

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000089295
Data Deposito	30/12/2015
Data Pubblicazione	30/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	25	В	1	04

Titolo

PROCEDIMENTO DI REGOLAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DI UN ELETTROLITA IN UN IMPIANTO COMPRENDENTE UNA FUEL CELL

DESCRIZIONE

PROCEDIMENTO DI REGOLAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DI UN ELETTROLITA IN UN IMPIANTO COMPRENDENTE UNA FUEL CELL

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto comprendente una fuel cell, del tipo precisato nel preambolo della prima rivendicazione.

5

10

15

20

Sono attualmente note le fuel cell, o celle a combustibile. Esse sono utilizzate per la realizzazione e lo stoccaggio di energia elettrica a partire da reazioni chimiche di unione di idrogeno, predisposto in appositi serbatoi, e ossigeno, anch'esso predisposto in appositi serbatoi o presente nell'ambiente, per realizzare molecole d'acqua ed ottenere energia elettrica dalla reazione.

Un particolare impianto comprendente fuel cell è descritto nella domanda di brevetto EP-A-2 529 440 della stessa richiedente. Tale impianto comprende, oltre a fuel cell, anche un impianto di elettrolizzazione, in cui un elettrolizzatore separa l'acqua in idrogeno e ossigeno, che sono poi stoccati in serbatoi separati. I detti idrogeno e ossigeno stoccati in serbatoi separati possono, in un secondo momento, realizzare la generazione di acqua ed energia elettrica propria della fuel cell stessa. In tal caso, l'impianto comprendente le fuel cell e l'elettrolizzatore è in grado di gestire i picchi e le carenze della fornitura di energia elettrica, dati ad esempio da una fornitura della rete non omogenea o da fonti di energia soggette a variazioni di potenza in entrata, quali l'eolico e il solare, in modo tale da ottimizzare la fornitura di energia elettrica in funzione della richiesta.

I detti impianti comprendenti fuel cell utilizzano elettroliti, sia per le reazioni di elettrolizzazione che per la generazione di energia elettrica e acqua.

25 Gli elettroliti possono essere ad esempio costituiti da una soluzione acquosa

avente appunto acqua come solvente e un soluto ad esempio di tipo alcalino, che ne aumenta la conducibilità elettrica, quale l'idrossido di sodio o l'idrossido di potassio.

Nelle reazioni di elettrolizzazione, l'elettrolita all'interno dell'elettrolizzatore comprende acqua che è consumata nella reazione di idrolisi per la produzione di idrogeno e ossigeno e che viene periodicamente o costantemente reintegrata. Nello stesso tempo l'ossigeno e l'idrogeno, man mano che sono prodotti, sono inviati a due serbatoi di stoccaggio.

5

10

25

Nelle reazioni di produzione di energia elettrica e acqua nelle fuel cell di tipo alcalino, invece, l'elettrolita, impregna una matrice porosa che realizza la separazione tra anodo e catodo all'interno della fuel cell. Tale elettrolita può essere ad esempio una soluzione acquosa alcalina, comprendente idrossido di potassio ad esempio al 30%.

In tutti i casi, l'elettrolita deve mantenere un range ottimale predeterminato di conducibilità elettrica, corrispondente a un range predeterminato di soluto disciolto per garantire l'efficienza del processo.

La tecnica nota descritta comprende alcuni importanti inconvenienti.

Infatti, a causa di fenomeni secondari, la conducibilità dell'elettrolita varia nel tempo durante la realizzazione dei descritti processi.

20 In particolare, negli elettrolizzatori, il soluto dell'elettrolita è in parte accidentalmente trasportato ai serbatoi di stoccaggio di idrogeno e ossigeno perché trascinato da questi ultimi.

Nelle fuel cell, altri eventi non desiderati, quale l'avvelenamento da anidride carbonica, che provoca la precipitazione del carbonato di potassio (K₂CO₃), possono ridurre o comunque variare la concentrazione di soluto

nell'elettrolizzatore.

