



Giulia Monteleone<sup>a</sup>, Alberto Giaconia<sup>a</sup>,  
Maria Beatrice Falasconi<sup>b</sup>, Vincenzo Piemonte<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ENEA, Centro di Ricerche Casaccia, Laboratorio TERIN-PSU-ABI, Roma

<sup>b</sup>Università Campus Bio-Medico di Roma

giulia.monteleone@enea.it

# NUOVI PROCESSI DI PRODUZIONE D'IDROGENO VERDE

*Questo articolo illustra alcuni tra i processi per la produzione d'idrogeno rinnovabile considerati particolarmente promettenti e attualmente in fase di ricerca e sviluppo: i cicli termochimici e l'elettrolisi ad ossidi solidi, evidenziando, in particolare, il loro ruolo rispetto al possibile contributo alla produzione di combustibili sintetici, se integrati con processi di metanazione e di idrogassificazione dei rifiuti.*

## Introduzione

L'Europa, con il Green New Deal, si è candidata a diventare nel 2050 il primo continente al mondo ad impatto climatico zero. La transizione verso una società climaticamente neutra coinvolgerà diversi settori della società e dell'economia: energetico, industriale, civile, finanziario. Ed è oramai opinione diffusa che tra le priorità vi è la sostituzione progressiva dei combustibili fossili con i combustibili a impronta carbonica ridotta. La sostituzione dei combustibili fossili di derivazione petrolchimica con biocombustibili, come del gas naturale con biometano, potrebbe non essere sufficiente; occorrerà introdurre l'idrogeno "rinnovabile", per il suo utilizzo diretto oppure per promuovere la produzione di "combustibili sintetici rinnovabili".

Considerato il ruolo da protagonista riconosciuto all'idrogeno per la decarbonizzazione dell'economia, diventa pertanto essenziale esplorare tutte le tecnologie disponibili per la sua produzione "green", portando avanti attività di ricerca e sviluppo su quelle più promettenti, perseguendo obiettivi di riduzione dei costi ed aumento di efficienza.

In questo articolo vengono introdotti due esempi di tecnologie emergenti per la produzione d'idrogeno dall'acqua attraverso l'utilizzo dell'energia solare:

- elettrolisi ad ossidi solidi: progetto PROMETEO [1];
- cicli termochimici di scissione dell'acqua con energia solare: processo NIS [2, 3].

In entrambi i casi si punta ad ottenere un'efficienza energetica della conversione dell'energia solare in idrogeno superiore al 10%, quindi competitiva con gli attuali sistemi di elettrolisi (alcalina o PEM) alimentati con fotovoltaico.

L'idrogeno rinnovabile, così prodotto, potrà essere utilizzato tal quale oppure come intermedio per la generazione di "metano sintetico" attraverso uno dei seguenti processi:

- metanazione: reazione dell'idrogeno con CO<sub>2</sub> ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ )
- idrogassificazione: reazione dell'idrogeno con un substrato carbonioso solido (da rifiuto) [4].

Tali processi sono attualmente studiati all'ENEA, in collaborazione con università e aziende italiane ed europee, con attività di R&D fino a TRL 3-6.

## La produzione d'idrogeno nella transizione energetica.

### Lo scenario attuale e futuro

Oggi vengono complessivamente prodotte in tutto il mondo circa 115 milioni di tonnellate (Mton) d'idrogeno, di cui più di mezzo milione di ton solo in Italia; il trend della domanda d'idrogeno è in continua crescita già da diversi decenni da parte del settore industriale della chimica e della raffinazione [5]. Gran parte dell'idrogeno (circa 70 Mton) viene, infatti, utilizzato sotto forma di gas allo stato puro (ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca e



per processi petrolchimici) mentre in minor parte è utilizzato in miscela con altri gas (ad esempio con CO, nel gas di sintesi o “syngas”) per la sintesi del metanolo o in impianti siderurgici per la riduzione dei minerali contenenti ferro (DRI = Direct Reduced Iron production).

