



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

<b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b>	<b>102017000144914</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>15/12/2017</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>15/06/2019</b>

Classifiche IPC

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
H	01	M	8	18

Titolo

Ciclo per la conversione dell'energia termica a bassa entalpia in energia elettrica.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:  
"Ciclo per la conversione dell'energia termica a  
bassa entalpia in energia elettrica"

Di: UNIVERSITÀ DI PISA, nazionalità italiana,  
Lungarno Pacinotti, 43/44, 56126 Pisa

Inventori designati: Carlo BIBBIANI, Francesco  
CIARDELLI, Marcello LENZI

Depositata il: 15 dicembre 2017

\*\*\*

DESCRIZIONE

La presente riguarda in generale i sistemi per la produzione di energia elettrica basati su celle a combustibile.

La cella a combustibile rigenerativa (RFC) è un dispositivo elettrochimico che può funzionare sia in modalità di "pila" (scarica) che in modalità elettrolitica (carica). Il concetto di "cella a combustibile rigenerativa" tiene normalmente conto della reazione inversa della cella a combustibile, utilizzando l'elettricità per formare ossidante e riducente. Nella modalità inversa della cella a combustibile rigenerativa, nota come elettrolisi, viene applicata elettricità agli elettrodi della cella per forzare la dissociazione dei componenti.

Il ciclo "chiuso" di una cella a combustibile

rigenerativa potrebbe avere un notevole vantaggio perché potrebbe consentire il funzionamento di un impianto di alimentazione a celle a combustibile senza richiedere una nuova infrastruttura per il trasporto dell'idrogeno (nelle celle  $H_2/O_2$ ).

Ci sono due questioni da affrontare nello sviluppo di celle a combustibile rigenerative. La prima è il costo aggiuntivo che andrebbe sostenuto per rendere la cella a combustibile reversibile; il secondo inconveniente che riguarda l'operatività della cella a combustibile rigenerativa è l'uso dell'elettricità della rete per produrre idrogeno.

Anche se il concetto di cella a combustibile rigenerativa è attraente, questa tecnologia non ridurrà le emissioni di gas a effetto serra finché le fonti rinnovabili non produrranno energia elettrica a basso costo.

Oggi, le celle a combustibile a flusso hanno ricevuto rinnovata attenzione. Ciò include gli sforzi recenti per incorporare nuovi concetti come gli elettroliti organici per una maggiore stabilità della tensione e reagenti semisolidi per una maggiore densità di energia del reagente, o chimici per ridurre i costi di reazione, o le celle elettrochimiche a flusso laminare. Queste ultime sono state proposte per affrontare molte delle sfide che

affliggono i sistemi tradizionali a membrana a conduzione protonica. Le celle a flusso laminare eliminano la necessità di una membrana di scambio ionico basandosi sulla diffusione per separare i reagenti.

Uno scopo della presente invenzione è quello di proporre un ciclo ad alto rendimento in grado di convertire in energia elettrica l'energia termica fornita da sorgenti di calore a "bassa" temperatura (ad es.  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ) e bassa entalpia, quali l'energia solare termica e gli effluenti di processi produttivi che abbiano temperature significativamente superiori alla temperatura ambiente, ad esempio quelli delle centrali termoelettriche.

A fronte di tale scopo, forma oggetto dell'invenzione un processo per convertire energia termica a bassa entalpia in energia elettrica, nel quale una corrente principale di soluzione acquosa liquida di idrogeno ioduro viene fatta circolare fra un evaporatore e una cella a combustibile, il processo comprendendo i passi seguenti:

nell'evaporatore, fornire energia termica alla corrente principale per produrre una corrente di ricircolo comprendente una miscela gassosa di acqua e idrogeno ioduro, in cui la corrente principale all'ingresso dell'evaporatore ha una frazione mola-

re di idrogeno ioduro maggiore di quella dell'azeotropo acqua-idrogeno ioduro,

convogliare la corrente di ricircolo a un reattore di dissociazione,

fornire energia elettrica al reattore di dissociazione per decomporre termicamente una frazione dell'idrogeno ioduro della miscela gassosa in idrogeno e iodio,

reimmettere la corrente di ricircolo nella corrente principale per formare ioni poli-ioduro in soluzione nella corrente principale, e separare una fase gassosa contenente idrogeno,

convogliare l'idrogeno e la corrente principale a rispettivi ingressi della cella a combustibile per produrre energia elettrica, e

convogliare la corrente principale da un'uscita della cella a combustibile all'evaporatore.

Secondo l'invenzione si propone un ciclo rigenerativo della cella  $H_2/I_2$  a flusso (Regenerative Flow Battery Cycle, RFBC), che può essere considerato come un ciclo chimico-elettrochimico rigenerativo.

Concettualmente, si tratta di un ciclo basato sulla trasformazione chimica e elettrochimica di idrogeno ioduro, HI (figura 1):

1) Nel semiciclo chimico, l'energia termica ( $Q_T$ ),

fornita in particolare da un fluido a bassa entalpia, aumenta l'entalpia del sistema evaporando la sostanza (HI in soluzione acquosa) a bassa pressione/temperatura; successivamente, la sostanza può essere scissa termicamente in ossidante e riducente, fornendo dall'esterno energia elettrica ( $W_{TL}$ ) che, per "effetto Joule", porta ad alte temperature la miscela, ottenendo così la separazione dell'ossidante e del riducente; successivamente, si riporta la miscela a basse temperature potendo così condensare tutte le sostanze eccetto l'idrogeno che verrà in tal modo separato dalla miscela.

2) Nel semiciclo elettrochimico, l'energia chimica (entalpia) viene trasformata in energia elettrica ( $W_{FC}$ ) tramite una batteria a flusso (cioè una cella a combustibile), sfruttando l'energia libera di Gibbs della coppia ossidante/riducente, ricombinando la sostanza e così "chiudendo il ciclo".

Seguendo le due leggi di termodinamica, le equazioni seguenti possono essere scritte per calcolare l'efficienza del ciclo:

$$+ \Delta H_T = Q_T + W_{TL}$$

$$\Delta H_{FC} = - Q_{FC} - W_{FC}$$

$$\Delta S_{FC} + Q_{FC}/T_{FC} = \delta S_{gen} > 0$$

ove  $\Delta H_T$  e  $\Delta H_{FC}$  sono le variazioni di entalpia del semiciclo chimico rispettivamente del semiciclo

chimico e del semiciclo elettrochimico,  $Q_{FC}$  è il calore rilasciato dalla cella nell'ambiente alla temperatura  $T_{FC}$ ,  $\delta S_{gen}$  è la variazione di entropia complessiva associata alla cella, e  $\Delta S_{FC}$  è la variazione di entropia di reazione della cella.

Si ha che  $\Delta H_T = \Delta H_{FC}$ , e quindi

$$W_{FC} = -\Delta H_{FC} + T_{FC}\Delta S_{FC} - T_{FC} \times \delta S_{gen} = -\Delta G_{FC} - T_{FC} \times \delta S_{gen}$$

ove  $\Delta G_{FC}$  è la variazione di energia libera di Gibbs della reazione della cella.

Il rendimento  $\eta_{cycle}$  del ciclo è pertanto

$$\eta_{cycle} = \frac{-\Delta G_{FC} - T_{FC} \times \delta S_{gen} - W_{TL}}{\Delta H_T - W_{TL}}. \quad (1)$$

Poiché l'efficienza del ciclo di Carnot non si applica alle celle a combustibile perché una cella a combustibile non è un motore termico (piuttosto un convertitore di energia elettrochimica), una cella a combustibile che funziona a basse temperature, ad esempio 80 °C, e dissipa il calore nell'ambiente a 25 °C, può avere un'efficienza significativamente maggiore di qualsiasi motore termico che funziona tra le stesse due temperature.

L'efficienza teorica è determinata dal rapporto tra l'energia libera di Gibbs e l'entalpia della reazione chimica idrogeno/ossidante e quindi può essere facilmente superiore all'80%.

Quindi, se  $W_{FC} \gg W_{TL}$ , allora il ciclo ha un ri-

sultato positivo e produce molta energia elettrica. In realtà, ci sono altre spese energetiche necessarie per far sì che il ciclo abbia un rendimento molto elevato, ovvero per poter recuperare le quantità di energia coinvolte nell'evaporazione della soluzione acquosa dell'elettrolita.

Nel funzionamento del ciclo proposto si sfrutta una cella a combustibile idrogeno-iodio. Gli alogenuri in generale dimostrano una rapida cinetica all'elettrodo catodico e potrebbero non richiedere un catalizzatore. Sono poco costosi, hanno una densità energetica relativamente elevata.

Lo ioduro di idrogeno (HI) è un acido molto forte altamente dissociato, con una elevata conducibilità elettrolitica, alta reattività elettrochimica rispetto all'ossidante e al riducente. È trasportabile nel sistema sia come vapore che liquido, e si scinde termicamente in misura molto maggiore di altri alogenuri di idrogeno quali ad es. lo HBr.