5

10

20

Nel corso degli anni sono stati studiati diversi dispositivi e sistemi per porre rimedio alla variazione di concentrazione del soluto nelle soluzioni. Tali dispositivi si basano in particolare sulla misurazione dell'alcalinità dell'elettrolita e sull'eventuale reintegro, o diluizione, di soluto all'interno dello stesso.

Tali dispositivi non hanno però raggiunto i risultati desiderati, in particolare a causa di una continua variazione, non sempre prevedibile, dell'alcalinità della soluzione e quindi della concentrazione di soluto.

Inoltre, il contenimento e il trasporto di soluti allo stato liquido, per le soluzioni elettrolitiche, è molto problematico, visto che gli stessi sono molto corrosivi.

In questa situazione il compito tecnico alla base della presente invenzione è ideare un procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto comprendente una fuel cell in grado di ovviare sostanzialmente agli inconvenienti citati.

15 Nell'ambito di detto compito tecnico è un importante scopo dell'invenzione ottenere un procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto comprendente una fuel cell che funzioni con precisione.

Un altro importante scopo dell'invenzione è realizzare un procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto comprendente una fuel cell che sia semplice ed economico, e non necessiti l'impiego di materiali ad elevata resistenza chimica.

Il compito tecnico e gli scopi specificati sono raggiunti da un procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto comprendente una fuel cell come rivendicato nelle annesse rivendicazioni indipendenti.

25 Esecuzioni preferite sono evidenziate nelle rivendicazioni dipendenti.

Le caratteristiche ed i vantaggi dell'invenzione sono di seguito chiariti dalla descrizione dettagliata di esecuzioni preferite dell'invenzione, con riferimento agli uniti disegni, nei quali:

la Fig. 1 schematizza l'impianto secondo l'invenzione.

5

10

15

25

Nel presente documento, le misure, i valori, le forme e i riferimenti geometrici (come perpendicolarità e parallelismo), quando associati a parole come "circa" o altri simili termini quali "pressoché" o "sostanzialmente", sono da intendersi come a meno di errori di misura o imprecisioni dovute a errori di produzione e/o fabbricazione e, soprattutto, a meno di una lieve divergenza dal valore, dalla misura, dalla forma o riferimento geometrico cui è associato. Ad esempio, tali termini, se associati a un valore, indicano preferibilmente una divergenza non superiore al 10% del valore stesso.

Inoltre, quando usati, termini come "primo", "secondo", "superiore", "inferiore", "principale" e "secondario" non identificano necessariamente un ordine, una priorità di relazione o posizione relativa, ma possono essere semplicemente utilizzati per più chiaramente distinguere tra loro differenti componenti.

Con riferimento alle Figure, l'impianto secondo l'invenzione è globalmente indicato con il numero 1.

Come in seguito descritto esso comprende un elettrolita e mezzi di reintegro dell'elettrolita presente nel detto impianto.

Con il termine elettrolita si intende una soluzione in cui il solvente è acqua distillata e il soluto è una sostanza solida in condizioni standard e preferibilmente alcalina. In particolare il soluto è idrossido di sodio (NaOH) o idrossido di potassio (KOH) o altre sostanze ancora. Tale soluto aumenta la conducibilità ionica dell'elettrolita e deve essere mantenuto in determinati intervalli di concentrazione. Ad esempio, i

detti soluti, sono preferibilmente presenti in percentuali comprese tra il 20% ed il 40% e più preferibilmente tra il 25% ed il 35%.

L'impianto 1 comprende almeno una camera di reazione 2, che può essere costituita in particolare da una o più fuel cell 20 o da un elettrolizzatore 25.