Queste 115 Mton di H<sub>2</sub> oggi necessarie all’industria provengono in parte come co-prodotto da altre lavorazioni spesso realizzate in prossimità degli stessi impianti dove viene utilizzato, come co-prodotto dei processi di cracking, reforming e gassificazione (di residui idrocarburici pesanti) in raffineria, di impianti di deidrogenazione (ad esempio in unità di produzione di olefine) e di impianti cloro-soda. L’idrogeno disponibile come co-prodotto nel suo complesso non riesce però a coprire la domanda. Pertanto, un’ulteriore quantità d’idrogeno dovrà essere appositamente prodotta. Il processo più diffuso oggi è lo steam reforming del gas naturale, che copre circa metà della domanda d’idrogeno (>50 Mton/anno d’idrogeno vengono oggi prodotte in tutto il mondo con questo processo).

Per la decarbonizzazione dei settori industriali che richiedono idrogeno sarà pertanto necessario adottare altri processi di produzione d’idrogeno, che riducano l’utilizzo di fonti fossili e che non determinino emissioni di gas serra (GHG = GreenHouse Gas). Questa esigenza diventa ancora più rilevante se consideriamo che, in prospettiva, la domanda d’idrogeno continuerà a crescere considerevolmente trainata dai settori “Hard-to-Abate”.

Occorrerà, quindi, sostituire l’idrogeno attualmente prodotto dai tradizionali processi di reforming, con idrogeno possibilmente “rinnovabile”, ossia prodotto interamente da fonti energetiche rinnovabili. Esistono molteplici processi per la produzione d’idrogeno rinnovabile. La fonte energetica rinnovabile può essere fornita sotto forma di elettricità (fotovoltaico, eolico, idroelettrico, geotermico, correnti marine, solare termodinamico, ecc.) e/o calore (solare termico, combustione di biomass-

se); l’energia solare potrebbe entrare nei processi anche direttamente sotto forma di “fotoni” nei processi fotochimici. La materia prima deve contenere atomi idrogeno (H) ed essere di tipo rinnovabile, quindi acqua e/o materiale derivato da biomassa. Alcuni processi sono già maturi e commerciali, come, ad esempio, l’elettrolisi dell’acqua (in elettrolizzatori di tipo alcalino o PEM) alimentata con energia elettrica rinnovabile (ad esempio solare fotovoltaica o eolica).

Parallelamente alla realizzazione di progetti industriali e dimostrativi, che prevedono l’installazione di ingenti capacità produttive d’idrogeno (dell’ordine delle centinaia di MW) mediante elettrolisi alcalina o PEM, sono in corso progetti R&D su tecnologie emergenti [6]. Anche l’ENEA, coinvolta sullo sviluppo di tecnologie e processi afferenti all’intera catena del valore dell’idrogeno, porta avanti progetti R&D, in particolare nel contesto del Piano Operativo di “Ricerca e sviluppo sull’idrogeno” (2022-2025, Accordo di Programma tra il Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica e l’ENEA, finanziato dal PNRR - M2C2, investimento 3.5).

Ulteriori studi sulla produzione d’idrogeno e di combustibili rinnovabili sono realizzati all’interno di progettualità europee (Horizon, finanziati attraverso la Clean Hydrogen Joint Undertaking), nella Ricerca di Sistema Elettrico [7] e nel contesto dell’IPCEI H2. L’ENEA coordina inoltre la Task 45 della TCP (Technology Collaboration Program) IEA Hydrogen

