



DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000030875
Data Deposito	07/12/2021
Data Pubblicazione	07/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	01	В	3	06
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo

Titolo

Procedimento per la produzione di idrogeno verde

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO VERDE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la produzione di idrogeno. Più dettagliatamente l'invenzione riguarda un procedimento per la produzione di idrogeno ottenuto da fonti rinnovabili, anche denominato idrogeno "verde", ad elevata purezza e a bassa temperatura.

Com'è ben noto, attualmente la produzione di H_2 può essere condotta mediante i processi di elettrolisi di H_2O , splitting termochimico di H_2O , processi biologici o steam reforming.

L'elettrolisi di H₂O (Fig. 1) è un processo caratterizzato da basse rese, limitate potenzialità, in particolare per quanto riguarda le portate di H₂ prodotto, e richiede l'utilizzo di energia elettrica da fonti rinnovabili. Pertanto, nel complesso, l'elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno è un processo caratterizzato da costi energetici elevati e da rese e potenzialità limitate.

Lo splitting termochimico di H₂O (Fig. 2) è un processo che consiste nella reazione di decomposizione della molecola di acqua in H₂ e O₂, grazie alla presenza di materiali in grado di attivare cicli di ossidazione/riduzione. Ad oggi, i materiali disponibili in letteratura hanno temperature di attivazione di almeno 1200°C. Pertanto, l'energia termica necessaria per questa tipologia di processo è molto elevata. Inoltre, il rendimento di questi processi è ancora molto basso.

I processi biologici per la produzione di idrogeno (Fig. 3) consistono di processi a freddo (temperatura ambiente) che sfruttano il metabolismo di alcuni microrganismi, come ad esempio batteri, cianobatteri e microalghe, che sono in grado di produrre idrogeno usando il calore, la radiazione luminosa e/o $\rm H_2O$. Tuttavia, tali processi sono caratterizzati da basse rese e costi elevati per lo sviluppo dei reattori di fermentazione, che sono tipicamente caratterizzati da volumi enormi.

Infine, lo steam reforming (Fig. 4) è un processo che impiega reazioni endotermiche che necessitano di elevate quantità di calore e temperature elevate. Solo in alcuni casi, come ad esempio lo steam reforming dell'etanolo, nonché del bioetanolo, la temperatura di esercizio è relativamente contenuta (circa 300° C). Tuttavia, si producono miscele di H_2 , CH_4 , CO e CO_2 con percentuali di H_2 relativamente modeste (~ 30 %).

Inoltre, in letteratura è stato proposto di convertire $NaBO_2$ in idruro utilizzando un agente riducente di natura idrocarburica. L'idruro può essere successivamente idrolizzato per restituire $NaBO_2$, con produzione di idrogeno. In particolare, in letteratura è stata proposta la seguente reazione tra metano (CH_4) e sodio metaborato:

 $NaBO_{2(s)} + CH_{4(g)} \rightarrow NaBH_{4(s)} + CO_{2(g)}$

A contatto con H_2O , $NaBH_4$ rilascia idrogeno molecolare secondo la seguente reazione di idrolisi:

 $NaBH_{4(s)} + 2 H_2O_{(1)} \rightarrow NaBO_{2(s)} + 4 H_{2(q)}$

In generale, questo procedimento sfrutta una classe di materiali, già nota ai fini dello stoccaggio

dell'idrogeno, costituita dagli ossidi metallici di formula AYO_2 , dove A è un metallo alcalino (Na, Li, K, Rb, Cs, Fr) e Y è un elemento del gruppo del boro (gruppo 13) (Y = Al, B, Ga...).

