

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000029045
Data Deposito	16/11/2021
Data Pubblicazione	16/05/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	B	3	24

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	B	32	05

Titolo

PROCESSO E APPARATO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CRACKING DI METANO E DI IDROCARBURI A BASSA EMISSIONE DI CO₂?

Descrizione del brevetto per invenzione dal titolo:

"PROCESSO E APPARATO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CRACKING DI METANO E DI IDROCARBURI A BASSA EMISSIONE DI CO₂" a nome della NEXTCHEM SPA, di nazionalità italiana, con sede in Via di Vannina, 88/94 - 00156 - Roma (RM).

Inventori designati: Michael Epstein, Iaquaniello Gaetano, Annarita Salladini, Alessia Borgogna, Emma Palo.

DESCRIZIONE

Il trovato riguarda un processo ed un apparato per lo sviluppo di una reazione di cracking di alimentazioni idrocarburiche al fine di ottenere una corrente di idrogeno gassoso e carbonio solido mediante un processo che minimizzi od elimini totalmente le emissioni di CO₂ in atmosfera; ciò è ottenibile, secondo la presente invenzione, mediante un processo in cui la reazione di cracking si sviluppa all'interno di un bagno di fusione costituito da metalli fusi e/o sali fusi in cui il calore necessario alla reazione di cracking viene fornito dalla corrente elettrica ottenuta applicando un campo elettrico mediante elettrodi direttamente immersi in detto bagno di fusione.

É noto che la conversione del gas naturale o di altri

idrocarburi in H_2 , può essere realizzata con diversi metodi; tra quelli oggi più utilizzati si possono citare, ad esempio, lo steam reforming (SR), il reforming autotermico (ATR), l'ossidazione parziale con catalizzatore (CPO), o senza catalizzatori (POx). In particolare l'ossidazione parziale in assenza di catalizzatore (POx) è utilizzata preferibilmente per la gassificazione di residui pesanti derivanti da attività di raffineria, od anche per la gassificazione di coke od altri composti originati da biomasse.

In tutte le tecnologie citate, gli atomi di carbonio vengono convertiti in anidride carbonica (CO_2) determinando un'importante emissione di CO_2 associata alla produzione di detto H_2 .

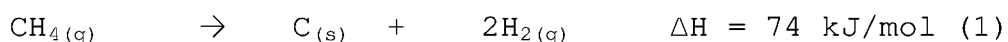
Ad esempio, lo Steam Reforming di gas naturale (NG) viene comunemente utilizzato per la produzione di circa il 94%v/v della produzione mondiale di H_2 ; questo processo emette circa 10 kg di CO_2 per kg di H_2 prodotto.

Pertanto un apparato per la conversione in H_2 di gas naturale (NG), o comunque di idrocarburi, che eviti o comunque minimizzi le emissioni di CO_2 , è altamente desiderabile.

Da questo punto di vista il cracking del gas naturale

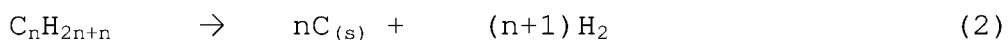
all'interno di un mezzo fuso, ad esempio in un metallo fuso e/o sale fuso in presenza od in assenza di un catalizzatore, è un'opzione ed un'alternativa molto interessante per la produzione di H_2 senza emissioni di CO_2 .

Come noto la reazione di cracking del metano (1) è sufficientemente endotermica, come risulta dalla reazione seguente:



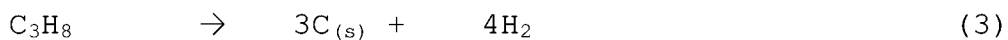
Tuttavia il cracking del metano è solo un esempio del caso più semplice di un'ampia gamma di idrocarburi saturi che possono essere scissi per rottura del legame C-H.

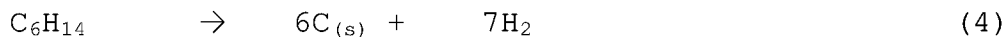
Infatti considerando che la formula generale per gli idrocarburi aciclici saturi, cioè gli alcani, è C_nH_{2n+2} , la reazione di cracking generale può essere scritta come segue:



Inoltre gli alcani possono essere ramificati e/o idrocarburi ciclici saturi, oltre a molecole lineari, e sono la base dei combustibili petroliferi.

Esempi specifici di cracking di alcani sono presentati nelle reazioni 3 e 4 rispettivamente per il propano e per l'esano:





Nelle configurazioni di reattori a metalli liquidi e/o sali fusi, note allo stato dell'arte e precedentemente descritte ed in cui si verifica la reazione di cracking del metano, si ricorre generalmente ad un riscaldamento esterno, realizzato ad esempio mediante forni, attraverso i quali il calore della combustione è trasferito al mezzo fuso. Chiaramente se per il riscaldamento del reattore si utilizzano combustibili fossili, il loro utilizzo è tale che questi sono degli emettitori di CO_2 e ciò vanificherebbe parte del risparmio di emissioni di CO_2 che invece si otterrebbe sfruttando il processo secondo la reazione (1) per produrre H_2 , ove non si produce CO_2 .

Analogamente bruciare H_2 è una possibile soluzione al problema delle emissioni di CO_2 , ma evidentemente riduce l'attrattiva del prodotto finale di H_2 , che inesorabilmente verrà consumato per sopperire alle necessità termiche del reattore.

Sono noti processi in cui il riscaldamento viene effettuato da elementi elettrici che circondano il reattore, riscaldando le sue pareti; dette pareti calde trasmettono quindi il calore al metallo fuso, ad esempio stagno, per convezione e conduzione.

In un reattore di capacità industriale questo metodo crea un gradiente di temperatura tra la parete e la massa del metallo fuso, provocando un riscaldamento non uniforme che si riflette in una diminuzione della resa di conversione del CH_4 o, più in generale, degli idrocarburi.

