



NUOVE FRONTIERE PER LO STOCCAGGIO SICURO DI IDROGENO IN SOLUZIONE ACQUOSA

Secondo i dati diffusi dall'*International Renewable Energy Agency* (IRENA), nel 2022, 131 Paesi responsabili dell'88% del totale delle emissioni di gas serra hanno annunciato politiche di neutralità carbonica. In tale panorama, le proiezioni mostrano che il 70% del processo di mitigazione sarà imputabile a politiche di efficientamento energetico, l'elettificazione di settori strategici e l'utilizzo di fonti rinnovabili. L'idrogeno è universalmente riconosciuto come uno dei vettori energetici che giocherà un ruolo fondamentale nel processo di decarbonizzazione previsto per i prossimi decenni, contribuendo al 10-15% della riduzione di emissioni di gas serra, in particolar modo in quei settori dove le tecnologie alternative sono meno mature, come nell'industria pesante, nei trasporti e nello stoccaggio di surplus energetico [1]. Anche l'Unione Europea ha recentemente delineato politiche energetiche che prevedono, entro il 2030, la realizzazione di elettrolizzatori per un totale di 40 GW per la produzione di 10 milioni di tonnellate di idrogeno verde, anche finanziando la ricerca e promuovendo la collaborazione internazionale [2]. Negli Stati Uniti, la "*Fuel Cell and Hydrogen Energy Association*" (FCHEA) ha recentemente pubblicato un documento sottoscritto da venti multinazionali energetiche, delineando un percorso strategico per la realizzazione di un'economia statunitense dell'idrogeno, individuando tre principali sfide: il miglioramento e la competitività economica di tecnologie di produzione di idrogeno a basso impatto, di trasporto e stoccaggio sicuro ad alto rendimento e di utilizzatori ad alta efficienza [3].

Ad oggi, lo stoccaggio pone alcune tra le principali sfide legate all'impiego capillare e su vasta scala delle tecnologie dell'idrogeno [4]. Questo è da ricondursi principalmente alla mancanza di infrastrutture diffuse e ai problemi intrinseci derivanti dalle proprietà chimico-fisiche dell'idrogeno. L'idrogeno è un gas estremamente leggero, caratterizzato da basse densità, elevata capacità di diffondere attraverso materiali e giunzioni, forte potere riducente, e un intervallo di

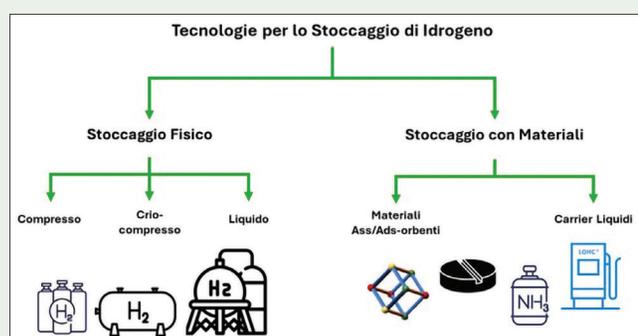


Fig. 1 - Classificazione delle principali tecniche di stoccaggio dell'idrogeno

infiammabilità in aria (4-75%) molto più esteso dei comuni combustibili e vettori energetici che dominano il mercato attuale. Affinché la densità energetica su base volumetrica sia compatibile con le applicazioni tecnologiche è quindi necessario stoccare l'idrogeno in condizioni estreme di alta pressione e/o bassa temperatura. Le tecnologie mature per lo stoccaggio di idrogeno si basano su metodi fisici (Fig. 1) e sono principalmente lo stoccaggio sotto forma di gas pressurizzato (350-700 bar) o liquido a temperature criogeniche fino a -253 °C [5]. Entrambe le soluzioni presentano numerose criticità legate alla gestione e il mantenimento di tali condizioni operative, efficienze energetiche ridotte dai lavori di compressione e liquefazione necessari, e seri rischi per la sicurezza [6, 7].