Questi composti possono immagazzinare idrogeno attraverso processi di riduzione, per dare idruri di formula AYH_4 . I composti idruri di questa classe, a contatto con H_2O rilasciano idrogeno molecolare secondo la sequente reazione di idrolisi:

$$AYH_{4(s)} + 2 H_{2}O_{(1)} \rightarrow AYO_{2(s)} + 4 H_{2(g)}$$

Tuttavia, mentre la reazione di idrolisi avviene in condizioni di temperatura favorevoli e, in presenza di un catalizzatore, in tempi relativamente brevi (nel caso esemplificativo del boro idruro di sodio, NaBH4, a temperatura ambiente e in pochi minuti), la conversione dell'ossido in idruro per lo stoccaggio dell'idrogeno, richiede processi estremamente complessi e ad alto impatto ambientale, che, naturalmente, vedono l'utilizzo di idrogeno prodotto attraverso altri processi, per via diretta o attraverso reagenti secondari prodotti con l'idrogeno stesso.

Lo stesso problema si presenta anche nel processo di conversione di ossido $(NaBO_2)$ in idruro utilizzando un agente riducente di natura idrocarburica proposto secondo la tecnica nota, secondo la già vista reazione tra metano (CH_4) e metaborato:

$$NaBO_{2(s)} + CH_{4(g)} \rightarrow NaBH_{4(s)} + CO_{2(g)}$$

Studi termodinamici hanno infatti mostrato che, per tale reazione, la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) è positiva fino a temperature di almeno 1000°C, per

cui la reazione è favorita solo a T >1000°C.

Sulla base di quanto sopra, si evince che le attuali soluzioni per la produzione di idrogeno sono caratterizzate da forti criticità, che rendono difficoltosa un'efficace e vantaggiosa transizione verso l'economia dell'idrogeno.

Pertanto, appare evidente la necessità di poter disporre di nuovi procedimenti per la produzione di idrogeno, che superino gli svantaggi dei procedimenti noti.

In questo contesto viene ad inserirsi la soluzione secondo la presente invenzione, che si propone di fornire un nuovo procedimento di produzione dell'idrogeno, in grado di superare gli svantaggi di tutti i processi attualmente esistenti.

In particolare, scopo del procedimento secondo l'invenzione è di contenere le temperature operative al di sotto dei 700 °C, in particolare sotto i 300 °C, con la possibilità di operare anche a temperatura ambiente, di aumentare la purezza di H_2 (~98%) e di aumentare la resa di H_2 .

Ulteriore scopo dell'invenzione è che detto procedimento possa essere realizzato con costi sostanzialmente contenuti, sia per quanto riguarda i costi di produzione che per quanto concerne i costi di gestione.

Il procedimento secondo la presente invenzione è vantaggiosamente in grado di produrre idrogeno ad alta percentuale di purezza riducendo composti solidi di formula AYO2 mediante l'impiego di alcoli e acqua.

Utilizzando gli alcoli (come l'etanolo), la temperatura di annullamento del ΔG° della reazione di riduzione è di circa 350-400°C, che rappresenta la temperatura ottimale per la conduzione della reazione. Tuttavia, secondo la presente invenzione, la reazione può essere vantaggiosamente condotta anche a temperature nettamente inferiori rispetto alla temperatura di annullamento del ΔG° , ad esempio a temperatura ambiente.

Inoltre, un ulteriore vantaggio del procedimento della presente invenzione consiste nel fatto che, nonostante nel procedimento sia previsto l'impiego di alcoli, non vi è produzione di CO_2 .

Forma pertanto oggetto specifico della presente invenzione un procedimento per la produzione di idrogeno comprendente

un primo ciclo del processo, ossia un ciclo di attivazione del processo, che comprende i seguenti due stadi

$$1^{(1)}$$
) AYO₂·xH₂O_(s) + R(OH)_{n(1)} \rightarrow S⁽¹⁽¹⁾⁾_(s) + L⁽¹⁽¹⁾⁾₍₁₎ + H_{2(g)}

2⁽¹⁾)
$$S^{(1(1))}_{(s)} + L^{(1(1))}_{(1)} + H_2O_{(1)} \rightarrow AYO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(1))}_{(s)}$$

