

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901711538A1

Publication Date

20100910

Applicant

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Title

PRODUZIONE IN SITU DI IDROGENO TRAMITE PROCESSO IN SPLITTING
DI ACQUA MEDIATO DA METALLI O DA SPECIE INORGANICHE DIFFERENTI
DAL LITIO E FORMANTI LEGHE CON IL SODIO

TITOLO:

PRODUZIONE "IN SITU" DI IDROGENO TRAMITE PROCESSO DI SPLITTING DI ACQUA
MEDIATO DA METALLI O DA SPECIE INORGANICHE DIFFERENTI DAL LITIO E FORMANTI
LEGHE CON IL SODIO

Invenzione depositata a nome di: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Inventore/i designato/i: Vito Di Noto, Enrico Negro

DESCRIZIONE**Campo dell'invenzione**

Il capo dell'invenzione riguarda un processo per la produzione "in situ" di idrogeno. Quest'ultimo è ottenuto tramite processo di splitting di acqua mediato da metalli e da specie inorganiche differenti dal litio e formanti leghe con il sodio. L'idrogeno viene ottenuto alla pressione desiderata, solo al momento del bisogno, e può venire utilizzato per alimentare celle a combustibile.

Stato dell'arte

La tecnologia delle celle a combustibile ha recentemente destato un grande interesse sia dal punto di vista scientifico che applicativo. Le celle a combustibile presentano infatti molte caratteristiche che le rendono nettamente migliori di altre metodologie per la conversione energetica, quali ad esempio i motori a scoppio tradizionali. Esistono molte famiglie diverse di celle a combustibile, che si distinguono a seconda dei componenti costitutivi e delle condizioni operative. In particolare, le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEMFC) possono operare ad elevata efficienza (tipicamente, a $\eta > 50\%$) anche a basse temperature ($T < 130^\circ\text{C}$), dal momento che sono dispositivi elettrochimici e non macchine termiche. Le PEMFC presentano tipicamente elevate densità volumetriche e gravimetriche di potenza, che le rendono appetibili per applicazioni portatili, stazionarie di media potenza e per l'autotrazione. Infine, le PEMFC sono sistemi di semplice costruzione, senza parti in movimento. Il migliore combustibile con cui alimentare le PEMFC è l'idrogeno puro, poiché garantisce le prestazioni più elevate, la migliore efficienza e non causa la produzione di gas-serra. Tuttavia, l'idrogeno è un gas altamente infiammabile e la sua produzione e

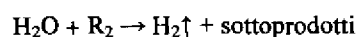
stoccaggio costituiscono a tutt'oggi una notevole sfida tecnologica, specialmente per applicazioni in elettronica portatile in cui esistono vincoli precisi di peso e volume. Le due modalità di immagazzinamento di idrogeno più largamente adottate al giorno d'oggi sono: a) bombole ad alta pressione; e b) stoccaggio allo stato solido.

Le bombole ad elevata pressione vengono generalmente riempite con idrogeno a 350 o 700 MPa, raggiungendo una capacità gravimetrica di idrogeno compresa tra il 4 ed il 6% ed una capacità volumetrica attorno ai 20 g/L. Questo tipo di sistema di stoccaggio di idrogeno è penalizzato dall'elevato peso delle bombole, necessario a garantire gli standard di sicurezza.

E' possibile stoccare l'idrogeno sotto forma di idruri metallici. In questi sistemi, opportuni materiali assorbono l'idrogeno, e sono in grado di restituirlo se riscaldati alla temperatura opportuna. Questi dispositivi di stoccaggio riescono a raggiungere una capacità gravimetrica di idrogeno di circa il 4% ed una capacità volumetrica attorno ai 30 g/L; tuttavia, il costo dei materiali è elevato ed in taluni casi l'estrazione dell'idrogeno può richiedere una temperatura piuttosto elevata che causa un abbassamento dell'efficienza energetica complessiva dell'intero sistema serbatoio-cella a combustibile.