Studi relativi all'analisi del rischio di sistemi di stoccaggio di idrogeno compresso e liquido, nonché la limitata casistica incidentale raccolta ad oggi, mostrano come il rilascio accidentale in pressione possa evolvere verso scenari quali incendi a torcia (*jet fire*), rottura catastrofica dei serbatoi di contenimento e/o transizioni di fase repentine e violente, risultanti in esplosioni fisiche. Queste possono essere accompagnate incendi di tipo *fireball* o esplosioni di nubi infiammabili, confinate o non confinate - anche a grande distanza dai punti di rilascio - nel caso di scale che prevedano quan-



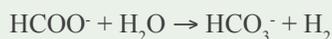
Fig. 2 - Scenari incidentali derivanti dall'utilizzo di idrogeno. Da sinistra verso destra: esplosione e conseguente incendio da fireball di un furgone trasportante idrogeno compresso, Ohio, USA (Credit: WBNS 10TV Columbus, Ohio); simulazione di jet fire da combustibile compresso; conseguenze di esplosione da idrogeno, AB Specialty Silicones, Illinois, USA (Credit: Chemical Safety Board)

titativi di idrogeno dell'ordine del centinaio di chilogrammi (Fig. 2) [8-12].

Per tali motivi, la ricerca scientifica si muove da decenni verso lo sviluppo di sistemi di stoccaggio innovativi che prevedano l'impiego di materiali solidi e liquidi che possano fungere da *carrier* (Fig. 2). Nel primo caso si utilizzano solidi assorbenti e/o adsorbenti come idruri, MOFs (*Metal Organic Frameworks*), materiali carboniosi. Nonostante il grande sforzo in questa direzione, restano numerosi i limiti legati alla variabilità delle condizioni di temperatura e pressione per le fasi di stoccaggio e rilascio, che portano a perdite di efficienza energetica, nonché ad una complessa gestione termica che trova difficoltà ad affermarsi nel trasferimento tecnologico. Inoltre, molte delle classi di materiali citate risultano instabili dopo un limitato numero di cicli di utilizzo e suscettibili di reazioni esplosive quando accidentalmente a contatto con l'aria e/o l'umidità atmosferica. I *carrier* liquidi sono di grande interesse e prevedono l'idrogenazione di composti che possano poi essere successivamente deidrogenati per il rilascio di idrogeno. Anche in questo caso esistono criticità legate alla tossicità e infiammabilità di alcuni dei composti impiegati, nonché alla gestione termica delle reazioni di idrogenazione e deidrogenazione, e all'impiego di catalizzatori che prevedono fasi attive a base di metalli preziosi [5, 13]. Tuttavia, la notevole diffusione industriale di liquidi organici fa sì che i *carrier* liquidi abbiano un notevole interesse per lo stoccaggio nel breve e medio termine, dal momento che, per il loro utilizzo, è possibile ricorrere a infrastrutture mature e consolidate.

In questo ambito, l'attenzione di alcuni gruppi di ricerca si è spostata verso la possibilità di utilizzare *carrier* costituiti da soluzioni acquose di sali organici che possano superare parte dei limiti delle tecnologie attuali [14]. In tale contesto, una collaborazione nata tra gruppi di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, ha

indagato le potenzialità tecnologiche e lo stato dell'arte di un nuovo sistema acquoso basato sull'impiego di formiati [15]. I formiati sono i sali dell'acido formico, non tossici, sicuri, e facilmente ottenibili da processi innovativi e rinnovabili da biomasse. In presenza di acqua e di un opportuno catalizzatore, una reazione di deidrogenazione porta alla formazione di bicarbonati e il rilascio di idrogeno



A differenza della deidrogenazione dell'acido formico che risulta nella formazione competitiva di monossido di carbonio e anidride carbonica, tale reazione di interesse mostra una selettività unitaria a idrogeno. Studi termodinamici recentemente pubblicati [16] mostrano, inoltre, come la temperatura di annullamento dell'energia libera di Gibbs sia prossima ai 50 °C, in dipendenza dello specifico sale adottato. Tale proprietà consente di spostare agevolmente l'equilibrio variando temperatura e pressione in *range* prossimi alle condizioni ambientali. Gli studi pubblicati ad oggi, mostrano che

