

GABRIELE CENTI^A, SIGLINDA PERATHONER^B^ADIPARTIMENTO MIFT, UNIV. MESSINA, ERIC AISBL AND INSTM/CASPE^BDIPARTIMENTO CHIMBIOFARAM, UNIVERSITÀ DI MESSINA

CENTI@UNIME.IT

CHIMICA CON ENERGIA RINNOVABILE

Fare chimica con energia rinnovabile, invece di utilizzare combustibili fossili, il cui impiego come sorgente di energia rappresenta la parte preponderante dell'impatto della produzione chimica sulle emissioni di gas ad effetto serra, è la sfida per i prossimi decenni che può rivoluzionare la produzione chimica industriale, ma che rappresenta un'ottima opportunità per innovarla e renderla più competitiva oltre che sostenibile.

La produzione chimica ed energetica è in una fase di marcata transizione per superare l'utilizzo dei combustibili fossili (come principale materia prima e fonte di energia) ed aumentare la sostenibilità. Questo non deriva solamente dalla pressione sociale sulle tematiche ambientali e del cambiamento climatico, ma in maniera significativa anche da motivazioni di competitività in un mondo economico in



evoluzione con una crescente transizione verso l'energia rinnovabile [1]. È quindi necessario ripensare le metodologie di produzione chimica e di raffinazione in questa prospettiva, con conseguente necessità di nuovi approcci alla produzione industriale chimica [2-5]. Tra le aree emergenti vi sono certamente quelle indicate come chimica con energia rinnovabile e combustibili solari [6-8].

La chimica basata sull'energia rinnovabile [6], indicata anche con il termine "solar-driven chemistry" [7] ove tuttavia il concetto di "solar" è da intendere in senso più ampio, appunto, di energia rinnovabi-

le, indica l'area su cui si sta intensificando la ricerca per sviluppare la chimica sostenibile del futuro sulla base della progressiva diminuzione dell'uso intensivo di combustibili fossili per creare una filiera ("value-chain") per le energie rinnovabili che non si limiti alla sola produzione e distribuzione attraverso la rete di energia elettrica. Infatti, oggi l'ampiamiento della produzione di energia elettrica non è determinato più da aspetti economici, ma i) dai limiti derivanti dalla variabilità nella produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, ii) dal difficile ed energeticamente non efficiente accumulo di energia elettrica e iii) dai limiti al suo trasporto, che è efficiente solo per distanze relativamente brevi (sotto i 500-1000 km). Reti elettriche più evolute, indicate come reti intelligenti ("smart grids"), attenuano, ma non risolvono il problema. È quindi opinione consolidata che il salto di qualità (ed di intensità d'uso) di energia rinnovabile possa essere fatto solo attraverso la sostituzione degli attuali vettori energetici (derivanti

L'articolo è basato sulla relazione presentata durante il XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana di Paestum (SA) (10-14 settembre 2017) in occasione del conferimento a Gabriele Centi della Medaglia d'Oro "S. Cannizzaro".

STOCCAGGIO ENERGIA RINNOVABILE IN ENERGIA CHIMICA (VETTORI ENERGETICI)



Fig. 1 - Illustrazione schematica del ruolo della conversione di CO_2 a combustibili liquidi, quale il metanolo per lo stoccaggio di energia rinnovabile in forma di energia chimica e per permettere sia l'utilizzo differito a livello locale che il trasporto e il commercio di energia rinnovabile a livello mondiale

da combustibili fossili) con quelli derivanti dall'accumulo dell'energia rinnovabile in energia chimica ("chemical energy storage") [9]. Attraverso reazioni, quale la conversione di CO_2 (ed H_2O) a metanolo (ovvero combustibili liquidi solari) realizzata con energia rinnovabile [10], si crea un meccanismo che permette lo stoccaggio locale e la distribuzione di energia rinnovabile a livello mondiale (Fig. 1), andando ad integrarsi e, progressivamente, a sostituire l'attuale utilizzo di combustibili fossili, con costi anche inferiori alle possibili alternative di graduale sostituzione di combustibili fossili [11].

