



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

Int. Cl.³: **F 24 J** 3/04
C 25 B 5/00
H 01 M 14/00

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

FASCICOLO DEL BREVETTO A5

11

644 201

21 Numero della domanda: 4136/80

22 Data di deposito: 28.05.1980

30 Priorità: 29.05.1979 IT 23084/79

24 Brevetto rilasciato il: 13.07.1984

45 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 13.07.1984

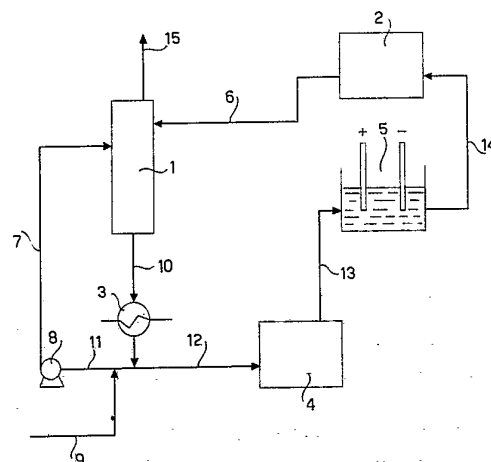
73 Titolare/Titolari:
SNAMPROGETTI S.p.A., Milano (IT)

72 Inventore/Inventori:
Vincenzo Laganà, Milano (IT)
Francesco Saviano, Milano (IT)
Giorgio Fusco, Milano (IT)

74 Mandatario:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Procedimento per l'accumulazione di energia chimica con stoccaggio di metalli alcalini allo scopo di produrre energia elettrica o termica mediante riconversione.

57 Il problema tecnico dello sfruttamento di energia elettrica di supero e della sua accumulazione per recuperare tale energia in periodi di scarsità di energia viene risolto sfruttando l'energia elettrica di supero per elettrolizzare (5) soluzioni di idrossidi di metalli alcalini, immagazzinando poi detti metalli alcalini puri (2) sino al periodo in cui l'energia verrà recuperata mettendo detti metalli alcalini a contatto (1) con soluzioni acquose dei loro idrossidi: in tal modo si produce calore di reazione esotermica ed idrogeno. Il calore di reazione e quello di combustione dell'idrogeno costituiscono forme di energia utilizzabili come tali o convertibili in energia meccanica e/oppure elettrica.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per l'accumulazione di energia chimica con stoccaggio di metalli alcalini, allo scopo di produrre energia elettrica o termica mediante riconversione, caratterizzato dal comprendere i seguenti stadi:

a) Elettrolisi (5) di un idrossido alcalino allo stato fuso usando energia elettrica prodotta in eccesso durante periodi di bassa domanda e accumulo, in appositi recipienti (2) di stoccaggio, del metallo prodotto.

b) Reazione esotermica, in apposito recipiente (1), fra il metallo alcalino ed una soluzione acquosa del suo idrossido fino ad ottenere idrogeno e l'idrossido puro allo stato fuso e successiva produzione di vapore ad alto livello termico da usare come fluido motore in impianti per produrre energia (15) elettrica o come semplice sorgente di calore mediante recupero del calore di reazione (3) e mediante la combustione dell'idrogeno prodotto.

c) Dopo lo scambio termico, recupero di parte dell'idrossido, corrispondente al metallo reagito, ed invio in un recipiente di raccolta (4).

d) Durante i periodi di bassa domanda riciclo dell'idrossido, di cui al punto C, allo stadio di elettrolisi per accumulare energia elettrica prodotta in eccesso.

e) Miscelazione della restante parte di idrossido con acqua (9) e riciclo della miscela accumulata al recipiente di reazione (1).

2. Procedimento come da rivendicazione 1 in cui il metallo alcalino è scelto fra sodio, litio, potassio e le miscele litio-sodio, potassio-sodio, litio-potassio, litio-sodio-potassio.

3. Procedimento come da rivendicazione 1 in cui il metallo alcalino è il sodio.

4. Procedimento come da rivendicazione 3 in cui la soluzione di soda inviata al reattore ha una concentrazione compresa tra il 10% ed il 98% in peso.

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per l'accumulazione di energia chimica con stoccaggio di metalli alcalini allo scopo di produrre energia elettrica o termica mediante riconversione.

E' noto che le centrali elettriche di grossa potenzialità come le centrali termoelettriche o termonucleoelettriche erogano quantità di energie elettrica costanti nel tempo dato che la loro struttura non permette la possibilità di regolare il flusso di energia prodotta in maniera rapida per adattarsi alle continue variazioni della domanda.