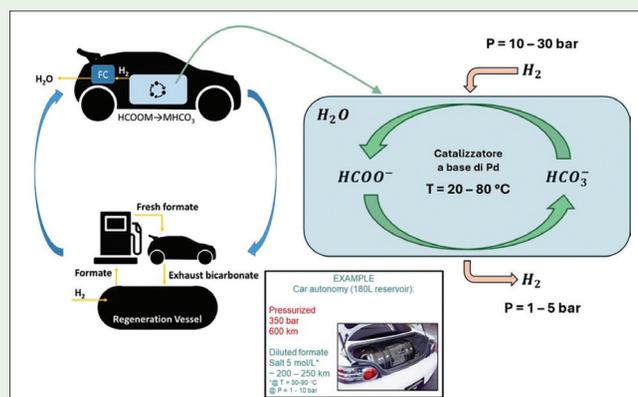


Fig. 3 - Ciclo di interconversione formiato/bicarbonato: condizioni operative ed esempi di potenziali utilizzi per applicazioni mobili (adattato da [15]). L'autonomia riportata per sistemi diluiti omogenei può essere incrementata dall'utilizzo di soluzioni sovrassature

Metodo di stoccaggio	Densità energetica (MJ/L)	T (°C)	P (bar)
Compresso 350 bar	2,5-2,9	Ambiente	350
Compresso 700 bar	2,9-4,9	Ambiente	700
Liquido	6,4-8,0	-253--200	Ambiente
Idruri	9,0-14,0	200-450	20-120
MOF	7,0	-190	100
LOC	7,8	20-250	1-70
Formiato in soluzione acquosa	1,5-5,0	20-90	1-20

Tab. 1 - Confronto tra le densità energetiche volumetriche e le condizioni di rilascio e stoccaggio per le principali tecnologie studiate

la reazione di rilascio di idrogeno può essere favorita tra i 50 e gli 80 °C e pressione ambiente, mentre la fase di idrogenazione può essere agevolmente condotta a temperature nel range 20-80 °C applicando una sovrappressione di idrogeno di poche decine di bar [15]. La possibilità di invertire facilmente la reazione in condizioni simil-ambientali consente di superare gran parte dei limiti associati alla gestione termica dei sistemi chimici di interconversione studiati sino ad oggi. Tali condizioni rendono il sistema un potenziale candidato per lo stoccaggio di idrogeno sia per applicazioni mobili che stazionarie (Fig. 3).

La densità energetica volumetrica di tali sistemi è, in teoria, limitata dalla solubilità dei sali, che consente densità energetiche fino a valori di 1,85 MJ/L per sistemi omogenei (Tab. 1). Tuttavia, la possibilità di lavorare con soluzioni sovrassature, ancora molto poco investigata in letteratura, consentirebbe di aumentare tali densità energetiche fino a valori di 5,00 MJ/L.

L'efficienza energetica di tali sistemi, nonché la loro possibilità di generare potenze compatibili con le applicazioni tecnologiche, dipende in maniera cruciale dalla messa a punto di sistemi catalitici che siano in grado di assicurare cinetiche di rilascio adeguate in condizioni di reazione relativamente blande. I sistemi catalitici messi a punto negli ultimi decenni prevedono l'utilizzo di una fase attiva a base di palladio, eventualmente co-dopata con metalli quali oro, argento, alluminio, su supporti solidi carboniosi o semiconduttori (Tab. 2) [14, 15].

