione, questo articolo mostra alcuni esempi di integrazione di celle fotovoltaiche con sistemi di stoccaggio elettrochimico. Il panorama delle energie rinnovabili e dei sistemi di *storage* è sicuramente molto ampio e stimolante, sia su scala di laboratorio che per quanto riguarda l'applicazione. Il futuro e il presente della ricerca e dell'ingegneria in ambito energetico, uniti ad una tangibile azione politica a livello mondiale, devono vertere su questo per assicurare una concreta e rapida uscita dal fossile e per scongiurarne un completo disastro climatico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
- [2] <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [3] <https://www.tuttoambiente.it/news/energia-impianti-fotovoltaici-gse-fonti-rinnovabili/>
- [4] <https://www.rinnovabili.it/energia/fotovoltaico/energie-rinnovabili-non-costi-produzione/>
- [5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [7] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2003, **4**, 145.
- [8] M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2018, **35**, 1.
- [9] A. Kojima, K. Teshima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050.
- [10] N. Kalasina, T. Phattharasupakun *et al.*, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 12192.
- [11] W. Guo, X. Xue *et al.*, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2520.
- [12] Y. Sun, X. Yan, *Sol. RRL*, 2017, **1**, 1700002.
- [13] T. Miyasaka, T.N. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 3932.
- [14] A. Scalia, F. Bella *et al.*, *J. Power Sources*, 2017, **359**, 311.
- [15] J. Xu, Z. Ku *et al.*, *Adv. Mater. Technol.*, 2016, **1**, 1600074.
- [16] <https://www.greenmatch.co.uk/solar-energy/solar-panels/photovoltaic-cells/silicon>
- [17] <https://www.sciencemag.org/news/2018/04/solar-cells-work-low-light-could-charge-devices-indoors>
- [18] <https://esdnews.com.au/focus-on-perovskite-solar/>

Solar Energy Conversion and Storage: State of Art and Future Perspective

In order to realize a successful energetic transition, renewable sources must be coupled with an energy storage systems. In the following paper, the main characteristics of photovoltaics-battery/supercapacitors integrated systems, which contain the module of both energy conversion and electrochemical storage, are reviewed.

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

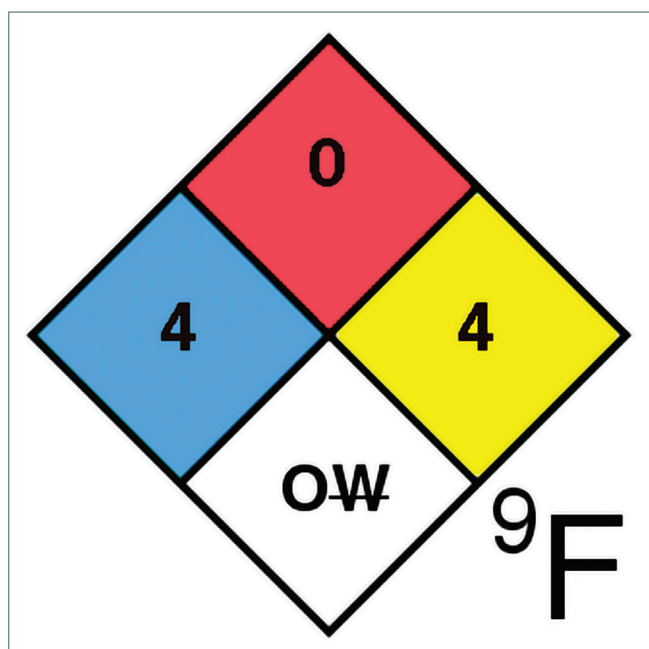
ChemSusChem

ChemSystemsChem



LA RINASCITA DEL FLUORO

Il rinnovato interesse nei confronti del fluoro elementare testimonia l'importanza di questo singolare elemento la cui conoscenza è fondamentale sia da un punto di vista pratico che teorico. Studi recenti hanno contribuito a fare luce su aspetti finora rimasti irrisolti, inclusa la sua esistenza in natura come gas.



Grado di rischio del fluoro secondo lo standard NFPA 704

Il fluoro è un elemento a dir poco singolare, il più ingovernabile tra quelli stabili. La storia dell'elemento è una lunga teoria di corrosioni e ustioni, di reazioni esplosive e avvelenamenti (dovuti soprattutto all'inalazione di HF gassoso) di alcuni tra i più valenti chimici e fisici - da Scheele a Gay-Lussac, da Lavoisier a Davy, da Ampere a Thenard, ai fratelli Knox e a molti altri ancora - che si sono misurati con la sua preparazione nel corso di più di due secoli di tentativi, alcuni dei quali culminati tragicamente per gli sfortunati ricercatori [1] (Tab. 1). Con la sola eccezione dei due gas nobili più leggeri (He e Ne), il fluoro è l'elemento con l'energia di

1556	G. Agricola menziona la fluorite (dal latino <i>fluere</i>) nel trattato <i>De Re Metallica</i>
<i>XIX secolo - la scoperta</i>	
1812	A.-M. Ampere suggerisce il nome <i>fluoro</i> per il gas ma poi sceglie <i>ftoro</i> (da φθορά, distruzione)
1813	H. Davy assegna il nome fluoro (<i>fluorine</i>) all'elemento senza riuscire a prepararlo
1855	E. Fremy prepara elettroliticamente F ₂ da CaF ₂ ma non riesce a isolarlo
1869	G. Gore prepara elettroliticamente fluoro gassoso che si combina esplosivamente con H ₂
1886	H. Moissan prepara l'elemento mediante elettrolisi di HF-KF e isola F ₂
<i>XX secolo - produzione e impiego</i>	
1906	Premio Nobel per la Chimica a H. Moissan
1928	Primo brevetto per la sintesi del Freon 12
1934	Sintesi elettrolitica di F ₂ a temperatura ambiente con elettrolita di supporto
1938	Sintesi del Teflon
1940	Produzione industriale di F ₂ per l'arricchimento dell'uranio
1941	Sviluppo del processo Fowler (produzione di fluorocarburi)
1964	Prima determinazione strutturale (raggi X) di β-F ₂ su cristallo singolo
1968	Prima determinazione strutturale (raggi X) di α-F ₂ da polveri
1986	Prima e unica sintesi chimica di F ₂
<i>XXI secolo - la riscoperta</i>	
2012	La presenza di F ₂ nel minerale <i>antozonite</i> è dimostrata mediante NMR MAS
2019	Diffrazione di neutroni su polveri di α-F ₂ e β-F ₂
2021	Sintesi elettrolitica di F ₂ a T ambiente in cella a singolo compartimento

Tab. 1 - Breve timeline del fluoro elementare



ionizzazione più grande, il secondo più elettronegativo dopo il Ne [2], certamente il più reattivo tra tutti formando legami con qualsiasi altro elemento (tranne con He e Ne), spesso in maniera violenta a causa delle sue reazioni fortemente esotermiche. Elemento tra i più piccoli della tavola periodica (il suo raggio atomico calcolato e sperimentale è molto vicino a quello dell'idrogeno [3-5]), il legame nella sua forma elementare F_2 è tra i più deboli ($36,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [6]) tra quelli conosciuti. E proprio quest'ultima caratteristica molecolare è una delle chiavi di lettura più appropriate per spiegarne la straordinaria *vis* reattiva [7].

Sintesi di F_2

Il fluoro è il tredicesimo elemento più abbondante della crosta terrestre [8], ma solo poco più di una decina di composti organici naturali contenenti fluoro sono stati censiti (in maggioranza derivati dell'acido fluoroacetico). Il fluoro naturale è, dunque, essenzialmente inorganico e il minerale fluorite (CaF_2) ne è attualmente la fonte primaria. Gran parte del fluoro lavorato viene trasformato in HF (sia anidro che idrato), che, a sua volta, serve anche per preparare F_2 . E mentre gran parte del fluoro elementare è assorbito dal settore nucleare per la produzione di UF_6 (70-80% di quello prodotto negli USA) o di altre specialità come SF_6 per quello elettronico, buona parte di HF (50-60%) trova impiego nel settore dei fluorocarburi e clorofluorocarburi, preparati in forma molecolare o polimerica (come il PTFE o Teflon) già a partire dalla prima sintesi di CCl_2F_2 (Freon-12 o CFC-12) nel 1928.