E' altresì noto che la richiesta di energia elettrica da parte delle utenze, nell'arco di un'intera giornata, non rimane costante nel tempo ma varia continuamente passando da un valore minimo, corrispondente alle ore della notte, fino ad un valore massimo corrispondente alle ore comprese fra le 19 e le 22.

Per poter soddisfare le richieste delle utenze e nello stesso tempo evitare inutili sprechi di energia le grosse centrali termoelettriche o termonucleoelettriche vengono fatte funzionare in modo da erogare durante l'arco della giornata una quantità di energie elettrica costante e pari al 60-70% della massima richiesta di carico; il rimanente 30-40% di energia necessaria per saturare il fabbisogno energetico è fornito da una serie di piccoli impianti ausiliari, collegati in parallelo alla centrale principale e che di solito sono costituiti da centrali idroelettriche, da piccole turbine a gas, o da impianti a diesel, i quali, grazie alla loro flessibilità, possono intervenire in ogni momento e fornire la parte di energia elettrica necessaria per venire incontro alle richieste contingenti che l'impianto principale non può soddisfare.

E' chiaro, però, che con un tale sistema di erogazione

si ha una produzione di energia elettrica in eccesso nelle ore notturne, durante le quali la domanda di solito è molto bassa, energia che non può andare persa e che deve quindi essere assolutamente recuperata.

Attualmente, come indicato in «Energy» Vol. II «Non-nuclear Energy Technologies» (Addison - Wesley Publishing Company, Inc. 1975) pag. 241-246 di S. S. Penner e L. Icerman, il sistema più diffuso e più conveniente per recuperare l'energia elettrica prodotta in eccesso durante periodi di bassa domanda consiste nel far funzionare, nelle centrali idroelettriche, gli impianti di generazione e pompaggio. Questi impianti hanno lo scopo di trasferire l'energia dalle ore notturne di scarsa utilizzazione a quelle diurne di maggiore richiesta. Essi si basano sul principio di pompare di notte nel bacino di raccolta a monte (utilizzando chiaramente la energia prodotta da altre centrali) un certo quantitativo di acqua che viene poi riutilizzato di giorno per produrre energia di punta più pregiata. Questo sistema pur avendo un rendimento complessivo abbastanza elevato è caratterizzato da alcuni inconvenienti che limitano la sua funzionalità; innanzitutto è strettamente vincolato alle centrali idroelettriche e quindi può essere applicato con convenienza solo in quelle zone o paesi in cui una buona percentuale di energia elettrica è prodotta per via idrica, inoltre esso è vincolato oltre al bacino di raccolta a monte dell'impianto idroelettrico anche ad un bacino di raccolta a valle per assicurare al sistema di pompaggio una riserva di acqua che permetta tempi di lavoro sufficientemente lunghi.

Infine, come indicato in «Alternative Energy Sources» (Academic Press, 1976) pag. 11 di James P. Hartnett, la percentuale di energia elettrica prodotta per via idraulica è destinata a diminuire gradualmente e questo non solo in Italia ed Europa ma anche nel mondo.

Appare chiaro quindi, sulla base di queste previsioni la necessità di trovare altri sistemi che permettano di accumulare energia elettrica che integrino e via via sostituiscano gli impianti di generazione e pompaggio attualmente esistenti e che abbiano la convenienza economica di quest'ultimi.

Il procedimento per l'accumulazione di energia chimica allo scopo di produrre energia elettrica o termica mediante riconversione e con stoccaggio di metalli alcalini è caratterizzato nella rivendicazione 1 precedente.

Particolarmente tale procedimento si applica con buoni risultati usando come metalli il sodio ed il litio ma resta chiaro che altri metalli come ad esempio il potassio o addirittura le miscele litio-sodio, potassio-sodio, litio-potassio e litio-sodio-potassio forniscono analoghi risultati.

Il processo qua descritto inoltre si può adattare anche agli accumuli stagionali di energia elettrica soprattutto in combinazione con le centrali elettriche ad alimentazione solare. Queste centrali infatti vengono dimensionate in modo tale da poter funzionare a pieno regime durante la stagione invernale e si trovano quindi in condizioni di sovralimentazione durante la stagione estiva quando cioè il flusso energetico proveniente dal sole raggiunge i suoi valori massimi.

L'eccesso di energia che sovralimenta in estate la centrale solare può essere usato per stoccare il metallo alcalino da cui si potrà recuperare calore e vapore in inverno.