Questo comporterà una variazione nella disponibilità di materie prime anche per la produzione chimica, come esemplificato in Fig. 2, ove l'idea centrale è che il cambiamento avverrà attraverso lo sviluppo di processi "low-carbon" di produzione delle materie prime, in modo da migliorare la sostenibilità della produzione chimica ed il suo impatto sui cambiamenti climatici, pur minimizzando i costi relativi ad un mutamento completo delle modalità di pro-

duzione, che richiederebbe investimenti eccessivi. Si tratta, quindi, di una nuova visione per la produzione sostenibile chimica (e di vettori energetici) e ha un impatto importante sulla catalisi e l'ingegneria di processo. Infatti, passando dall'uso di energia termica (come attualmente avviene nella maggior parte dei processi chimici) all'uso di fotoni, elettroni, radiazioni, ecc., necessari per affrontare la sfida della chimica con energia rinnovabile, è necessario ridisegnare concettualmente la catalisi ed i processi industriali. Il combustibile solare è il concetto parallelo di vettori energetici in grado di convertire le fonti di energia rinnovabile in vettori energetici che consentono un commercio su scala mondiale dell'energia, come oggi avviene per i fossili combustibili, ma utilizzando invece energie rinnovabili [11].

Vi sono, come sempre avviene nelle fasi di transizione, numerose persone che indicano come questo non sia economicamente realizzabile e che i combustibili fossili siano sufficienti per garantire lo sviluppo ancora per molti anni futuri. A queste posizio-