+ $H_{2(g)} + S^{(2(1))}_{(s)} + L^{(2(1))}_{(1)}$

e almeno un ciclo (i) successivo al primo che comprende i seguenti due stadi

1(i) AYO₂·xH₂O_(s) + S⁽²⁽ⁱ⁻¹⁾⁾_(s) + L⁽²⁽ⁱ⁻¹⁾⁾₍₁₎ + R(OH)_{n(1)}+PM⁽²⁽ⁱ⁻¹⁾⁾_(s)
$$\rightarrow$$
 S⁽¹⁽ⁱ⁾⁾_(s) + L⁽¹⁽ⁱ⁾⁾₍₁₎ + H_{2(g)} + PM⁽¹⁽ⁱ⁾⁾_(s)

$$2^{(i)}) S^{(1(i))}_{(s)} + L^{(1(i))}_{(1)} + PM^{(1(i))}_{(s)} + H_2O_{(1)} \rightarrow AYO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(i))}_{(s)} + H_2(g) + S^{(2(i))}_{(s)} + L^{(2(i))}_{(1)}$$

in cui i va da 2 a N, dove N è il numero totale di cicli;

A è un metallo alcalino (ossia un metallo scelto

tra sodio (Na), litio (Li), potassio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) e Francio (Fr));

Y è un metallo del gruppo 13 (o del gruppo del boro, ossia un metallo scelto tra boro (B), alluminio (Al), gallio (Ga), indio (In) e tallio (Tl));

 $R(OH)_{n(1)}$ è un alcol, come ad esempio un alcol a catena alchilica lineare, un polialcol (quando n è maggiore di 1) o un alcol insaturo (preferibilmente un bio-alcol), dove R è C_yH_z , in cui y è compreso da 1 a 10 (ad esempio, y può andare da 1 a 4 e z può essere pari a 2y+1, in tal caso R può essere metile, etile, propile o butile) e z è compreso da 1 a 21;

il solido S e il liquido L intermedi comprendono uno o più composti di A, come A_2O e AOH e/o uno o più composti ossidati organici e inorganici di Y (come trimetilborati, trietil borati e acido borico, nel caso di Y=B);

 $PM^{(2(i))}_{(s)}$, quando i è compreso da 2 a N, è un polimero, il cui peso molecolare aumenta all'aumentare del numero di cicli, e quando i=1, ovvero quando $PM^{(2(i))}$ è $PM^{(2(1))}$, è il relativo precursore polimerico, come ad esempio un monomero, un dimero o un oligomero;

x è il numero di molecole di acqua di idratazione
del metaborato, compreso tra 0 e 4, in cui il valore di
x può variare da uno stadio all'altro, anche nello stesso
ciclo;

entrambi detti stadi di reazione essendo condotti a una temperatura da 20°C a 700°C, preferibilmente da 20°C a 300°C.

Secondo il procedimento della presente invenzione,

il primo ciclo del procedimento è un ciclo di attivazione in cui il prodotto $PM^{(2(1))}$ rappresenta un precursore polimerico (ad esempio, monomero, dimero, oligomero). Dunque, la formazione del prodotto polimerico $PM^{(2(i))}(s)$ si realizza a partire dal ciclo successivo al primo.

Secondo il procedimento della presente invenzione, nella reazione a) il rapporto tra H_2O e AYO_2 può essere da 1:5 a 1:10.

Inoltre, secondo la presente invenzione, nella reazione a) il rapporto tra H_2O e $R(OH)_n$ può essere da 1:6 a 1:10.

Secondo una forma di realizzazione della presente invenzione, A è sodio (Na) e Y è boro (B). Pertanto, secondo la presente invenzione, il solido di partenza AYO_2 può essere metaborato di sodio (NaBO₂).

Inoltre, secondo la presente invenzione, R può essere C_2H_5 o C_3H_7 . Pertanto, l'alcol $R(OH)_n$ può essere etanolo o 2-propanolo.

Secondo una forma di realizzazione della presente invenzione, il polimero è polivinilalcol.