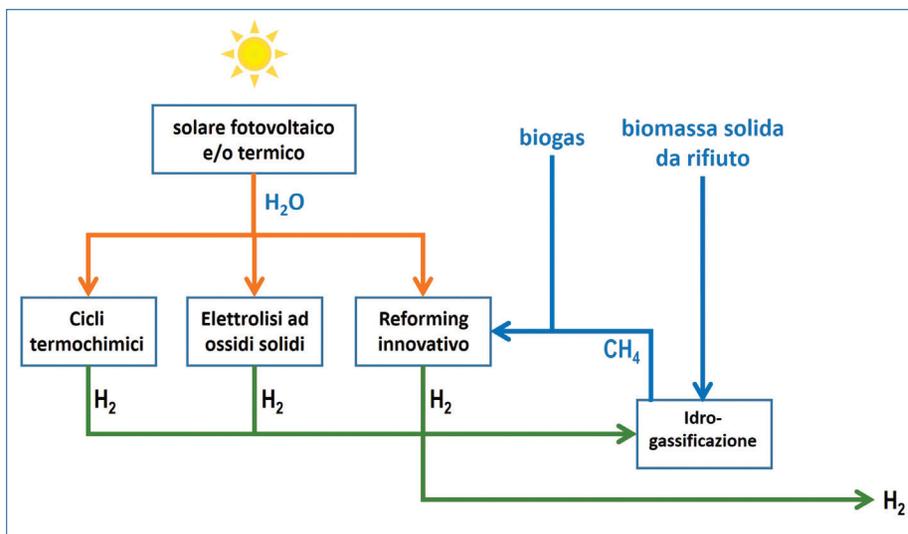


Fig. 1 - Tecnologie innovative per la produzione d’idrogeno verde

[8] intitolata “Renewable Hydrogen” per l’analisi delle diverse tecnologie di produzione d’idrogeno rinnovabile: dall’elettrolisi, ai processi foto(elettro)chimici, ai cicli termochimici, fino al trattamento di biomasse per via termochimica o biochimica.

In Fig. 1 è mostrata una panoramica di diverse tecnologie innovative e sostenibili che concorrono alla produzione d’idrogeno verde a partire da energia solare, acqua e materie prime derivate da rifiuto:

- cicli termochimici solari per la scissione dell’acqua;
- elettrolisi ad ossidi solidi alimentata con energia solare;
- steam reforming del metano alimentato con biogas e calore di origine rinnovabile;
- idrogassificazione di biomasse (solide) da rifiuto.

Si osservi come tali processi potrebbero essere orientati verso la sola produzione di metano sintetico; in tal caso l’idrogeno solare verrebbe interamente indirizzato all’idrogassificazione da cui si otterrebbe una produzione netta di  $\text{CH}_4$  [4].

Va infine osservato che l’idrogassificazione potrebbe anche essere affiancata da unità di metanazione per la conversione di  $\text{CO}_2$  in  $\text{CH}_4$ .

## Alcune tecnologie innovative

### Elettrolisi ad ossidi solidi

L’elettrolisi dell’acqua è attualmente il principale processo utilizzato per produrre  $\text{H}_2$  rinnovabile. Esistono diverse tecnologie di elettrolisi, tutte basate sul principio della circolazione di corrente elettrica tra due elettrodi (anodo e catodo) immersi in un elettrolita, che scindono la molecola dell’acqua in  $\text{H}_2$  che si produce al catodo e  $\text{O}_2$  all’anodo. Tra le diverse tecnologie, l’elettrolisi ad ossidi solidi (SOE) risulta essere molto promettente. Essa usa strati di materiali ceramici ionici conduttivi come elettrolita, ad esempio l’ossido di zirconio stabilizzato con ossido di calcio o l’ossido di cerio. Le SOE richiedono temperature elevate ( $>700\text{ }^\circ\text{C}$ ) e ciò comporta l’utilizzo di materiali speciali per garantire stabilità e durata, costi elevati e flessibilità operativa ridotta. Tuttavia, queste temperature elevate consentono un’alta efficienza energetica “power-to- $\text{H}_2$ ” ( $>80\%$ ). L’idrogeno prodotto ha un alto grado di purezza senza richiedere ulteriori processi di purificazione [9].

