



ELECTROCHEMICAL REFORMING

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

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

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

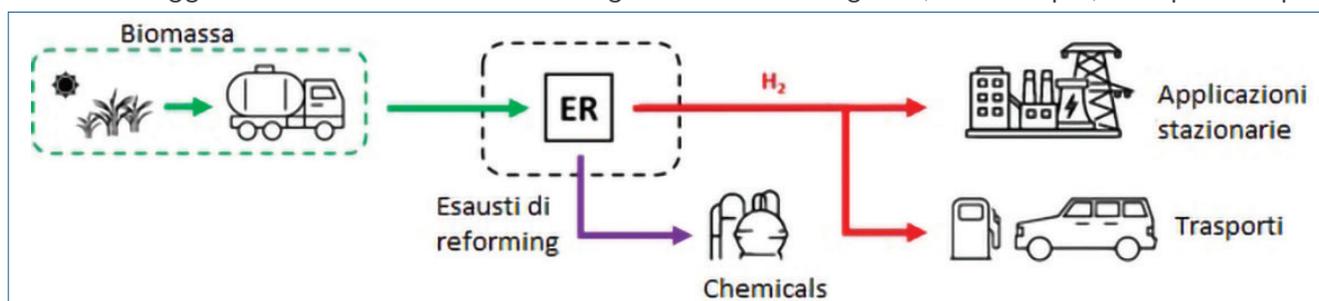


Fig. 1 - L'electrochemical reforming come processo per la cogenerazione di prodotti chimici sostenibili e idrogeno verde. Immagine modificata da [2]

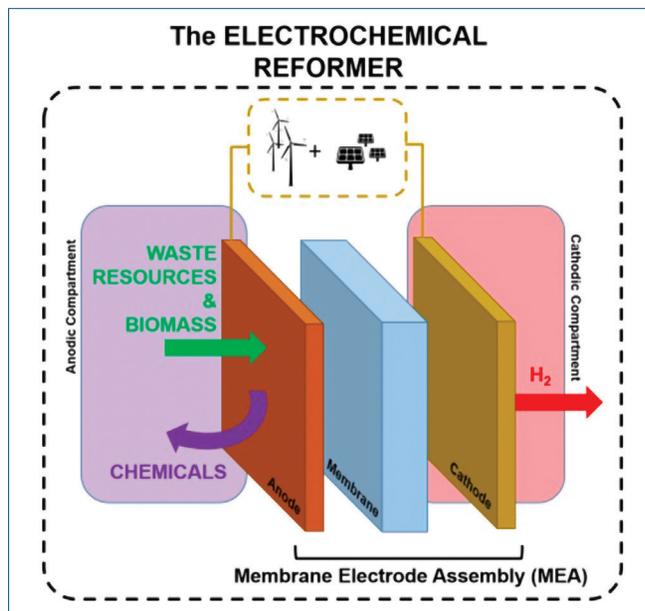


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del processo di electrochemical reforming

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

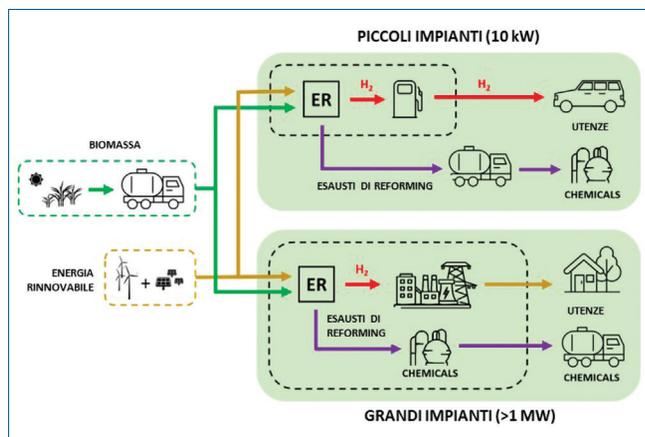


Fig. 3 - Implementazione del processo per impianti di electrochemical reforming (ER) su piccola e larga scala

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

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

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

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

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

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



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

BIBLIOGRAFIA

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

Electrochemical Reforming

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