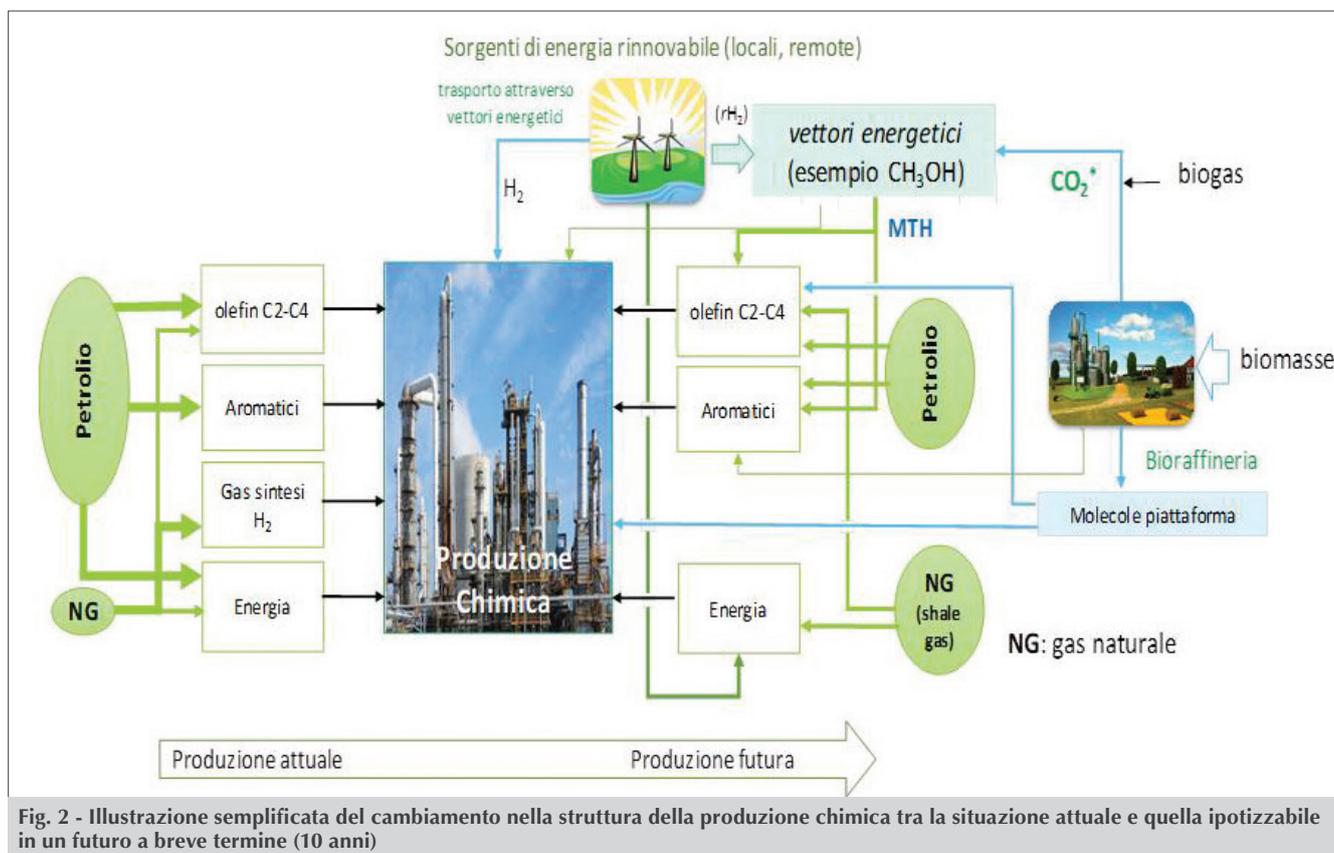


Fig. 2 - Illustrazione semplificata del cambiamento nella struttura della produzione chimica tra la situazione attuale e quella ipotizzabile in un futuro a breve termine (10 anni)

ni si può ribadire che oggi tutte le principali società di energia stanno progressivamente cambiando il loro assetto finanziario, da investimenti su combustibili fossili a quelli su energie rinnovabili, quando le stesse società fino ad un cinque anni fa dicevano che invece non vi era futuro per le energie rinnovabili, se non come contributo marginale. L'International Energy Agency (IEA) agli inizi del 2000 indicava che il contributo della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, quale fotovoltaico e vento, sarebbe stato inferiore all'1% nel 2020, mentre oggi la stessa Agenzia predice ("World Energy Outlook 2017") che le rinnovabili contribuiranno nel 2040 in totale al 40% della capacità di generazione di energia e che in Europa le rinnovabili contribuiranno all'80% della nuova capacità di produzione di energia già nel 2030. Vi sono varie motivazioni. L'attuale produzione chimica centrata sul petrolio può essere ampiamente considerata come un campo maturo, con la possibilità di un significativo calo dell'impatto sulle emissioni di gas ad effetto serra solo modificando le tecnologie di produzione piuttosto che con un'otti-

mizzazione incrementale come avviene ora, incluso l'utilizzo di biomasse come materia prima che, a fronte di costi significativi per migrare verso una bio-economia, comporta un beneficio in termini di emissioni di gas ad effetto serra abbastanza limitato (attorno al 10-15%), se analizzato in termini di effettivo ciclo di vita. Solo una piccola percentuale (circa il 7%) del petrolio viene effettivamente utilizzato per tutta la produzione chimica e quindi il costo delle materie prime derivate dal petrolio per la produzione chimica è largamente dominato dall'uso di combustibili fossili come vettore energetico. La disponibilità e il costo del petrolio come materia prima sono quindi in gran parte dominati dalla politica (e da vincoli geo-sociali) dei combustibili fossili come materia prima energetica, compresi i relativi sussidi che sono, nel globale, largamente superiori a quelli per l'energia rinnovabile. Nel 2013, l'Agenzia internazionale dell'energia ha stimato che i sussidi al consumo di combustibili fossili ammontavano a 548 miliardi di dollari, mentre le sovvenzioni per l'energia rinnovabile ammontavano a 121 miliardi di dollari.



L'uso di combustibili fossili è un sistema altamente centralizzato per l'estrazione, la distribuzione e la movimentazione, con pochi fornitori e grandi aziende, impianti molto grandi per la conversione (raffinerie) e minori possibilità di avanzamenti innovativi, a causa degli elevati costi nei cambiamenti e del carattere di monopolio relativamente alto. L'energia rinnovabile in larga parte si basa, invece, su un sistema distribuito di produzione, con investimenti minori (per sito) e quindi accesso ad investitori con una logica di mercato diverso. Questo importante cambiamento riguarderà in ampia misura anche l'attuale struttura e l'economia delle raffinerie, che si basa sulla possibilità di un pieno utilizzo delle frazioni petrolifere. Ciò imporrà una notevole riprogettazione dell'attuale struttura delle raffinerie, con chiare implicazioni sui costi delle materie prime per la chimica, che andranno ad aumentare, non a diminuire, come spesso ipotizzato.