Gli ioduri differiscono in qualche modo dai sali di cloruro e bromuro poiché l'entalpia di formazione di HI(g) è positiva ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}[\text{HI}] = 26.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mentre le entalpie di formazione di HCl e HBr sono entrambe negative ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}[\text{HCl}] = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_{f,298}^{\circ}[\text{HBr}] = -36.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Pertanto HI, a differenza di HCl e HBr, ha una decomposizio-

ne esotermica e quindi facilmente realizzabile, fino a diventare spontanea in particolari condizioni.

Come per gli analoghi di Cl e Br anche la dissociazione chimica (da ora dissociazione) di HI negli elementi (retro sintesi) si verifica senza variazione del numero di moli, evitando la necessità di regolazione della pressione e i prodotti sono facilmente separabili in idrogeno gassoso e soluzione acquosa  $\text{H}_2\text{O} + \text{HI}(\text{non dissociato}) + \text{I}_2$ . In presenza di ioduro, lo iodio forma lo ione poliioduro caratterizzato da un'energia di legame trascurabile. Questa proprietà consente un facile trasporto nell'impianto di più agenti ossidanti con la stessa portata e una buona uniformità e quantità di reagenti catodici in tutti i siti di catalisi dell'elettrodo.

Ultimo ma non meno importante, la reazione di dissociazione ha un basso valore di entalpia rispetto all'entalpia di evaporazione calcolata per 1 mole di  $\text{HI}_{\text{diss}}$ , essendo circa il 6,5% di quest'ultimo (8,5% dell'entalpia di formazione di  $\text{HI}(\text{aq})$ ). La decomposizione catalitica di ioduri di idrogeno su catalizzatori Ni /  $\text{CeO}_2$  mostra una scissione di HI in idrogeno ed iodio pari al 24% a 550 °C, mentre HBr si dissocia solo all'1%.

Poiché il sistema ternario  $\text{HIx}$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HI} + \text{I}_2$ ) è la

sorgente latente di idrogeno per il ciclo termochimico zolfo-iodio (in cui l'acqua si decompone in idrogeno e ossigeno mediante reazioni chimiche usando elementi intermedi che vengono riciclati), questo fatto ha portato a un approfondito studio di questo sistema, giungendo ad un modello termodinamico preciso ed efficiente dell'equilibrio vapore-liquido per la miscela HIx.

Si verifica una alta frazione molare di ioduro idrogeno nella fase vapore se la frazione molare del liquido HI è sopra l'azeotropo H<sub>2</sub>O-HI e questo fatto favorisce la dissociazione di HI. L'elevata frazione molare di iodio nella fase vapore riduce questa dissociazione secondo il principio di Le Chatelier. Allo stesso tempo, nel processo di evaporazione nel sistema ternario HIx la formazione di poli-ioduro provoca una significativa dissoluzione dello iodio nelle soluzioni H<sub>2</sub>O-HI. Ciò comporterebbe una frazione molare inferiore di iodio nella fase vapore, aumentando sia la decomposizione di HI a favore dell'idrogeno e della produzione di iodio, sia l'efficienza della dissociazione termolitica di HI. La complessità del sistema ternario HIx è ben illustrata dalla letteratura:

- Un comportamento complesso della fase del sistema ternario e dei sottosistemi binari derivati:

- Il sistema binario  $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2$  è un sistema liquido-liquido bifasico , con equilibrio solido-liquido a basse temperature a causa della temperatura elevata di fusione di iodio ( $113,6\text{ }^\circ\text{C}$ )

- Il sistema binario  $\text{H}_2\text{O}-\text{HI}$  è un sistema elettrolitico azeotropico, con un equilibrio liquido-liquido a concentrazioni superiori a  $X_{\text{HI}} = 0,34$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

- Il sistema binario  $\text{HI}-\text{I}_2$  presenta equilibrio regolato dalla presenza di due fasi :solido-liquido,

- La miscela ternaria  $\text{HI}+\text{I}_2+\text{H}_2\text{O}$  ha due regioni di liquido-liquido di tipo "I".

- Molte reazioni si verificano all'interno della soluzione liquida come la decomposizione di elettroliti, reazioni di solvatazione e formazione di poli-ioduri e all'interno della fase vapore con la dissociazione di HI in idrogeno e iodio.

Come detto sopra, la reazione di dissociazione dell'HI ha una bassa entalpia rispetto al calore di evaporazione (circa il 6,5%, calcolata per 1 mole di  $\text{HI}_{\text{diss}}$ ): così il processo può essere eseguito ad alta temperatura ( $600^\circ\text{C}$ ) per avvicinarsi alla percentuale del 24% della dissociazione molecolare, in presenza di un catalizzatore metallico, attraverso un lavoro esterno fornito mediante effetto Joule,

piuttosto che mediante aggiunta di calore.

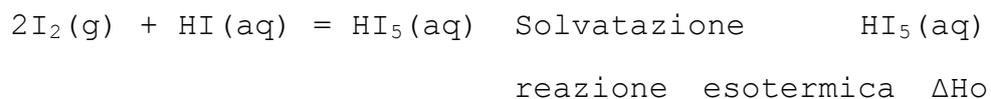
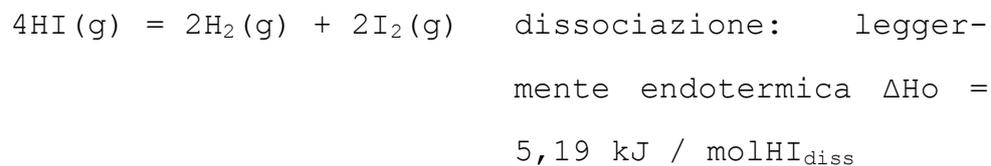
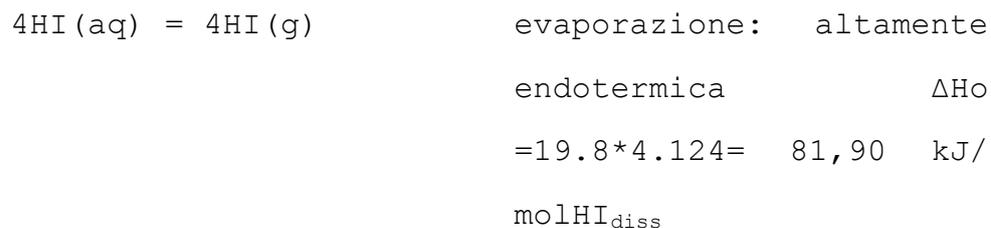
Dallo studio effettuato si è potuto individuare che la composizione della miscela deve essere sopra il punto azeotropico, 56,7% di HI(aq), e, in funzione della temperatura di ebollizione, è stata scelta pari al 64% di HI(aq) a cui corrisponde una Molarità = 4,58 M. Nella corrispondente fase vapore si realizza quindi un titolo percentuale in peso di HI(g) = 86, (di conseguenza titolo H<sub>2</sub>O(g) = 14) ed un numero n° moli H<sub>2</sub>O(g)/moleHI(g) = 1,157. Il peso specifico della soluzione (aq) = 1,877 gr/cm<sup>3</sup>. Tale soluzione è saturabile con I<sub>2</sub> raggiungendo un peso specifico della soluzione (aq) satura = 3,22 gr/cm<sup>3</sup>, con un numero di atomi di iodio aggregati ad HI pari a 4. Questa proprietà è molto importante poiché consente la formazione di ioni poli-ioduro e il trasporto di grandi quantità di ossidante con piccole portate di soluzione liquida. Dunque la soluzione verrà portata quasi a saturazione, tenendosi convenientemente al di sotto di tale limite per lo sviluppo del processo come descritto nel seguito.

Tornando al processo, la percentuale di dissociazione sopra indicata (24%) implica che 4.124 moli (cioè 1 / 0.24) di HI devono essere evaporate escissa per ottenere ½ mole di H<sub>2</sub> e ½ mole di I<sub>2</sub>.

In uscita dal dispositivo di dissociazione pertanto si avranno 3.124 moli di HI,  $4.124 \cdot 1.157 = 4.77$  moli  $H_2O$ ,  $\frac{1}{2}$  mole di  $H_2$  e  $\frac{1}{2}$  mole di  $I_2$ , quindi in totale 8.895 moli.

Per quanto riguarda la dissociazione catalitica in fase eterogenea dell'idrogeno ioduro (HI), sono stati riportati numerosi studi in cui sono stati impiegati diversi tipi di catalizzatori, in particolare i catalizzatori a base di metalli nobili, per decomporre HI e sono stati anche studiati i meccanismi. Secondo una ricerca recente, il catalizzatore con 3% in peso di Ni/CeO<sub>2</sub> è risultato interessante e capace delle stesse performance dei metalli nobili.