Descrizione del processo di produzione dell'idrogeno

Il processo oggetto della presente invenzione consiste nello splitting di acqua mediato da metalli o da specie inorganiche differenti dal litio e formanti leghe con il sodio. La reazione chimica che porta alla produzione "in situ" dell'idrogeno è la seguente:



Nella reazione, l'acqua ricopre il ruolo di agente ossidante. Una volta posta a contatto con la specie inorganica R_2 , l'acqua subisce un processo di splitting e si ha produzione di idrogeno gassoso. Di conseguenza, la specie inorganica R_2 si ossida. La reazione riportata sopra è fortemente esotermica.

Se viene condotta in presenza di specie ossidanti (come l'ossigeno gassoso presente nell'atmosfera),

il conseguente innalzamento della temperatura può facilmente portare il sistema al raggiungimento della temperatura di auto-ignizione, con conseguente incendio del materiale. Per riuscire ad utilizzare l'idrogeno prodotto dal processo descritto nella reazione, è necessario dunque che la reazione chimica venga condotta in atmosfera inerte o riducente. A tale scopo, le specie ossidanti e quelle riducenti vengono poste in due recipienti, isolati dai gas atmosferici. Non appena le due specie vengono poste a contatto si ha la produzione di idrogeno, che va a costituire un'atmosfera riducente che consente di evitare processi di combustione incontrollata. Un tipico apparato in cui condurre il processo oggetto della presente invenzione viene descritto di seguito a titolo esemplificativo e non limitativo.

Descrizione di massima dell'apparato in cui condurre il processo di produzione di idrogeno

Il sistema utilizzato per attuare il processo oggetto della presente invenzione è rappresentato in Figura 1. Il sistema è costituito da due recipienti, Recipiente 1 e Recipiente 2, a tenuta stagna, posti l'uno sopra l'altro, messi in collegamento da un primo tubo intercettato dalla Valvola 1. Le due camere stagne vengono mantenute alla stessa pressione da un secondo tubo che le mette in collegamento, intercettato dalla Valvola 2. Il recipiente inferiore, Recipiente 2, è collegato all'ambiente esterno da un tubo intercettato dalla Valvola 3; la pressione all'interno del recipiente inferiore è monitorata da un manometro. Il recipiente superiore, Recipiente 1, viene riempito con il reagente liquido desiderato (Reagente 1); il recipiente inferiore, Recipiente 2, viene riempito con l'agente riducente scelto (Reagente 2).

Descrizione di massima del funzionamento dell'apparato in cui condurre il processo di produzione di idrogeno

Il reagente liquido, Reagente 1, viene fatto scendere dal recipiente superiore a quello inferiore per gravità, una volta che la Valvola 1 viene aperta. Non appena il reagente liquido, Reagente 2, entra

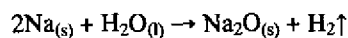
in contatto mediante gocciolamento con l'agente riducente, Reagente 2, posto nel recipiente inferiore, Recipiente 2, si sviluppa idrogeno gassoso che fa innalzare la pressione. Quando la pressione all'interno del recipiente inferiore raggiunge il valore scelto, la Valvola 3 viene aperta e l'idrogeno gassoso può essere utilizzato. Se la pressione all'interno del recipiente inferiore sale al di sopra di un valore di sicurezza appropriato, la Valvola 1 viene chiusa, il reagente liquido, Reagente 1, non entra più in contatto con l'agente riducente, Reagente 2, e la produzione di idrogeno si blocca. La Valvola 2 si apre nel momento in cui la pressione del gas nel recipiente inferiore, Recipiente 2, è superiore a quella del gas nel recipiente superiore, Recipiente 1; coordinando accuratamente il funzionamento di Valvola 1 e Valvola 2, è possibile fare sì che la pressione dell'idrogeno prodotto dal sistema venga mantenuta al valore desiderato. L'assenza di gas ossidanti all'interno dei recipienti consente una produzione continuativa di idrogeno senza rischi di incendio.