Secondo la presente invenzione, uno degli stadi $1^{(1)}$), $1^{(i)}$), $2^{(1)}$) o $2^{(i)}$) oppure entrambi gli stadi $1^{(1)}$) e $2^{(1)}$) e/o $1^{(i)}$) e $2^{(i)}$) possono essere condotti mediante un catalizzatore.

In particolare, detto catalizzatore può essere scelto tra catalizzatori omogenei, sia acidi che basi, quali ad esempio H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH, KOH; catalizzatori eterogenei, come ad esempio sistemi catalitici a base di metalli (sia di transizione sia nobili), sistemi di tipo acido-base (ad esempio, zeoliti) e loro combinazioni,

sistemi catalitici red-ox a base di ossidi metallici (zeoliti Y, perovskiti tipo LaNiO3, sistemi Ceria Zirconia).

La presente invenzione verrà ora descritta, a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo una sua forma preferita di realizzazione, con particolare riferimento alle figure dei disegni allegati e agli esempi, in cui:

- la figura 1 mostra uno schema del procedimento
 noto di elettrolisi dell'acqua;
- la **figura 2** mostra uno schema del procedimento noto di splitting termochimico dell'acqua;
- la figura 3 mostra uno schema del procedimento noto dei processi biologici per la produzione di idrogeno;
- la **figura 4** mostra uno schema del procedimento noto di steam reforming di biocarburanti con acqua;
- la **figura 5** mostra uno schema del procedimento di produzione di idrogeno secondo la presente invenzione; e
- la **figura 6** mostra uno schema della sequenza delle prove condotte nel reattore secondo l'esempio 1.

Facendo riferimento alla figura 5, il procedimento secondo la presente invenzione comprende una successione di due stadi di reazione, ripetuti ciclicamente, in ognuno dei quali avviene la produzione di una corrente di idrogeno ad alta purezza. Nel primo ciclo dello schema di reazione riportato in Figura 5, si parte da un composto di un elemento del Gruppo uno (AYO₂), a titolo di esempio dal metaborato di sodio (NaBO₂), che, reagendo

con un bio-alcol (ad esempio, bio-etanolo), produce sostanze solide e liquide intermedie (ad esempio policarbonati, composti ossidati del Boro, organici e inorganici, come trietilborato, trimetilborato, acido borico ecc.) e H2 in fase gas. Successivamente, i prodotti solidi e liquidi ottenuti nel primo stadio vengono inviati al secondo stadio e messi in contatto con H_2O . In questo stadio si producono una corrente ad alta purezza di H2, metaborato (NaBO2) ed un precursore polimerico la cui natura dipende dal utilizzato (ad esempio precursore del polivinilalcol).

A partire dal secondo ciclo, nel primo stadio, il metaborato di sodio ($NaBO_2$) reagisce con il bio-alcol e con i prodotti solidi e liquidi ottenuti nel secondo stadio del ciclo precedente, produce ulteriori quantità di sostanze solide e liquide intermedie, H_2 in fase gas e il polimero, con un peso molecolare maggiore. Come nel primo ciclo, i prodotti solidi e liquidi ottenuti nel primo stadio vengono inviati al secondo stadio e messi in contatto con H_2O , producendo corrente ad alta purezza di H_2 , metaborato ($NaBO_2$) e il polimero, con un peso molecolare maggiore.

Il composto solido organico di natura polimerica prodotto nel primo stadio della reazione aumenta di peso molecolare all'aumentare del numero di cicli del processo. Pertanto, dopo un certo numero di cicli si otterrà un polimero ad alto peso molecolare. Poiché, oltre all'idrogeno, anche il polimero può costituire un prodotto di interesse, il polimero viene lasciato nel reattore per un numero di cicli tale da ottenere il peso

molecolare desiderato.

Inoltre, il polimero ottenuto, come ad esempio il polivinilalcol, è caratterizzato da ottime proprietà meccaniche in termini di resistenza alle alte temperature, in quanto si forma in presenza di boro.