Vi sono vari altri aspetti legati all'economia e al mercato dei Paesi produttori di combustibili fossili che determinano questi *megatrend* economici. Il punto fondamentale è che a fronte di un aumento dei costi dei combustibili fossili ed ad una diminuzione di quelli di produzione di energia rinnovabili, il fattore principale che determinerà l'espansione di queste ultime è la possibilità di tecnologie efficienti per uno stoccaggio chimico dell'energia rinnovabile al fine di consentire il suo trasporto su scala mondiale. La conseguenza è l'ampia disponibilità di questi vettori energetici (il metanolo, per esempio) anche per uso chimico e, nello stesso tempo, la necessità di ampliare ed estendere l'utilizzo di energia rinnovabile ai processi chimici, non più come mezzo per la distribuzione di energia, ma come metodologia diretta per ridurre l'intensità energetica nella produzione chimica.

Un punto fondamentale del cambiamento di visione è sul concetto di efficienza della trasformazione in relazione alla sua sostenibilità. Oggi in larga parte l'attenzione è focalizzata sul concetto di "atom economy" nelle trasformazioni chimiche. Aumentare quest'efficienza porta a ridurre la produzione di scarti e l'impatto sull'ambiente. In generale è considerato positivo ridurre l'intensità energetica, ma viene tipicamente posta una limitata attenzione su questo aspetto, che tuttavia è invece determinante in un'ottica di sostenibilità e

di approccio industriale rispetto ad accademico. Per chiarire meglio questo aspetto, possiamo usare come esempio la produzione di etilene (una delle sostanze chimiche di base) mediante cracking di alcani leggeri (processo Braun), come rappresentativo della nuova tendenza all'uso del "shale gas" come materia prima. La discussione si basa sull'analisi energetica ed exergetica degli input e output energetici dei principali processi petrolchimici industriali realizzati alcuni anni fa dal Dipartimento di Energia degli Stati Uniti [12]. L'exergia rappresenta la capacità dell'energia per fare il lavoro fisico ed è una misura della qualità dell'energia.

La produzione di etilene mediante cracking con vapore avviene a temperature elevate (850-900 °C), seguito da raffreddamento, compressione ed essiccaamento e separazione multipla. L'input di energia nel processo totale ($Q_{in}=20.134$ kJ/kg) rappresenta tutti gli input di energia per il processo, cioè comprende input sia exergetici che non-exergetici. L'energia di processo totale richiesta è circa 13 volte maggiore del minimo teorico, dove l'energia di processo minima teorica (TMPE=1.512 kJ/kg) è la quantità minima di energia richiesta per il processo in base a reazioni chimiche e condizioni ideali o standard e 100% resa. Le maggiori fonti di perdite di energia includono il cracking ad alta temperatura, il raffreddamento dei prodotti dopo il cracking e le complesse operazioni di separazione di prodotti e co-prodotti. Parte dell'energia viene recuperata, ma, anche considerando tutta l'energia potenzialmente recuperabile, il valore massimo è di circa il 60% di Q_{in} . Se valutiamo inoltre l'attuale processo exergetico ($Q_w=758$ kJ/kg), come indicazione della frazione di TMPE utilizzata per fornire il contenuto energetico del prodotto in uscita, questo valore è di circa il 50%. Si noti inoltre che TMPE si riferisce alla situazione ideale (resa 100%), mentre la resa effettiva è inferiore.

Lo stesso tipo di analisi è stato applicato ai 18 principali prodotti chimici che rappresentano circa il 30% del volume di produzione dei primi 50 prodotti chimici [12]. I risultati di questa analisi indicano alcuni aspetti rilevanti sull'uso dell'energia e, a loro volta, sul "carbon footprint" dei processi chimici industriali: -il maggiore uso di materie prime fossili nella produzione chimica non è come fonte di carbonio (per produrre la molecola stessa), ma per fornire l'ener-

gia per il processo stesso (sintesi, separazione ecc.); si noti che con le attuali tecnologie industriali, la possibilità di utilizzare direttamente una fonte di energia rinnovabile per ridurre il consumo di combustibili fossili in questi aspetti del processo è abbastanza marginale;