ESEMPI

Le descrizioni che seguono devono essere considerate, assieme ai grafici posti in allegato, informazioni specifiche di esempi particolari, riportati solo a scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

Esempio 1

L'esempio utilizza come Reagente 1 acqua e come Reagente 2 sodio metallico. La stechiometria della reazione è la seguente:

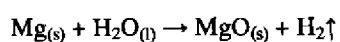


Poiché il sodio metallico ha un peso atomico pari a 22.99 g/mol ed una densità pari a 0.968 g/cm³, mentre l'acqua presenta un peso molecolare pari a 18.015 g/mol ed una densità pari a 1 g/cm³, al

primo membro della reazione chimica i reagenti pesano complessivamente 64.00 g ed occupano un volume pari a 65.51 cm³. Al secondo membro, vengono prodotti 2 grammi di idrogeno, pari a 22.414 l, mentre il Na₂O risultante pesa 62.00 g ed occupa 27.30 cm³. La capacità gravimetrica teorica della reazione è pari a 2 gH₂/ 64.00 g_{reagenti} = 3.13%. La capacità volumetrica teorica della reazione è pari a 30.53 g/L.

Esempio 2

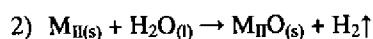
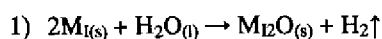
L'esempio utilizza come Reagente 1 acqua e come Reagente 2 magnesio metallico. La stechiometria della reazione è la seguente:



Poiché il magnesio metallico ha un peso atomico pari a 24.31 g/mol ed una densità pari a 1.738 g/cm³, mentre l'acqua presenta un peso molecolare pari a 18.015 g/mol ed una densità pari a 1 g/cm³, al primo membro della reazione chimica i reagenti pesano complessivamente 42.32 g ed occupano un volume pari a 32.00 cm³. Al secondo membro, vengono prodotti 2 grammi di idrogeno, pari a 22.414 l, mentre il MgO risultante pesa 40.32 g ed occupa 11.26 cm³. La capacità gravimetrica teorica della reazione è pari a 2 gH₂/ 42.32 g_{reagenti} = 4.73%. La capacità volumetrica teorica della reazione è pari a 62.50 g/L.

Esempio 3

L'esempio utilizza come Reagente I acqua e come Reagente II metalli alcalini (M_I = K, Rb, Cs) o alcalino-terrosi (M_{II} = Ca, Sr, Ba). Le stechiometrie delle reazioni coinvolte sono le seguenti:



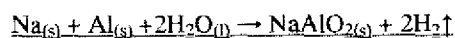
I calcoli delle capacità gravimetriche e volumetriche delle reazioni 1) e 2) sono effettuati come riportato rispettivamente negli esempi 2 e 3. I risultati sono riportati di seguito in Tabella I.

Tabella I. Capacità gravimetrica e capacità volumetrica di produzione di idrogeno mediata da metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

Elemento	M _I			M _{II}		
	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
Capacità Gravimetrica (%)	2.08	1.06	0.70	3.44	1.89	1.29
Capacità Volumetrica (g/L)	18.89	15.43	12.84	45.59	39.06	35.00

Esempio 4

L'esempio utilizza come Reagente 1 acqua e come Reagente 2 una lega sodio metallico ed alluminio metallico. La stechiometria della reazione è la seguente:



Poiché il sodio metallico ha un peso atomico pari a 22.99 g/mol ed una densità pari a 0.968 g/cm³, l'alluminio metallico ha un peso atomico pari a 26.98 g/mol ed una densità pari a 2.7 g/cm³, mentre l'acqua presenta un peso molecolare pari a 18.015 g/mol ed una densità pari a 1 g/cm³, al primo membro della reazione chimica i reagenti pesano complessivamente 86.00 g ed occupano un volume pari a 69.77 cm³. Al secondo membro, vengono prodotti 4 grammi di idrogeno, pari a 44.828 l, mentre il NaAlO₂ risulta pesa 81.97 g ed occupa 54.65 cm³. La capacità gravimetrica teorica della reazione è pari a 4 g_{H₂} / 69.77 g_{reagenti} = 4.65% La capacità volumetrica teorica della reazione è pari a 57.33 g/L.

ESEMPIO COMPARATIVO

In Fig. 2 è mostrata la capacità gravimetrica di produzione di idrogeno ottenuta mediante il processo oggetto della presente invenzione. I valori sono riferiti agli Esempi 1-4, descritti in precedenza a scopo illustrativo e non limitativo. Si osserva come, scegliendo opportunamente i reagenti, il processo oggetto della presente invenzione consenta di ottenere capacità gravimetriche paragonabili o superiori rispetto ai sistemi che costituiscono il moderno stato dell'arte.