La parte chimica del ciclo mostra le seguenti reazioni (calcolata per 1 mole di HI<sub>dissociato</sub>):





di ricircolo comprendente una miscela gassosa di acqua e idrogeno ioduro,

- un ramo di ricircolo uscente dall'evaporatore per convogliare la corrente di ricircolo,

- un reattore di dissociazione disposto lungo il ramo di ricircolo, e atto a essere alimentato con energia elettrica per decomporre termicamente una frazione dell'idrogeno ioduro della miscela gassosa in idrogeno e iodio,

- uno scambiatore di calore disposto lungo il ramo di ricircolo, fra la entrata e la uscita del reattore di dissociazione e atto a scambiare vantaggiosamente il calore fornito per via elettrica per innalzare la temperatura della miscela gassosa fino alla temperatura di dissociazione,

- un miscelatore disposto lungo il circuito principale e a valle del ramo di ricircolo per reimmettere la corrente di ricircolo nella corrente principale, entrambe opportunamente innalzate di pressione, per formare ioni poli-ioduro in soluzione nella corrente principale, e per recuperare il calore di condensazione di  $\text{HI}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ed  $\text{I}_2(\text{g})$

- un separatore disposto lungo il circuito principale e a valle del miscelatore per separare una fase gassosa contenente idrogeno dalla corrente principale,

- un ramo di trattamento idrogeno uscente dal separatore per convogliare l'idrogeno separato, e
- una cella a combustibile disposta lungo il circuito principale a valle del separatore e atta a ricevere in ingresso l'idrogeno dal ramo di trattamento idrogeno e la corrente principale dal circuito principale per produrre energia elettrica in uscita.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi del processo e dell'impianto secondo l'invenzione diverranno più chiari con la seguente descrizione dettagliata di forme di attuazione del trovato, fatta con riferimento ai disegni allegati, forniti a titolo puramente illustrativo e non limitativo, in cui

la figura 1 è uno schema semplificato del processo secondo l'invenzione;

le figure 2 e 3 sono schemi che rappresentano due possibili forme di realizzazione di un impianto per attuare il processo secondo l'invenzione;

la figura 4 è uno schema completo del processo secondo l'invenzione; e

la figura 5 è una rappresentazione grafica, sul Piano Pressione-Entalpia, del processo secondo l'invenzione.

Con riferimento alla figura 2, si descrive un

impianto per convertire energia termica a bassa entalpia in energia elettrica. Nell'esempio illustrato l'energia termica in questione deriva dalla conversione dell'energia solare, ma l'invenzione non è limitata a questo caso. Ad esempio l'energia termica all'ingresso del sistema potrebbe essere il calore di scarto di un processo produttivo, come quello di una centrale termoelettrica.

L'impianto comprende un circuito principale 10 per far circolare una corrente principale di soluzione acquosa liquida di idrogeno ioduro (HI).

L'impianto comprende inoltre uno scambiatore di calore o evaporatore 11 disposto lungo il circuito principale 10 e previsto per fornire energia termica a bassa entalpia alla corrente principale, in modo tale da produrre una corrente di ricircolo comprendente una miscela gassosa di acqua e idrogeno ioduro, la quale viene convogliata in un ramo di ricircolo 12. Nell'esempio illustrato, l'evaporatore 11 è accoppiato a un circuito 14 per la circolazione di un fluido termovettore, comprendente un collettore solare 14a all'interno del quale il fluido termovettore viene riscaldato dalla radiazione solare. All'interno dell'evaporatore 11 il fluido termovettore cede calore alla soluzione acquosa di HI per provocarne l'evaporazione.

L'evaporazione può avvenire ad esempio a 70°C ed alla pressione di 0,238 atm (a cui corrisponde la  $T_{\text{eboll.}} = 70^\circ\text{C}$ ), per fornire il miglior compromesso tra la temperatura e il volume della fase vapore HIx. In figura 2, con 11a è indicato un ingresso dell'evaporatore, attraverso il quale la corrente principale proveniente dal circuito principale 10 entra nell'evaporatore, mentre con 11b e 11c sono indicate uscite dell'evaporatore, attraverso le quali escono rispettivamente la corrente principale per il circuito principale 10, e la corrente di ricircolo per il ramo di ricircolo 12.

Lungo il ramo di ricircolo 12 sono disposti un compressore 15 per la circolazione della corrente di ricircolo e per la compressione necessaria al recupero termico, un reattore di dissociazione 16 atto a essere alimentato con energia elettrica per decomporre termicamente ad alta temperatura, ad esempio a 600°C, una frazione dell'idrogeno ioduro della miscela gassosa di ricircolo in idrogeno e iodio, e un miscelatore 17 disposto a un'intersezione fra il circuito principale 10 e il ramo di ricircolo 12 per re-immettere la corrente di ricircolo nella corrente principale, quest'ultima spinta e compressa tramite una pompa 13 a valle dell'uscita 11b dello scambiatore 11,

per formare ioni poli-ioduro in soluzione nella corrente principale e per poter recuperare i calori di evaporazione dei gas  $I_2$ ,  $H_2O$ ,  $HI$ .

Al reattore di dissociazione 16 è inoltre associato uno scambiatore di calore 16a, nel quale la corrente di ricircolo in uscita (16b) dal reattore di dissociazione 16 cede calore alla corrente di ricircolo in ingresso (16c) al reattore di dissociazione 16.

Grazie al compressore 15, in uscita dal reattore di dissociazione 16 la corrente di ricircolo ha un valore di pressione superiore rispetto alla corrente di ricircolo in uscita (11c) dall'evaporatore 11, con conseguente compressione del gas. La compressione del gas permette di compensare le perdite di carico di circolazione e innalzare la pressione/temperatura di condensazione dei gas all'uscita dello scambiatore/reattore 16a, 16. Tale innalzamento di pressione (temperatura di condensazione) può anche essere vantaggiosamente prodotto inserendo uno o più compressori immediatamente a monte dell'ingresso nel miscelatore (17). Questa nuova disposizione avrebbe il pregio di poter consentire una condensazione a più stadi (con più compressori-miscelatori in serie), riducendo così l'energia da fornire per questa fondamentale operazione.

Grazie alla miscelazione dei gas con la soluzione liquida della corrente principale (nel miscelatore 17) sono possibili vari recuperi di calore a seguito dei quali la soluzione viene riscaldata di alcuni gradi °C in funzione della portata circolante.

Un separatore 19 è disposto lungo il circuito principale 10 e a valle del miscelatore 17 per separare una fase gassosa contenente idrogeno dalla soluzione liquida della corrente principale, la quale fase gassosa viene convogliata in un ramo di trattamento idrogeno 21 uscente dal separatore 19 per convogliare l'idrogeno separato.

Una cella a combustibile 23 è disposta lungo il circuito principale 10 a valle del separatore 19, ed è atta a ricevere in ingresso (rispettivamente in 23a e 23b) l'idrogeno dal ramo di trattamento idrogeno 21 e la corrente principale dal circuito principale 10 per produrre energia elettrica in uscita.

Vantaggiosamente, una frazione dell'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile 23 è fornita al reattore di dissociazione 16 per produrre il calore per la decomposizione termica dell'idrogeno ioduro.

Nell'esempio di figura 2 la cella a combustibi-

le 23 è una cella con membrana a scambio protonico. In corrispondenza di un'uscita 23c della cella 23 la corrente principale viene convogliata all'evaporatore 11. La cella comprende inoltre un ramo di ricircolo per l'idrogeno in eccesso, il quale riporta l'idrogeno in eccesso all'ingresso 23a. La cella a combustibile può operare a circa 75°C; la soluzione circolante asporta il calore prodotto internamente alla cella dovuto alle perdite elettriche.

Nell'esempio della figura 2 è inoltre previsto un inverter statico 25, collegato agli elettrodi di catodo e anodo della cella a combustibile 23, e attraverso il quale l'energia elettrica prodotta dalla cella viene alimentata a una rete utilizzatrice. La configurazione dei dispositivi elettrici collegati alla cella 23 non è comunque essenziale ai fini dell'invenzione.

In parallelo, può anche essere prevista una cella elettrolitica 27 che sfrutta l'energia elettrica prodotta dalla cella 23 per provocare l'elettrolisi di H<sub>2</sub>O e produrre ossigeno e soprattutto idrogeno da immagazzinare. Se l'elettrolisi è effettuata in adiacenza all'evaporatore 11, è possibile recuperare le perdite termiche dell'elettrolisi e re-immetterle nel ciclo.

In figura 3 è riportata una forma di realizzazione alternativa dell'impianto, che si differenzia da quella sopra descritta solamente per la configurazione della cella a combustibile, che in questo caso è una cella a flusso laminare. In condizioni di flusso laminare, due fluidi interagiscono principalmente per diffusione, e la miscelazione è limitata. I protoni possono quindi diffondere dall'anodo al catodo attraverso l'interfaccia fra le due correnti (combustibile e agenti ossidanti). Nel caso di una cella a combustibile a flusso laminare è prevista una centrifuga 23d per la separazione della soluzione catodica in ingresso alla cella.