- La fuel cell 20, detta anche cella a combustibile, è usualmente disposta in una pluralità di unità impilate. Le unità impilate sono in genere denominate fuel cell stack o pile a combustibile. Nel presente testo, per semplicità, il fuel cell stack sarà denominato semplicemente fuel cell, anche perché la fuel cell 20 potrebbe essere una sola.
- 10 La fuel cell 20 è atta a far reagire molecole di idrogeno (H₂) e ossigeno (O₂) per realizzare acqua ed energia elettrica, secondo il fenomeno che avviene, in maniera di per se nota nelle fuel cell.

In particolare la reazione prevede una ossidazione all'anodo:

15 una riduzione al catodo:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

ed una reazione complessiva che porta al risultato:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{energia elettrica} + \text{calore}.$$

L'energia elettrica ottenuta è quindi immediatamente utilizzabile per il normale 20 utilizzo.

Ogni fuel cell 20 comprende, in maniera nota, due elettrodi 21, realizzati tipicamente con una struttura a doppio strato comprendente uno strato elettrocatalitico, uno idrofobico e una matrice porosa 22 separante i detti elettrodi e atta a contenere l'elettrolita saturo.

25 Il detto elettrolita, nella fuel cell 20, è preferibilmente di tipo alcalino, ad esempio

del tipo precedentemente descritto. Esso consente lo scambio di ioni tra i due elettrodi 21 e quindi la realizzazione delle reazioni precedentemente descritte.

L'impianto 1 comprende inoltre, preferibilmente, un elettrolizzatore **25**, ossia un dispositivo, di per se noto, atto a creare molecole di ossigeno (O₂) e idrogeno (H₂) dall'idrolisi delle molecole d'acqua.

L'elettrolizzatore 25 realizza quindi una reazione opposta a quella sopra indicata.

Esso comprende almeno una cella elettrolitica **26** e due elettrodi **27** immersi nell'elettrolita. L'elettrolizzatore 25 comprende preferibilmente una pluralità di celle elettrolitiche 26.

10 L'elettrolita è preferibilmente del tipo precedentemente descritto. Esso, in particolare il solvente, ossia l'acqua, é atto a fornire la materia prima per la reazione di elettrolisi, ossia:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

5

20

Tale reazione avviene, in maniera nota, in seguito all'applicazione di energia 15 elettrica agli elettrodi 27 e per ottenere la separazione tra ossigeno (O2) e idrogeno (H2).

Il solvente si consuma quindi costantemente e l'impianto comprende mezzi di reintegrazione del solvente stesso, non illustrati e di per loro noti.

L'impianto 1 comprende inoltre, preferibilmente almeno un serbatoio intermedio 4, in connessione di passaggio fluido con la camera di reazione 2, ed in particolare con l'elettrolizzatore 25, è inoltre preferibilmente in connessione di passaggio fluido con la matrice porosa 22 includente l'elettrolita presente nelle fuel cell 20.

Il serbatoio intermedio 4 è atto a contenere almeno l'elettrolita per le dette reazioni.

25 Ad esempio nell'elettrolizzatore 25 il serbatoio intermedio 4 è costituito da un

cosiddetto serbatoio di separazione 40, di per se noto.

5

10

25

Il serbatoio di separazione 40 comprende, per sommi capi, due contenitori 41 separati, preferibilmente sostanzialmente cilindrici, uno per l'idrogeno ed uno per l'ossigeno allo stato gassoso. Detti contenitori sono in reciproca connessione di passaggio fluido. La detta connessione è presente opportunamente sul fondo dei contenitori. Inoltre, nei contenitori 41, almeno la connessione, l'ingresso della connessione nei contenitori 41 e almeno parte dei contenitori 41 è occupata da un battente di liquido costituito dall'elettrolita. La porzione occupata dall'elettrolita è a sua volta in connessione di passaggio fluido con l'elettrolita nella camera di reazione 2, e in particolare nella cella elettrolitica 26, e inoltre separa i gas (ossigeno (O₂) e idrogeno (H₂)) presenti negli stessi contenitori.

Inoltre, tra i serbatoi 41 e la camera di reazione 2, in particolare l'elettrolizzatore 25, preferibilmente presente uno scambiatore di calore, utile al condizionamento termico dell'elettrolita circolante.