Oltre allo sviluppo di derivati organofluorurati per gli usi più svariati (da quello militare dei gas nervini agli organofosfati impiegati in agricoltura ai ritardanti di fiamma ecc.), l'introduzione di singoli atomi di fluoro nella struttura di sostanze organiche (quasi sempre sotto forma di legami C-F) è diventata una pratica così diffusa da assumere un'importanza strategica sia per ragioni industriali ma anche ambientali e di salute pubblica a causa della loro dispersione e della loro eccezionale persistenza nell'ambiente [9, 10]. Si stima, infatti, che più del 25% delle specialità farmaceutiche circolanti (e più del 35% di quelle utilizzate in agricoltura) contenga almeno un atomo di fluoro [11], incluso

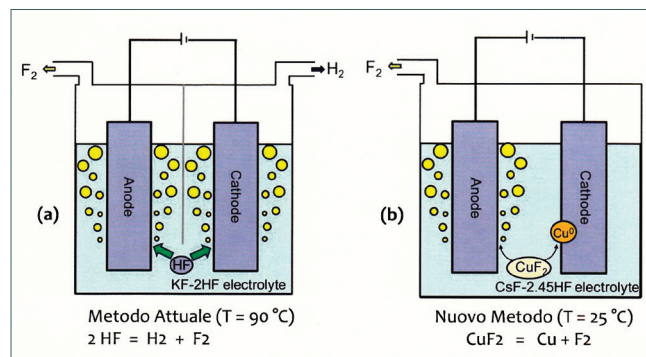


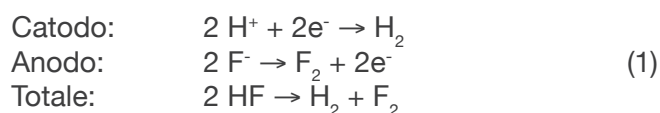
Fig. 1 - Celle elettrolitiche per la produzione di F_2 gassoso: a) schema di cella a due compartimenti (metodo attuale); b) cella a singolo compartimento (metodo proposto). Adattamento da [16]

il Desametasone (un comune cortisonico), l'unico farmaco che ha mostrato di ridurre la mortalità da Covid-19 [12].

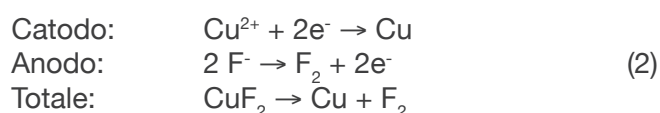
Questo ampio e pervasivo uso di derivati fluorurati nel tempo ha aumentato enormemente la richiesta di fluoro molecolare e di agenti fluoruranti (che spesso richiedono F_2 per la loro sintesi). All'inizio il fluoro molecolare era l'unico reagente disponibile (soprattutto per la fluorurazione elettrofila), ma a causa della sua mancanza di selettività, dell'eccessiva reattività e dell'elevata tossicità, la ricerca di procedure di mitigazione ha portato a sviluppare metodiche che hanno permesso di condurre fluorurazioni quasi di routine sia mediante F_2 che mediante altri agenti fluoruranti. In particolare, due metodi di mitigazione di F_2 sono diventati accessibili a partire dai primi anni Sessanta. Il primo consiste nell'utilizzo di soluzioni diluite di F_2 (5-20%) in azoto molecolare o Ar (con i quali non reagisce se non in condizioni estreme). L'altro metodo è invece quello di utilizzare come sostituto più blando il suo derivato XeF_2 [13], un solido incolore che può essere manipolato all'aria, può sublimare facilmente, ma che rimane una sostanza altamente reattiva. Fattore ancora più interessante, il difluoruro di xenon può reagire in contenitori di vetro e forma soluzioni acquose abbastanza stabili purché in assenza di basi. Come agente fluorurante XeF_2 fornisce fluoruri in maniera spesso selettiva con eliminazione dell'innocuo Xe gassoso [14].

Il fluoro è generalmente preparato facendo passare una corrente elettrica in un fluoruro fuso. In particolare, nonostante gli enormi sforzi fatti per mi-

gliorarne la preparazione industriale, la produzione di F_2 è ancora sostanzialmente ferma all'elettrolisi di HF anidro (con KF come elettrolita di supporto) operata con il metodo di Henri Moissan [15], il suo scopritore nel 1886 e premio Nobel per la Chimica nel 1906 [16]. Miglioramenti sono stati ottenuti nella ricerca del mezzo elettrolitico più adeguato e dell'apparato più adatto sia per ottimizzare la temperatura di esercizio (rispetto all'originale -23°C), che la natura dell'anodo, nonché la sicurezza complessiva del processo. Quest'ultimo aspetto è stato migliorato intervenendo sia nella scelta del materiale per l'anodo che sulla configurazione della cella elettrolitica per separare completamente i due gas F_2 e H_2 che si svolgono rispettivamente all'anodo e al catodo (reazione 1). In pratica, il metodo industriale attuale utilizza il sale fuso KF-2HF a 90°C in condizioni di pressione di dissociazione controllata di HF (Fig. 1a) con catodo metallico (generalmente acciaio), anodo di carbonio non grafitico, e separatori di Monel (una lega di Ni):



Recentemente, ricercatori giapponesi [17] hanno riportato in auge (e migliorato) un metodo comparso nella letteratura già nel 1934, ma che da allora non ha avuto alcun seguito effettivo probabilmente a causa dell'elevato costo del fluoruro di cesio presente nell'elettrolita CsF-nHF ($n = 1-2$) utilizzato come sale fuso per la produzione di fluoro gassoso a temperature comprese tra 19 e 100°C [18]. Quando il fluoruro CuF_2 era sciolto in piccola percentuale nell'elettrolita fuso CsF-nHF, all'anodo si svolgeva F_2 e al catodo si depositava Cu metallico secondo la reazione 2:



Per essere certi di poter operare a temperatura ambiente è stata adesso selezionata una composizione di sale fuso (CsF-2,45HF) più appropriata. Come già suggerito nello studio più vecchio, la

scelta del fluoruro metallico è caduta su CuF_2 , ma solo dopo aver testato anche il comportamento di FeF_3 nelle medesime condizioni e aver scartato altri fluoruri metallici come AgF e FeF_2 a causa della loro limitata solubilità nel mezzo elettrolitico. Nel caso di FeF_3 , oltre alla riduzione del metallo è stata osservata, infatti, una concomitante e indesiderata riduzione catodica dell'idrogeno [17].

Le modifiche proposte dai ricercatori giapponesi rispetto al metodo attualmente utilizzato sono tante e vanno tutte nella direzione di rendere disponibile un metodo più sicuro (non viene prodotto idrogeno che potrebbe reagire violentemente con il fluoro), più semplice in termini di apparato (un solo compartimento come mostrato in Fig. 1b) e più maneggevole da gestire (nessun controllo della temperatura), anche se rimangono tutti gli altri problemi di sicurezza. Un metodo con queste caratteristiche potrebbe permettere di venire incontro alla crescente domanda di generazione *in situ* (e su richiesta) di quantità di F_2 relativamente piccole sia in ambito industriale che nella ricerca accademica. Infatti, per ragioni di sicurezza legate alla sua estrema reattività, il fluoro dovrebbe essere preparato vicino al luogo di utilizzo e trasportato solo in caso di necessità (trasporto che, nel caso di gas puro, avviene di norma sotto forma di gas compresso a una pressione non superiore a 30 bar in contenitori di acciaio inossidabile o in forma liquida raffreddata mediante aria liquida).

Un accresciuto interesse per la produzione di fluoro elementare (un mercato che globalmente dovrebbe raggiungere 1,1 miliardi di dollari nel 2027) è oggi motivato anche dalla pressante necessità di sostituire gas fluorurati con un elevato potenziale di riscaldamento globale (GWP). L'uso del fluoro gassoso (con GWP pari a zero) può ridurre il rischio di emissioni indesiderate di potenti gas serra [19] come il trifluoruro di azoto (NF_3 , GWP 16100) e l'esafluoruro di zolfo (SF_6 , GWP 23500), gas che vengono pesantemente utilizzati nella produzione di semiconduttori, schermi piatti TFT-LCD e pannelli solari a film sottile. Già oggi miscele gassose F_2/N_2 o $F_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ sono utilizzate a questo scopo.