In Fig. 3 è mostrata la capacità volumetrica di produzione di idrogeno ottenuta mediante il processo oggetto della presente invenzione. I valori sono riferiti agli Esempi 1-4, descritti in precedenza a scopo illustrativo e non limitativo. Si osserva come, scegliendo opportunamente i reagenti, il processo oggetto della presente invenzione consenta di ottenere capacità volumetriche paragonabili o superiori rispetto ai sistemi che costituiscono il moderno stato dell'arte.

Breve descrizione delle figure

Fig. 1. Rappresentazione di massima del sistema impiegato per la produzione dell'idrogeno.

Fig. 2. Grafico esemplificativo della capacità gravimetrica di produzione di idrogeno del processo oggetto della presente invenzione.

Fig. 3. Grafico esemplificativo della capacità volumetrica di produzione di idrogeno del processo oggetto della presente invenzione.

TITOLO:

PRODUZIONE "IN SITU" DI IDROGENO TRAMITE PROCESSO DI SPLITTING DI ACQUA
MEDIATO DA METALLI O DA SPECIE INORGANICHE DIFFERENTI DAL LITIO E FORMANTI
LEGHE CON IL SODIO

Invenzione depositata a nome di: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Inventore/i designato/i: Vito Di Noto, Enrico Negro

Rivendicazioni

1. Processo per la produzione "in situ" di idrogeno tramite processi di splitting dell'acqua mediati da metalli e/o specie inorganiche differenti dal litio e formanti leghe con il sodio.
2. Processo effettuato come descritto al punto 1, dove la reazione in questione è condotta in atmosfera inerte o riducente tra due i componenti denominati Reagente 1 e Reagente 2.
3. Processo come in 1 dove il Reagente 1 è acqua.
4. Processo come in 1 dove il Reagente 2 può essere un liquido oppure un solido, fra: i metalli alcalini tranne il Li, quali Na, K, Rb, Cs; i metalli alcalino-terrosi, Be, Mg, Ca, Sr, Ba; i metalli terrosi, Al, Ga, In, Tl; i metalli di transizione, quali Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; i lantanidi, quali Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; altri metalli quali Sn, Pb, Bi; leghe ottenute combinando i suddetti metalli con il sodio.
5. Processo effettuato mediante un apparato a due recipienti per la produzione di idrogeno "in situ" come mostrato in Fig. 1.
6. Processo effettuato mediante un apparato a due recipienti come al punto 5, il Reagente 1 ed il Reagente 2 sono contenuti ciascuno in uno solo dei due recipienti; il Reagente 1, contenuto nel Recipiente 2, che contiene il Reagente 2, solo dalla forza di gravità; il Reagente 1 entra in contatto con il Reagente 2 mediante gocciolamento.
7. Apparato come al punto 5, dotato di sistemi per far entrare in contatto quantità controllate di Reagente 1 con il Reagente 2.
8. Apparato come al punto 5, i cui due recipienti sono mantenuti alla stessa pressione da un tubo di collegamento intercettato da una valvola di non ritorno; lo sblocco del tubo di

collegamento è posizionato nel Recipiente 2 in modo che il tubo di collegamento possa trasferire dal Recipiente 2 al Recipiente 1 solo il gas che riempie il Recipiente 2.