Inoltre nel processo di cracking di CH_4 all'interno del metallo liquido, nel reattore si formano bolle di gas, legate alla distribuzione del gas di alimentazione all'interno del letto di metallo fuso; ciò comporta, per le tecnologie che sfruttano il riscaldamento esterno, una riduzione nel trasferimento di calore dalla parete alla massa, dovuto proprio alla generazione di un gradiente di temperatura maggiore, da cui deriva, oltre alla riduzione dell'efficienza del riscaldatore elettrico, anche un accorciamento della vita dello stesso.

Infine sempre nei reattori di capacità industriali la combinazione della temperatura di esercizio (900-1300°C) e del mezzo fuso, ad esempio stagno, non consente la costruzione di pareti in metallo, ma bensì in leghe ad alto contenuto di nichel, come ad esempio Inconel, mentre l'area di contatto con lo stagno deve essere coperta con uno strato di mattoni ceramici che creano isolamento ma allo stesso tempo

generano una resistenza al trasferimento di calore dal riscaldamento esterno.

Per tutti i motivi di cui sopra, il riscaldamento è il principale ostacolo all'utilizzo della tecnologia di cracking del CH_4 in reattori a metalli o sali fusi, in particolare quando si vogliano minimizzare le emissioni di CO_2 utilizzando per tale riscaldamento energia rinnovabile.

Anche la soluzione di far circolare al di fuori dal reattore una portata di metallo fuso, quale ad esempio lo stagno, e di riscaldarlo separatamente in uno scambiatore di calore elettrico prima di riciclarlo al reattore, presenta numerose problematiche dovute principalmente al fatto che qualsiasi metallo utilizzato sul circuito laterale di raffreddamento è soggetto ad un grave attacco di corrosione da parte del metallo fuso, corrosione che viene accentuata dalle temperature di esercizio del reattore, che si possono trovare tipicamente nell'intervallo tra i 900 ed i 1300°C.

Alcuni esempi applicativi del cracking in presenza di un mezzo fuso sono qui di seguito riportati.

L'articolo "*Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon*" di D.Chester Upham et al, Science 358, 917-

921 (2017), mostra le prestazioni di sistemi costituiti da metalli attivi (come Ni, Pt, Pd) disciolti in metalli fusi non attivi a basso punto di fusione (come In, Ga, Sn, Pb) per la conversione di metano (CH_4) in idrogeno (H_2) e carbonio separabile; nell'articolo tuttavia non viene specificato il metodo utilizzato per riscaldare e mantenere il metallo fuso alla temperatura ottimale per la conversione della carica.

L'articolo *"Fossil fuel decarbonation technology for mitigating global warning"* di M. Steinberg, Int. J. Hydrogen Energy 1999, 21, 771-777, descrive un reattore a bagno fuso che viene riscaldato attraverso uno scambiatore di calore tubolare mediante combustione di metano-aria o idrogeno-aria; a differenza del trovato in questa soluzione il metallo è mantenuto in fusione grazie od alla combustione del metano, con successiva produzione di CO_2 , od al consumo di idrogeno, comportando perciò un consumo della quantità prodotta di questo elemento.

Nello studio di Abanades et al. *"Development of methane decarbonation based on liquid metal technology for CO_2 -free production of hydrogen"*, Int. J. Energia idrogeno 2016, 41, 8150-8167, si prevede un reattore contenente metallo liquido, una successiva

fase di separazione del carbonio dal metallo liquido, una fase di separazione del carbonio dal gas, una fase di separazione dell'idrogeno dal gas e, quindi, un riciclo al reattore della materia prima (metano) che non ha reagito; inoltre il riscaldamento del reattore si basa o sulla combustione dell'idrogeno prodotto, o sulla combustione della materia prima, prevedendo alternativamente l'utilizzo dell'energia solare.

Nell'articolo *"Hydrogen production using methane: techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals"* di Parkinson et al., Int. J. Energia idrogeno 2018, 43, 2540-2555, lo schema proposto comprende un reattore contenente un metallo fuso liquido sulla cui sommità è presente uno strato di sale fuso ed in cui il calore di reazione è fornito da un forno esterno.

E' un dato di fatto, come si evince anche dagli articoli citati, che la reazione di cracking del gas naturale, essendo endotermica, richiede la somministrazione di calore.

Tuttavia se si vuole una produzione di idrogeno senza emissione di CO₂, è evidente che tale calore non deve essere fornito dalla combustione di combustibili fossili.

L'elettricità rinnovabile o "verde" è una valida soluzione a questo problema, come descritto ad esempio nei brevetti di seguito riportati.

Nel brevetto WO 2020/200522 A1 viene descritta una geometria di reattori endotermici dove la zona di reazione è costituita da particelle solide elettricamente conduttive che vengono riscaldate attraverso l'applicazione di un campo elettrico.

A differenza del presente trovato viene però utilizzato come conduttore di calore per lo sviluppo della reazione di cracking un letto solido e non un metallo fuso.

Nel brevetto US 2799640 del 16 luglio 1957 viene descritto un metodo ed un apparato per reazioni chimiche attivate mediante scariche elettriche; in questo caso è previsto un reattore a letto fluidizzato in cui detto letto è costituito da particelle solide conduttive tra cui vengono espressamente citati metalli ad alta temperatura di fusione.

Nel brevetto US 2982622 del 2 maggio 1961 è descritto un metodo per convertire in idrogeno e carbonio puro un'alimentazione costituita da idrocarburi (900-1700 °C) mediante corrente elettrica, in aree dove il costo dell'energia elettrica è relativamente basso;

anche in questo caso si prevede nella zona di reazione un letto fluidizzato costituito da particelle solide inerti, o particelle solide a base di carbonio.