In entrambe le forme di realizzazione dell'impianto, la separazione dell'idrogeno gassoso avviene con il recupero dei calori di:

- condensazione di  $I_2(g)$  nella soluzione catodica;
- condensazione di  $HI(g)$  indissociato nella soluzione catodica;
- condensazione di  $H_2O(g)$  nella soluzione catodica;
- calore sensibile dei gas di dissociazione all'uscita dello scambiatore termico 16a (calore fornito con energia elettrica per mantenere un dif-

ferenziale di temperatura di alcune decine di gradi (ad es. +25°C) fra ingresso e uscita dello scambiatore 16°. Tale energia ha un valore di circa il 10% dell'entalpia di evaporazione di 1 mole  $H_{\text{diss}}$ .

Questi recuperi di calore sono essenziali poiché se non fossero possibili, il ciclo avrebbe una bassissima efficienza. Essi sono possibili grazie all'energia spesa per comprimere i gas in uscita dall'evaporatore 11 (o a monte del miscelatore 17) e portarli quindi a pressione/temperatura superiori a quella dell'evaporatore (ad es. +3÷5 °c). Questa energia ha un valore di circa il 10% dell'entalpia di evaporazione: analogamente a quanto accade in una pompa di calore, l'energia di compressione fornita si trasferisce alla temperatura/pressione superiore e quindi viene recuperata, a parte le perdite elettriche e meccaniche al compressore.

In condizioni ideali, la massima efficienza del ciclo rigenerativo secondo l'invenzione può essere calcolata, secondo i parametri termodinamici, pari al 80%, ma una cella a combustibile operante all'efficienza teorica massima (condizioni di reversibilità) non genererebbe corrente e quindi non avrebbe nessun valore pratico.

Ulteriori termini sono necessari per rappresentare le irreversibilità dovute alle interazioni tra

la cella e l'ambiente, quali le perdite termiche del sistema e altri termini relativi al consumo di energia da parte delle pompe utilizzate nel ciclo. Dunque, in condizioni operative, l'efficienza del nuovo ciclo rigenerativo può essere calcolata  $\geq 55\%$ .

La disposizione dell'impianto, in cui la temperatura della cella a combustibile 23 è superiore alla temperatura di evaporazione, consente inoltre di recuperare tutte le perdite elettriche, dovute alle resistenze interne della cella a combustibile, che si trasformano anch'esse in calore.

In alcune configurazioni note di celle  $H_2/Br_2$  si è raggiunta un'efficienza elettrica del 75%, necessitando quindi la dissipazione termica del 25% della energia potenzialmente ricavabile. Nelle celle  $H_2/O_2$  generalmente si raggiunge una efficienza del 60%.

Nell'impianto rigenerativo  $H_2/I_2$ , le perdite interne alla cella vanno a riscaldare la soluzione catodica circolante che viene poi re-immessa nell'evaporatore, recuperando quindi totalmente tali perdite, qualunque valore esse abbiano. Questo fatto è molto importante poiché, oltre ad innalzare notevolmente l'efficienza complessiva del ciclo, elimina la necessità del raffreddamento della cella

a combustibile ad opera di un fluido (aria o acqua) esterno.

Anche l'energia elettrica necessaria per azionare le pompe (lavoro di compressione e perdite di circolazione), che è stata stimata attorno al 10 ÷ 15% della potenza elettrica del ciclo, viene in gran parte recuperata poiché sia il lavoro fornito, sia gli attriti e le perdite cinetiche si trasformano anch'essi in calore che verrà perciò assorbito dalla soluzione circolante.

È essenziale limitare le perdite termiche verso l'ambiente e contenerle a circa il 5-10% dell'entalpia della reazione chimica, per poter raggiungere così il massimo del rendimento complessivo dell'impianto. A tal fine, si possono ipotizzare alti spessori di isolante termico, o anche contenitori adiabatici e vernici riflettenti le radiazioni infrarosse. Inoltre, si può ipotizzare una disposizione geometrica del reattore di dissociazione circondato dallo scambiatore di calore e/o dall'evaporatore.

Sotto l'ipotesi di spillare sia l'energia di dissociazione, sia quella di azionamento delle pompe e dei compressori dall'energia elettrica generata dalla cella a combustibile stessa, la potenza utile dell'impianto viene ad essere più che dimezzata.

zata, ovvero circa il 55-60% della energia elettrica generata viene re-impiegata per il funzionamento del ciclo.

Poiché però le energie fornite sono totalmente recuperate, esse vanno a contribuire all'immissione di calore, pertanto riducendo il valore di  $Q_T$ , e dunque l'ipotetica efficienza del ciclo rigenerativo secondo l'invenzione rimarrà elevata, attorno a valori del 80%.

Uno schema completo del processo ciclico, tenendo conto dei recuperi sopra descritti, è riportato in figura 4. Si ha quindi:

$$\Delta H_T - \sum Q_i = \Delta H_{FC}$$

$$Q_T + W_{TL} + W_{Ext} + W_{COMP} + Q_{VL} = \Delta H_T$$

$$+ W_{FC} + Q_{VL} + Q_6 = \Delta H_{FC}$$

$$+ Q_{VL} + W_{FC} = - \Delta G_{FC}$$

$$W_{US} = W_{FC} - (W_{TL} + W_{Ext} + W_{COMP}),$$

ove

$Q_i$  ( $i=1-6$ ) sono le quantità di calore disperse dai componenti dell'impianto,

$W_{Ext}$  è il lavoro esterno per l'aumento di temperatura e lo scambio termico della soluzione della corrente principale,

$W_{COMP}$  è il lavoro di compressione,

$Q_{VL}$  è il calore generato nella cella a combustibile, dovuto alle cadute di tensione per le resisten-

ze interne,

$W_{US}$  è il lavoro utile del sistema.

Pertanto, secondo le leggi della termodinamica applicate al processo ciclico si ha:

$$E_{\text{utile}} = \frac{-\Delta G_{FC} - (W_{TL} + W_{Ext} + W_{COMP} + Q_{VL})}{\Delta H_T - (W_{TL} + W_{Ext} + W_{COMP} + Q_{VL}) + \sum Q_i}$$

Infatti, il rendimento effettivo  $E_{\text{utile}}$  calcolato sulla energia elettrica utile (cioè quella non assorbita dal funzionamento dell'impianto) presenta questa formulazione particolare: ogni energia sottratta dal  $\Delta G$  a numeratore è egualmente sottratta dal  $\Delta H$  a denominatore, poiché si traduce in una reimmissione di calore nel ciclo. Fattore importante da limitare il più possibile sono le perdite di calore verso l'ambiente  $\sum Q_i$ , comprensive anche delle perdite dovute al rendimento delle pompe e compressori.

#### CALCOLO DELLA ENERGIA TERMICA $Q_T$ E DEI LAVORI ESTERNI $W_i$

La costante di portata per generare 1kW di potenza elettrica ai morsetti della cella, è:

$$+1000 / (V \cdot 2 \cdot 96465) = \text{moli/sec}$$

calcolata alla tensione generata di 0.5 V, vale:

0.010362 moli  $I_2$ /sec (o di  $H_2$ ) per kW elettrico generato, ovvero 0.020724 moli  $HI_{\text{diss}}$ /sec

Naturalmente la tensione operativa sarà  $< 0.5$

V, collocandosi probabilmente attorno a  $0.35 \div 0.40V$   
 quindi con  
 $0.0148$  moli  $I_2$ /sec per kW elettrico generato, ovve-  
 ro  $0.0296$  moli  $HI_{diss}$ /sec.

Poiché la soluzione 64%  $HI(aq)$  presenta in fase  
 gassosa evaporata  $1.157$  moli  $H_2O$ /moli  $HI$ , e poiché  
 la dissociazione porta a dissociare il 24% di  $HI$ ,  
 dobbiamo avere  $1/0.24 = 4.124$  moli  $HI$  in entrata al-  
 dissociatore, con  $1.157 \cdot 4.124 = 4.771$  moli di  $H_2O$   
 per ogni mole di  $HI$  dissociato.

Per ogni mole di  $HI$  dissociato vi sono perciò  
 $3,124$  moli di  $HI$  indissociato in uscita dal reatto-  
 re.

Il calore di evaporazione di  $HI$  dalla soluzio-  
ne:

$\Delta H_{ev} = 19.8$  kJ/mole  $HI$  indissociato

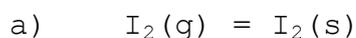
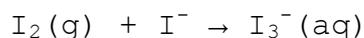
Energia per la dissociazione termica di  $HI(g)$

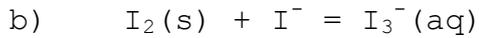
Dissociazione: leggermente endotermica  $\Delta H_o = 5,19$   
 kJ / mole  $HI_{diss}$ .