A titolo esemplificativo, di seguito sono riportate le reazioni relative ai due stadi del processo secondo l'invenzione, al primo ciclo (stadi 1 e 2) e nei cicli successivi al primo (stadio $1^{(i)}$ e stadio $2^{(i)}$), in cui il solido di partenza di formula AYO_2 è metaborato di sodio idrato:

- $1^{(1)}$) NaBO₂·xH₂O_(s) + R(OH)_{n(1)} \rightarrow S⁽¹⁽¹⁾⁾_(s) + L⁽¹⁽¹⁾⁾_(l) + H_{2(q)}
- **2⁽¹⁾)** $S^{(1(1))}_{(s)} + L^{(1(1))}_{(1)} + H_2O_{(1)} \rightarrow NaBO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(1))}_{(s)}$ + $H_{2(g)} + S^{(2(1))}_{(s)} + L^{(2(1))}_{(1)}$
- e almeno un ciclo (i) successivo al primo che comprende i seguenti due stadi
- $2^{(i)}) S^{(1(i))}_{(s)} + L^{(1(i))}_{(1)} + PM^{(1(i))}_{(s)} + H_2O_{(1)} \rightarrow NaBO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(i))}_{(s)} + H_2(g) + S^{(2(i))}_{(s)} + L^{(2(i))}_{(1)}$

in cui

- i va da 2 a N e N è il numero totale di cicli,
- $S_{(s)}$ rappresenta un solido intermedio costituito da composti di Na e B;
- $L_{(s)}$ rappresenta un liquido intermedio costituito da composti di Na e B; H_2O ; e composti organici;
- $R(OH)_{n(1)}$ rappresenta un generico alcol, polialcol (n maggiore di 1), preferibilmente bio-alcol, in cui R è C_yH_z e in cui y è compreso da 1 a 10 (ad esempio, quando y va da 1 a 4 e z=2y+1, R è metile, etile, propile o

butile) e z è compreso da 1 a 21;

- $PM^{(2(i))}_{(s)}$, quando i è compreso da 2 a N, è un polimero, il cui peso molecolare aumenta all'aumentare del numero di cicli, e quando i=1, ovvero quando $PM^{(2(i))}$ è $PM^{(2(1))}$, è il relativo precursore polimerico, come ad esempio un monomero, un dimero o un oligomero;
- x è il numero di molecole di acqua di idratazione del metaborato, compreso tra 0 e 4, in cui il valore di x può variare da uno stadio all'altro, anche nello stesso ciclo.

Pertanto, il procedimento secondo la presente invenzione sopra descritto promuove il processo di riduzione del metaborato di sodio (NaBO2(s)) utilizzando alcoli, preferibilmente bio-alcoli, come agenti riducenti e la produzione di idrogeno green per ossidazione con acqua del prodotto così ottenuto. In aggiunta, nel procedimento secondo l'invenzione, la componente carboniosa del bio-alcol è anch'essa valorizzata grazie alla produzione di polimeri.

Entrambi gli stadi del processo avvengono a temperature relativamente basse, producono H_2 in fase gassosa ad alta purezza ed un polimero che ha un esteso campo di applicazioni e utilizzi.

Come detto sopra, un vantaggio del procedimento secondo l'invenzione consiste nel fatto che, nonostante sia previsto l'impiego di alcoli, non vi è produzione di CO₂, in quanto il carbonio degli alcoli viene sequestrato nel polimero prodotto.

ESEMPIO 1. Procedimento per la produzione di idrogeno a partire da metaborato di sodio tetraidrato,

etanolo e acqua secondo la presente invenzione.

Nello schema mostrato in figura 6 si riporta la descrizione di una prova sperimentale condotta per la produzione di H_2 . In particolare, nello schema di figura 6 è mostrata la sequenza delle prove condotte nel reattore. Le correnti sono indicate con dei numeri di riferimento e i dettagli delle correnti sono riportati nelle tabelle 1A, 1B e 1C, suddivise in correnti liquide, gassose e solide. Si precisa che all'interno delle tabelle sono riportate solo le specie presenti nelle correnti di processo in maggiori quantità.