Il brevetto AT 175243 descrive un forno elettrico avente due elettrodi disposti in verticale atti a trasferire la corrente al materiale sfuso presente nel vano del forno; il materiale sfuso descritto può o partecipare alla reazione come reagente, e quindi essere consumato dalla stessa reazione, o fungere da mezzo per la trasmissione del calore generato; tuttavia non si fa menzione all'utilizzo di metalli fusi e/o sali fusi.

Il brevetto CH 278580 descrive un altoforno avente due elettrodi anulari disposti in verticale per il trasferimento della corrente al materiale sfuso presente in detto altoforno; anche in questo caso il materiale sfuso descritto può o partecipare alla reazione, come reagente, e quindi essere consumato dalla stessa reazione, o fungere da mezzo per la trasmissione del calore generato.

Compito del presente trovato è quello di superare i limiti della tecnica nota fornendo un apparato in grado di convertire gas naturale, o comunque idrocarburi, in idrogeno (H_2) riducendo od evitando

la conversione in CO_2 e, di conseguenza, le emissioni di quest'ultima nell'atmosfera, in un mezzo costituito da metallo e/o sale fuso.

La soluzione che si propone è quella di utilizzare un reattore di conversione in cui il calore necessario per la reazione di conversione degli idrocarburi in idrogeno e carbone viene fornito mediante una corrente elettrica che si propaga all'interno di un metallo e/o sale fuso opportunatamente controllata attraverso la massa di gas presente nel letto, detta massa di gas essendo costituita dal gas di alimentazione che viene addizionato al gas di riciclo, con l'aggiunta, eventuale, di un materiale inerte che abbassi la conducibilità del bagno fuso.

Una migliore comprensione dell'invenzione si avrà con la seguente descrizione dettagliata e con riferimento alle figure allegate che illustrano, a puro titolo esemplificativo e non già limitativo, una preferita forma di realizzazione.

Nei disegni:

La figura 1 mostra delle disposizioni preferite degli elettrodi all'interno del reattore di conversione.

La figura 2 mostra una preferita forma realizzativa dello stesso reattore.

La figura 3 mostra l'effetto del grado di vuoto sulla

resistività elettrica media di un letto di stagno fuso.

La figura 4 mostra uno schema del processo di cracking del metano.

La presente invenzione riguarda un processo ed un apparato per il cracking di gas naturale, o di altro idrocarburo saturo, in un mezzo fuso quale metallo e/o sale, al fine di ottenere una fase gassosa ricca di idrogeno ed una fase solida carboniosa.

Tale soluzione consente di ridurre od evitare completamente le emissioni di CO_2 , normalmente associate alla somministrazione del calore di reazione attraverso un forno di riscaldamento esterno al reattore di conversione, introducendo direttamente nell'ambiente di reazione un sistema che sfrutti una corrente elettrica per generare attraverso l'effetto Joule il calore necessario alla reazione di cracking.

La soluzione descritta è inoltre in grado di migliorare l'efficienza di trasferimento del calore verso le specie reagenti da un valore di circa il 50%, considerando il riscaldamento esterno al reattore, a circa il 95%, consentendo al tempo stesso di ridurre o evitare l'uso di combustibili fossili e di consentire l'utilizzo di fonti di energia rinnovabile per produrre il consumo di energia

elettrica richiesto.

Secondo il trovato, tale scopo è raggiunto fornendo il calore necessario per la reazione di cracking collegando direttamente il metallo fuso con un circuito elettrico e riscaldando quindi detto bagno di metallo fuso, e/o sali fusi, con la corrente che lo attraversa.

Questo metodo di riscaldamento è noto come riscaldamento a resistenza, o riscaldamento ohmico, e prevede il passaggio di una corrente elettrica attraverso il mezzo ed è ottenibile inserendo elettrodi direttamente in detto mezzo fuso; la naturale resistenza del bagno di fusione e degli elettrodi in esso immersi, che indicheremo in seguito per brevità "sistema resistente" al passaggio della corrente genera calore, secondo la legge di Joule, come universalmente noto.

Secondo il trovato tale mezzo fuso può essere stagno, piombo, leghe fuse come Ni-Bi o sali fusi ed opera ad una temperatura inferiore a 1500°C, ottenendo una resa in idrogeno superiore al 50%.

Poiché i metalli fusi sono conduttori relativamente buoni, presentando una bassa resistenza alla corrente elettrica, è necessario far passare una grande quantità di corrente attraverso il metallo fuso per

trasmettere a detto metallo fuso la quantità necessaria di calore per la reazione di cracking; detta potenza è valutabile secondo la seguente nota formula:

$$P = I^2 \cdot r = VI$$

P = potenza

I = intensità di corrente

V = voltaggio

r = resistenza del mezzo

Secondo una peculiare caratteristica del trovato, l'alimentazione, gas naturale od altro idrocarburo al quale viene aggiunto il riciclo del gas non convertito, viene insufflata, in fase gassosa, sul fondo del reattore nel metallo fuso, in modo tale che detta corrente gassosa attraversi in maniera uniforme l'intero bagno di fusione.

Questa peculiarità presenta un vantaggio: la presenza di bolle di gas all'interno del metallo liquido crea un volume vuoto che aumenta la resistività del bagno di fusione riducendo quindi la corrente da fornire per ottenere un apporto di calore utile allo sviluppo della reazione, come riportato nella figura 3.

Inoltre la presenza delle bolle di gas influisce sulla variazione del coefficiente di scambio termico globale, permettendo al contempo la rimozione di

calore dagli elettrodi e favorendo lo scambio termico tra gli elettrodi e il bagno di fusione.

In sostanza le condizioni del campo elettrico sono determinate in base alla conduttività elettrica media che si ha nel sistema resistente (elettrodi e bagno di fusione) quando questo contiene una certa quantità di bolle di gas (volume vuoto): infatti la presenza di materiale a bassa conducibilità nel bagno fuso migliora il controllo della conducibilità dello stesso e la rimozione del calore dagli elettrodi.

