



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

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

RIPENSARE LA PRODUZIONE CHIMICA CON H₂ “VERDE”

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

Introduzione

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

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

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

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

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

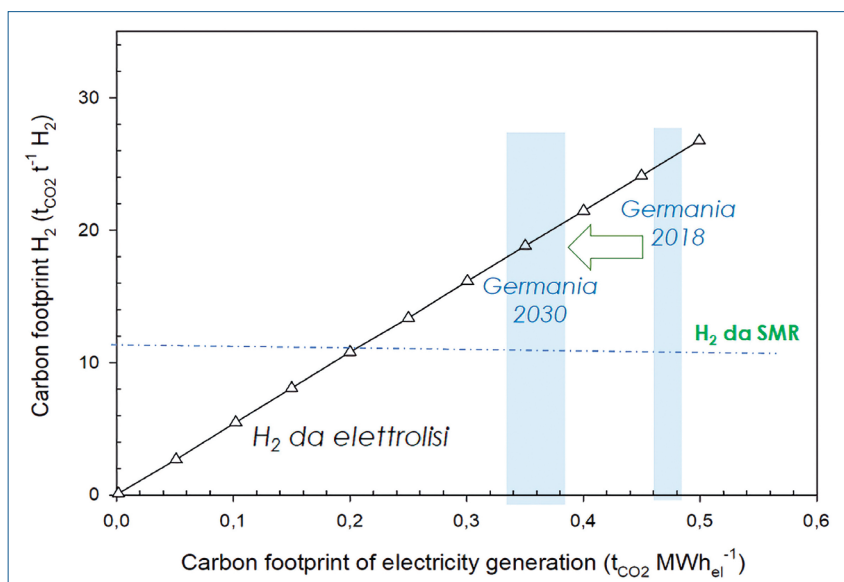


Fig. 1 - CF dell'H₂ verso quella dell'energia elettrica generata, ove la linea tratteggiata riporta la situazione attuale di H₂ prodotto per SMR ed il CF attuale e previsto per il 2030 in Germania (incluso il sistema di distribuzione)



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

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

Le implicazioni dal punto di vista tecnologico sono che:

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

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

Alternative alla produzione di H₂ verde da elettrolisi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

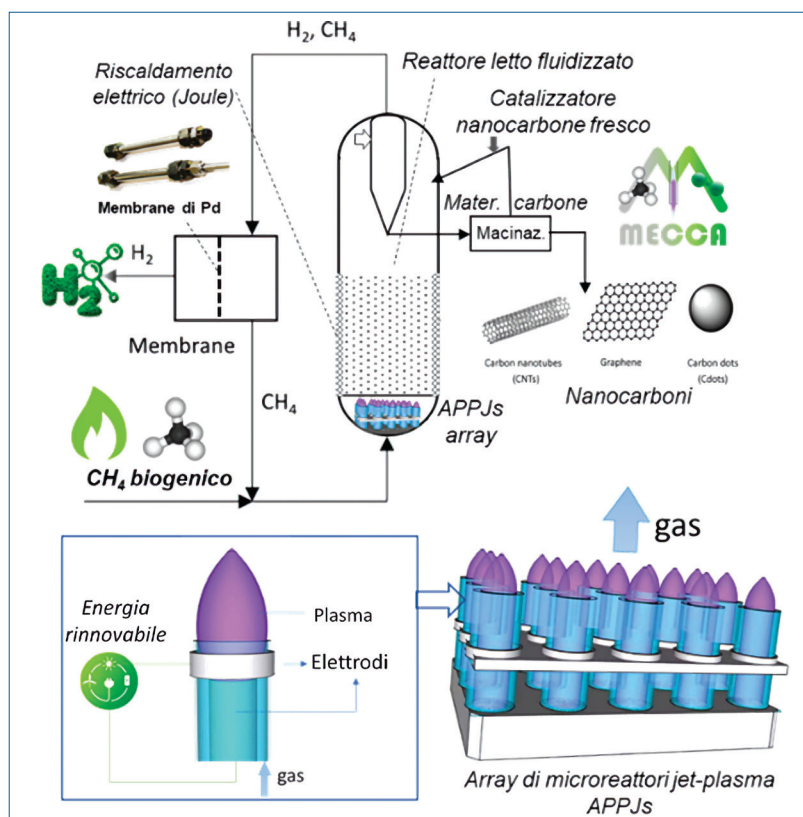


Fig. 2 - Schema del processo MECCA per la produzione di H₂ con CF negativo per la decomposizione del biometano assistita da plasma non termico

(quindi aumento produttività);

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

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

Conclusioni

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



di sviluppo, consentono potenzialmente di abbassare sia i costi che il CF dell'H₂ verde ed è sorprendente come, quindi, l'attenzione alle alternative all'elettrolisi abbia ricevuto finora scarsa attenzione sia in letteratura che da parte del pubblico. Vi sono, inoltre, vari aspetti aggiuntivi riguardo alla produzione integrata di vettori di H₂ (da LOHC a NH₃), alle tecnologie di stoccaggio chimico dell'energia rinnovabile e allo sviluppo di dispositivi fotoelettrocatalitici con stoccaggio integrato dell'H₂ in forma di acido formico. Si rimanda ad alcune pubblicazioni e reviews recenti [1, 6-9] per questi aspetti.

BIBLIOGRAFIA

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

Rethinking Chemical Production with 'Green' H₂

This contribution critically addresses the issue of "green" H₂ production. After introducing the topic and the limits of the production of H₂ from electrolysis, some examples of alternative methods are discussed, highlighting the possibility of reducing costs, carbon footprint and intensity of use of renewable energy compared to electrolysis.

NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA

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