- solo una parte dell'energia può essere recuperata e quindi il modo più efficace per ridurre il "carbon footprint" è eliminare queste perdite realizzando nuove tecnologie di processo con una maggiore efficienza intrinseca, ovvero riducendo la differenza tra Q_{in} e TMPE, lavorando in condizioni più miti e realizzando in un unico passaggio processi che richiedono più passaggi; ovvero, *realizzare sia un'intensificazione energetica che di processo*;

- la produzione dei prodotti chimici delle materie prime (olefine, aromatici e gas di sintesi, che sono i mattoni per l'attuale petrolchimica) avviene principalmente attraverso reazioni endotermiche, che richiedono quindi l'utilizzo di una parte della materia prima fossile come fonte di energia. Fornire una fonte di energia alternativa (basata su energia rinnovabile) ridurrebbe quindi in modo significativo il "carbon footprint" lungo l'intera catena di produzione chimica. Ciò richiederebbe un cambiamento completo nella tecnologia. Oggi la maggior parte dei processi, oltre il 98%, utilizza il calore (derivante da combustibili fossili) come fonte di energia per consentire la trasformazione e la separazione, con tutti i relativi limiti termodinamici e le inefficienze. L'analisi degli aspetti tecnico-economici della produzione di olefine da CO_2 e H_{2ren} [13] dimostra che il processo è tecno-economicamente fattibile, sebbene sia necessario ottimizzare ulteriormente le prestazioni, le rese e, in particolare, le operazioni di elettrolisi su larga scala (compresa la stabilità). L'economia dipende dal costo dell'energia elettrica utilizzata per produrre H_2 rinnovabile. Usando sia alternative all'elettrolisi o energia elettrica a basso costo (quando disponibile), l'economia è interessante soprattutto per impianti dedicati su piccola scala. Le conclusioni sono quindi che questo processo può essere realizzato per produzioni dedicate, quando esistono incentivi per passare alla produzione a basse emissioni di CO_2 o per aggirare i vincoli di mercato, e in generale per ridurre la dipendenza dalla variabilità dei costi dei combustibili fossili.

Vi sono molti altri esempi interessanti, tra cui certamente la sintesi diretta di ammoniaca, uno dei principali prodotti chimici (per produrre fertilizzanti e vari altri utilizzi), con maggiore intensità energetica nella sua produzione. Produrre NH_3 con energia rinnovabile (da N_2 ed H_2O) determina emissioni di gas ad effetto serra pari a $0,12 t_{CO_2eq}/t_{NH_3}$, mentre le emissioni sono invece di $1,83 t_{CO_2}/t_{NH_3}$ nello schema attuale di produzione di ammoniaca (mediante reforming di gas naturale seguito dalla sintesi di NH_3) [14]. Il nuovo processo di sintesi dell'ammoniaca utilizzando energia rinnovabile consente, quindi, di ridurre di oltre il 93% l'impatto della sintesi di ammoniaca sulle emissioni di gas ad effetto serra, e ancora di più considerando anche l'impatto dei gas serra sulla produzione di gas naturale. È evidente che anche questo caso rappresenta una tecnologia non incrementale per passare a un'economia a basse emissioni di carbonio.

Vi sono vari altri esempi discussi nel riferimento [6], ma questi brevi aspetti certo evidenziano che il passaggio ad una chimica basata sull'energia rinnovabile rappresenta una notevole opportunità per abbinare sostenibilità, innovazione e competitività. La transizione energetica in atto richiede di riconsiderare l'attuale schema di produzione chimica industriale, che si prevede sia alla fine del suo ciclo di vita, per passare a un nuovo schema di produzione basato sulla sostituzione con fonti di energia rinnovabile di materie prime fossili come fonte di energia. Ci sono vari elementi convergenti di sostenibilità, di cui solo alcuni discussi qui, che indicano la necessità di passare a uno scenario futuro di produzione industriale chimica indicato come "chimica con energia rinnovabile", che sarà anche una grande opportunità per l'innovazione e la competitività dell'industria chimica. Questo obiettivo richiede:

- 1) l'utilizzo di processi basati su energia rinnovabile per la produzione di materie prime di base, quali olefine, metanolo, ammoniaca, che sono i "mattoni" della produzione chimica;
- 2) di sviluppare processi che realizzano allo stesso tempo un'intensificazione di processo ed energetica, cioè che combinano l'uso di energia rinnovabile nella sostituzione dei combustibili fossili con una significativa riduzione del numero delle fasi del processo.