Nonostante non esistano studi esaustivi sull'ottimizzazione delle cinetiche di reazione in vista di applicazioni tecnologiche, i risultati pubblicati ad oggi sono promettenti e già forniscono cinetiche di rilascio dell'idrogeno compatibili con molte delle potenze medie richieste da numerose applicazioni. Un recente studio di letteratura [15] pone in evidenza le principali caratteristiche dei sistemi catalitici realizzati,

Catalizzatore	Prestazioni
Palladio su materiale carbonioso mesoporoso	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C
Palladio su carboni attivi	Buona ciclabilità, attivo tra 20 e 80 °C, rese >90%
Palladio su ossido di grafene ridotto	Buona ciclabilità, attivo tra 80 e 100 °C, rese >90%
Palladio su carbonio dopato (N, P)	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C, rese >90%
Palladio o palladio/argento su TiO ₂	attivo tra 20 e 80 °C
Ossido di palladio su nanotubi di titanato	Buona ciclabilità, attivo a 25 °C, testato solo per la deidrogenazione
Palladio/alluminio nanoporoso non supportato	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C, rese fino a 87%
Palladio/oro su ossido di grafene ridotto	attivo tra 30 e 80 °C, rese >90%

Tab. 2 - Principali sistemi catalitici eterogenei proposti in letterature e loro prestazioni [15]

mettendoli in relazione alle potenze di diverse applicazioni tecnologiche. In particolare, le cinetiche di reazione assicurate dai sistemi studiati sono confrontate con le curve di iso-potenza media (Fig. 4) per diverse applicazioni tecnologiche, in funzione del volume di stoccaggio necessario per sostenere le diverse applicazioni con soluzioni omogenee di formiato e utilizzatori con un'efficienza del 50%. I risultati riportati in Fig. 4 dimostrano che, adottando i migliori sistemi catalitici disponibili, volumi di stoccaggio fino all'ordine di 1 m³ di soluzione sarebbero in grado di assicurare agli utilizzatori potenze medie compatibili con quelle richieste da trasporti su strada e rotaia. Applicazioni nell'ambito delle potenze elettriche comunemente richieste da edifici civili e commerciali sembrerebbero essere di ancor più semplice attuazione.

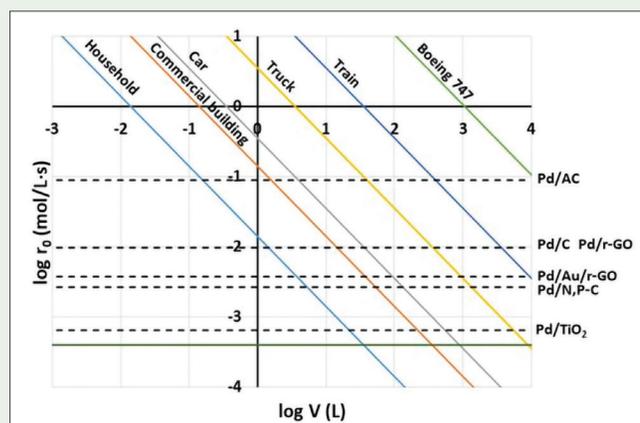


Fig. 4 - Curve di iso-potenza media per diverse applicazioni. Volume di stoccaggio necessario ad assicurare potenze per utilizzatori con il 50% di efficienza e soluzioni omogenee di formiato in funzione delle cinetiche di reazione di alcuni dei principali sistemi catalitici riportati in letteratura (adattato da [15])

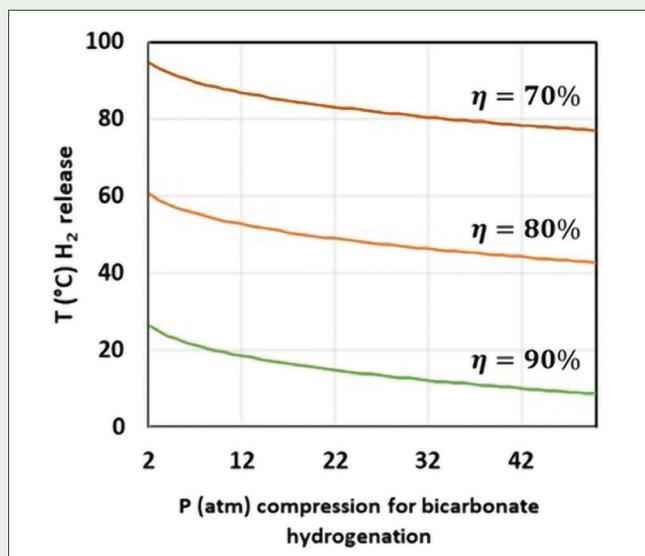


Fig. 5 - Efficienza energetica del sistema di stoccaggio basato su soluzioni acquose di formiato e bicarbonato in funzione delle condizioni operative (adattato da [15])