Ma il vantaggio non è solo questo: detto campo elettrico infatti può migliorare anche la cinetica del processo di cracking a causa dei radicali liberi e degli ioni contenuti all'interno delle bolle di gas, una volta raggiunte le temperature di cracking.

Inoltre il riscaldamento è facilmente controllabile in funzione della temperatura desiderata del mezzo all'interno del reattore ottimizzando le condizioni intensità di corrente/voltaggio.

In una preferita forma realizzativa, ma non limitativa, la tensione (V) da applicare per ottenere lo sviluppo della reazione di cracking è inferiore a 100 V, più preferibilmente ricade nell'intervallo 5-75 V; inoltre l'intensità di corrente (I) applicata risulta inferiore a 500 A e la densità di corrente

risulta compresa nell'intervallo 1-20 A/dm².

L'alimentazione in modalità continua (DC) può inoltre essere applicata direttamente se la sorgente è, ad esempio, un impianto fotovoltaico.

In particolare l'applicazione di una corrente continua consente di avere a parità di conduttività elettrica un controllo più efficace sulla conversione dell'alimentazione in idrogeno; inoltre vantaggiosamente quando l'elettricità è generata da una fonte rinnovabile, come ad esempio il fotovoltaico o l'energia eolica, l'intero processo di cracking risulta essere completamente privo di emissioni di CO₂.

Secondo il trovato il metodo di riscaldamento ora descritto può essere applicato sia ad un metallo fuso, o ad una lega come precedentemente indicato, sia ad un metallo fuso in cui viene disciolto o legato un catalizzatore omogeneo, come a solo titolo di esempio ma non limitativo, una piccola percentuale di Ni.

Inoltre sono possibili diverse disposizioni e configurazioni degli elettrodi, come mostrato in figura 1, detti elettrodi potendo essere disposti verticalmente paralleli tra loro (1a), o potendo essere distribuiti lungo le pareti del reattore (1c),

oppure con un elettrodo centrale ed altri lungo le pareti (1b), od ancora uno o più elettrodi in posizione superiore ed uno o più elettrodi in posizione inferiore (1d).

Secondo il trovato gli elettrodi possono essere realizzati in materiali come grafite, carburi (ad esempio SiC, ZrC), nitruri (ad esempio AlN), boruri (ad esempio ZrB₂, ZnB₂) ed anche zirconia stabilizzata con ittrio (YsZr).

Fino ad una temperatura di esercizio di 1100-1200°C, il materiale SiC è un ottimo sostituto della grafite grazie alle migliori proprietà meccaniche ed alla elevata disponibilità.

Come già descritto il reattore riscaldato elettricamente può contenere un metallo attivo catalitico fuso o legato nel bagno metallico, al fine di formare una lega di metallo fuso, dove il metallo attivo è Ni od una lega di Ni come Nichel-gallio, o Gallio e sue leghe, o rame (Cu) e la sua lega od una qualsiasi combinazione dei metalli citati.

Vantaggiosamente la presenza di un catalizzatore aumenta la conversione a singolo passaggio dell'alimentazione ed abbassa la temperatura di esercizio, avvicinandosi al limite termodinamico del cracking del metano a quella temperatura.

La corrente di gas prodotta dalla reazione di cracking è ricca di H_2 e può essere indirizzata a trattamenti di purificazione (come ad esempio PSA) per ottenere idrogeno puro mentre il gas non convertito viene riciclato e mescolato con l'alimentazione; in tal senso uno schema generale è mostrato in figura 4.

Vantaggiosamente il carbonio solido ottenuto dalla reazione di cracking è insolubile con il metallo fuso e pertanto si separerà da questo, accumulandosi sulla superficie superiore da cui può essere separato; questo comporta che vantaggiosamente il carbonio non saturi il metallo fuso e che quindi, in presenza di un catalizzatore disciolto nel bagno di fusione, non è in grado di avvelenare o disattivare il catalizzatore.

Secondo il trovato sono possibili varie configurazioni degli elettrodi immersi nel bagno di fusione.

Ad esempio in figura 1a è mostrata un primo arrangiamento in cui gli elettrodi sono disposti verticalmente all'interno del bagno di fusione, parallelamente all'asse del reattore, detti elettrodi essendo preferibilmente, ma non limitatamente, delle piastre.

Un secondo arrangiamento è mostrato in figura 1b in cui l'anodo è disposto centralmente e può presentare la forma di un tubo all'interno del quale può scorrere la corrente gassosa di CH_4 preriscaldandosi, mentre i catodi sono disposti verticalmente lungo l'asse del reattore in prossimità della superficie laterale dello stesso reattore, detti catodi essendo preferibilmente, ma non limitatamente, delle piastre.

Un terzo arrangiamento è mostrato in figura 1c dove gli elettrodi presentano una configurazione rettangolare e sono disposti lungo le pareti del reattore, detti elettrodi essendo preferibilmente, ma non limitatamente, delle piastre.

Un quarto arrangiamento è mostrato in figura 1d dove gli elettrodi sono entrambi di forma circolare, o dischi, disposti perpendicolarmente all'asse del reattore e posizionati rispettivamente sul fondo e sulla sommità del reattore.

Nella preferita forma realizzativa che viene illustrata in Figura 2, un elettrodo centrale (2), corrispondente all'anodo opportunamente raffreddato, è circondato a gabbia da elettrodi verticali (8), corrispondenti ai catodi: detto elettrodo centrale essendo di polarità opposta (+) rispetto alla polarità posseduta dagli elettrodi (-) che

costituiscono la gabbia (30), permette il fluire della corrente elettrica, la cui intensità viene controllata attraverso il grado di vuoto del reattore e la presenza di inerti.