A conclusione di questa sezione dedicata ai metodi di sintesi, non possiamo non citare l'unica sintesi chimica di F_2 finora riportata. Ottenuta nel 1986

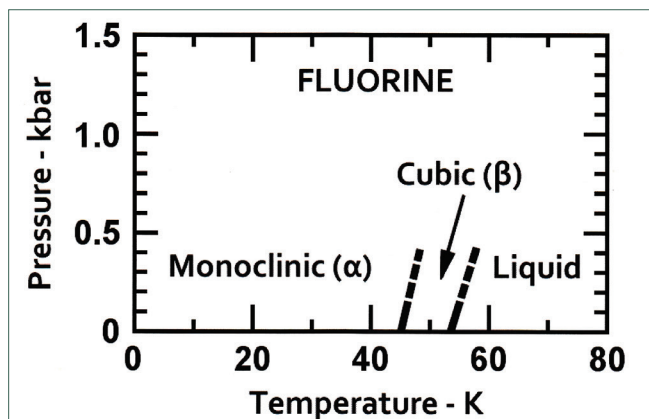
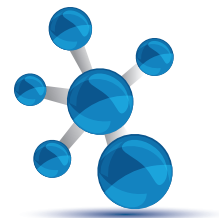


Fig. 2 - Diagramma di fase di F_2 a bassa temperatura

da Karl Christe, un ricercatore dell'azienda americana aerospaziale Rocketdyne, esattamente 100 anni dopo quella di Moissan [20], questa sintesi ha rappresentato una sfida all'idea corrente che la riteneva impossibile. La reazione sfrutta l'elevata instabilità termodinamica di fluoruri metallici in alto stato di ossidazione come NiF_4 , CuF_4 o MnF_4 . Fluoruri di questo tipo devono essere prima stabilizzati attraverso la formazione di anioni $[MF_6]^{2-}$, successivamente fatti reagire con un acido di Lewis più forte (come SbF_5). Se instabile, il fluoruro così riformato decomporrà a un fluoruro con numero di ossidazione più basso (MF_3 o MF_2) liberando fluoro gassoso. Nel suo studio Christe ha utilizzato il sale K_2MnF_6 e SbF_5 nella reazione totale (3) per ottenere fluoro puro a 150 °C in un reattore di acciaio inox passivato con Teflon:



Il gas prodotto fu riconosciuto dal suo caratteristico odore e dalla reazione con Hg che produce HgF_2 , un metodo già ampiamente noto nel XIX secolo.

La struttura di F_2

Fino al 1964 il fluoro era l'unico elemento stabile della tavola periodica di cui non era nota la struttura cristallina [21, 22] e non soltanto perché cristallizza al di sotto di 53,5 K (-219 °C), formando una prima fase solida cubica ($\beta-F_2$) di colore giallo che esiste in un breve intervallo di temperatura e si trasforma in una fase monoclinica ($\alpha-F_2$) bianca a una temperatura più bassa di 45,6 K (Fig. 2). La straor-

dinaria reattività dell'elemento anche nella sua fase solida, è stato un problema che ha pesantemente funestato la seconda determinazione strutturale mediante diffrazione di raggi X dell'elemento nel 1968 [23].

La prima fase ad essere caratterizzata dal gruppo di Lipscomb ad Harvard è stata $\beta-F_2$, la cui struttura è risultata pressoché identica a quella di $\gamma-O_2$. Lo studio - effettuato mediante diffrazione di raggi X a 50 K su un cristallo singolo cresciuto dalla fase liquida direttamente nel bulbo di un capillare di vetro (!) - portò i ricercatori ad assegnare la struttura al gruppo spaziale cubico $Pm\bar{3}n$, nonostante il bassissimo numero di riflessioni (28 quelle utilizzate) e l'elevato disordine termico della molecola. Date queste premesse, la distanza F-F fu fissata a 141,8 pm nel modello scelto per l'affinamento finale.

La caratterizzazione della seconda fase cristallina di F_2 (monoclinica $\alpha-F_2$) fu ancora più problematica se consideriamo la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la reazione esplosiva del campione solido di F_2 con il rame metallico del portacampione [23]. Anche la determinazione di $\alpha-F_2$ fu affetta da consistenti problemi di disordine nonostante i 23 K della determinazione. Alla fine, per $\alpha-F_2$ è stata proposta una struttura molto simile a quella di $\alpha-O_2$ con una distanza intramolecolare F-F fissata a 144 pm. Dei due possibili gruppi spaziali compatibili con i dati raccolti ($C2/c$ e $C2/m$) fu scelto il gruppo $C2/c$, successivamente confermato anche dai calcoli di Pauling che ha riportato una distanza F-F piuttosto lunga di 149 pm [24].

Circa cinquant'anni dopo quella prima determinazione, la struttura delle due fasi cristalline di F_2 è stata rideterminata per la seconda volta mediante diffrazione di neutroni e pubblicata nel 2019 in un unico studio a cura del gruppo di Kraus [25]. Lo studio rappresenta un importante passo avanti (soprattutto nella determinazione della fase $\alpha-F_2$) anche se non è stato possibile utilizzare cristalli singoli. I risultati hanno sostanzialmente confermato le assegnazioni precedenti (inclusi i forti problemi di disordine in $\beta-F_2$) ribadendo la differenza sostanziale della struttura di F_2 rispetto a quella ortorombica ($Cmca$) comune agli alogeni superiori. Lo studio ha confermato che la struttura della fase ad alta temperatura $\beta-F_2$ (determinata a 48 K) è iso-

tipica a quella di $\gamma\text{-O}_2$ e $\delta\text{-N}_2$. L'estremo disordine degli atomi di fluoro e la bassa qualità delle riflessioni hanno portato gli autori a fissare le distanze F-F per i 3 diversi tipi di atomi di F presenti nella cella unitaria del modello di struttura utilizzato per la risoluzione. Sebbene le distanze F-F (di 140,3, 140, e 139,8 pm rispettivamente) devono essere considerate quindi con l'opportuna cautela, i loro valori sono assolutamente coerenti con quanto osservato nella fase a temperatura più bassa.

La struttura della fase monoclinica $\alpha\text{-F}_2$ (gruppo spaziale $C2/c$) determinata a 10 K presenta un ordine cubico compatto (ccp) con impaccamento esagonale delle molecole di F_2 negli strati (paralleli al piano cristallografico ab) e piegamento delle molecole di circa 17° rispetto alla normale al piano ab . Per questo motivo gli autori concludono che la struttura di $\alpha\text{-F}_2$ non è isotipica con quella di $\alpha\text{-O}_2$. La buona qualità dei dati ha permesso di affinare anisotropicamente la posizione degli atomi di fluoro, portando a definire una distanza F-F finale di 140,4 pm. Citando i risultati di calcoli teorici a livello di teoria CCSD(T) per la molecola di F_2 in fase gassosa estrapolata a 0 K (141,1 pm) [26] e quelli sperimentali ottenuti da spettri Raman a temperatura e pressione ambiente (141,8 pm) [27], gli autori concludono affermando che la distanza F-F sembra essere abbastanza insensibile al suo stato fisico [25]. Questa conclusione potrebbe supportare l'interpretazione che le interazioni intermolecolari F-F presenti nel F_2 solido (e in particolare in $\alpha\text{-F}_2$) siano particolarmente deboli (se non repulsive) se confrontate con le significative interazioni presenti negli alogeni più pesanti e attribuite al legame alogeno lungo le file a zig-zag della struttura $Cmca$. Questa è in effetti la conclusione a cui arrivano gli autori di un altro lavoro teorico [28] pubblicato proprio di seguito a quello di Kraus del 2019. Lo studio DFT (a livello PBE/3 ζ) riporta valori calcolati di 141,3 pm per la distanza F-F per F_2 gassoso libero e di 141,6 pm per la fase $\alpha\text{-F}_2$ calcolata nel gruppo spaziale $C2/c$.