In questo contesto si inserisce il progetto PROMETEO, il quale mira a costruire un prototipo di SOE

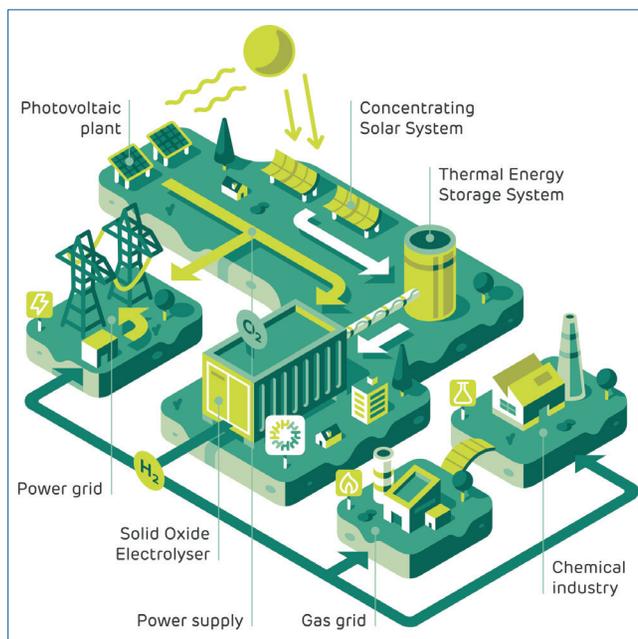


Fig. 2 - Schema di processo del progetto PROMETEO [5]

alimentato ad energia solare sia elettrica (PV) che termica (CSP) con un sistema di accumulo termico (TES), come riportato in Fig. 2. La SOE utilizzerà una tecnologia CSP+TES per generare vapore surriscaldato a circa  $150\text{ }^\circ\text{C}$  in maniera continua, superando l’intermittenza delle energie rinnovabili. Gli obiettivi del progetto sono:

- efficienza energetica power-to- $\text{H}_2$  maggiore dell’85% e solar-to- $\text{H}_2$  maggiore del 10%;
- elevato numero di ore di funzionamento;
- basso costo dell’idrogeno.

In PROMETEO, per la prima volta questa tecnologia verrà validata sul campo con un elettrolizzatore da 25 kW direttamente connesso con un impianto PV.

### Cicli termochimici

I cicli termochimici consentono la scissione dell’acqua in  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  attraverso una serie di reazioni a ciclo chiuso in cui tutti gli altri prodotti intermedi vengono riciclati. Utilizzando più passaggi rispetto alla scissione diretta dell’acqua, riducono le temperature di esercizio. Inoltre, sono solitamente alimentati dal calore fornito da energie rinnovabili, come il solare termico, evitando le perdite di energia associate alla conversione termoelettrica [10]. La ricerca sui cicli termochimici è iniziata negli anni Sessanta. Da allora, sono stati proposti più di 200 cicli, tra cui il ciclo iodio-zolfo (IS) è uno dei più

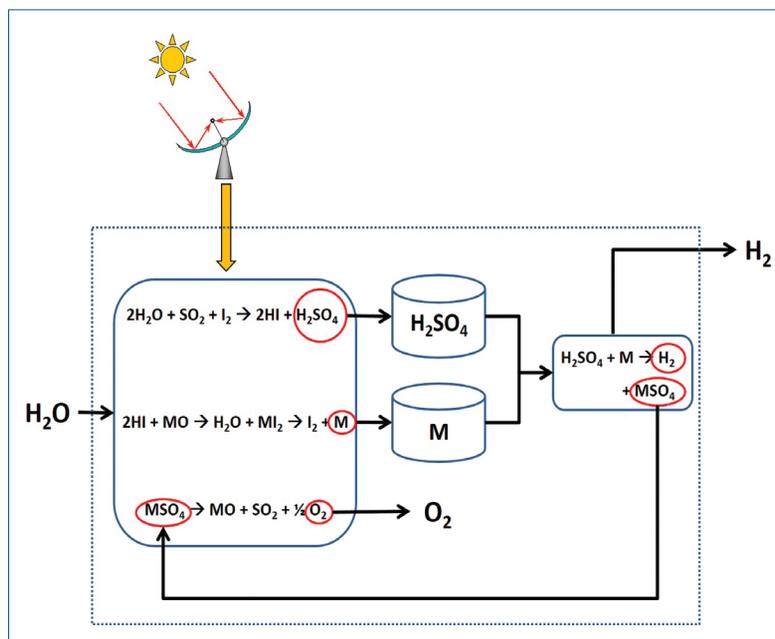
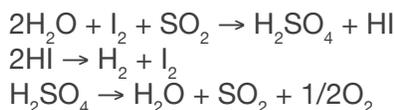