Nella forma realizzativa descritta di figura 2, il reattore di conversione del gas naturale e/o idrocarburi a idrogeno ed a carbone consiste nei seguenti elementi:

- un reattore metallico (4) internamente rivestito di materiale refrattario (10) che può operare tra i 900 e i 1300 gradi C;
- un distributore (6) dell'alimentazione sul fondo di tale reattore che raccoglie l'alimentazione fresca e il gas di riciclo non convertito;
- un sistema di preriscaldamento di tale alimentazione realizzato sia attraverso il raffreddamento dell'anodo che il raffreddamento del gas convertito prima dello stadio di purificazione (16), sia attraverso il recupero termico (17) dal coke in uscita dal reattore;
- un sistema di elettrodi ovvero anodo/i (2) e catodo/i (8) inseriti nel bagno metallico fuso (20) che consente il riscaldamento dello stesso e fornisca il calore alla reazione di cracking degli idrocarburi;

- un sistema di raccolta (14) del gas convertito, installato nella volta (4a) del reattore (4), che consenta di allontanare il gas convertito, detto gas essendo principalmente costituito da H_2 e CH_4 che, dopo opportuno raffreddamento, viene inviato ad una unità di separazione, quale ad esempio una unità PSA (Pressure Swing Adsorption), nella quale si ottiene H_2 puro ed un gas di riciclo che viene ricircolato ed addizionato all'alimentazione fresca;
- un sistema di separazione del carbone;
- un sistema di svuotamento ed accumulo del metallo/sale fuso composto da un serbatoio (22), un riscaldatore elettrico (24) e pompe di riciclo (26); tale sistema è dotato di un apparato di dosaggio di eventuali catalizzatori e/o di materiale inerte, quale ad esempio la ceramica, adatto ad aumentare la resistenza del bagno.

Il processo di conversione sin qui descritto è attuabile sia a pressioni moderate che in condizioni di media/alta pressione: ciò permette di dimensionare opportunamente il reattore a seconda della pressione di esercizio voluta e le successive fasi a valle di questo.

Infatti qualora il reattore operi a pressione

sufficientemente elevata è possibile ottimizzare l'intero circuito del gas a valle del reattore, in quanto per non risulterebbe necessario alcun compressore intermedio per portare il gas convertito alle condizioni di pressione idonee per la successiva fase di purificazione nell'unità PSA.

Nella preferita forma realizzativa descritta, il raffreddamento dell'anodo può essere ottenuto preriscaldando l'alimentazione di gas naturale che scorre attraverso l'elettrodo stesso, detto elettrodo avente la forma di un tubo o tramite un mezzo di raffreddamento esterno come acqua o aria

Inoltre la gabbia degli elettrodi è supportata da una propria struttura che ne consente la regolare manutenzione.

Secondo il trovato il consumo stimato di energia è compreso nell'intervallo di 5-20 KWh per kg di idrogeno prodotto, meglio ancora nell'intervallo 5-10 KWh per Kg.

Nella preferita forma realizzativa descritta, la resistenza elettrica del metallo fuso è controllata dalla dimensione e dal numero delle bolle di gas naturale e ciò è ottenuto utilizzando un diffusore poroso o spargitori.

In una preferita forma realizzativa, ma non

limitativa, la dimensione delle bolle sarà inferiore a 1 mm.

A titolo esemplificativo si è stimato che ad 800°C si può ottenere una conversione per passo del 90% in presenza di un opportuno catalizzatore.

Il metodo secondo il trovato è utilizzabile anche con alimentazioni alternative diverse dal gas naturale; infatti la materia prima da trattare potrebbe essere costituita da qualsiasi altro idrocarburo fossile sia come gas o flussi di rifiuti liquidi o anche organici.

Inoltre è possibile migliorare la cinetica di reazione immergendo del materiale di riempimento all'interno del mezzo fuso per favorire il trasferimento di calore tra il mezzo e le bolle e rallentando la velocità di salita della bolla e aumentando il tempo di permanenza; detto materiale di riempimento è principalmente ceramica che può avere forme diverse, ad esempio anelli, selle, ecc.

Sebbene nella presente descrizione siano state fornite diverse forme di realizzazione come esempi illustrativi e non restrittivi, dovrebbe essere chiaro che i sistemi ed i metodi divulgati possono essere incorporati in molte altre forme specifiche senza allontanarsi dallo spirito e dall'ambito della

presente divulgazione.

Numerose altre modifiche, equivalenti e alternative, risulteranno evidenti agli esperti del ramo una volta che la descrizione di cui sopra sia stata pienamente apprezzata. Resta inteso che le seguenti affermazioni devono essere interpretate in modo da abbracciare tutte tali modifiche, equivalenti ed alternative ove applicabile.

Da quanto sin qui descritto risultano evidenti numerosi vantaggi.

Un primo vantaggio del trovato consiste nel fatto di ridurre, se non eliminare del tutto, le emissioni di CO₂ nel processo di cracking degli idrocarburi a idrogeno

Un secondo vantaggio del metodo di riscaldamento secondo il trovato è relativo alla scalabilità fino a reattori di capacità industriale di grande diametro, che solitamente sono costituiti da serbatoi metallici rivestiti internamente con mattoni ceramici; ciò permette di risolvere uno dei maggiori problemi incontrati dalla maggior parte della tecnica nota proposta precedentemente indicata.

Inoltre il metodo secondo il trovato utilizza in modo efficiente l'energia elettrica, è pulito e produce un riscaldamento uniforme del fluido senza gradienti di

temperatura rispetto al riscaldamento dall'esterno ed attraverso le pareti del reattore del metallo fuso.

Un ulteriore vantaggio del trovato consiste nella migliore gestione della reazione chimica, facilmente controllabile, in termini di conversione, semplicemente controllando il valore di tensione applicata.