Oggetto della presente invenzione è un procedimento che utilizza l'energia elettrica prodotta in eccesso durante i periodi di bassa domanda per produrre per via elettrolitica, metalli alcalini usando come elettrolita i corrispondenti idrossidi fusi.

Il metallo così ottenuto viene stoccato e quando la richiesta di energia raggiunge i suoi limiti superiori, viene miscelato con una soluzione acquosa del suo idrossido in proporzioni tali da ottenere alla fine l'idrossido puro allo stato fuso ed un corrispettivo quantitativo di idrogeno; il

calore di reazione sviluppato ed il calore di combustione dell'idrogeno possono essere recuperati per produrre vapore ad alto livello termico che a sua volta può agire come fluido motore per produrre nuovamente energia elettrica o semplicemente come sorgente di calore per riscaldamento o per scopi analoghi. Più particolarmente l'oggetto della presente invenzione riguarda i seguenti stadi di lavorazione:

a) Elettrolisi di un idrossido alcalino allo stato fuso usando energia elettrica prodotta in eccesso durante periodi di bassa domanda e accumulo, in appositi recipienti di stoccaggio, del metallo prodotto.

b) Reazione esotermica, in apposito recipiente, fra il metallo alcalino ed una soluzione acquosa del suo idrossido fino ad ottenere idrogeno e l'idrossido puro allo stato fuso e successiva produzione di vapore ad alto livello termico da usare come fluido motore in impianti per produrre energia elettrica o come semplice sorgente di calore, mediante recupero del calore di reazione e mediante la combustione dell'idrogeno prodotto.

c) Dopo lo scambio termico, recupero di parte dell'idrossido, corrispondente al metallo reagito ed invio in un recipiente di raccolta.

d) Durante i periodi di bassa domanda riciclo dell'idrossido, di cui al punto C, allo stadio di elettrolisi per accumulare energia elettrica prodotta in eccesso.

e) Miscelazione della restante parte di idrossido con acqua e riciclo della miscela accumulata, al recipiente di reazione.

Secondo il processo della presente invenzione l'energia elettrica prodotta in eccesso durante i periodi di bassa domanda viene usata per far funzionare delle celle elettrolitiche nelle quali si usa come elettrolita l'idrossido di un metallo alcalino.

Il metallo così ottenuto viene accumulato in appositi contenitori ed è pronto per essere riutilizzato quando la richiesta di energia elettrica supera la media normale. Durante questi periodi infatti il metallo viene inviato ad un recipiente di reazione dove si miscela e reagisce con una soluzione acquosa del suo idrossido fino a formare un unico composto, costituito dall'idrossido del metallo impiegato, che, a causa del calore di reazione, si mantiene allo stato fuso.

Sebbene la reazione tra un metallo alcalino e l'acqua sia fortemente esotermica ed in taluni casi, per esempio sodio e litio, addirittura esplosiva, è importante notare che grazie al nostro procedimento tali pericoli, e cioè esplosioni e sviluppo incontrollato di calore, vengono evitati dato che la presenza dell'idrossido nella miscela di reazione permette di ottenere un duplice risultato e cioè quello di assorbire calore di reazione e di controllare la reazione metallo-acqua favorendo un contatto graduale tra i due elementi.

La concentrazione della soluzione dell'idrossido del metallo alcalino assume un'importanza primaria per un regolare sviluppo del processo dato che l'uso di una soluzione molto diluita rende difficile il controllo della reazione e l'uso di una soluzione molto concentrata non permette di recuperare quantitativi di calore nell'unità di tempo convenienti per gli scopi cui il procedimento è destinato; inoltre la concentrazione della soluzione dipende dal tipo di metallo alcalino cui si fa riferimento e nel caso che tale metallo sia il sodio è conveniente operare con soluzioni con concentrazioni comprese tra il 10% ed il 98% in peso.

La temperatura all'interno del reattore è sempre dipendente dalla reazione fra il metallo e l'acqua della soluzione; in ogni caso si opera sempre in modo da avere temperature superiori a quella di fusione dell'idrossido prodotto e nel caso della soda con temperature oscillanti fra i 400

ed i 650°C. La pressione di esercizio del reattore dipende dalla concentrazione della soluzione e deve essere tale da impedire l'ebollizione della soluzione stessa alla concentrazione ed alla temperatura in ingresso; nel caso della soda è compresa fra 4 e 50 kg/cm².