Fig. 3 - Schema di processo del ciclo NIS

famosi e studiati. Esso consiste in tre reazioni principali [11]:



Più recentemente, l'ENEA [2] ha proposto una versione innovativa del ciclo IS attraverso l'introduzione del nichel come metallo (M) intermedio, che aumenta il numero di reazioni da tre a cinque, come riportato in Fig. 3.

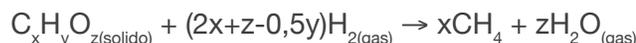
Questo nuovo ciclo nichel-iodio-zolfo (NIS), nonostante il maggior numero di passaggi chimici rispetto ciclo IS, presenta uno schema di flusso più semplice, l'assenza di catalizzatori e membrane, temperature massime sempre inferiori ai 1000 °C, rese in idrogeno stechiometriche con livello di purezza elevato, possibilità di lavorare a pressione atmosferica e una maggiore efficienza termochimica. Questi vantaggi sono stati dimostrati attraverso una simulazione termodinamicamente ottimizzata di entrambi i cicli chiusi NIS e IS su Aspen Plus V10. In particolare, l'efficienza della heat-to-H<sub>2</sub> senza recupero di calore è risultata del 21,7% per il ciclo NIS, 17% superiore al ciclo IS [3]. Pertanto, ipotizzando un accoppiamento con fonte energetica solare a concentrazione con un'efficienza di

conversione solare-termica del 50%, si riuscirebbe ad arrivare ad un'efficienza energetica complessiva solar-to-H<sub>2</sub> del 10%. Sarà tuttavia necessario integrare la cinetica e i recuperi di calore per confermare questi risultati.

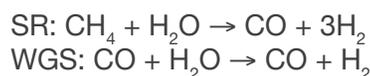
### Idrogassificazione

Produrre idrogeno, valorizzando al tempo stesso il contenuto energetico dei rifiuti, è un'altra delle sfide che si è posta l'ENEA, attraverso lo studio e lo sviluppo di un processo innovativo, l'idrogassificazione dei rifiuti solidi carboniosi (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). Tale processo si differenzia dai comuni processi di gassificazione e/o combustione in quanto i rifiuti (anche umidi e clorurati) vengono trattati in presenza di un eccesso di idrogeno, quindi in un ambiente riducente, ottenendo un syngas composto

principalmente da metano, secondo la seguente reazione esotermica:



Il syngas prodotto ha caratteristiche molto simili a quelle del gas naturale e pertanto potrà essere immesso in rete e usato come combustibile ecosostenibile; potrà inoltre essere trasformato in H<sub>2</sub> mediante i noti processi di steam reforming (SR) e water gas shift (WGS), secondo le reazioni:



L'idrogeno prodotto potrà essere interamente o parzialmente rimandato al processo di idrogassificazione. In base alle frazioni di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> riciclate tra le due unità, l'integrazione di questi due processi consentirà di ottenere una produzione netta di CH<sub>4</sub> puro, H<sub>2</sub> puro (Fig. 4) oppure miscele CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Il limite dello steam reforming è l'elevata endotermicità alle alte temperature richieste (850-950 °C); per questo motivo, come mostrato in Fig. 4, l'ENEA sta studiando processi di steam reforming che sfruttano calore da energie rinnovabili, ad esempio reformer solare (progetto CoMETHy) e reformer elettrificato [4].