Infine un ulteriore vantaggio consiste nel fatto che il carbonio solido prodotto dalla reazione si separa naturalmente dal bagno fuso, non saturando il metallo e, in caso di presenza di un catalizzatore disciolto nel bagno di fusione, non disattiva od avvelena detto catalizzatore; ciò si traduce in una migliore gestione del catalizzatore stesso che non necessità di rigenerazione costante.

L'esempio riportato in figura 3 mostra come varia la resistività di un letto fuso di stagno in funzione della temperatura e del grado di vuoto del letto, quest'ultimo direttamente collegato alla frazione di bolle presenti nel letto stesso.

Prendendo a riferimento una temperatura del mezzo di 800°C , la resistività elettrica passa da 0.67, 0.94 e 1,55 $\text{ohm}\cdot\text{m}$ per un grado di vuoto del bagno di stagno fuso rispettivamente pari al 5%, 25% e 50%.

Partendo da queste considerazioni si è stimato che

per la produzione di $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di H_2 è necessaria una potenza di circa 50 KW, ottenuta per esempio mediante una tensione di circa 100 V ed una corrente di 500 A.

Una capacità maggiore può essere ottenuta moltiplicando il numero dei moduli o modificando l'arrangiamento degli elettrodi.

RIVENDICAZIONI

1. Un processo di cracking di idrocarburi per la produzione di idrogeno gassoso e carbonio solido in un mezzo costituito da un bagno di metalli e/o sali fusi, caratterizzato dal fatto che il calore necessario alla reazione di cracking è fornito a detto bagno di fusione tramite la circolazione di una corrente elettrica direttamente in detto bagno di fusione ottenuta mediante l'applicazione di un campo elettrico fornito da elettrodi immersi in detto bagno di fusione.

2. Processo secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che l'alimentazione di idrocarburi viene fatta gorgogliare sul fondo del bagno di fusione, in modo da generare delle bolle che aumentano la resistività dello stesso bagno di fusione riducendo quindi la corrente da fornire a detto bagno per lo sviluppo della reazione di cracking.

3. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che i metalli utilizzabili in detto bagno di fusione sono stagno, piombo, leghe fuse come Ni-Bi o sali fusi che operano ad una temperatura inferiore a 1500°C.

4. Processo secondo la rivendicazione 3

caratterizzato dal fatto che detto bagno di metallo fuso può contenere un metallo attivo catalitico, anch'esso fuso o legato nel bagno metallico, al fine di formare una lega di metallo fuso, dove il metallo attivo è Ni od una sua lega come Nichel-gallio, o Gallio e sue leghe, o rame (Cu) e la sua lega o qualsiasi combinazione dei metalli citati, al fine di aumentare la conversione ed abbassare la temperatura di esercizio.

5. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che gli elettrodi sono realizzati in materiali come grafite, carburi (quali SiC, ZrC), nitruri (AlN), boruri (ZrB₂, ZrB₂) od anche zirconia stabilizzata con ittrio (YsZr).

6. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che l'elettricità è fornita od in modalità alternata (AC) od in modalità continua (DC).

7. Processo secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che l'alimentazione in modalità continua (DC) consente di ottenere l'intero processo di cracking completamente privo di emissioni di CO₂ quando l'elettricità è generata da una fonte rinnovabile, come ad esempio il fotovoltaico o l'energia eolica.

8. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che i parametri di temperatura di reazione e resa sono controllabili modulando la tensione e l'intensità di corrente che scorre all'interno del bagno di fusione.

9. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la tensione (V) da applicare per ottenere lo sviluppo della reazione di cracking, per una produzione di $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di H_2 mediante un singolo reattore, è pari a circa 100 V, che l'intensità di corrente (I) applicata risulta inferiore a 500 A e che la densità di corrente risulta compresa nell'intervallo $1\text{-}20 \text{ A/dm}^2$.

10. Processo secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che capacità maggiori sono ottenibili moltiplicando il numero dei reattori, o moduli, o modificando la disposizione degli elettrodi.

11. Processo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la materia prima da trattare è qualsiasi idrocarburo fossile, od in forma gassosa od in forma di rifiuti liquidi organici.

12. Processo secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che l'alimentazione è

preferibilmente gas naturale.

13. Un reattore (4) di cracking di idrocarburi per la produzione di idrogeno gassoso e carbonio solido in un mezzo costituito da un bagno di metalli e/o sali fusi contenuti in detto reattore, caratterizzato dal fatto che il calore necessario alla reazione di cracking è fornito mediante l'applicazione diretta di una tensione a detto bagno di fusione e, quindi, tramite la circolazione di una corrente elettrica direttamente in detto bagno di fusione, detta corrente elettrica essendo ottenuta applicando un campo elettrico mediante elettrodi immersi in detto bagno di fusione, detto reattore metallico essendo internamente rivestito di materiale refrattario (10) ed operante a temperatura inferiore ai 1500°C, preferibilmente tra i 900°C ed i 1300°C, e comprendente:

- almeno un distributore (6) dell'alimentazione sul fondo di detto reattore che raccoglie l'alimentazione fresca e il gas di riciclo non convertito;
- almeno un sistema di preriscaldamento di tale alimentazione;
- un sistema di elettrodi anodo/i (2) e catodo/i (8) inseriti nel bagno metallico fuso (20) che

consente il riscaldamento dello stesso e fornisce il calore alla reazione di cracking degli idrocarburi;

- un sistema di raccolta del gas convertito (14);
- un sistema di separazione/rimozione del carbone dalla superficie del bagno fuso;
- un sistema di svuotamento ed accumulo del metallo/sale fuso.

14. Reattore di cracking secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che detto sistema di preriscaldamento dell'alimentazione è realizzato sia attraverso il raffreddamento dell'anodo, sia attraverso il raffreddamento del gas convertito prima dello stadio di purificazione (16) che attraverso il raffreddamento del carbone prodotto (17).