Dunque, l'anomalia della struttura del fluoro nella serie X_2 ($X = F, Cl, Br, I$) confermerebbe che in tema di legame (sia intra che intermolecolare) il fluoro sia unico nel suo carattere. Infatti, per quanto riguarda l'interpretazione del valore molto basso dell'ener-

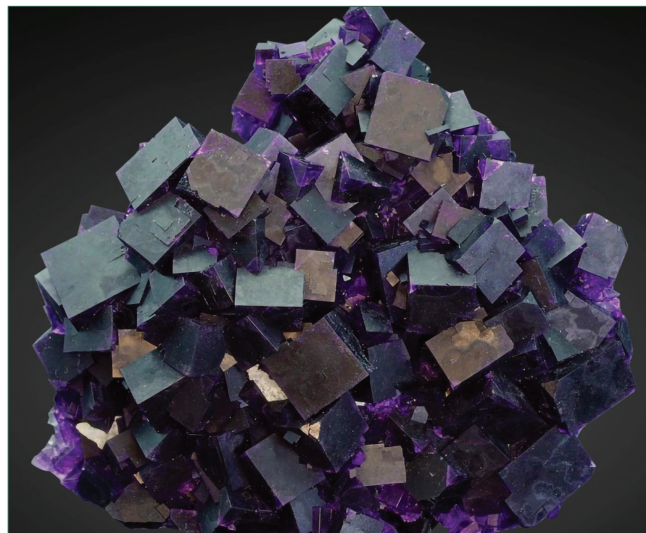
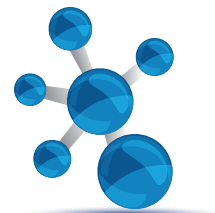


Fig. 3 - Cristalli di antozonite (fluorite fetida)

gia del legame F-F rispetto alle energie degli altri legami X-X (a cui corrisponde una distanza più lunga di quanto aspettato), l'idea di Pauling era che il valore più basso fosse dovuto alla particolare repulsione tra le coppie di elettroni di non legame sugli atomi di fluoro adiacenti. Quella che è diventata l'interpretazione più accettata e riportata in tutti i libri di testo più importanti [7], è stata recentemente rivisitata mediante calcoli a livello DFT che hanno attribuito un ruolo molto importante alla cosiddetta repulsione di Pauli [29, 30]. Semplificando, secondo questi studi nel caso del fluoro l'attrazione elettrostatica tra i due atomi è minore di quella prevista perché il legame è lungo, e questo a causa dell'elevata repulsione di Pauli nella molecola (quella dovuta all'interazione di scambio prevista dal principio di esclusione di Pauli che si applica agli elettroni). In conclusione, la debolezza del legame F-F è dovuta a un classico effetto elettrostatico causato da uno quanto-meccanico.

Fluorite fetida: una riserva di F_2 in natura

Il fluoro è un gas assente in natura nella sua forma elementare. O meglio, la sua presenza non era stata accertata fino a pochissimi anni fa [31]. Il merito di questo risultato va ancora una volta al gruppo di Kraus (lo stesso che ha rideterminato la struttura di F_2) che è riuscito a risolvere un mistero che ha accompagnato e si è intrecciato con la scoperta del fluoro molecolare.



Il fluoro in natura si trova soprattutto come fluoruro nei suoi composti fluorite, CaF_2 , criolite, Na_3AlF_6 , e fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Il minerale più estratto continua ad essere di gran lunga la fluorite, una parte della quale trova impiego in ambito metallurgico per le sue eccellenti proprietà di agente fondente documentate già a partire dal Medioevo. Di fluorite ce ne sono di incolori e soprattutto colorate. Una di quest'ultime ha la particolare caratteristica di produrre un odore sgradevole, molto pungente ed estremamente caratteristico se frantumata. Per questa ragione, questa particolare fluorite di colore viola scuro o anche nero (Fig. 3), rinvenuta per la prima volta nel 1841 in una miniera dell'Alto Palatinato, a Wölsendorf, è nota come *fluorite fetida* (*stinkspat* in tedesco) o *antozonite*, denominazione comune (e non mineralogica) attribuitagli nel 1861 dal chimico tedesco Schönbein (scopritore dell'ozono) perché convinto che il caratteristico maleodore sprigionato dal minerale frantumato fosse quello di una sostanza antagonista dell'ozono, l'antiozono appunto [32].

L'idea che la sostanza liberatasi dalla fluorite fetida fosse fluoro molecolare (e non una tra le tante altre ipotizzate inclusi ozono, acido ipocloroso, e cloro) era già stata suggerita da Moissan (e da altri ancora) che lo aveva riconosciuto "a naso", ma nessuna dimostrazione era finora apparsa convincente e, soprattutto, definitiva. Intanto non si capiva come il fluoro gassoso si fosse formato dentro il minerale, e perché si rinvenisse soltanto in quella fluorite di quella e di poche altre miniere nel mondo. Ma se per questa domanda una risposta accettabile era diventata disponibile nell'ipotesi (poi verificata sperimentalmente mediante irraggiamento di CaF_2 con fasci di elettroni [33]) di un'origine radiativa di F_2 gassoso (solo fluoriti contenenti apprezzabili quantità di uranio e torio, come quella di Wölsendorf, sono cosiddette antozoniti), per avere la prova definitiva alla domanda più importante (è fluoro molecolare ed è già presente prima di rompere i cristalli di antozonite?) si è dovuto aspettare fino al 2012 per la prova regina [31]. Nel 2016 è poi apparso il resoconto di una sorta di conferma "casalinga" a cura dei famosi coniugi Marshall [34], "riscopritori di elementi" come si autodefiniscono, e tanto ammirati da Oliver Sacks.

Nel lavoro del gruppo di Kraus del 2012 sono stati utilizzati campioni di antozonite provenienti dalla miniera di Wölsendorf, la cui analisi ha fornito un contenuto di uranio (e dei suoi nuclidi figli) di circa $2,36 \times 10^{-5}$ grammi di U per grammo di campione [31]. Considerata l'età stimata del minerale (circa 200-300 milioni di anni), si è valutato che i nuclidi β -emettitori presenti (Th-234, Pa-234m, Pb-214, Bi-214, Pb-210, e Bi-210) sono ragionevolmente sufficienti per garantire un continuo ed esteso irraggiamento della fluorite, e quindi la formazione di F_2 gassoso poi rimasto occluso nella matrice cristallina del minerale.

Il primo test effettuato dal gruppo di studio è stato quello olfattivo, in cui l'odore pungente e caratteristico del gas F_2 prodotto per frantumazione del campione è stato analizzato per confronto con quello, altrettanto caratteristico, di O_3 , Cl_2 , HOF, HF, OF_2 , e XeF_2 . Ma poiché questo non poteva certo bastare, la prova analitica determinante è stata ottenuta sottoponendo un campione di antozonite a spettroscopia ^{19}F -NMR di stato solido con angolo magico di spinning (Magic Angle Spinning NMR, MAS-NMR). In questo caso i campioni analizzati erano integri e lo spettro ottenuto conteneva solo due segnali in un range osservato molto ampio compreso tra -1.100 e +20.000 ppm. Il segnale più intenso osservato a -109 ppm, con le caratteristiche *side-band* rotazionali, è assegnato al fluoruro di CaF_2 , mentre il segnale molto più debole a 425 ppm è assegnato al fluoro molecolare, in accordo con il valore sperimentale misurato per F_2 liquido (422 ppm) e gassoso (419 ppm) [35]. L'assenza di bande rotazionali nel segnale a 425 ppm nonché il tempo di rilassamento T_1 di 27 ms (molto più veloce di quello del fluoruro pari a 64 s) puntano alla presenza di molecole di F_2 in libera rotazione come aspettato per una fase fluida. Misure quantitative ^{19}F NMR hanno infine permesso di stabilire esattamente la massima quantità di F_2 occluso nei campioni di antozonite ($0,46 \pm 0,06$ mg of F_2 per grammo di campione). Se questo sia sufficiente per dire che il fluoro è stato riscoperto in natura è probabilmente eccessivo. Di certo possiamo dire che questo risultato porta a conclusione in maniera superba una ricerca durata 200 anni.

Il fluoro continua, dunque, ad affascinare l'attuale generazione di chimici così come ha fatto con

tutte quelle precedenti. Al momento le novità sulla molecola sembrano essere esaurite ma un nuovo interesse e fermento si registra nel campo dei suoi isotopi radioattivi. Unico tra gli elementi del secondo periodo, il fluoro ha molti isotopi instabili ad alto numero di neutroni che sembrano alla portata dei fisici nucleari. La ricerca attuale sull'elemento si sta concentrando in particolare su F-28 [36] e ancora di più di su F-29 [37], un nucleo con numero "magico" di neutroni ($N = 20$).