9. Apparato come al punto 5, dotato di sistemi per la misurazione e regolazione della pressione interna.

10. Apparato come al punto 5, dove l'entrata dei gas atmosferici nel sistema viene impedita.

11. Apparato come al punto 5, dove la temperatura del sistema è monitorata da opportuni sensori di temperatura.

Figure

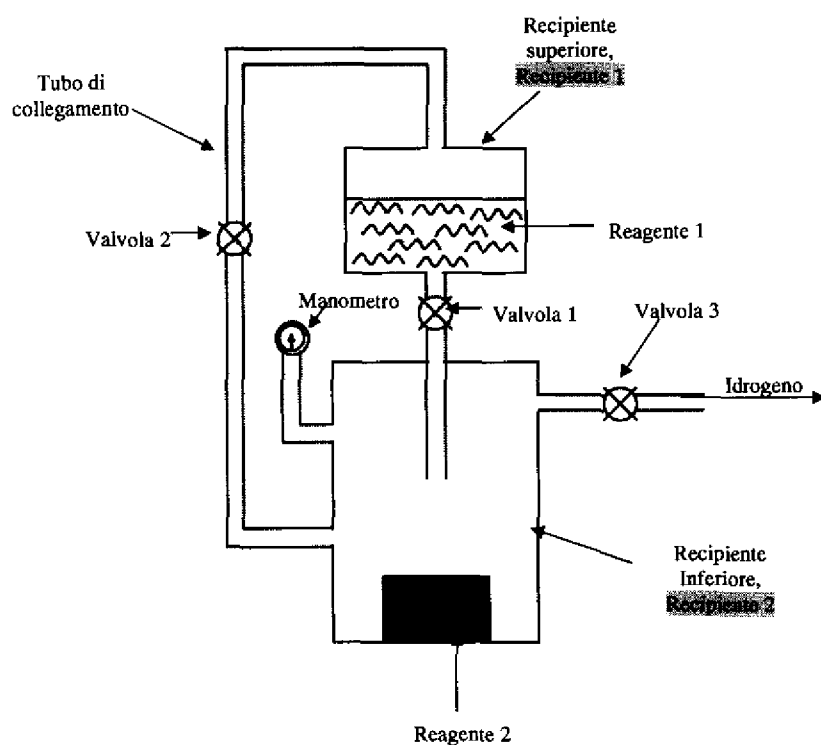


Fig. 1/3

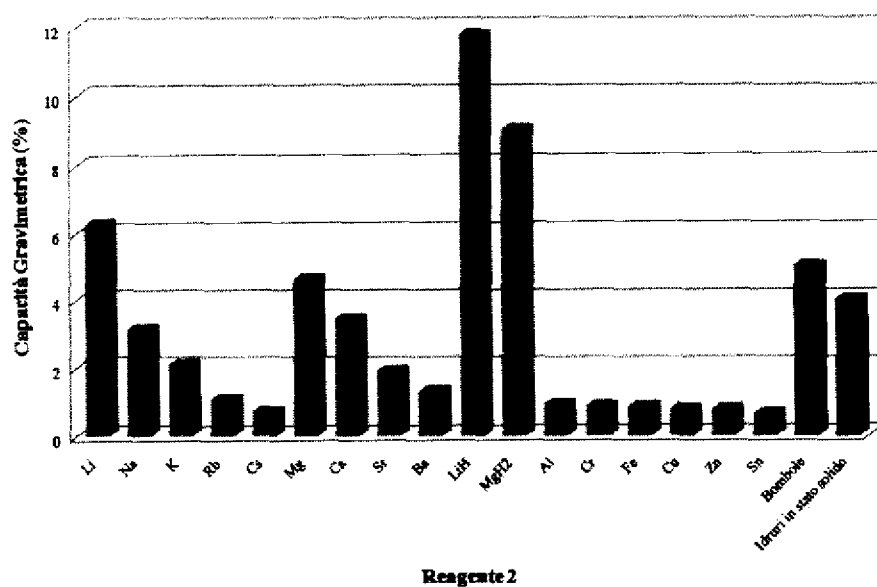


Fig. 2/3

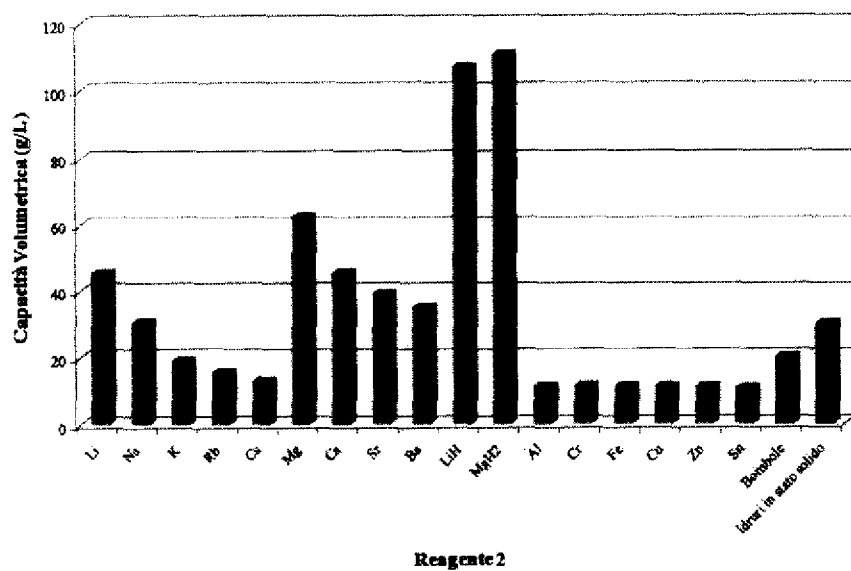
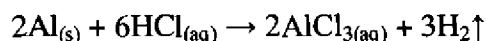


Fig. 3/3

Esempio 6

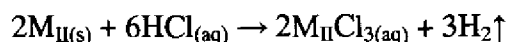
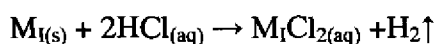
L'esempio utilizza come Reagente 1 una soluzione al 36% in peso di acido cloridrico in acqua ed alluminio come Reagente 2. La stechiometria della reazione è la seguente:



2 moli di alluminio pesano 53.96 g ed occupano un volume di 20 cm³. 6 moli di HCl pesano 218.76 g e si trovano disciolte in un peso di soluzione pari complessivamente a 607.67 g, che occupa un volume pari a 514.97 cm³. In totale, il peso complessivo dei reagenti è dunque pari a 661.63 g; essi occupano un volume complessivo di 534.97 cm³. La reazione chimica produce 6 grammi di idrogeno; dunque la capacità gravimetrica complessiva teorica della reazione è pari a $6 \text{ g}_{\text{H}_2} / 661.63 \text{ g}_{\text{reagenti}} = 0.91\%$. La capacità volumetrica teorica della reazione è pari a 11.22 g/L.

Esempio 8

L'esempio utilizza come Reagente 1 una soluzione al 36% in peso di acido cloridrico e metalli come Reagente 2. La reazione che avviene può presentare le seguenti due stechiometrie:



I calcoli delle capacità gravimetriche e volumetriche delle reazioni 1) e 2) sono effettuati come riportato nell'esempio 6. I risultati sono riportati di seguito in Tabella II.

Tabella II. Capacità gravimetrica e capacità volumetrica di produzione di idrogeno mediata da metalli.

Elemento	M _I			M _{II}	
	Cu	Zn	Sn	Cr	Fe