Calori di:

- scioglimento di  $1/2 I_2(g)$  nella soluzione cato-  
dica;

Il calore svolto nello scioglimento di  $I_2(g)$   
 nella soluzione catodica:





La reazione a) ha una tonalità termica

$$\Delta H_{ra} = - 62.256 \text{ kJ/mole } I_2$$

La reazione b) ha una tonalità termica

$$\Delta H_{rb} = + 3.9 \text{ J/mole } I_2$$

tonalità termica reazione complessiva

$$\Delta H_{rt} = -58.356 \text{ kJ/mole } I_2$$

E

$$\Delta H_r = - 58.36/2 = -29.18 \text{ kJ/ mole } HI_{diss}.$$

- Scioglimento di HI(g) indissociato nella nella corrente principale ;

$$\Delta H_{ev_{diss}} = 19.8 \text{ kJ/mole } HI_{indiss} * 3.124 \text{ Mole } HI_{indiss}/\text{mole } HI_{diss} = 61.85 \text{ kJ/ mole } HI_{diss}.$$

TOTALE DEI CALORI IMMESSI E RECUPERATI

Evaporazione HI.

E' un processo altamente endotermico  $\Delta H_{ev} = 19.8 * 4.124 = 81,70 \text{ kJ / mole } HI_{diss}.$

- Evaporazione e Condensazione di H<sub>2</sub>O(g) nella soluzione catodica;

Il calore fornito per evaporare H<sub>2</sub>O viene interamente recuperato.

Come detto, abbiamo 4.771 moli di H<sub>2</sub>O per ogni mole di HI dissociato. Dunque

$$\Delta H_{\text{evapH}_2\text{O}} = 42.12 \text{ kJ/mole} \times 4.771 \text{ moli H}_2\text{O/HI}_{\text{diss}}$$

$$= 201 \text{ kJ/HI}_{\text{diss}}.$$

- Calore sensibile all'uscita dello scambiatore termico (E' l'energia elettrica fornita per un innalzamento di +25°C della miscela gassosa, necessaria per il funzionamento dello scambiatore stesso).

Tale energia ha un valore di circa il 10% dell'entalpia di evaporazione.

Infatti si ha:

Molecola	Calore molare medio (tra 70°C e 600°C) J/(mole°C)
H <sub>2</sub>	29.71
HI	31.07
H <sub>2</sub> O=	36.76
I <sub>2</sub> (g)	40.79

Capacità termica media del fluido in uscita dal reattore di dissociazione :

$$C_m = (29.7 \times 1/2 + 31.07 \times 3.124 + 36.76 \times 4.771 + 40.79 \times 1/2) = 307.7 \text{ J}/(^{\circ}\text{C} \times \text{mole HI}_{\text{diss}})$$

Avendo fissato un  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  per lo scambiatore controcorrente, si ha:

$$+307.7 \times 25 = 7.7 \text{ kJ/mole HI}_{\text{diss}}.$$

$$W_{\text{ext}} = 7.7 \text{ kJ/mole HI}_{\text{diss}}.$$

Calcolo dei lavori delle pompe e del compressore.

$$W_{\text{comp}} = 5.4 \text{ [kJ/mole HI}_{\text{diss}}]$$

Le temperature/pressioni di operatività dell'evaporatore a 70°C vengono dedotte dalle pressioni parziali della soluzione acquosa 64% HI ad una pressione  $p = 1 \text{ atm}$  (a cui corrisponde una  $T_{\text{ebolliz.}} = 100 \text{ °C}$  per tale soluzione).

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.536 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HI}} = 0.464 \text{ atm}$$

Applicando la legge di Clapeyron si calcola che la pressione a 70°C sia pari a:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.17065 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HI}} = 0.06741 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Tot}} = 0.2380 \text{ atm}$$

A  $T = (75+600)/2 \text{ °C}$  e  $p = 0.238 \text{ atm}$ , il volume molare vale circa

$$V/n = RT/\gamma \rightarrow 227 \text{ litri/mole}$$

e la portata dei gas sarà dunque

$$227 * (4.124 + 4.771) = 2020 \text{ litri/mole HI}_{\text{diss.}}$$

Le perdite di carico dovute al passaggio nel reattore di dissociazione e scambiatore di calore sono state calcolate :

$$\delta p = \sim 0.006 \text{ atm}$$

mentre l'innalzamento di pressione per poter ricondensare i gas, e così recuperare i calori di cui sopra, vale:

$$\delta p = \sim 0.05 \text{ atm}$$

Dunque la energia di compressione seguendo una isoterma a 75 °C (348 °K) vale:

$$W_{1\text{comp\_teorico}} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_2/p_1) = 8.895 \cdot 8.314 \cdot 348 \cdot \ln(0.294/0.238) = 5.4 \text{ kJ/mole HI}_{\text{diss.}}$$

Posto che in una trasformazione con condensazione progressiva dei gas nel liquido (condensazione a n-stadi), il lavoro da fornire al sistema è circa uguale a quello calcolato con la trasformazione isoterma, allora vale quanto appena calcolato.

La energia per innalzare di pressione la corrente principale (liquida) è stimata paria a :

$$W_{2\text{pomp}} = 0.5 \text{ [kJ/mole HI}_{\text{diss}}]$$

Calcolo calori scambiati e recuperati (Q recup.)

nel miscelatore:

$$\Delta H_{\text{evap\_H}_2\text{O}} = 201 \text{ kJ/mole HI}_{\text{diss.}}$$

$$\Delta H_{\text{evap\_HI}_{\text{diss}}} = 61.85 \text{ kJ/ mole HI}_{\text{diss.}}$$

$$W_{\text{ext}} = 7.7 \text{ kJ/mole HI}_{\text{diss.}}$$

$$\Delta H_{\text{rdiss}} = 29.178 \text{ kJ/ mole HI}_{\text{diss.}}$$

TOTALE CALORE RECUPERATO

$$Q_{\text{recup.}} = +201 + 61.85 + 7.7 + 29.2 = 299.75 \text{ kJ/ mole HI}_{\text{diss.}}$$

Calcolo della portata principale/mole HI<sub>diss</sub> in fun-

zione dell'incremento di temperatura

La portata della corrente principale  $q_{\text{princ}}$  sarà

$$q_{\text{princ}} \cdot C \cdot \Delta t = \text{Energia scambiata}$$

Fissando  $\Delta t = 5 \text{ °C}$  come incremento di temperatura

della corrente principale della soluzione e calcolando la energia termica che il fluido gassoso rilascia al momento della condensazione:

Calcolato il calore molare di 64% HI<sub>5</sub>(aq) pari a 644.15 J/(mole HI<sub>5</sub>(aq) \* °C)

Si ha:

$C = 4.582 \text{ moli HI}_5/\text{litro soluz.} * 644.15 \text{ J}/(\text{mole HI}_5(\text{aq}) * ^\circ\text{C}) = 2951.5 \text{ J}/(^{\circ}\text{C} * \text{litro soluz.})$

E dunque

$q_{\text{princ}} = 299.75 * 1000 \text{ J}/\text{mole HI}_{\text{diss.}} / (2951.5 \text{ J}/\text{litro soluz.} * 5 ^\circ\text{C}) = 20.3 \text{ Litri soluzione}/\text{mole HI}_{\text{diss.}}$

-----

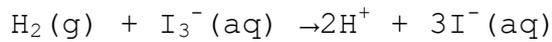
In condizioni ideali, la massima efficienza del Ciclo Elettro-Chimico (CEC) può essere calcolata in base ai parametri termodinamici riportati nelle tabelle 1-2-3 seguenti (derivati dalla letteratura).