BIBLIOGRAFIA

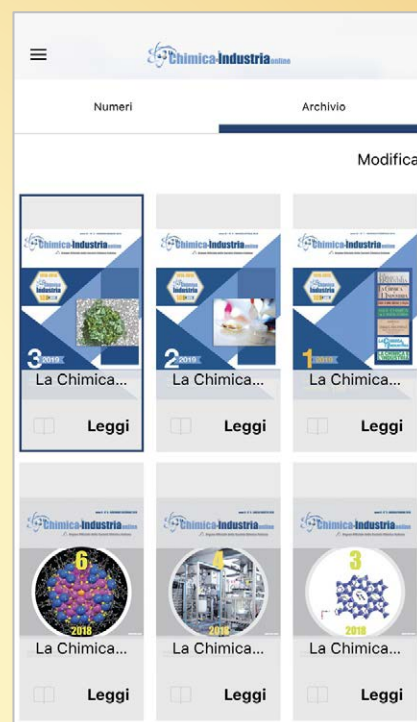
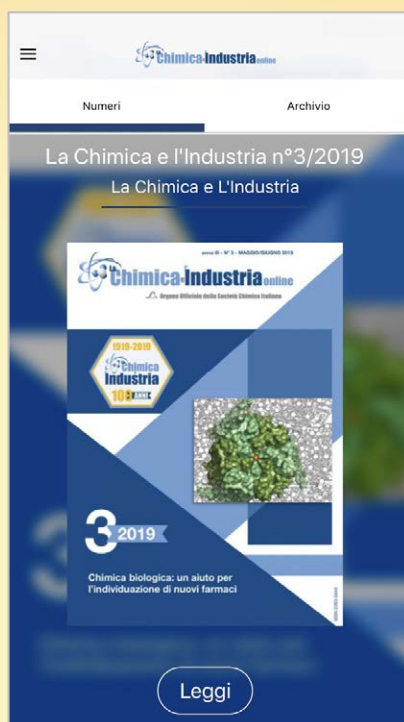
- [1] M.E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, 1932, **9**, 1915.
 [2] J.B. Mann *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2780.
 [3] J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3199.
 [4] B. Cordero *et al.*, *Dalton Trans.*, 2008, **21**, 2832.
 [5] M. Rahm *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14625.
 [6] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
 [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5^a Ed., Wiley, New York, 1988.
 [8] J. Emsley, *Nature's Building Blocks. An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
 [9] T.F. Mastropietro *et al.*, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 5398.
 [10] I. Bernardini *et al.*, *Environ. Int.*, 2021, **152**, 106484, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106484>
 [11] S. Caron, *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**, 470.
 [12] H. Ledford, *Nature*, 2020, **582**, 469.
 [13] C.L. Chernick *et al.*, *Science*, 1962, **138**, 136.
 [14] M.A. Tius, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 6605.
 [15] H.R. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1886, **75**, 1543; *ibid.*, 1886, **103**, 202.
 [16] A. Tressaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6792, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200601600>
 [17] K. Matsumoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 7887.
 [18] F.C. Mathers, P.T. Stroup, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 245.
 [19] IPCC Fifth Assessment Report (AR5). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>
 [20] K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3721.
 [21] T.H. Jordan *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 760.
 [22] T.H. Jordan *et al.*, *Acta Crystallogr.*, 1964, **17**, 777.
 [23] L. Meyer *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 1902.
 [24] L. Pauling *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 225.
 [25] S.I. Ivlev *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3310.
 [26] S. Riedel *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7156.
 [27] D. Andrychuk, *Can. J. Phys.*, 1951, **29**, 151.
 [28] S. Mattsson *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3318.
 [29] L.E. Forslund, N. Kaltsoyannis, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1108.
 [30] C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.*, 2004, **111**, 381.
 [31] J.S. auf der Gunne *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7847.
 [32] C.F. Schönbein, *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 86.
 [33] R. Bennowitz *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 8237.
 [34] J.L. Marshall, V.R. Marshall, *The Hexagon*, fall 2016, 36.
 [35] J.W. Nebgen *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**, 72.
 [36] A. Revel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2020, **124**, 152502.
 [37] L. Fortunato *et al.*, *Commun. Phys.*, 2020, **3**, 132, DOI: <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00402-5>

Fluorine Renaissance

The last decade has seen a renewed interest for the fluorine element, an exceedingly reactive molecular gas, difficult to prepare and dangerous to handle. New advances range from a more accurate crystal structure to milder synthetic methods, to solid proofs of its existence in nature as a caged gas.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS





Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

BRINDISI DA NOBEL

L'eccesso di citazioni più o meno colte e talvolta non aderenti al vero è un fenomeno ricorrente, non solo sul web ma anche nelle conferenze scientifiche e nei discorsi dei politici. A Frederick Soddy, Premio Nobel per la Chimica 1921, ne vengono attribuite una ventina. Quella più popolare è sicuramente vera e ci porta a riflettere sulle responsabilità della scienza.

Cento anni fa, il britannico Frederick Soddy (Eastbourne 1877 - Brighton 1956) ottenne il riconoscimento più ambito dagli scienziati. In realtà, com'era già avvenuto per **Walter Nernst** (1864-1941), la consegna del premio fu rinviata di un anno. Il Comitato svedese aveva deciso in un primo tempo che i criteri indicati nel testamento di Alfred Nobel non erano stati soddisfatti da alcun candidato quindi, da statuto, s'imponeva il rinvio e così fu. La motivazione del prestigioso riconoscimento a Soddy riguarda "i suoi contributi alla conoscenza della chimica delle sostanze radioattive e le sue ricerche sull'origine e la natura degli isotopi".



Frederick Soddy (1877-1956)

La biografia di Soddy a firma di Alexander Fleck, suo assistente a Glasgow, arricchita da una scelta dei suoi contributi scientifici compilata dallo stesso Soddy, si trova **qui [1]**. I rapporti di collaborazione con Ernest Rutherford e William Ramsay furono decisivi per Soddy. Non ebbe un inizio di carriera facile. Lo possiamo considerare quasi un "cervello in fuga" *ante litteram* quando lasciò Oxford, all'età di 23 anni, perché si sentiva pronto per concorrere a un posto di professore oltreoceano, esattamente a Toronto. Qui, alla McGill University, incontrò Rutherford nel settembre del 1900. Per quanto riguarda il valore delle ricerche che gli valsero il Nobel, si può fare riferimento all'accurato resoconto di Mario Gliozzi, curato da Alessandra e Ferdinando Gliozzi **[2]**. Di particolare importanza il gruppo di sei lavori usciti nel 1903 inerenti le trasmutazioni e la teoria della radioattività, quattro dei quali in collaborazione

con Rutherford e due con Ramsay **[1]**. Altrettanto significativi quelli riguardanti gli isotopi, usciti nel 1913, anno che lo vide insignito del Premio Cannizzaro. In quello che comparve su *Nature* il 4 dicembre **[3]**, con il titolo *Intra-atomic Charge*, troviamo in apertura il tributo al fisico olandese Antonius Johannes van den Broek (1870-1926). Questi aveva da poco concluso che il posto di un elemento nella Tavola Periodica era determinato dalla carica intra-atomica piuttosto che dal suo peso atomico. La conclusione di van der Broek, scrisse Soddy, era fortemente sostenuta dalle

recenti generalizzazioni sui radioelementi. A riprova di ciò, si poteva verificare che l'espulsione in sequenza di una particella α e di due particelle β portava la carica intra-atomica al suo valore iniziale e l'elemento nella casella della Tavola occupata originariamente. Subito dopo il tributo all'olandese, troviamo quello al polacco Kamizierez Fajans (1887-1975) che nello stesso anno aveva richiamato l'attenzione sull'analogia fra le variazioni di natura chimica conseguenti l'emissione di particelle α e β e gli ordinari cambi di valenza. Nello stesso lavoro Soddy introdusse, per la prima volta, il termine 'isotopo': "*The same algebraic sum of the positive and negative charge in the nucleus, when the arithmetical sum is different, gives what I call 'isotopes' or 'isotopic elements', because they occupy the same place in the periodic table*". È curioso notare che una settimana dopo, sullo stesso giornale **[4]**, intervenne sul tema anche Rutherford, il quale non mancò di citare le evidenze sperimentali



appena fornite dal britannico Moseley [5] all'idea di van der Broek.