15 I detti contenitori 41 potrebbero anche essere in connessione di passaggio fluido con la matrice porosa 22 delle fuel cell 20, oppure un semplice serbatoio includente l'elettrolita potrebbe essere in connessione con la stessa matrice porosa 22.

Le descritte connessioni di passaggio fluido sono inoltre, opportunamente, apribili

20 e chiudibili a comando per mezzo di valvole o simili.

L'impianto 1 comprende, inoltre, vantaggiosamente, mezzi di misurazione 5 della concentrazione di soluto nell'elettrolita presente nella camera di reazione 2. Tali mezzi di misurazione 5 comprendono, preferibilmente, un densimetro e/o un conducimetro e/o un sensore ottico, quale un rifrattometro. Quest'ultimo è preferito perché evita il problema della resistenza chimica all'elettrolita dei materiali

costituenti il sensore stesso e poiché non necessita di essere a contatto con la sostanza per poter effettuare la misura.

L'impianto 1 comprende, inoltre, vantaggiosamente, mezzi di reintegro 6 di soluto nell'elettrolita, funzionalmente connessi ai mezzi di misurazione 5 della concentrazione di soluto e mezzi di controllo 7, preferibilmente di tipo elettrico o elettronico, quali un PLC, un computer o simili. I mezzi di controllo 7 sono funzionalmente connessi ai mezzi di reintegro 6 e dei mezzi di misurazione 5, che sono consequentemente reciprocamente funzionalmente connessi.

5

10

15

20

25

I mezzi di reintegro 6 del soluto nell'elettrolita, comprendono mezzi di premiscelazione 60 del soluto allo stato solido in acqua, per realizzare una soluzione di reintegro, e mezzi di immissione 65 della soluzione di reintegro nella camera di reazione 2.

I mezzi di pre-miscelazione 60 comprendono un serbatoio di miscelazione 61, separato dalla camera di reazione 2 e preferibilmente un dispositivo miscelatore, ad esempio di tipo meccanico o simile.

Il serbatoio di miscelazione 61 ha un volume noto ed è nota la proporzione del volume del serbatoio di miscelazione 61 con il volume occupato dall'elettrolita in tutto l'impianto.

I mezzi di pre-miscelazione 60 possono inoltre comprendere secondi mezzi di misurazione 62 della concentrazione di soluto nell'elettrolita presente nel serbatoio di miscelazione 61, preferibilmente di tipo analogo ai mezzi di misurazione 5, precedentemente descritti.

I mezzi di pre-miscelazione 60 comprendono inoltre un dosatore **63** del soluto, atti a versare e preferibilmente anche a misurare, detto soluto all'interno del serbatoio di miscelazione 61.

I mezzi di immissione 65, possono comprendere un condotto di connessione, una valvola per la chiusura o apertura del detto condotto e mezzi di attivazione del flusso, ad esempio una pompa o un semplice opportuno posizionamento gravitazionale.

I mezzi di immissione 65 sono in connessione di passaggio fluido con il serbatoio di miscelazione 61 e con la camera di reazione 2. La connessione di passaggio fluido con quest'ultima avviene preferibilmente tramite il serbatoio intermedio 4. Infatti, i mezzi di immissione 65 sono in connessione di passaggio fluido preferibilmente direttamente con il serbatoio intermedio 4, e in particolare con il battente liquido di elettrolita alla base dei contenitori 41.

I mezzi di pre-miscelazione 60 possono inoltre comprendere un sistema di condizionamento termico per ridurre la temperatura innalzata dalle reazioni esotermiche di dissoluzione del soluto che avvengono nel serbatoio di miscelazione 61. Il sistema di condizionamento termico può inoltre essere rifornito di fluido refrigerante dallo stesso sistema di condizionamento che rifornisce lo scambiatore di calore tra i serbatoi 41 e la camera di reazione 2.