Vi sono varie possibili metodologie, tra cui l'utilizzo di processi elettro-catalitici per, ad esempio, la sintesi diretta di (i) ammoniaca da N_2 e H_2O [15] e (ii) acido acetico da CO_2 e H_2O [16]. Queste reazioni esemplificano molto bene come attraverso nuove metodologie di sintesi, quale quella elettro-catalitica, sia possibile ridurre in maniera significativa il numero di stadi necessari e ridurre di oltre l'80% delle emissioni di gas serra. Non solo elettro-catalisi, ma anche la foto-catalisi e le possibilità offerte da tecnologie chimiche alternative, quali processi a plasma non-termali e con microonde, rappresentano importanti direzioni di sviluppo. Sono indicate elettro- e foto-catalisi, invece dei più comuni elettro- e foto-chimica, in quanto è proprio dal superamento di queste ultime, in una visione di processi catalitici con elettroni e fotoni, che risiede la possibilità di superare gli attuali limiti.

Realizzare questa visione di una nuova produzione industriale chimica basata sull'uso di energia rinnovabile richiede, tuttavia, di investire sulle nuove tecnologie per la produzione, poiché è necessario un cambiamento non incrementale nelle tecnologie chimiche industriali, vale a dire lo sviluppo di nuovi materiali, reattori e processi (ad esempio, basati sull'uso di elettroni e fotoni piuttosto che di calore come oggi). Queste nuove tecnologie offrono l'opportunità di oltrepassare l'attuale schema industriale, passando da grandi impianti chimici integrati a un modello di produzione distribuito con vari vantaggi in termini di sostenibilità.

La ricerca in Italia su queste direzioni è crescente ed è utile ricordare ad esempio il progetto PRIN 2015 "Solar driven chemistry: new materials for photo- and electro-catalysis (SMARTNESS)" (Prot. 2015K7FZLH_004) che appunto vede la collaborazione di vari gruppi di ricerca per porre le basi di sviluppo per questa nuova visione della produzione chimica e di combustibili solari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Beller, G. Centi, L. Sun, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 6.
- [2] W. Leitner, E.A. Quadrelli, R. Schlögl, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2307.
- [3] N. Armaroli, V. Balzani, *Chem. - A Europ. J.*, 2016, **22**, 32.
- [4] S. Perathoner, S. Gross, E.J.M. Hensen *et al.*, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 904.
- [5] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi *et al.*, *Catal. Sci. & Techn.*, 2017, **7**, 5182.
- [6] P. Lanzafame, S. Abate, C. Ampelli *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 4409; DOI: [10.1002/cssc.201701507](https://doi.org/10.1002/cssc.201701507).
- [7] EuCheMS (The European Federation of Catalysis Societies), White Paper on Solar-driven Chemistry. EuCheMS, Bruxelles 2016; accessible at: <http://www.euchems.eu/solar-driven-chemistry/>.
- [8] G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 195.
- [9] S. Abate, G. Centi, S. Perathoner, *Green*, 2015, **5**, 43.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, *Greenhouse Gases: Science and Techn.*, 2011, **1**, 21.
- [11] L. Barbato, G. Centi, G. Iaquaniello *et al.*, *Energy Techn.*, 2014, **2**, 453.
- [12] U.S. Department of Energy, Chemical Bandwidth Study. Summary Report December 2004. Accessed on 6 Aug. 2017 at: https://teambravo397.wikispaces.com/file/view/chemical_bandwidth_report.pdf/193804506/chemical_bandwidth_report.pdf
- [13] G. Centi, G. Iaquaniello, S. Perathoner, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1265.
- [14] A. Bazzanella, F. Ausfelder, Low carbon energy and feedstock for the European chemical industry, Dechema Pub., 60486 Frankfurt am Main, Germany, June 2017.
- [15] S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli *et al.*, *Angew. Chemie, Int. Ed.*, 2017, **56**, 2699.
- [16] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2406.

Chemistry with Renewable Energy

Chemistry with renewable energy, rather than use fossil fuels as a source of energy which represents the predominant part of the greenhouse gas emissions of the chemical production, is the challenge for the coming decades that can revolutionize the chemical industrial production, but that is also a great opportunity to innovate and make it more competitive besides than more sustainable.