La temperatura utilizzata nella prova sperimentale descritta nel presente esempio è stata di 300 °C per ciascuno step. Inoltre, non sono stati utilizzati catalizzatori.

Tabella 1A - Correnti liquide

Corrente	Bio-etanolo	H ₂ O (ml)
	(ml)	
2	5	0
5	0	10
8	5	0
11	0	10

Tabella 1B - Dati correnti gassose (T=300 °C in tutti gli step)

Corrente	H ₂	СО	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)
3	95	1.8	0.49	2.39	0.29
6	96.5	-	0.98	2.49	_
9	96.7	_	0.49	2.74	_

12	97.9	_	0.59	1.24	0.18

Tabella 1C - Dati correnti solide e liquide

Corrente	NaBO ₂	IMB(S)	TEB (S)	Bio-etanolo (L)	H ₂ O (L)	Acido borico (L)	Precursore polimerico(S)	Polimero (polivinilalcol
1	X			X				
4		Х	X	X	X	Х		
7	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	
10		Х	Х	Х	Х	Х		Х
13	Х	Х	Х	X	Х	Х		Х

Dai dati si nota che la composizione delle correnti dei prodotti gassosi (3; 6; 9 e 12) $1'{\rm H}_2$ è la specie predominante con percentuali maggiori del 95%.

Nel presente esempio sono stati riportati i primi due cicli del procedimento secondo l'invenzione a partire da metaborato "vergine". Pertanto, in questo caso, si nota che dopo il primo e il secondo step del primo ciclo di reazione (ciclo di attivazione), la parte solida organica è composta prevalentemente da trietil e trimetilborato (correnti 4 e 7) e da un precursore polimerico del PVA (corrente 7), mentre il PVA appare nelle analisi a valle del primo e secondo stadio del secondo ciclo di reazione (correnti 10 e 13).

Inoltre, è possibile notare che la concentrazione di H_2 prodotto aumenta tra il primo e il secondo stadio,

sia per il primo sia per il secondo ciclo di reazione. Ciò potrebbe essere legato al fatto che man mano che i cicli aumentano aumenta la quantità di polimero a scapito inorganica ossidata e, della parte pertanto, disponibile maggiore aliquota di idrogeno una dall'agente riducente per la produzione di H2. particolare, poiché aumenta sia la quantità sia il peso molecolare del polimero, certamente si riduce produzione di altri composti contenenti carbonio in fase gassosa.

ESEMPIO 2. Procedimento per la produzione di idrogeno a partire da metaborato di sodio tetraidrato, 2-propanolo e acqua secondo la presente invenzione.

Nello schema mostrato in figura 6 si riporta la descrizione di una prova sperimentale condotta per la produzione di H_2 . In particolare, nello schema di figura 6 è mostrata la sequenza delle prove condotte nel reattore. Le correnti sono indicate con dei numeri di riferimento e i dettagli delle correnti sono riportati nelle tabelle 2A, 2B e 2C, suddivise in correnti liquide, gassose e solide.

La temperatura utilizzata nel presente esempio è 300 °C per ogni step e non vi è utilizzo di catalizzatori.

Tabella 2A - Correnti liquide

Corrente	2-propanolo	H ₂ O (ml)
	(ml)	
2	6.5	0
5	0	10
8	6.5	0

11	0	10

Tabella 2B - Dati correnti gassose (T=300 °C in tutti gli step)

Corr	H ₂	СО	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	isoC5
ente	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)	(%vol.)
3	97.1	_	2.5	_	_	0.4
6	89.6	_	9.3	_	_	1.0
9	97.2	_	1.9	_	_	0.9
12	90.1	_	2.6	_	_	7.3

(segue Tabella 2C)

Corrente	NaBO ₂	TMB(S)	TEB (S)	2-propanolo (L)	H ₂ O (L)	Acido borico (L)	Precursore polimerico(S)	Polimero (polivinilalcol - PVA) (S)
1	Х			Х				
4		Х	Х	Х	Х	Х		
7	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	
10		Х	Х	Х	Х	Х		Х
13	Х	Х	Х	Х	Х	Х		X

Tabella 2C - Dati correnti solide e liquide

Come per l'esempio precedente, dai dati si nota che la composizione delle correnti dei prodotti gassosi (3; 6; 9 e 12) $1'H_2$ è la specie predominante con percentuali medie maggiori del 93%.