Dalla reazione fra il metallo alcalino e la soluzione del suo idrossido si ha anche sviluppo di idrogeno; nel caso del sodio per ogni kg. di Na si sviluppano 0,51 Nm³ di H₂ che, tenendo conto del loro potere calorifico pari a 58,3 10 Kcal/mole, costituiscono un'ulteriore sorgente di calore.

L'idrossido alcalino fuso, ottenuto a fine reazione, viene scaricato dal reattore ed inviato ad uno scambiatore di calore per produrre vapore; l'idrossido dopo lo scambio termico esce ad una temperatura ancora leggermente superiore a quella di fusione, in modo che possa essere manipolato con facilità, e viene diviso in due parti: la prima parte, corrispondente al metallo alcalino reagito, viene stoccata ed è pronto per essere riciclato allo stadio di elettrolisi sopraddetto in modo da riaccumulare energia elettrica prodotta in eccesso durante periodi di bassa domanda, la seconda parte viene miscelata con acqua in modo da formare la soluzione acquosa che è riciclata ed usata nel recipiente di reazione.

Il processo, consiste quindi di due cicli di lavorazione, 25 uno per il metallo alcalino e l'altro per il suo idrossido ed hanno in comune lo stadio di reazione chimica e lo stadio di scambio termico; nel descrivere questo processo abbiamo supposto che la reazione chimica sia tale da avere alla fine l'idrossido alcalino completamente privo di acqua ma questa non vuole essere una restrizione assoluta dato che se si scarica dal reattore una soluzione molto concentrata invece dell'idrossido fuso si possono ottenere gli stessi risultati.

L'oggetto della presente invenzione verrà ora illustrato in maniera più dettagliata ma non limitativa facendo riferimento allo schema riportato nella figura allegata.

L'energia elettrica prodotta in eccesso durante periodi di bassa domanda viene usata per produrre un metallo alcalino usando la cella elettrochimica 5; il metallo così ottenuto viene inviato mediante la linea 14 ad un recipiente di accumulo 2 dove rimane stoccato fintantoché la domanda di energia rimane sui valori bassi; quando la domanda cresce il metallo alcalino viene alimentato con la linea 6 al reattore 1 cui perviene con la linea 7 la soluzione acquosa del suo idrossido. 45

Nel reattore 1 l'acqua della soluzione reagisce con il metallo alcalino in modo che dalla linea 10 si scarica l'idrossido fuso ad alta temperatura, oppure una soluzione molto concentrata sempre ad alta temperatura e dalla linea 15 50 l'idrogeno prodotto dalla reazione che viene inviato ad una caldaia non mostrata in figura.

L'idrossido fuso viene inviato allo scambiatore 3 dove si recupera il calore di reazione; dopo lo scambio termico l'idrossido viene diviso in due parti; una parte, equivalente al metallo prelevato dal serbatoio 2, viene inviata con la linea 12 allo stoccaggio 4 da dove, durante i periodi di eccesso di energia elettrica, verrà prelevata e riciclata alla cella elettrochimica 5 con la linea 13, la seconda parte dopo un'iniezione di acqua, fornita con la linea 9, è inviata con 60 la linea 11 alla pompa 8 che ricicla la soluzione al reattore.

Riportiamo ora qui di seguito un esempio per meglio illustrare l'invenzione senza tuttavia limitarla.

Esempio

65 Si preleva dal recipiente di stoccaggio 1 kg di sodio a temperatura ambiente e lo si alimenta al reattore assieme a 10,85 kg di una soluzione al 92,46% in peso di NaOH e ad una temperatura di 350°C; all'interno del reattore,

per evitare l'ebollizione della soluzione, si mantiene una pressione di 6 kg,cm². Dal reattore si scaricano 0,51 Nm³ di idrogeno a 100°C, dalla cui combustione si recuperano 1518 Kcal, e 11,81 kg di soda alla temperatura di 634°C che vengono inviati allo scambiatore di calore.

Da detta apparecchiatura si recuperano 1071,44 Kcal e si scarica la soda alla temperatura di 350°C; 1,7 kg di soda, corrispondente al kg di sodio reagito, viene stoccato

in un apposito recipiente mentre i restanti 10,11 kg di soda, alla temperatura di 350°C, sono miscelati con 0,74 kg di acqua riformando in questo modo la soluzione che è riciclata al reattore.

5 Durante i periodi di eccesso di energia elettrica la soda stoccata viene inviata ad una cella di elettrolisi da cui si recupera il kg di sodio originale che a sua volta è stoccato ed è pronto per essere riutilizzato per produrre energia.