15

25

Il funzionamento dell'impianto 1 precedentemente descritto in termini strutturali è il seguente. Esso definisce un nuovo procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita.

20 L'impianto 1 è attivato in maniera di per se nota, insieme alle fuel cell 20 ed all'elettrolizzatore 25, che funzionano secondo metodi e procedimenti di per loro noti.

La fuel cell 20 produce quindi energia elettrica e acqua a partire da idrogeno e ossigeno, presente nei serbatoi 41, mentre l'elettrolizzatore 25, al contrario, produce idrogeno e ossigeno a partire da acqua ed energia elettrica.

Durante il funzionamento della camera di reazione 2 la concentrazione del soluto nell'elettrolita può variare, in particolare diminuire.

Ad esempio, nella fuel cell 20 può interagire con altri elementi, quale la CO₂ presente in ambiente e precipitare.

5 Nell'elettrolizzatore 25, invece, il soluto può essere trascinato fuori dalla camera dei gas in uscita dal sistema.

Il soluto, in entrambe i casi può precipitare per altre cause.

10

15

20

misurazione 5

Durante il funzionamento l'elettrolita presente nell'elettrolizzatore 25 è, inoltre, sempre in connessione di passaggio fluido con il serbatoio intermedio 4 e costantemente reintegrato di solvente consumato nella reazione di elettrolisi.

Durante il funzionamento usuale, ha luogo una fase di misurazione della concentrazione di soluto in detto elettrolita all'interno della camera di reazione 2, tale misurazione è realizzata costantemente, e preferibilmente periodicamente. Tale fase di misurazione è preferibilmente attuata per mezzo dei descritti mezzi di

I mezzi di controllo 7 monitorano costantemente la concentrazione di soluto e, se questa scende al di sotto di una soglia predeterminata, ha luogo una fase di reintegrazione dell'elettrolita, preferibilmente attuata tramite i mezzi di reintegro 6. In particolare, durante la fase di reintegrazione può avere luogo una fase di calcolo della quantità di soluto che deve essere reintegrata e/o della

Ha quindi luogo una fase di pre-miscelazione, nella quale, la quantità di soluto è misurata dal dosatore 63 e immessa nel serbatoio di miscelazione 61, parte dei mezzi di pre-miscelazione 60.

25 Oppure, la quantità di soluto è misurata anche, o solo, a posteriori, tramite i

concentrazione di soluto che dovrà avere la soluzione di reintegro.

secondi mezzi di misurazione 62 della concentrazione di soluto nell'elettrolita presente nel serbatoio di miscelazione 61.

Il miscelatore meccanico omogeneizza e crea la soluzione di reintegro, ovviamente più concentrata dell'elettrolita.

Ha poi luogo una fase di immissione, nella quale la soluzione di reintegro è immessa nella camera di reazione 2. Tale fase di immissione è ottenuta preferibilmente tramite i mezzi di immissione 65 e attraverso il serbatoio intermedio 4 come precedentemente descritto.

La soluzione di reintegro, essendo liquida si omogenizza rapidamente all'interno dell'elettrolita e ne ripristina la concentrazione ideale.

Il procedimento e l'impianto 1 secondo l'invenzione conseguono importanti vantaggi.

Infatti, il richiedente ha sorprendentemente scoperto che le imprecisioni nel reintegro degli elettroliti dei sistemi noti erano dovute, in particolare, a variazioni locali di concentrazioni misurate durante la dissoluzione del soluto solido nell'elettrolita. Tale dissoluzione era infatti troppo prolungata nel tempo e con effetti locali troppo marcati.

15

20

Al contrario l'uso di una soluzione di reintegro pre-miscelata, consente di ottenere una velocità di reintegro, nell'elettrolita, molto maggiore e fino a due ordini di grandezza superiore.

Inoltre, il procedimento 1 consente di trattare, per la stragrande maggioranza del processo e del tempo, un soluto solido, molto meno chimicamente aggressivo e più contenibile dell'elettrolita liquido.