	$\Delta H_F^\circ$ kJ/mole (298.15K)	$\Delta G_F^\circ$ kJ/mole
I <sup>-</sup>	-55.94	-51.67
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-51.9	-51.51
I <sub>2</sub> (g)	-62.44	19.36
HI(g)	26.48	1.72

Tabella 1

	$\Delta H^\circ$ [KJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ$ [KJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\circ$ [Jmol <sup>-1</sup> K]
I <sup>-</sup> (aq)	-55	-52	46
I <sub>2</sub> (aq)	23	16	137
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-51	-51	174

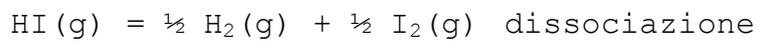
Tabella 2



$$\Delta G_F^\circ = (-3 \cdot 51.67 - (51.51)) / 2 = -51.75 \quad [\text{kJ/mole}]$$

$$\Delta H_{F0} = (-51.9 - 3 \cdot (-55.94)) / 2 = 57.96 \quad [\text{kJ/mole}]$$

Pertanto, la massima efficienza della CEC per il caso teorico di reazione reversibile  $\delta S_{\text{gen}} = 0$  è calcolata dalla formula (1):



$$W_{\text{TL}} = \Delta H_F^\circ [\text{I}_2(\text{g})] = 5.19 \quad [\text{kJ/mole HI}]$$

	$\Delta H_F^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S^\circ$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
I <sub>2</sub> (s)	0	116,1
H <sub>2</sub> (g)	0	130,7
HI(g)	26,5	206,6
HI(aq)	-55,9	111,3

Tabella 3

$$\eta_{\text{electrochem}} = 51.75 / 57.96 = 0.89$$

Le inevitabili perdite interne alla cella a combustibile, anche se recuperate termicamente,

vanno ad abbassare il rendimento al punto operativo, supposta una efficienza FC del 75%, e conteggiando la maggiore spesa energetica per i rendimenti Pompe e compressori (+10%):

$$\Delta_{\text{cycle oper}} = [51.75*(1-0.25)-5.19*1.1-7.7*1.1-5.4*1.1-0.5*1.1]/[57.96*1.1-51.75*(0.25)-5.19-7.7-5.4-0.5]= 0.57$$

Dunque  $\Delta_{\text{cycle oper}} = 57\%$ .

$$\text{Energia utile generata} = 51.75*(1-0.25)-5.19*1.1-7.7*1.1-5.4*1.1-0.5*1.1= 18.1 \text{ kJ/mole HI}$$

$$\text{Energia termica da fornire} = 57.96*1.1-51.75*(0.25)-5.19-7.7-5.4-0.5= 32.0 \text{ kJ/mole HI}$$

Nella cella a combustibile si potrebbe preferire operare a pressione pari a 1 atm e dunque si può sfruttare il carico idrostatico generato dalla colonna di soluzione circolante, applicando un opportuno dislivello. Poiché la densità della soluzione circolante è circa 3.2, ne consegue che un dislivello di circa 3 metri sarebbe sufficiente.

Questa scelta comporterebbe che anche l'idrogeno venga compresso ed immesso ad 1 atm all'anodo. Vista la piccola portata (1/2 mole H<sub>2</sub>/mole HI<sub>diss</sub>), la energia da fornire sarebbe però contenuta, circa 1.8 kJ/mole HI<sub>diss</sub>., ma non trascurabile.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per convertire energia termica a bassa entalpia in energia elettrica, nel quale una corrente principale di soluzione acquosa liquida di idrogeno ioduro viene fatta circolare fra un evaporatore (11) e una cella a combustibile (23), il processo comprendendo i passi seguenti:

nell'evaporatore (11), fornire energia termica alla corrente principale per produrre una corrente di ricircolo comprendente una miscela gassosa di acqua e idrogeno ioduro, in cui la corrente principale all'ingresso dell'evaporatore (11) ha una frazione molare di idrogeno ioduro maggiore di quella dell'azeotropo acqua-idrogeno ioduro,

convogliare la corrente di ricircolo a un reattore di dissociazione (16),

fornire energia elettrica al reattore di dissociazione (16) per decomporre termicamente una frazione dell'idrogeno ioduro della miscela gassosa in idrogeno e iodio,

reimmettere la corrente di ricircolo nella corrente principale per formare ioni poli-ioduro in soluzione nella corrente principale, e separare una fase gassosa contenente idrogeno,

convogliare l'idrogeno e la corrente principale a rispettivi ingressi (23a, 23b) della cella a

combustibile (23) per produrre energia elettrica, e convogliare la corrente principale da un'uscita (23c) della cella a combustibile (23) all'evaporatore (11).

2. Processo secondo la rivendicazione 2, in cui una frazione dell'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile (23) è fornita al reattore di dissociazione (16) per produrre calore per la decomposizione esotermica dell'idrogeno ioduro.

3. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui al reattore di dissociazione (16) è associato uno scambiatore di calore (16a), nel quale la corrente di ricircolo in uscita (16b) dal reattore di dissociazione (16) cede calore alla corrente di ricircolo in ingresso (16c) al reattore di dissociazione (16).

4. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui la corrente di ricircolo in uscita (16b) dal reattore di dissociazione (16) ha un valore di pressione superiore rispetto alla corrente di ricircolo in uscita (11c) dall'evaporatore (11).

5. Impianto per convertire energia termica a bassa entalpia in energia elettrica, comprendente un circuito principale (10) per far circolare una corrente principale di soluzione acquosa liquida di idrogeno ioduro,

un evaporatore (11) disposto lungo il circuito principale (10), e previsto per fornire energia termica alla corrente principale per produrre una corrente di ricircolo comprendente una miscela gassosa di acqua e idrogeno ioduro,

un ramo di ricircolo (12) uscente dall'evaporatore (11) per convogliare la corrente di ricircolo,

un reattore di dissociazione (16) disposto lungo il ramo di ricircolo (12), e atto a essere alimentato con energia elettrica per decomporre termicamente una frazione dell'idrogeno ioduro della miscela gassosa in idrogeno e iodio,

un miscelatore (17) disposto lungo il circuito principale (10) e a valle del ramo di ricircolo (12) per reimmettere la corrente di ricircolo nella corrente principale, per recuperare i calori di condensazione dei gas, eccetto l'idrogeno, e per formare ioni poli-ioduro in soluzione nella corrente principale, e

un separatore (19) disposto lungo il circuito principale (10) e a valle del miscelatore (17) per separare una fase gassosa contenente idrogeno dalla corrente principale,

un ramo di trattamento idrogeno (21) uscente dal separatore (19) per convogliare l'idrogeno se-

parato, e

una cella a combustibile (23) disposta lungo il circuito principale (10) a valle del separatore (19) e atta a ricevere in ingresso l'idrogeno dal ramo di trattamento idrogeno (21) e la corrente principale dal circuito principale (10) e a produrre energia elettrica in uscita.

6. Impianto secondo la rivendicazione 5, in cui una frazione dell'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile (23) è fornita al reattore di dissociazione (16) per produrre calore per la decomposizione termica dell'idrogeno ioduro.

7. Impianto secondo la rivendicazione 5 o 6, in cui al reattore di dissociazione (16) è associato uno scambiatore di calore (16a), nel quale la corrente di ricircolo in uscita (16b) dal reattore di dissociazione (16) cede calore alla corrente di ricircolo in ingresso (16c) al reattore di dissociazione (16).

8. Impianto secondo una delle rivendicazioni 5 a 8, in cui il ramo di ricircolo (12) comprende un compressore (15), per cui in uscita (16b) dal reattore di dissociazione (16) la corrente di ricircolo ha un valore di pressione superiore rispetto alla corrente di ricircolo in uscita (11c) dall'evaporatore (11), e in cui il ramo in uscita

(11b) dall'evaporatore (11) comprende una pompa (13), per cui la corrente principale assume un valore di pressione superiore o uguale rispetto al ramo di ricircolo in uscita (16b) dal reattore di dissociazione (16).

9. Impianto secondo una delle rivendicazioni 5 a 9, in cui la cella a combustibile (23) è una cella con membrana a scambio protonico.

10. Impianto secondo una delle rivendicazioni 5 a 10, in cui la cella a combustibile (23) è una cella a flusso laminare, in cui la corrente principale di soluzione acquosa liquida di idrogeno ioduro nel circuito principale (10) viene sottoposta prima dell'ingresso alla cella (23b) ad una separazione per centrifugazione (23d), ottenendo due fluidi con gli stessi componenti, ma a due concentrazioni differenti.

