

Mario Marchionna Saipem SpA, Milano mario.marchionna@saipem.com

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

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

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

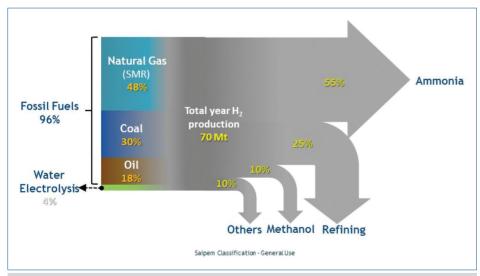
tà di 50.000-150.000 Nm³/h di idrogeno [2] (Fig. 1). Da questo consegue direttamente che la produzione di idrogeno è associata a un'alta impronta carbonica: quando il gas naturale viene impiegato come precursore, circa 6-9 ton di CO₂ sono coprodotte (ed emesse all'atmosfera) per tonnellata di idrogeno.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

per ton di idrogeno [3]).

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

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

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





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

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

Idrogeno blu

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

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

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

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

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

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

La produzione di idrogeno blu sottintende una propria gestione della CO_2 catturata. La CO_2 deve essere trasportata a un sito per il suo confinamento geologico. Un'importante infrastruttura per il trasporto di CO_2 via condotte è già presente negli USA, in Texas, ad esempio. Per lo stoccaggio geologico ci si aspetta un veloce sviluppo particolarmente in Nord Europa, dove la Norvegia, i Paesi Bassi e il Regno Unito stanno preparando le infrastrutture per trasportare la CO_2 da siti industriali per poi stoccarla nel Mare del Nord.

L'alternativa del ri-uso, per essere sostenibile, deve prevedere che i prodotti ottenuti dalla CO_2 stessa, non generino nuova CO_2 , quando usati, a meno che il carbonio di partenza sia di origine biogenica. Questa è una forte limitazione a tutti i piani di utilizzo della CO_2 , dal momento che il campo di prodotti durevoli ottenibili dalla CO_2 è piuttosto ristretto (plastiche e materiali di costruzione) [6].

Idrogeno verde

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

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

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

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

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

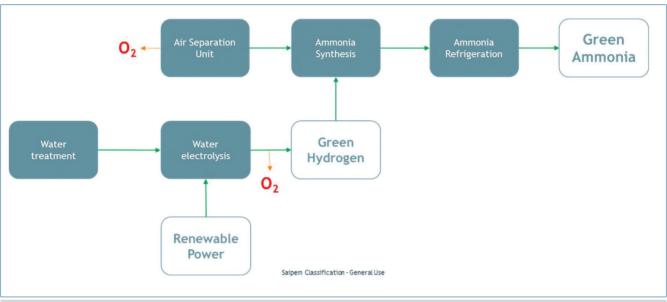


Fig. 2 - Schema di processo per green ammonia

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

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

Inoltre, tecnologie emergenti come le "Solid Oxyde Electrolyzers Cells" miglioreranno l'efficienza (circa del 20%), elemento essenziale considerando il notevole impatto del consumo di potenza dell'elettrolizzatore nello schema complessivo di produzione dell'idrogeno verde (e dell'ammoniaca verde) (Fig. 2). Un aspetto peculiare dell'elettrolisi dell'acqua, spesso poco considerato, è la co-produzione di ossigeno verde. Per una produzione di 100.000 Nm³/h di idrogeno, sono co-prodotte 50.000 Nm³/h di ossigeno (ma 8 volte di più in massa rispetto all'idrogeno). Considerando il valore corrente di mercato dell'ossigeno di circa 40-45 €/ton, la co-produzione di ossigeno verde potrebbe migliorare sensibilmente l'economicità degli impianti di elettrolisi dell'acqua fino a un punto, poco significativo oggi, che potrebbe dare una spinta decisiva all'idrogeno verde rispetto a quello blu in una prospettiva di medio-lungo termine. In uno scenario al 2050, l'elettrolisi dell'acqua potrebbe diventare la via elettiva per la produzione di ossigeno, decarbonizzando sensibilmente anche questo settore industriale, particolarmente "energy intensive".

Ammoniaca "low carbon" e recenti progetti correlati

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

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



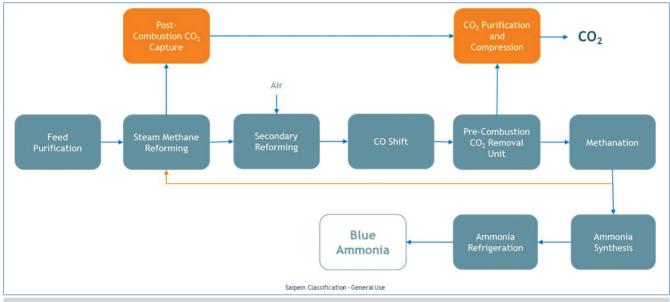


Fig. 3 - Schema di processo per l'impianto "Blue Barents Ammonia" [12]

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

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

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

e la prossimità a un sito di stoccaggio della CO_2 . L'integrazione delle *utilities* con l'impianto di ammoniaca e, in particolare, l'ottimizzazione della rete di generazione di vapore e potenza elettrica, è un elemento chiave del progetto. Il Barents Blue Ammonia Project prevede la cattura e lo stoccaggio in maniera permanente di circa 2 milioni ton per anno di CO_2 per ciascun treno di ammoniaca, che corrisponde alle emissioni di CO_2 generate da più di $\mathrm{400.000}$ autovetture. È possibile ottenere un tasso di cattura di CO_2 addirittura del 99%, mediante un proprio disegno dello schema di processo (Fig. 3), mirato a minimizzare le emissioni di CO_2 per l'intera vita del progetto.

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

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

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

sarà necessario prevedere impianti dedicati.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIA

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

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

Hydrogen is currently used as an intermediate in the chemical and refining industries; it has a high carbon footprint and is responsible of about 2.5% of CO_2 emissions worldwide. Two are the options for producing "low carbon" hydrogen: partially decarbonized "blue" hydrogen, produced from fossil fuels through CO_2 capture, and the fully decarbonized "green" hydrogen, produced through the electrolysis of water. Pros and Cons of these two options are here examined.