La presente invenzione è stata descritta a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione, come definito dalle rivendicazioni allegate.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la produzione di idrogeno comprendente

un primo ciclo che comprende i seguenti due stadi

- $1^{(1)}$) AYO₂·xH₂O_(s) + R(OH)_{n(1)} \rightarrow S⁽¹⁽¹⁾⁾_(s) + L⁽¹⁽¹⁾⁾₍₁₎ + H_{2(q)}
- **2**⁽¹⁾) $S^{(1(1))}_{(s)} + L^{(1(1))}_{(1)} + H_2O_{(1)} \rightarrow AYO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(1))}_{(s)} + H_{2(g)} + S^{(2(1))}_{(s)} + L^{(2(1))}_{(1)}$
- e almeno un ciclo (i) successivo al primo che comprende i sequenti due stadi
- $2^{(i)}) \quad S^{(1(i))}_{(s)} + L^{(1(i))}_{(1)} + PM^{(1(i))}_{(s)} + H_2O_{(1)} \rightarrow AYO_2 \cdot xH_2O_{(s)} + PM^{(2(i))}_{(s)} + H_2(g) + S^{(2(i))}_{(s)} + L^{(2(i))}_{(1)}$

in cui

i va da 2 a N, dove N è il numero totale di cicli;

A è un metallo alcalino;

Y è un metallo del gruppo 13;

R è C_yH_z , in cui y è compreso da 1 a 10, z è compreso da 1 a 21 e n \geq 1;

il solido S e il liquido L intermedi comprendono uno o più composti di A, come A_2O e AOH, e/o uno o più composti ossidati organici e inorganici di Y;

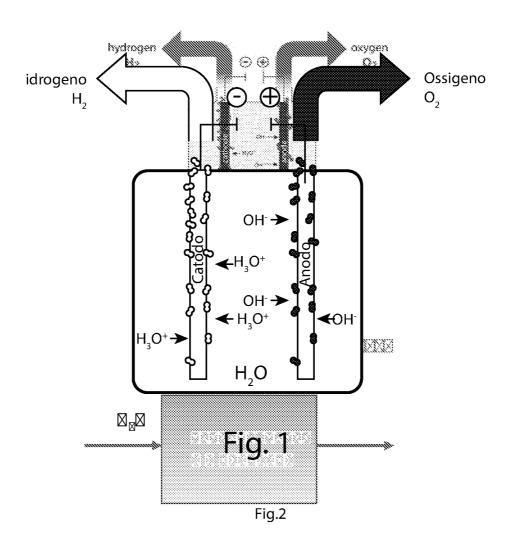
 $PM^{(2(i))}(s)$, quando i è compreso da 2 a N, è un polimero e, quando i=1, ovvero quando $PM^{(2(i))}$ è $PM^{(2(1))}$, è il relativo precursore polimerico;

 ${\tt x}$ è il numero di molecole di acqua di idratazione del metaborato, compreso tra 0 e 4;

entrambi detti stadi di reazione essendo condotti a una temperatura da 20°C a 700°C, preferibilmente da 20°C a 300°C.

- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nella reazione a) il rapporto tra H_2O e AYO_2 è da 1:5 a 1:10.
- 3) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui nella reazione a) il rapporto tra H_2O e $R(OH)_n$ è da 1:6 a 1:10.
- 4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui A è sodio (Na) e Y è boro (B).
- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui R è C_2H_5 o C_3H_7 .
- 6) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il polimero è polivinilalcol.
- 7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui uno degli stadi $1^{(1)}$), $1^{(i)}$), $2^{(1)}$) o $2^{(i)}$) oppure entrambi gli stadi $1^{(1)}$) e $2^{(1)}$) e/o $1^{(i)}$) e $2^{(i)}$) sono condotti mediante un catalizzatore.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detto catalizzatore è scelto tra catalizzatori omogenei, sia acidi che basi, quali ad esempio H_2SO4 , HNO3, NaOH, KOH; catalizzatori eterogenei, come ad esempio sistemi catalitici a base di metalli, sistemi di tipo acido-base e loro combinazioni, sistemi catalitici red-ox a base di ossidi metallici.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.