Capacità	0.752	0.746	0.622	0.843	0.834

Gravimetrica (%)					
Capacità	11.19	11.06	10.65	11.33	11.33
Volumetrica (g/L)					

Claims

1. Process for the "in situ" production of hydrogen through water splitting processes mediated by metals and/or inorganic species ~~different from lithium and forming alloys with sodium~~.
2. Process executed as described in Claim 1, where the reaction between the components labeled Reagent 1 and Reagent 2 is carried out in an inert or in a reducing atmosphere.
3. Process as in Claim 1 where Reagent 1 is water.
4. Process as in Claim 1 where Reagent 2 may be a liquid or a solid, chosen among: alkali metals ~~excluding Li, such as~~ Na, K, Rb, Cs; alkaline earth metals, Be, Mg, Ca, Sr, Ba; elements of the boron group, Al, Ga, In, Tl; transition metals, such as Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; lanthanides, such as Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; other metals, such as Sn, Pb, Bi; alloys obtained by combining the above-mentioned metals ~~with sodium~~.
5. Process ~~carried out~~ with an apparatus consisting of two vessels ~~for the "in situ" production of hydrogen as shown in Fig. 1~~.
6. Process ~~carried out~~ with a two-vessel apparatus as in Claim 5; Reagent 1 and Reagent 2 are each contained in only one of the two vessels.
7. Apparatus as in Claim ~~5~~, equipped with systems to bring into contact controlled amounts of Reagent 1 and Reagent 2.
8. Apparatus as in Claim ~~5~~, where the two vessels are kept at the same pressure by a connecting tube intercepted by a one-way valve.
9. Apparatus as in Claim ~~5~~, equipped with systems for the measurement and the control of the internal pressure.
10. Apparatus as in Claim ~~5~~, where the atmospheric gases are prevented from entering.
11. Apparatus as in Claim ~~5~~, where the temperature of the systems is monitored by suitable temperature sensors.