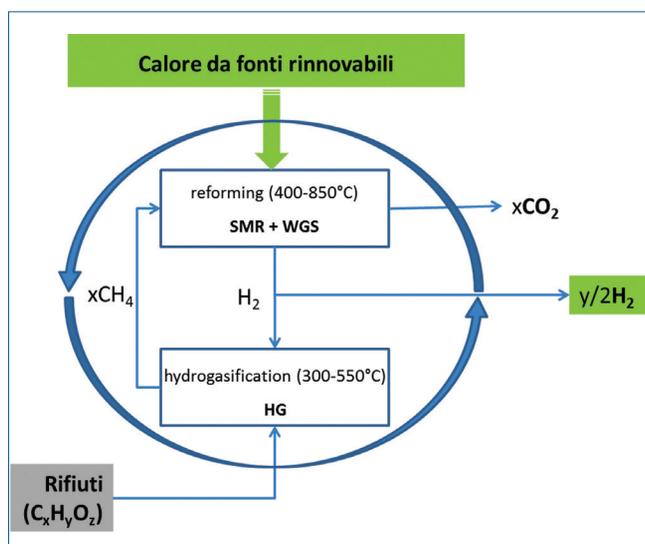


Fig. 4 - Schema semplificato del processo di conversione di rifiuti in idrogeno [8]

## Conclusioni

L'idrogeno ha un ruolo cruciale nella transizione verso un'economia decarbonizzata, specialmente nel settore dei combustibili. In questo articolo sono stati presentati alcuni esempi di tecnologie innovative ed efficienti per la produzione di idrogeno verde attraverso processi termochimici ed elettrochimici in fase di ricerca e sviluppo.

Le attività di ricerca in corso, come il progetto PROMETEO per l'elettrolisi ad ossidi solidi e il ciclo nichel-iodio-zolfo (NIS) per i cicli termochimici, mostrano risultati preliminari molto promettenti sia in termini di efficienza energetica che di elevata purezza dell'idrogeno prodotto. Tuttavia, ulteriori studi ed integrazioni di cinetica e recupero di calore sono necessari per rendere queste tecnologie competitive e pronte per l'implementazione su larga scala.

Inoltre, il processo di idrogassificazione dei rifiuti solidi carboniosi risulta essere un'opportunità interessante per valorizzare i rifiuti ed ottenere combustibili sostenibili che possano ricevere il consenso sociale.

In conclusione, le tecnologie proposte e la loro potenziale integrazione offrono soluzioni sostenibili per soddisfare la crescente domanda di idrogeno e promuovere la produzione di combustibili sintetici sostenibili. Questo approccio integrato si adatta in maniera flessibile alla domanda di mercato, contribuendo contemporaneamente sia alla riduzione

delle emissioni di gas serra che alla promozione dell'economia circolare.

## Ringraziamenti

Le attività di ricerca sono finanziate dall'Unione Europea - NextGenerationEU, attraverso il Ministero per l'Ambiente e la Sicurezza Energetica, AdP MASE/ENEA, PNRR - Missione 2, Componente 2, Investimento 3.5 "Ricerca e sviluppo sull'idrogeno". Il progetto PROMETEO è finanziato dalla Clean Hydrogen Partnership attraverso il grant agreement n. 101007194.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://prometeo-project.eu>
- [2] P.P. Prosini, C. Cento *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 1218.
- [3] A. Bertino, M.B. Falasconi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, in press.
- [4] A. Giaconia, S. Tosti *et al.*, *La Chimica e l'Industria online*, 2022, **6**(3), 52.
- [5] IEA Report. The Future of Hydrogen, June 2019, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [6] <https://www.pnrr-ricerca2.it>
- [7] DM n. 337 del 15 settembre 2022, <https://www.mase.gov.it>
- [8] <https://www.ieahydrogen.org>
- [9] A. Ursua, L.M. Gandia *et al.*, *Proceedings of the IEEE*, 2012, **100**, 410.
- [10] F. Safari, I. Dincer, *Energy Conversion and Management*, 2020, **205**, 112182.
- [11] N. Mohd, J. Nandong, *Chemical Product and Process Modeling*, 2017, **12**, 20170036.

## Innovative Processes for Green Hydrogen Production

This paper presents some innovative processes for the production of hydrogen using renewable sources and feedstock in a circular approach: these include solar-driven thermochemical cycles and high-temperature electrolysis. These processes may play an important role in the production of synthetic fuels when integrated with other processes like methanation or hydrogasification of solid wastes.