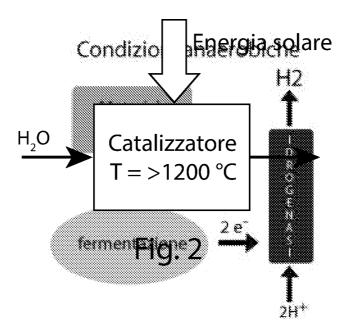


Fig.3

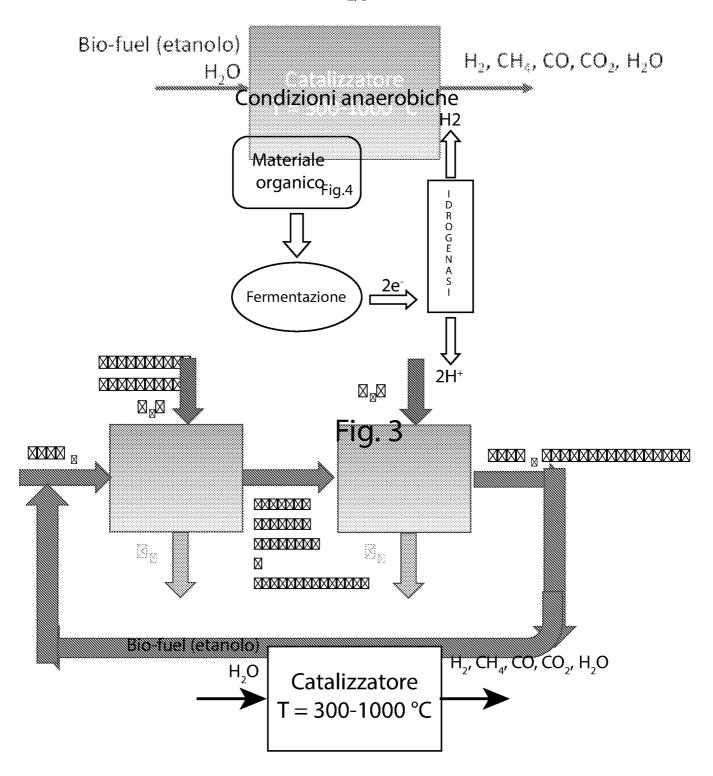


Fig. 4

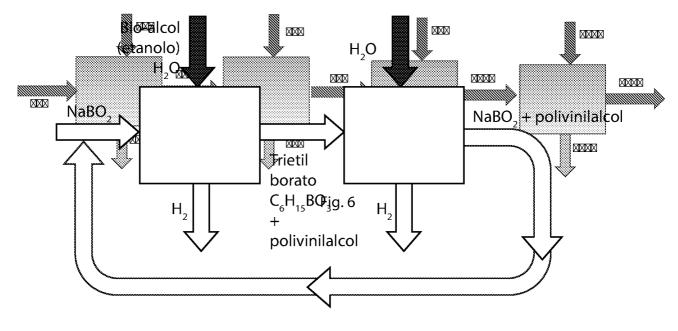


Fig. 5

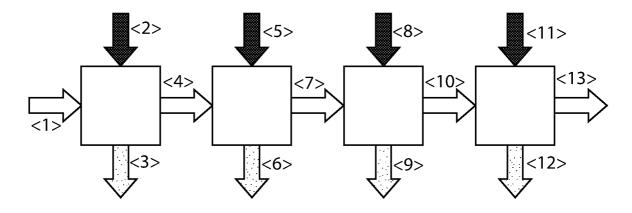


Fig. 6