Studi preliminari sulle efficienze energetiche di tale sistema [15] mettono in luce come le principali perdite siano da imputare al riscaldamento delle soluzioni acquose alla temperatura di reazione richiesta, nonché alla compressione dell'idrogeno nella fase di idrogenazione. In Fig. 5 si riportano le efficienze energetiche del sistema di stoccaggio al variare della temperatura di reazione e della pressione per la fase di idrogenazione. Considerando i dati medi ad oggi pubblicati, che prevedono temperature di circa 70 °C e pressioni per l'*uptake* tra i 20 e i 30 bar, l'efficienza energetica si attesta tra il 70 e il 75%, paragonabile a quella dei sistemi basati sull'impiego di batterie al litio o idrogeno liquido, ma ancora inferiori rispetto ai sistemi a idrogeno compresso. In tal senso, la messa a punto di sistemi catalitici che possano lavorare a temperature simil-ambientali, risulta la principale sfida per un incremento dell'efficienza.

Al di là delle limitazioni attuali, il sistema di stoccaggio basato sull'utilizzo di formiati in soluzione acquosa offre innegabili vantaggi anche dal punto di vista della sicurezza e del rischio. La percezione pubblica del rischio costituisce uno degli aspetti fondamentali per l'accettazione sociale delle tecnologie dell'idrogeno, in particolar modo laddove si prevedano utilizzi capillari e decentralizzati. Il sistema emergente offre caratteristiche di sicurezza intrinseca legate in primo luogo alla possibilità di realizzare lo stoccaggio in condizioni prossime a quelle ambientali. Inoltre, la presenza di acqua nel sistema fa sì che, anche in presenza di scenari incidentali esterni e/o effetti domino, la diluizione con vapore acqueo dell'idrogeno accidentalmente rilasciato inertezz

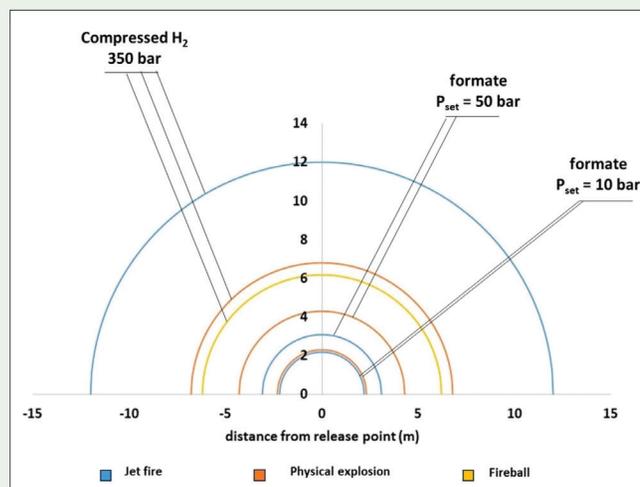


Fig. 6 - Mappe di rischio interessate da una probabilità di decesso del 50% per sovrappressione e flusso termico derivanti da scenari incidentali riguardanti un singolo serbatoio di stoccaggio contenente 4,7 kg di H₂. Idrogeno compresso a 350 bar vs. soluzione acquosa di formiati a diversi valori della pressione delle valvole di rilascio P_{set} (adattato da [17])

il sistema, riducendo la probabilità di innesco e le conseguenze di eventuali incendi e/o esplosioni, grazie alla riduzione della trasmissività dell'aria e della temperatura adiabatica di fiamma, portando alla sostanziale riduzione del flusso termico per irraggiamento e della velocità di propagazione di fiamma [17]. A titolo di esempio, in Fig. 6, si riportano le mappe di rischio recentemente pubblicate [17] relative a scenari incidentali derivanti da un incendio in prossimità di un serbatoio di stoccaggio standard da 4,7 kg di idrogeno; le curve mettono in evidenza la minore estensione delle aree affette da scenari incidentali anche in condizioni di perdita di controllo derivanti da deviazioni dalle normali condizioni operative.