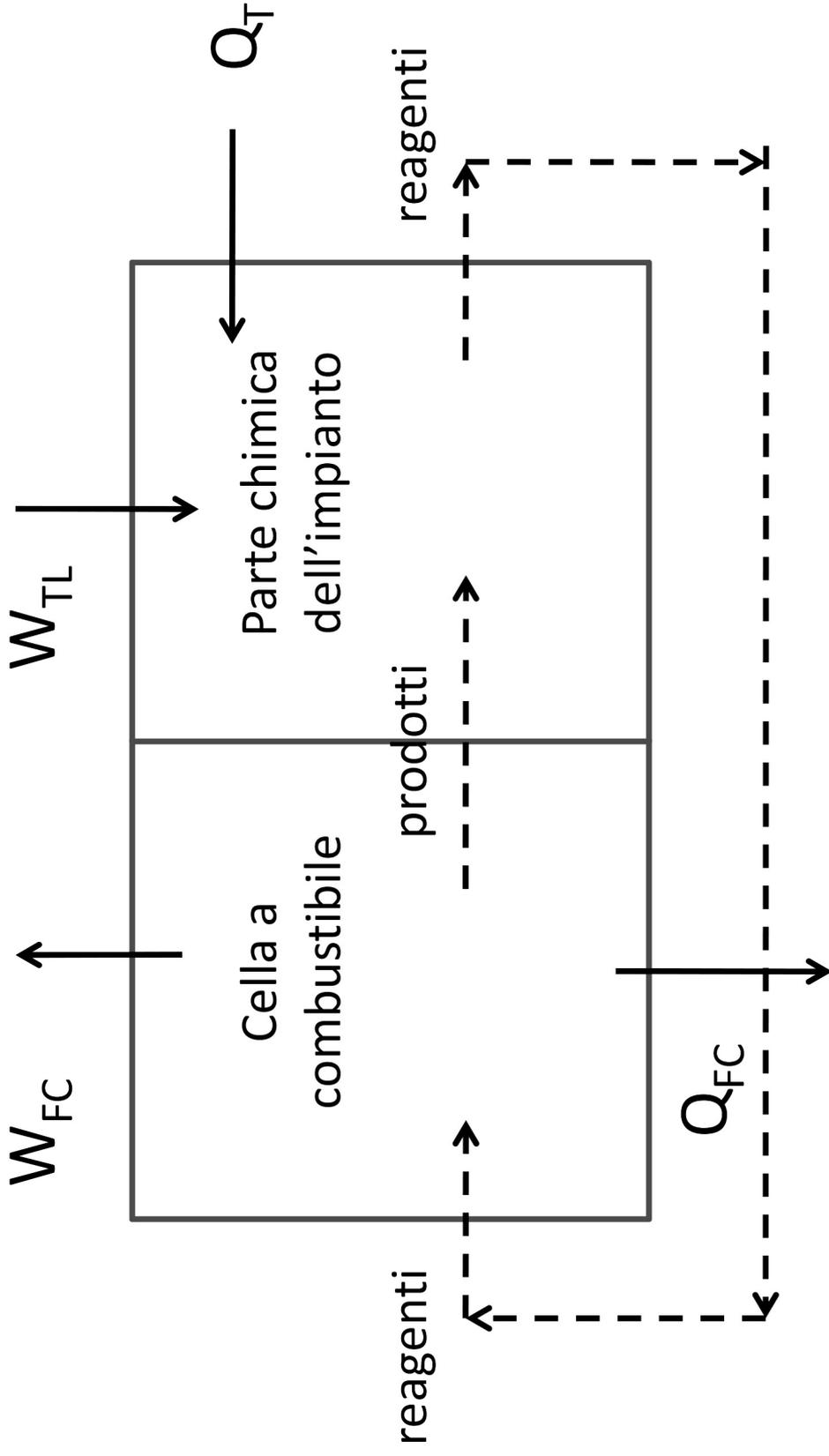


FIG.1

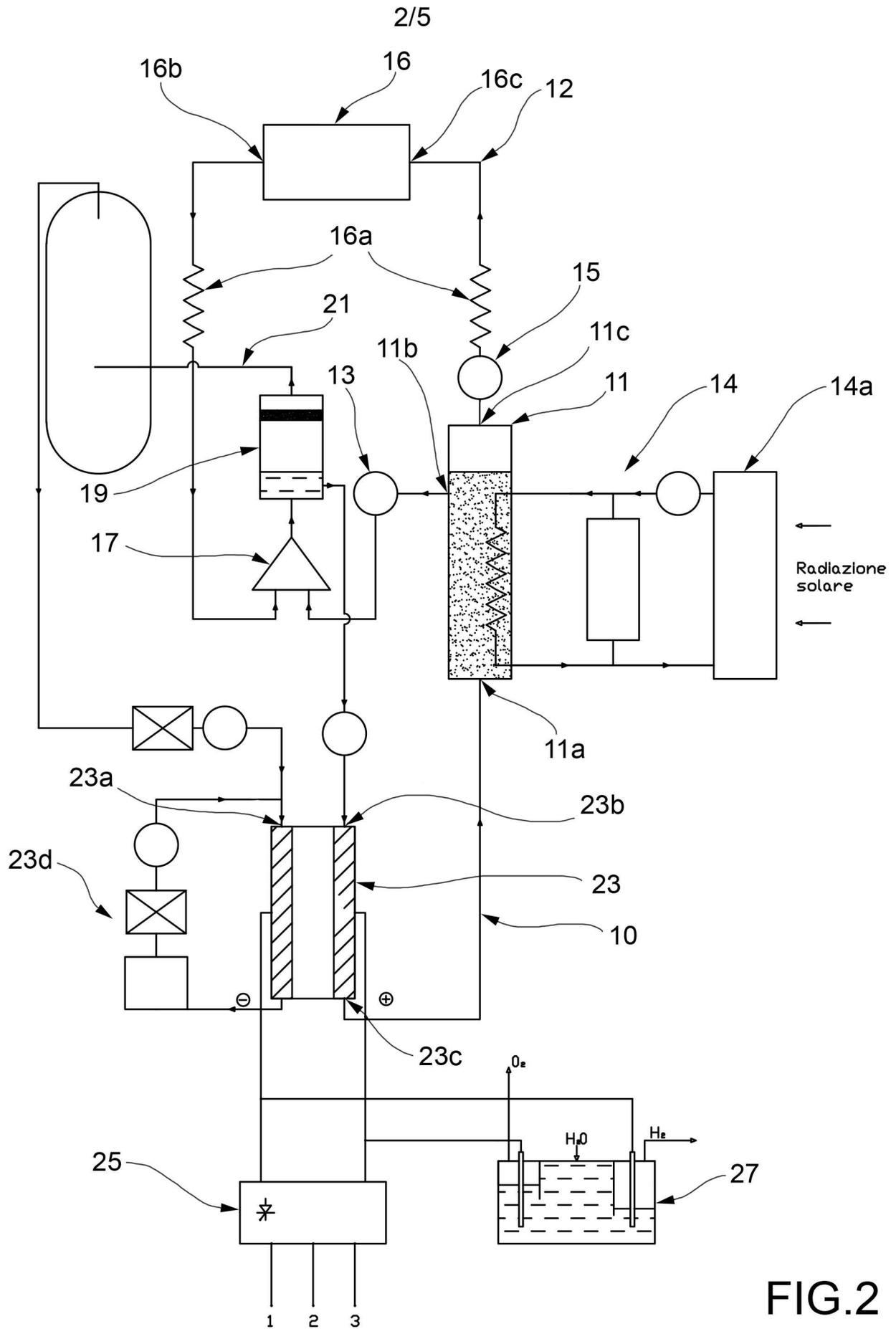
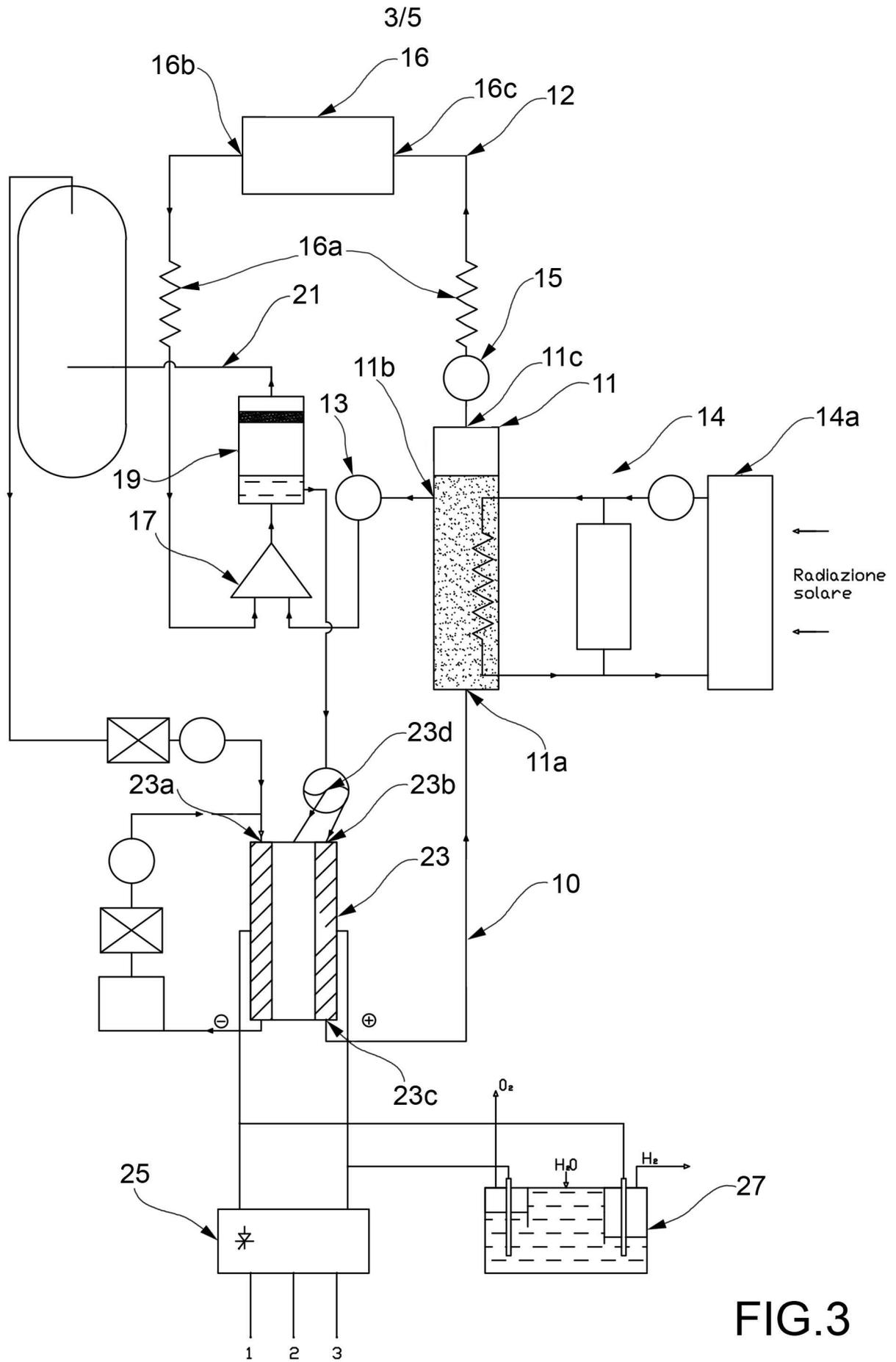