In anni recenti ci si è occupati di Soddy anche in relazione all'economia ecologica [6]. Si trattò indubbiamente di uno scienziato di forte personalità, di carattere generoso e, come si è scritto, "a live and inspiring leader" [1]. Una delle citazioni di Soddy più riportate è la seguente: "Ma ciò che è peccato per il moralista e il crimine per il giurista così per l'uomo scientifico è l'ignoranza". È ricavata da un discorso pronunciato il 10 dicembre 1922 durante il tradizionale banchetto che segue la premiazione dei Nobel. Chi fosse interessato può trovare i dettagli di questa tradizione (Fig. 1), menu compresi, a questo [link](#). Un particolare dell'allestimento ci riguarda perché i fiori che adornano la sala provengono dall'Italia. Sono offerti dall'Azienda di promozione turistica di Sanremo, la cittadina della Riviera Ligure dove Alfred Nobel trascorse gli ultimi anni della propria vita. Nel 1922, quando Soddy parlò, il banchetto si svolse nella Sala degli Specchi del Grand Hôtel di Stoccolma. Il suo breve discorso si può leggere [qui](#).

Lo pronunciò in risposta ad altro intervento, forse quello di Niels Bohr (1885-1962), il fisico danese che quell'anno aveva vinto il Nobel per la Fisica e il cui testo si trova [qui](#).

Bohr aveva proposto il brindisi dell'*International Cooperation for the Advancement of Science*, che "in tempi così deprimenti era rimasta un punto luminoso dell'umana esistenza"; si noti, per completezza, che circola un'altra versione di questo discorso in cui si parla di tempi "dolorosi" [7]. Soddy rispose ringraziando per il Premio che gli era stato conferito, riconoscendo che molti altri condividevano con lui il merito delle scoperte e, anzi, l'avevano preceduto. Rese omaggio ai suoi maestri Sir Ernest Rutherford e Sir William Ramsay, esprese la sua ammirazione per la Svezia e per Alfred Nobel e, infine, si concentrò sul senso e la responsabilità dei "tempi dolorosi". Era, secondo lui, il lato oscuro dell'immagine. Come scienziato, disse Soddy, "riconosco e accetto la mia parte di responsabilità e colpa per tutto ciò" e aggiunse "abbiamo tutti avvertito che il nostro lavoro è stato spesso impiegato per usi che avrebbero portato al disastro". Si riferiva evidentemente alla Grande Guerra, con il suo carico di morti, feriti e macerie. Poi pronunciò la frase rimasta famosa e aggiunse:



Fig. 1 - Stoccolma, 10 dicembre 1958: Banchetto Nobel

"Gli uomini di scienza difficilmente possono sfuggire all'accusa di ignoranza riguardo all'effetto preciso dell'impatto della scienza moderna sul modo di vivere delle persone e sulla loro civiltà". Avviandosi alla conclusione aggiunse: "Forse non tutti ora siamo totalmente ciechi davanti ai pericoli che ci attendono, o alla necessità di quell'impersonale ma spietato riesame dei fondamenti della società, a cui la Scienza ha già applicato il meccanismo dell'universo fisico". Auspicava, insomma, quella che aveva definito una sorta di "intellectual renaissance", ancora lontana a cent'anni di distanza.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Fleck, *Bio. Mem. Fellows Royal Soc.*, 1957, 203.
- [2] M. Gliozzi, *Storia della Fisica*, A. Gliozzi, F. Gliozzi (a cura di), Bollati Boringhieri, Torino, 2005, pp. 862-869.
- [3] F. Soddy, *Nature*, 1913, **92**, 399 (<https://www.nature.com/articles/092399c0>).
- [4] E. Rutherford, *Nature*, 1913, **92**, 423 (<https://www.nature.com/articles/092423a0>).
- [5] H.G.J. Moseley, *Phil. Mag.*, 1913, **26**(156), 1024.
- [6] M. Ciardi, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 2007, **30**, Tomo II, pp. 499-510 (Atti XII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Firenze, 19-22 settembre 2007).
- [7] J.R. Nielsen (a cura di), *The Periodic System (1920-1923)*, North-Holland Pub., 1977, Amsterdam, pp. 26-27.



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

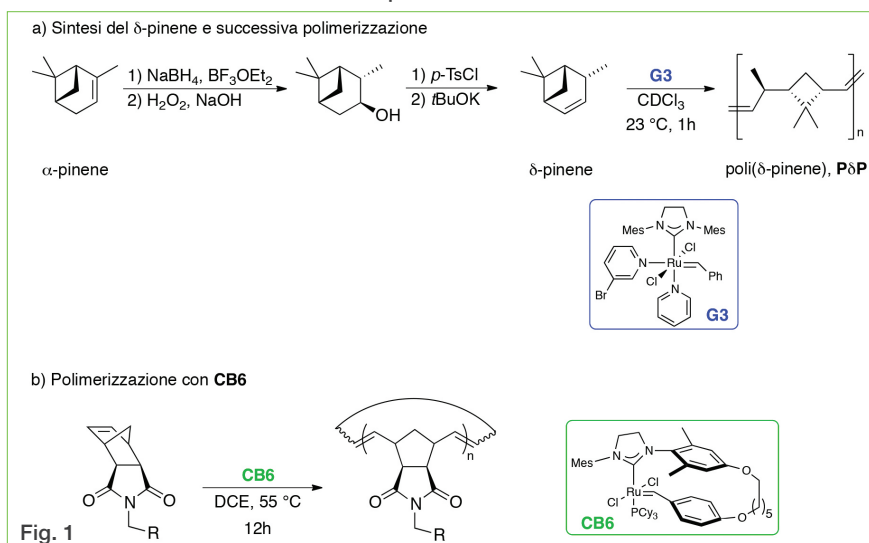
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

Polimerizzazione via metatesi: una ricerca in continua evoluzione

La polimerizzazione di olefine mediante metatesi rappresenta una tra le applicazioni più brillanti delle reazioni di metatesi e permette di ottenere polimeri attraverso due diversi processi di polimerizzazione: i) la policondensazione di metatesi di dieni aciclici (*acyclic diene metathesis*, ADMET); ii) la polimerizzazione di olefine cicliche per apertura di anello (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP). Quest'ultimo processo, che utilizza olefine cicliche caratterizzate da una tensione d'anello, prevede l'apertura dell'anello con formazione di una molecola aciclica contenente doppi legami terminali in grado poi di dare la polimerizzazione della catena. Nonostante i numerosi processi industriali ad oggi ottimizzati che si basano sulla ROMP di substrati olefinici ciclici, questo campo di ricerca sta suscitando ancora notevole interesse anche a livello accademico, come testimoniato dalla letteratura di questi ultimi mesi. Ad esempio, è stata messa a punto una ROMP del δ -pinene [J.G. Kennemur, *ACS Macro Lett.*, 2021, **10**, 760], che rappresenta una specie monomerica facilmente ottenibile dall' α -pinene attraverso una sintesi a tre passaggi a basso costo, scalabile e che non prevede l'impiego di catalizzatori metallici (Fig. 1a). L'ingombro sterico del doppio legame trisostituito dell' α -pinene non permette infatti di ottenere risultati soddisfa-

ring-expansion metathesis polymerization (REMP) rappresenta una procedura altrettanto vantaggiosa e promettente per la sintesi di polimeri ciclici, sebbene ad oggi ci siano ancora delle limitazioni legate allo scarso controllo del peso molecolare, bassa conversione di polimerizzazione e limitata stabilità dell'iniziatore. Il gruppo di M.R. Golder ha dimostrato l'efficacia di un nuovo complesso ciclico a base di rutenio (**CB6**, Fig. 1b), nel promuovere la sintesi di polinorboreni ciclici funzionalizzati con elevato controllo del peso molecolare e della cinetica di reazione [M.R. Golder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 7314]. La cinetica di questi processi può essere migliorata sensibilmente tramite opportune modifiche dei leganti di **CB6**, che diventa così una piattaforma modulabile per la sintesi di macromolecole cicliche mediante REMP.