In definitiva, lo stoccaggio di idrogeno tramite interconversione ciclica catalitica di formiato e bicarbonato si delinea come un metodo alternativo sicuro, con promettenti margini di miglioramento dal punto di vista delle efficienze energetiche e possibilità di utilizzo nel settore mobile e stazionario. L'implementazione tecnologica sarà determinata dagli avanzamenti della ricerca in tre settori cruciali:

- la messa a punto di sistemi catalitici efficienti, resistenti alla disattivazione, che assicurino velocità di reazione adeguate in condizioni quanto più prossime a quelle ambientali;
- la realizzazione e la gestione di sistemi sovrasaturi eterogenei che consentano di aumentare le densità energetiche volumetriche;
- la realizzazione di impianti pilota che prevedano l'accoppiamento con serbatoi polmone che possano assicurare potenze variabili degli utilizzatori.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen> (23/03/2024)
- [2] Q. Hassan, S. Algburi *et al.*, *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, **184**, 1069; <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.030>
- [3] <https://static1.squarespace.com/static/53ab1fdee4b0bef0179a1563/t/5e7ca9d6c8fb3629d399fe0c/1585228263363/Road+Map+to+a+US+Hydrogen+Economy+Full+Report.pdf>
- [4] H. Li, X. Cao *et al.*, *Energy Reports*, 2022, **8**, 6258 <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.04.067>
- [5] M.R. Usman, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **167**, 112743. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>
- [6] L. Guo, J. Su *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **51**, 1055. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.248>
- [7] Z. Yao, W. Qi *et al.*, *Energies*, 2023, **16**, 7727. <https://doi.org/10.3390/en16237727>
- [8] M. Dadashzadeh, S. Kashkarov *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 6462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.195>
- [9] R. Moradi, K.M. Growth, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 12254. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
- [10] S.T. Le, T.N. Nguyen *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 2861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.082>
- [11] X. Wang, B. Li *et al.*, *Journal of Energy Storage*, 2023, **72**, 108455. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108455>
- [12] Q. Ba, Z. Zhao *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **51**, 917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.265>
- [13] E. Rivard, M. Trudeau *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- [14] A. Bahuguna, Y. Sasson, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 1258. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002433>
- [15] M. Calabrese, D. Russo *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2023, **173**, 113102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113102>
- [16] D. Russo, M. Calabrese, *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, **47**, 31370. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.033>
- [17] D. Russo, R. Andreozzi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **65**, 421. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.069>

Chemistry Europe Fact Sheet

16 chemical societies, 15 European countries.
Family of high-quality scholarly chemistry journals,
covering a very broad range of disciplines.

Evaluate, publish, disseminate, and amplify the scientific
excellence of chemistry researchers from around the globe
in high-quality publications.

Societies:
[www.chemistryviews.org/
chemistry-europe-member-societies/](http://www.chemistryviews.org/chemistry-europe-member-societies/)

Hub:
www.chemistry-europe.org

Association

Mission

3 per year, free

Newsletter



Chemistry
Europe

Science
news
magazine

ChemistryViews

What is happening in
the global chemistry
community

www.chemistryviews.org/register/

www.chemistryviews.org

Fellows
Program

Award

Recognizes members for their outstanding
achievements.

Recognizes outstanding
contributions to chemistry.

www.chemistryviews.org/fellows/

www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward/



@ChemEurope

Hub:

www.chemistry-europe.org



[linkedin.com/company/
chemeurope/](https://linkedin.com/company/chemeurope/)