15. Reattore secondo le rivendicazioni 13 e 14 caratterizzato dal fatto che detto sistema di raccolta del gas convertito è installato nella volta del reattore e consente di allontanare il gas convertito, principalmente costituito da H_2 e CH_4 che, e di indirizzarlo verso una fase successiva di purificazione, dopo opportuno raffreddamento.

16. Reattore di cracking secondo le rivendicazioni da 13 a 15 caratterizzato dal fatto che detto sistema di svuotamento ed accumulo del metallo/sale fuso è

composto da un serbatoio (22), un riscaldatore elettrico (24) e pompe di riciclo (26) ed è dotato di un apparato di dosaggio di eventuali catalizzatori e/o di materiale inerte, quale ad esempio la ceramica, adatto ad aumentare la resistenza del bagno di fusione.

17. Reattore di cracking come per le rivendicazioni da 13 a 16 caratterizzato dal fatto che il mezzo è costituito da sali fusi in luogo del bagno di metalli fusi.

18. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 17 caratterizzato dal fatto che l'alimentazione di idrocarburi viene fatta gorgogliare sul fondo del bagno di fusione mediante un distributore (6), generando delle bolle che aumentano la resistività del bagno di fusione riducendo quindi la corrente da fornire a detto bagno per lo sviluppo della reazione di cracking.

19. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 18 caratterizzato dal fatto che i metalli utilizzabili in detto bagno di fusione sono stagno, piombo, leghe fuse come Ni-Bi o sali fusi che operano ad una temperatura inferiore a 1500°C.

20. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 19 caratterizzato dal fatto che il bagno di

metallo fuso può contenere un metallo attivo catalitico, anch'esso fuso o legato nel bagno metallico, al fine di formare una lega di metallo fuso, dove il metallo attivo è Ni od una sua lega come Nichel-gallio, o Gallio e sue leghe, o rame (Cu) e la sua lega o qualsiasi combinazione dei metalli citati, al fine di aumentare la conversione ed abbassare la temperatura di esercizio.

21. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 20 caratterizzato dal fatto che gli elettrodi sono realizzati in materiali come grafite, carburi (quali SiC, ZrC), nitruri (AlN), boruri (ZrB₂, ZnB₂) od anche zirconia stabilizzata con ittrio (YsZr).

22. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 21 caratterizzato dal fatto di prevedere preferibilmente un elettrodo centrale, anodo, circondato a gabbia (30) da elettrodi verticali, catodi, in cui l'elettrodo centrale è di polarità opposta rispetto alla polarità posseduta dagli elettrodi che costituiscono la gabbia, ed in cui detta gabbia degli elettrodi è supportata da una propria struttura che ne consente la regolare manutenzione.

23. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 21 caratterizzato dal fatto di prevedere

alternativamente delle piastre piane di elettrodi, anodi e catodi, disposte parallelamente lungo l'asse del reattore.

24. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 21 caratterizzato dal fatto di prevedere alternativamente delle piastre piane di elettrodi, anodi e catodi, diametralmente opposte rispetto l'asse del reattore.

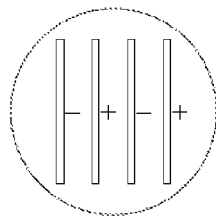
25. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 21 caratterizzato dal fatto di prevedere alternativamente due elettrodi di polarità opposta a forma di disco disposti uno sulla parte superiore del reattore ed uno sulla parte inferiore.

26. Reattore secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che il raffreddamento dell'elettrodo centrale è ottenuto preriscaldando l'alimentazione di gas naturale che scorre attraverso detto elettrodo centrale che ha la forma di un tubo.

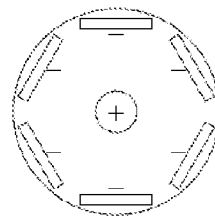
27. Reattore secondo la rivendicazione 26 caratterizzato dal fatto che il raffreddamento dell'elettrodo centrale in forma di tubo è ottenuto alternativamente mediante l'utilizzo di un circuito esterno ad acqua od aria di raffreddamento.

28. Reattore secondo una o più delle rivendicazioni da 13 a 27 caratterizzato dal fatto che la tensione

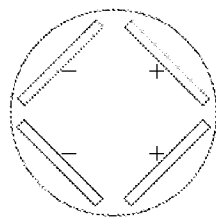
(V) da applicare per ottenere lo sviluppo della reazione di cracking è inferiore a 100 V, più preferibilmente ricade nell'intervallo 5-75 V, che l'intensità di corrente (I) applicata risulta inferiore a 500 A e che la densità di corrente risulta compresa nell'intervallo 1-20 A/dm².



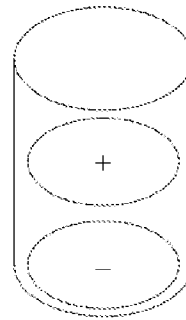
a)



b)



c)



d)