Concludo segnalando uno studio di diversi complessi a base di rutenio per la polimerizzazione di miscele di diclopentadiene e norborneni attraverso la *Frontal Ring-Opening Metathesis Polymerization* (FROMP), che è una tecnica particolarmente utile per la preparazione di materiali termoindurenti [J.S. Moore, *Macromolecules*, 2021, **54**, 5117]. L'aspetto interessante di questo studio risiede ancora una volta nel fatto che per piccole variazioni strutturali del complesso metallico si osservano notevoli variazioni della microstruttura e delle proprietà meccaniche dei polimeri risultanti.





Fragment-based screening basato su simulazioni di dinamica molecolare

Le tecniche di *fragment-based drug discovery* (FBDD) sono applicate in molte *pipeline* di aziende farmaceutiche per la scoperta di farmaci. In un processo di *High-Throughput* (HT) *screening*, una volta identificati dei frammenti capaci di legarsi ad un target, si procede con dei cicli di ottimizzazione volti a trasformare il frammento in un composto. I vantaggi di un approccio FB sono riconducibili a tre aspetti principali: l'efficacia nell'esplorare lo spazio chimico, la velocità nell'identificare degli *hits* e la scoperta di composti con valori elevati di *ligand efficiency* (ovvero dell'affinità *in vitro* del ligando 'normalizzata' rispetto al suo peso molecolare).

Tecniche sperimentali come la spettroscopia NMR o la cristallografia, spesso integrate con tecniche computazionali come il *docking*, sono largamente applicate nel campo del FBDD perché forniscono informazioni strutturali su come i frammenti si leghino al sito attivo. In questo lavoro [F. Ferrari, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2021, DOI: [10.1080/14756366.2020.1838499](https://doi.org/10.1080/14756366.2020.1838499)] gli autori propongono un nuovo approccio computazionale chiamato *High-Throughput Supervised Molecular Dynamics* (HT-SuMD) basato su simulazioni di dinamica molecolare SuMD (Fig. 2). Rispetto alle MD classiche, SuMD applica un *bias* che accelera il campionamento e consente l'esplorazione del percorso di riconoscimento del ligando-re-

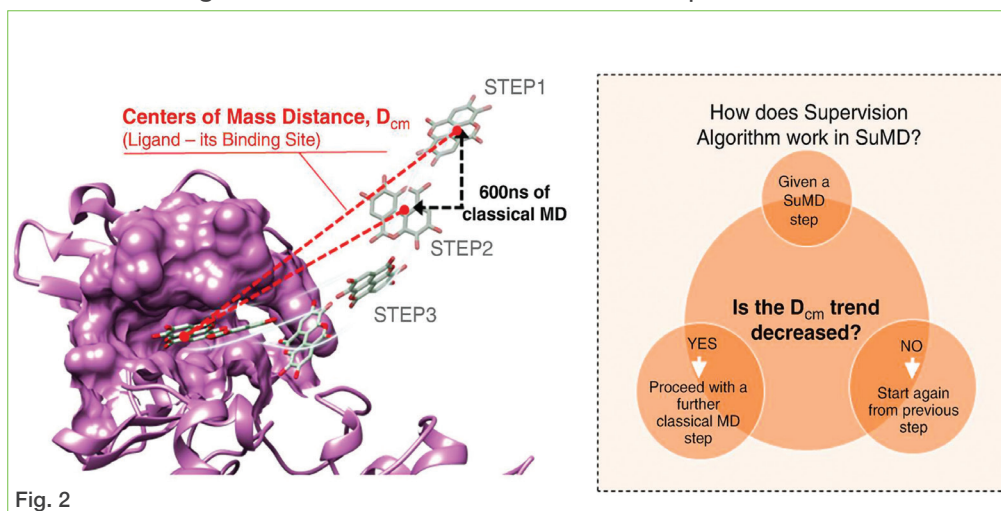
ettore in un lasso di tempo ridotto [D. Sabbadin, *Methods Mol. Biol.*, 2018, DOI: [10.1007/978-1-4939-8630-9_17](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8630-9_17)]. L'algoritmo esplora il percorso del frammento dallo stato non legato allo stato legato, facendo brevi simulazioni MD classiche e monitorando la distanza proteina-ligando nel tempo. Se il ligando si allonta-

na dalla tasca, ovvero la distanza tra il baricentro del ligando e del sito attivo (D_{cm}) aumenta, la simulazione riparte dal set di coordinate precedenti; altrimenti prosegue. Il frammento esplora dinamicamente il sito di legame e questo aspetto è particolarmente rilevante per ligandi deboli come i frammenti, più inclini a fluttuare nel sito di legame mostrando molteplici *binding modes*.

Questa tecnica è stata applicata con successo alla proteina antiapoptotica Bcl-XL facendo uno *screening* di una libreria di 100 frammenti. Per questa proteina, il cui sito attivo cambia conformazione adattandosi alla molecola legata, una tecnica come il *docking* avrebbe troppe limitazioni legate alla rigidità conformazionale a cui è sottoposta la proteina. Applicando invece HT-SuMD gli autori hanno identificato dei frammenti con un'accuratezza del 94% rispetto ai dati sperimentali ottenuti da uno *screening* NMR della stessa libreria.

La procedura HT-SuMD seleziona i frammenti analizzando le traiettorie delle simulazioni attraverso una *cluster analysis* delle pose dei frammenti nella tasca e identificando i frammenti sulla base di un *consensus* dei seguenti descrittori molecolari: l'energia MM-GBSA_{cluster} del cluster, la sua dimensione, lo score idrofobico e la presenza di legami ad idrogeno stabili con la proteina.

Con questo approccio è possibile fare lo *screening* virtuale di centinaia di frammenti in poche settimane, anche utilizzando un piccolo cluster GPU.



TRANSIZIONE ENERGETICA: MOBILITÀ AD IDROGENO

Giacomo Rispoli

Amministratore Delegato My Rechemical

Presidente del Gruppo di Lavoro Aidic sulla Transizione Energetica

Il gruppo di AIDIC sulla Transizione Energetica ha approfondito diverse tematiche, tra cui la diffusione dell'idrogeno come nuovo vettore energetico per la mobilità sostenibile. Il seguente documento si pone l'obiettivo di analizzare gli utilizzi e i relativi limiti dell'idrogeno nell'ambito della mobilità e di evidenziare le tecnologie disponibili nell'ambito della produzione di idrogeno sostenibile.

La forza motrice della transizione energetica è il nuovo scenario politico di riferimento guidato dagli obiettivi europei di ridurre le emissioni di gas serra di almeno il 55% (rispetto alle emissioni del 1990) e raggiungere la neutralità carbonica entro il 2050. Questi obiettivi andranno raggiunti incrementando l'efficienza energetica ed aumentando l'applicazione di fonti rinnovabili in tutti i settori, tra questi il settore mobilità. Nell'ambito dei trasporti ci si pone lo scopo di sostituire i carburanti fossili con fonti energetiche alternative: energia elettrica, idrogeno e biocarburanti. In particolare, per quanto riguarda lo scenario italiano, il Piano Nazionale Integrato per l'Energia ed il Clima (PNIEC), redatto sulla base delle linee guida definite nella seconda edizione della Renewable Energy Directive (RED II), prevede al 2030 un target specifico per il settore trasporti pari al 14% di fonti rinnovabili. Il PNIEC assume per l'idrogeno un contributo, intorno all'1% del target FER-Trasporti, attraverso l'uso diretto nelle auto, autobus e treni ad idrogeno o attraverso l'immissione nella rete del metano anche per uso trasporti.

La penetrazione dell'utilizzo di idrogeno come carburante nel settore mobilità è ovviamente strettamente connessa alla maturità tecnologica e all'efficienza dei veicoli che ne permettono l'utilizzo. In particolare, l'idrogeno può essere usato sui veicoli essenzialmente in due modi:

- direttamente come carburante in un motore termico a combustione interna;
- nelle celle a combustibile (Fuel Cells) per produrre energia elettrica che poi alimenta il motore elettrico del veicolo.

La prima via, che apparirebbe la più semplice, ha però una

limitata estensione. Questo è dovuto al rendimento termico che è pari a circa il 30%.