L'impianto 1 è quindi semplice ed economico nella realizzazione e nella gestione.

25 L'invenzione è suscettibile di varianti rientranti nell'ambito del concetto inventivo

definito dalle rivendicazioni.

Ad esempio, come chiaro dalla precedente descrizione, le fuel cell 20 possono non essere interessate dal reintegro del soluto o possono non avere una soluzione elettrolitica, come ad esempio le fuel cell di tipo PEM o altre ancora.

5 In tale ambito tutti i dettagli sono sostituibili da elementi equivalenti ed i materiali, le forme e le dimensioni possono essere qualsiasi.

RIVENDICAZIONI

- Procedimento di regolazione della composizione di un elettrolita in un impianto (1) comprendente una fuel cell (20),
- detto elettrolita essendo una soluzione avente come solvente acqua e come
 soluto una sostanza che ne aumenta la conducibilità elettrica,
 - detto impianto (1) comprendendo almeno una camera di reazione (2), che utilizza detto elettrolita,
 - detto procedimento di regolazione comprendendo:

10

15

20

- una fase di misurazione della concentrazione di soluto in detto elettrolita, ed
- essendo caratterizzato dal fatto di comprendere: una fase di reintegrazione di soluto in detto elettrolita, funzionalmente connessa a detta fase di misurazione della concentrazione di soluto, costituita da:
 - una pre-miscelazione, in un serbatoio di miscelazione, separato da detta camera di reazione (2), di detto soluto allo stato solido in acqua, con conseguente dissoluzione di detto soluto e realizzazione di una soluzione di reintegro,
 - una successiva immissione di detta soluzione di reintegro in detta camera di reazione (2).
 - 2. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detta immissione di detta soluzione di reintegro in detta camera di reazione (2) avviene attraverso l'immissione di detta soluzione di reintegro in un serbatoio intermedio (4), in connessione di passaggio fluido con detta camera di reazione (2).
 - 3. Procedimento secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui una detta camera di reazione (2) è un elettrolizzatore (25).
- 4. Procedimento secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui una25 detta camera di reazione (2) è una fuel cell (20).

- 5. Procedimento secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui detta fase di reintegrazione di soluto comprende il calcolo della quantità di soluto necessaria.
- 6. Procedimento secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui detta fase di reintegrazione di soluto comprende la misurazione della concentrazione di soluto in detta soluzione di reintegro.
 - 7. Impianto (1) comprendente una fuel cell (20) e un elettrolita, costituito da una soluzione avente come solvente acqua e come soluto una sostanza che ne aumenta la conducibilità elettrica,
- 10 detto impianto (1) comprendendo:

5

15

20

25

- una camera di reazione (2), che utilizza detto elettrolita,
- mezzi di misurazione (5) della concentrazione di soluto in detto elettrolita, ed
- essendo **caratterizzato dal fatto** di comprendere: mezzi di reintegro (6) di soluto in detto elettrolita, funzionalmente connessi a detti mezzi di misurazione (5) della concentrazione di soluto, comprendenti:
 - mezzi di pre-miscelazione (60), in un serbatoio di miscelazione (61), separato da detta camera di reazione (2), di detto soluto allo stato solido in acqua, con conseguente soluzione di detto soluto e realizzazione di una soluzione di reintegro.
- mezzi di immissione (65) di detta soluzione di reintegro in detta camera di reazione.
 - 8. Impianto secondo la rivendicazione precedente, in cui detti mezzi di immissione (65) sono connettibili, in connessione di passaggio fluido, con un serbatoio intermedio (4), in connessione di passaggio fluido con detta camera di reazione (2).

- 9. Impianto secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui una detta camera di reazione (2) è un elettrolizzatore (25).
- 10. Impianto secondo una o più rivendicazioni precedenti, in cui detti mezzi
 di pre-miscelazione (60) possono inoltre comprendere un sistema di
 5 condizionamento termico per ridurre la temperatura in detto serbatoio di miscelazione (61).