Fig. 1

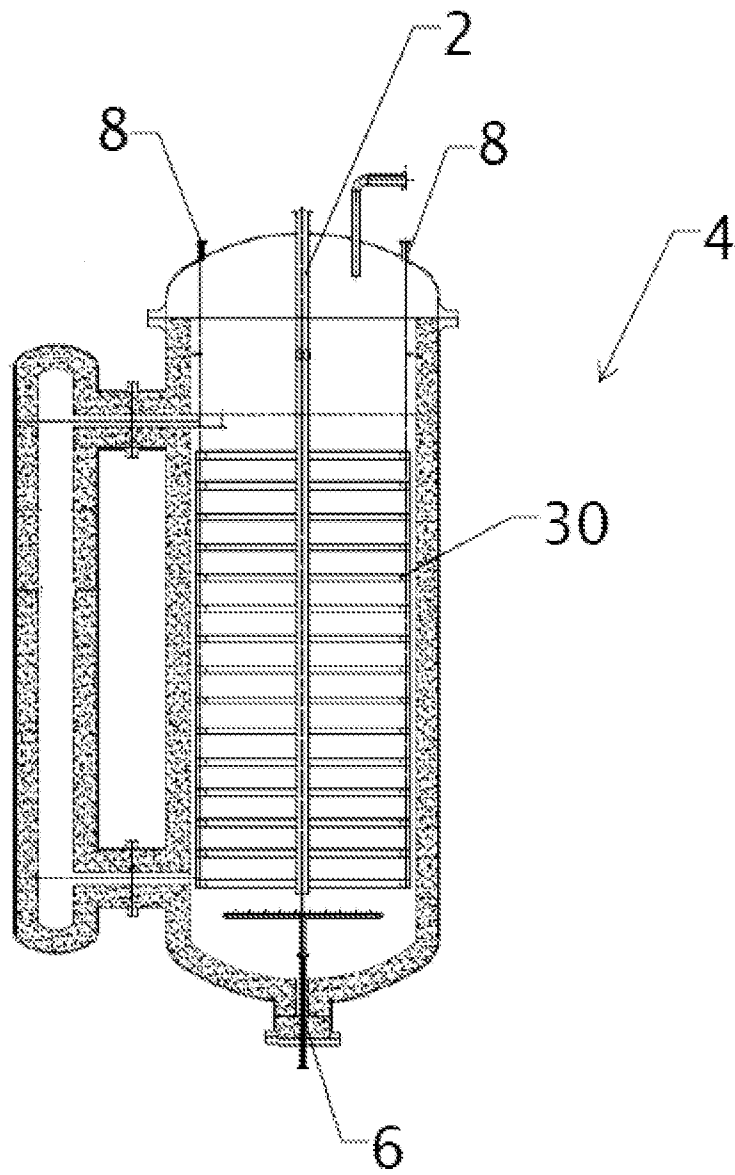


Fig. 2

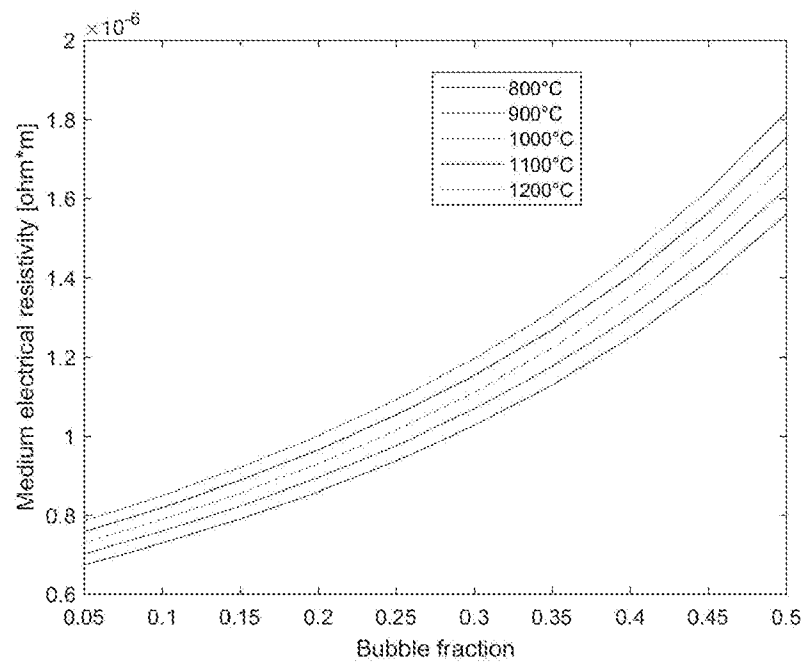


Fig. 3

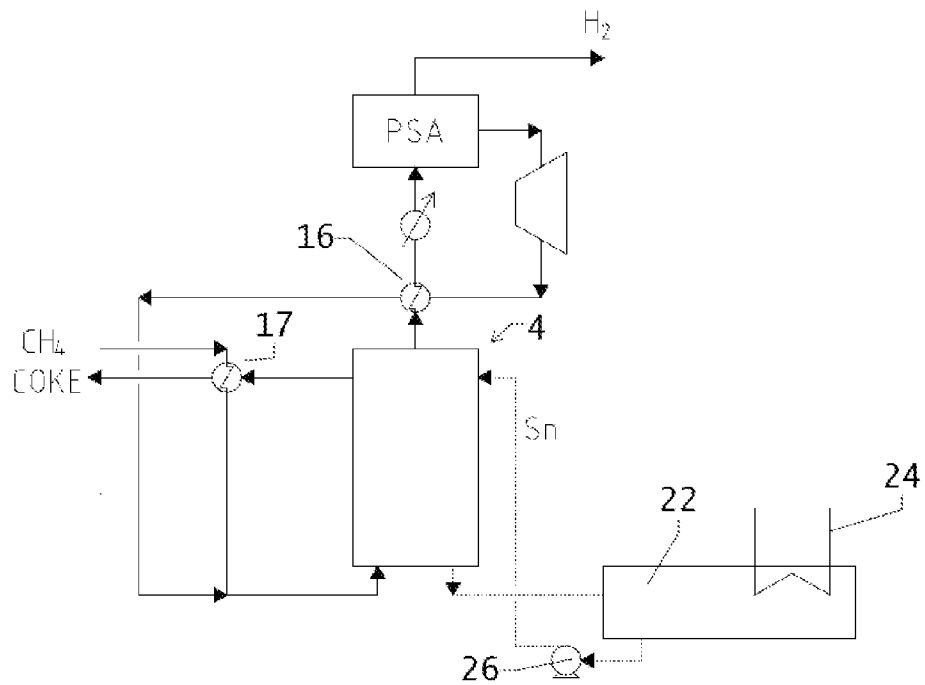


Fig. 4