Figure

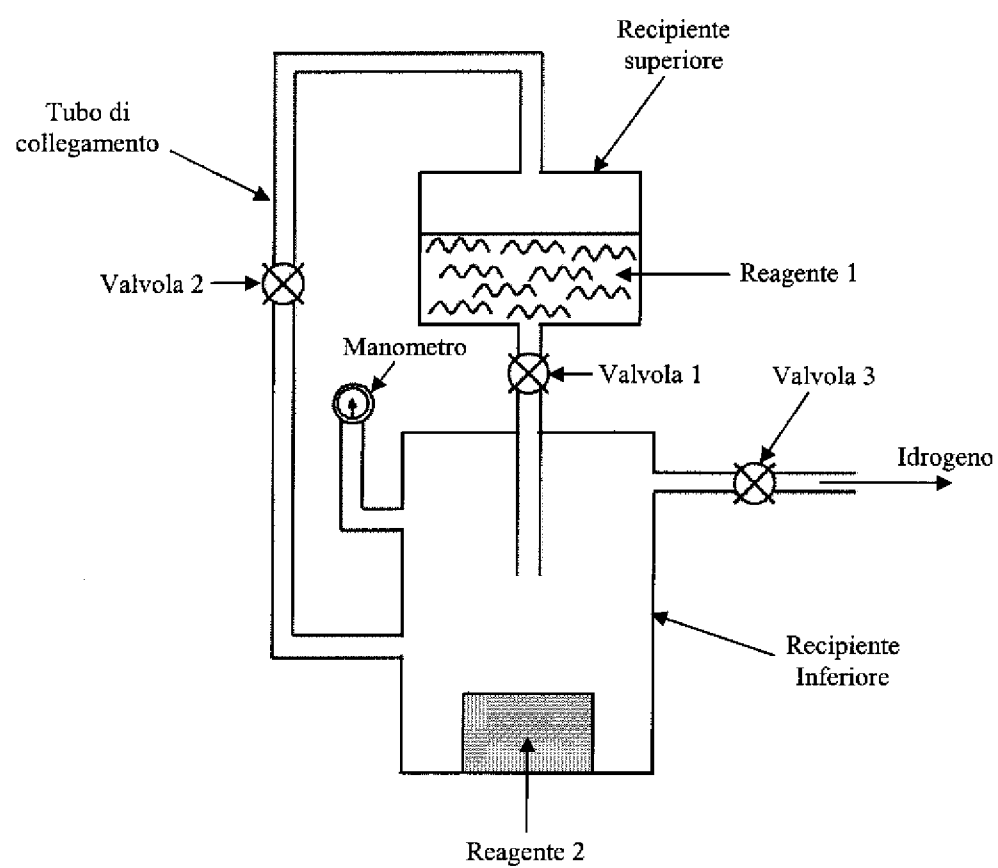


Fig. 1.