La seconda tecnologia, le fuel cells, permette di ottenere un rendimento pari a circa il doppio - cioè pari al 60%. Inoltre, il motore termico nel processo di combustione emette comunque ossidi di azoto, mentre le fuel cells emettono soltanto acqua, avendo quindi un minore impatto ambientale. Pertanto, la via preferibile e più efficiente, che attualmente infatti sta seguendo la maggior parte dei costruttori, è quella delle fuel cells.

I veicoli a fuel cells sono essenzialmente veicoli elettrici che utilizzano idrogeno gassoso, immagazzinato in un serbatoio pressurizzato a 350 o 700 bar, e delle celle a combustibile per la produzione di energia elettrica a bordo.

Il paragone interessante e rilevante per comprendere lo scenario futuro della mobilità è tra i veicoli ad idrogeno con tecnologia fuel cells ed i veicoli elettrici.

I veicoli elettrici permettono di abbattere le emissioni se consideriamo lo scenario di lungo periodo in cui l'energia elettrica sarà prodotta interamente da fonti rinnovabili. D'altro canto, i veicoli elettrici hanno necessità di batterie: questa componente è l'aspetto critico della tecnologia da un punto di vista ambientale, relativamente al loro ciclo di vita, ma non solo. Infatti, sono noti i problemi legati alla natura stessa delle batterie: costo elevato, limitata autonomia, tempi lunghi di ricarica e peso elevato.

L'uso di idrogeno con produzione elettrica a bordo risolve parzialmente questi - tranne il costo - consentendo maggiore autonomia con tempi brevi di ricarica. Lo svantaggio principale dell'uso dell'idrogeno è però legato all'efficienza globale del sistema. Nel caso dell'auto elettrica l'energia stoccata nella batteria va direttamente ad agire sul motore. Nel caso dell'idrogeno sono necessarie più trasformazioni: compressione e trasporto dell'idrogeno per caricare le bombole (consumo circa 10%); trasformazione inversa nel veicolo da idrogeno ad energia elettrica (efficienza 60%). In queste trasformazioni, quindi, una parte dell'energia viene persa.

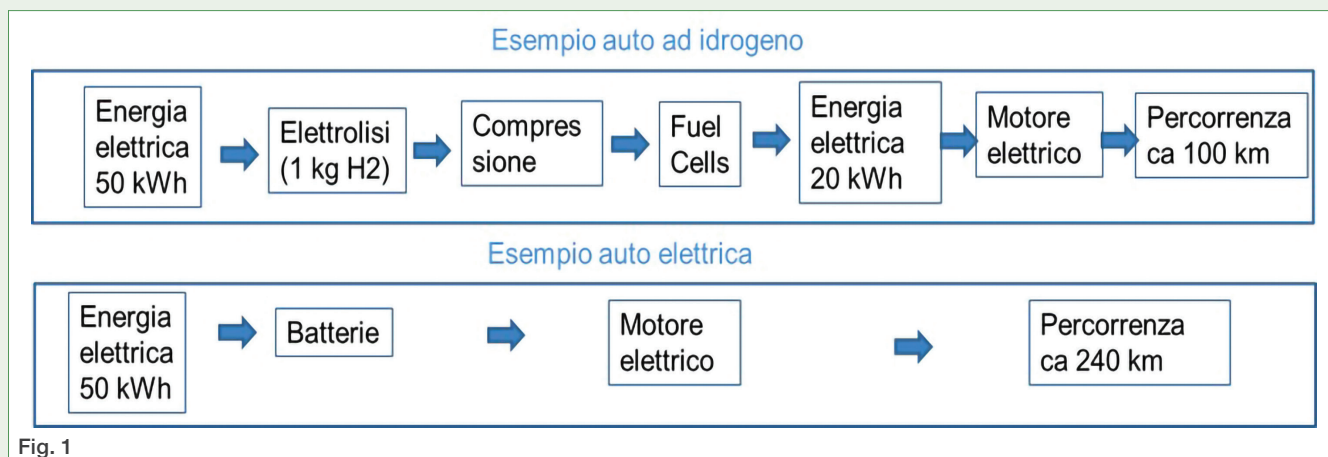


Fig. 1

Un confronto dettagliato dell'efficienza delle due tipologie di veicoli, elettrico o fuel cell, è riportato di seguito (Fig. 1). Partendo da circa 50 kWh di e.e., tramite elettrolisi vengono prodotti circa 1 kg di idrogeno, considerando il rendimento delle fuel cells, si ricavano circa 20 kWh destinati al motore elettrico, garantendo quindi una percorrenza di circa 100 km. Con gli stessi 50 kWh, utilizzando direttamente quest'energia per la movimentazione del motore, risultano garantiti circa 240 km. Sulla base di questa analisi risulta quindi più efficiente il veicolo elettrico, che permette di applicare l'energia proveniente da fonti rinnovabili senza includere trasformazioni. Questo è sicuramente valido per il caso dei veicoli leggeri, per cui comunque è opportuno prevedere ancora sforzi di ricerca e sviluppo per migliorare le batterie sia in termini di costo che in termini di ricarica. Non da meno è la necessità di sviluppare tecnologie per il recupero dei materiali componenti le batterie.

Diverso è invece il discorso legato ad altri mezzi di locomozione più pesanti che rappresentano casi per cui la tecnologia delle batterie non è applicabile. In particolare, il settore Heavy Duty (autobus, camion, TIR, treni) o comunque veicoli commerciali dove la bassa autonomia e i lunghi tempi di ricarica delle batterie rendono tecnologicamente non percorribile e poco efficiente l'applicazione. Questo settore è di fatto significativo in termini di consumi e quindi emissioni. Il settore del trasporto merci, ad esempio, rappresenta nella UE-25 oltre il 40% del consumo totale di tutti i combustibili liquidi per utilizzo stradale. Per mezzi come camion e tir l'autonomia dei veicoli a celle a combustibile ad idrogeno risulta facilmente simile a quella dei veicoli tradizionali a gasolio, installando a bordo serbatoi con capienza compresa tra 30 e 100 kg di idrogeno. Lo stesso vale per i treni a gasolio che possono essere sostituiti con treni ad idrogeno. In Italia esistono ancora 4717 km di linee non elettrificate (28,1% del totale). Le performance dei treni ad H₂ sono già oggi in

linea con le vetture diesel, garantendo percorrenze e accelerazioni comparabili. Assicurano un'autonomia variabile tra i 600 e i 800 km ed una velocità massima di 140 chilometri orari.

Per ultimo, ma non per importanza, va affrontato il discorso relativo alla produzione di idrogeno. Come già menzionato prima, in previsione di produzione di energia completamente da fonte rinnovabile, l'idrogeno da elettrolisi sarà il più sostenibile. Tale condizione si otterrà però tra molto tempo ancora. Nella fase di transizione in cui ci troviamo ora, e che perdurerà, è necessario applicare altre tecnologie che possano garantire la produzione di idrogeno più sostenibile rispetto al convenzionale *methane steam reforming* (MSR), idrogeno grigio. Uno è il cosiddetto idrogeno blu, prodotto tramite MSR ma accoppiato a tecnologie di sequestro e cattura della CO₂. Un'evoluzione di questa tecnologia è lo steam reforming elettrico, che permette di produrre direttamente meno CO₂ e, allo stesso tempo, più facilmente catturabile. Un'altra tecnologia essenziale durante questa transizione è la produzione di H₂ tramite rifiuti, producendo così idrogeno circolare che garantisce la riduzione delle emissioni complessive, tenendo anche in considerazione che tale tecnologia limita contestualmente l'impatto ambientale dello smaltimento della frazione di rifiuto non riciclabile. Allo stato attuale questo nuovo schema tecnologico sembra incontrare un forte interesse sul mercato e permette, tra l'altro, di avere H₂ a costi assolutamente competitivi (circa 2-3 euro per kg di H₂) le tecnologie convenzionali. Per quanto riguarda gli elettrolizzatori va ricordato che il loro grande beneficio in termini di azzeramento di CO₂ lo si avrà invece solo quando tutta l'e.e. sarà prodotta da fonti rinnovabili. Per ora invece l'elettrolisi produce idrogeno a cui sono associate circa 10 kg di CO₂ per kg di H₂, valore simile a quello dello steam reforming. Tramite la gassificazione di rifiuto, invece, l'idrogeno prodotto comporta circa 1,5 kg di CO₂ per kg di rifiuto.



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 1986 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