FIG.2



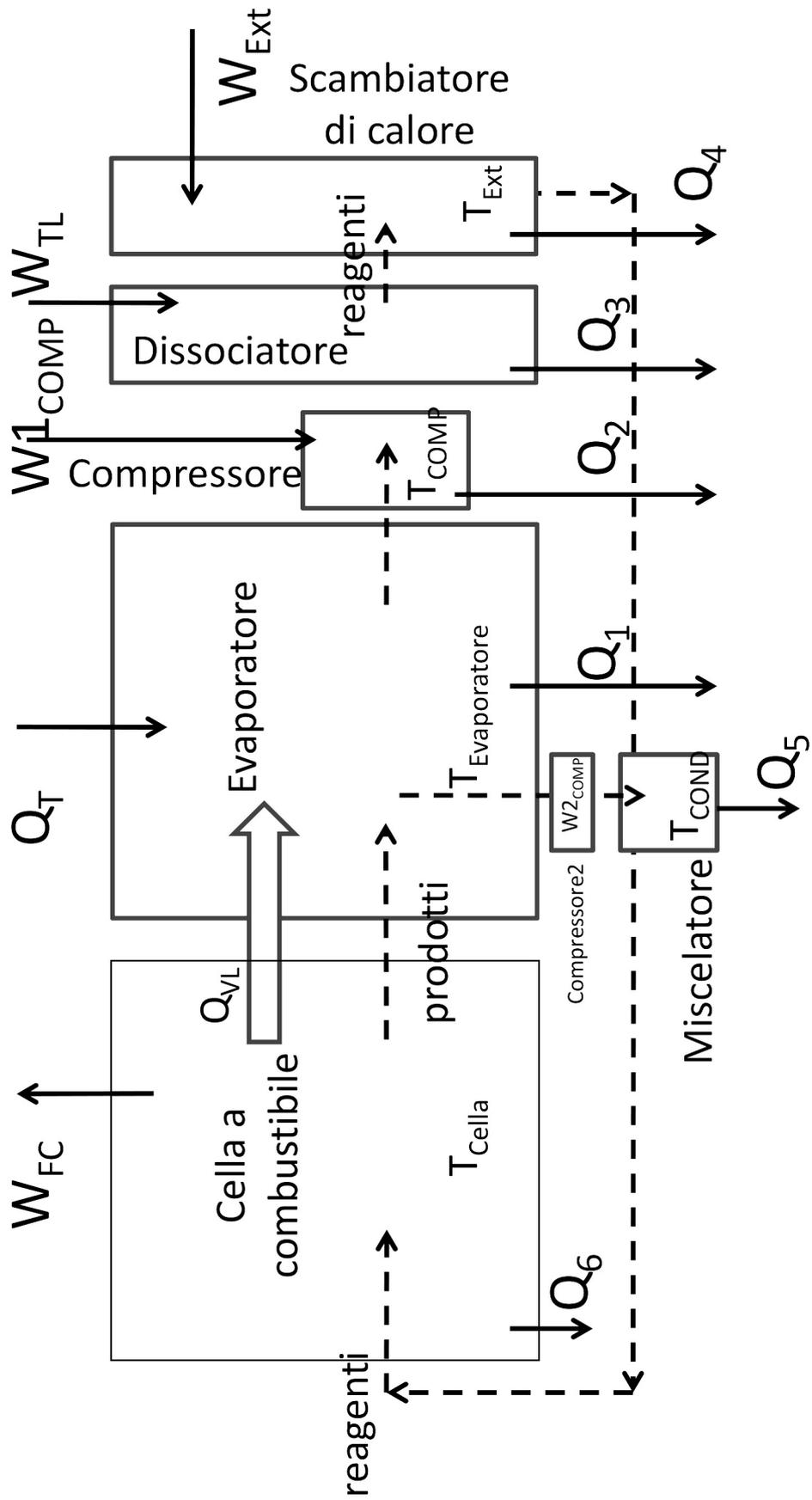


FIG.4

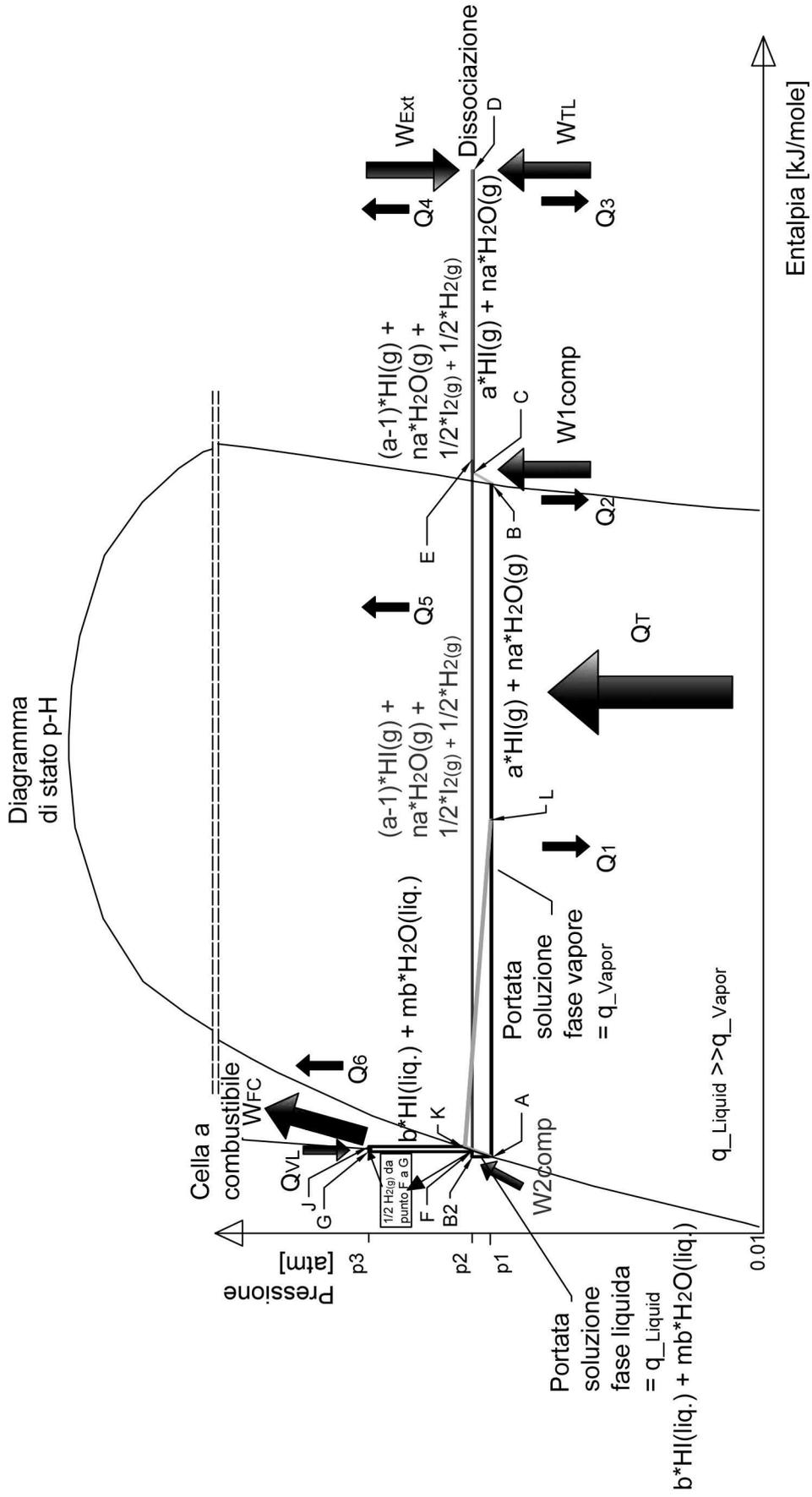


FIG.5