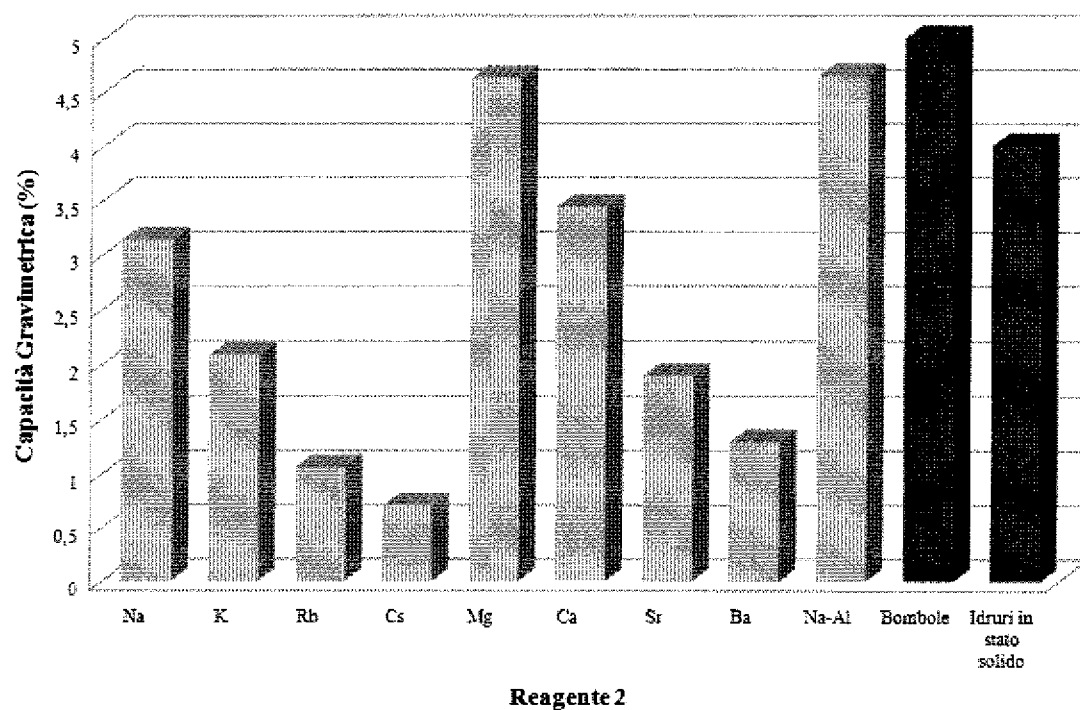


Fig. 2

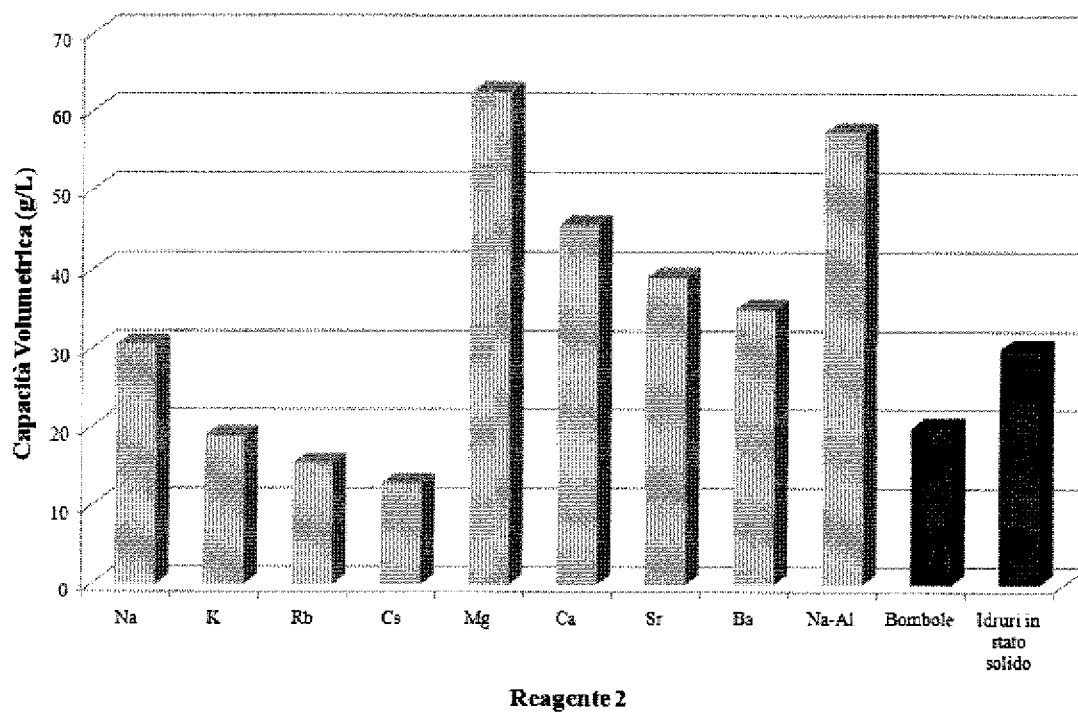


Fig. 3