

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00845

(22) Data de depozit: 29.08.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2013 BOPI nr. 4/2013

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI  
IZOTOPICE-ICSI-RM. VÂLCEA,  
STR. UZINEI NR.4, RĂURENI, VL, RO

(72) Inventatori:  
• ANGHEL VASILE, STR. NICOLAE IORGA  
NR.18D, BL. B02, SC. A, AP. 11, ZONA  
OSTROVENI, RĂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• ȘTEFĂNESCU IOAN,  
BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 4,  
RĂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU  
NR. 14, BL.C10, AP.13, RĂMNICU VÂLCEA,  
VL, RO;  
• CULCER MIHAI,  
STR.GRIGORE PROCOPIU NR.4, BL.18,  
SC.D, AP.5, RĂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) PROCESOR DE HIDROGEN PENTRU ALIMENTAREA  
PILELOR DE COMBUSTIBIL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a hidrogenului ultrapur, utilizat pentru alimentarea pilelor de combustibil, și la un dispozitiv pentru aplicarea procedurii. Procedeu conform invenției constă din reformare cu abur a metanului sau gazelor naturale, urmată de conversia cu abur a CO la CO<sub>2</sub>, și purificarea hidrogenului cu membrane selective din aliaj de paladiu, până la un conținut de CO de maximum 1 ppm. Dispozitivul conform invenției este format dintr-o unitate de reformare catalitică a metanului cu abur, constituită dintr-un reactor și o unitate de purificare avansată a hidrogenului.

Revendicări: 4  
Figuri: 2

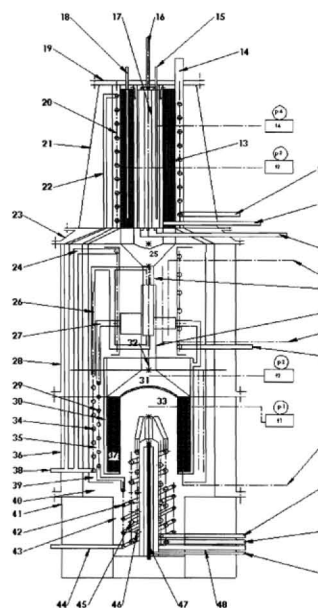
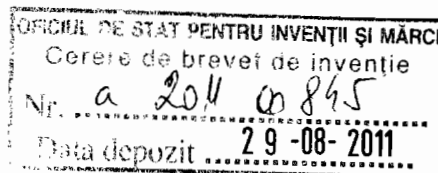


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## PROCESOR DE HIDROGEN PENTRU ALIMENTAREA PILELOR DE COMBUSTIBIL

### Descriere:

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a hidrogenului ultrapur necesar alimentării pilelor de combustibil, prin reformare autotermă a unui amestec gazos, constând din metan, abur și după caz oxidant, care mai departe este purificat prin utilizarea membranelor selective pe bază de aliaj de paladiu-argint pentru permeația hidrogenului ultrapur.

Sunt cunoscute fazele tehnologiei de proces privind reformarea catalitică primară și secundară pentru obținerea unui amestec de gaz reformat ce are în componență în principal  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ .

Este cunoscut un procesor de hidrogen, prezentat în brevetul **US 6254839** care descrie un aparat pentru transformarea unui gaz combustibil în hidrogen gaz și dioxid de carbon.

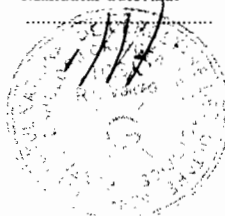
În general brevetele ce descriu diferite concepții de reformare cuprind un tub ce include un catalizator, un al doilea tub dispus circular în legătură cu primul, un combustibil de fracționare configurat pentru a convertii o cantitate de materie primă de hidrocarburi într-un prim amestec de gaze și un al doilea amestec de gaze care este în greutate moleculară medie mai mare decât primul, o linie de alimentare cu abur ce comunică cu primul tub și un conținut de oxigen alimentat cu amestecul de gaze rezultat din primul tub în tubul al doilea.

În cazul **US 6254389** producția de hidrogen a fost de numai 40% raportat la masa molară. Este un obiectiv al prezentei invenții de a crește mult mai mult acest procent. Pe de altă parte obiectivul tehnic de altfel problematic care trebuie soluționat rezidă în aceea că gazul rezultat purificat, respectiv hidrogenul (vector de energie), să poată fi utilizat în totalitate și să nu permită emisii de substanțe fluide în mediul înconjurător.

Problema rezolvată de prezenta invenție este de a realiza un procesor compact ușor de implementat, fiabil care să asigure o conversie a metanului în hidrogen pur cât mai completă rezolvată printr-un procedeu care, într-o primă fază, se realizează un gaz de sinteză într-o unitate de reformare unde reacția endotermă se realizează la temperaturi înalte de exemplu  $850^{\circ}C$  când se utilizează de exemplu catalizator pe bază de aluminiu. Amestecul metan abur se realizează printr-o pompă difuzivă, rezultând un reformat care conține în principal hidrogen și monoxid de carbon.

În continuare fluxul de gaz pătrunde într-o zonă catalitică exotermă care împreună cu un oxidant și vapori de apă se formează un gaz mixt care mai departe este dirijat într-o zonă de purificare avansată. Ca oxidant se folosește aerul preîncălzit la o temperatură aproximativ de  $450^{\circ}C$ , când se utilizează un catalizator pe bază de fier. Astfel procesul tehnologic este de tip reformare autotermă ce are loc în condițiile unei precise dozări a alimentării cu aer și abur. Astfel trebuie bine determinați catalizatorii utilizați, deoarece trebuie să corespundă atât cerințelor reacției dintre oxidul de carbon și apă de la reformarea catalitică cu vapori cât și procesului de oxidare parțială. Acest proces se realizează cu o altă cameră de amestec prin pompă difuzivă, rezultând în final după trecerea printr-un catalizator adecvat conversia monoxidului de carbon în dioxid de carbon.

Mandatar autorizat



Dr. ing. Anghel Vasile .....  
Prof. univ. dr. Ștefănescu Ioan .....  
Dr. fiz. Varlam Mihai .....  
Dr. ing. Culcer Mihai .....

Noul procesor de hidrogen adecvat unui ansamblu de celule de combustibil combină într-un singur dispozitiv o unitate de producere a hidrogenului prin reformarea catalitică a metanului cu abur integrată cu o unitate de purificare a hidrogenului până la un nivel de impurități  $CO < 1$  ppm, mai mult decât suficient pentru alimentarea unei pile de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni tip PEM.

Reformarea compactă cu abur, în conformitate cu prezenta invenție se realizează într-un reactor care este încălzit cu ajutorul unui arzător. Reactorul are un dispozitiv de preîncălzire, cu o rată mare de recuperare a căldurii ce este atribuită arzătorului. Acest lucru crește eficiența procesului de reformare. Controlul temperaturii este posibil prin controlul presiunii de operare la evaporator, respectiv amestecul metan abur din camera de amestec prin pompare difuzivă dar și prin reglarea arderii în camera de ardere.

După obținerea unei concentrații suficiente de impurități în procesarea gazului de sinteză se realizează o purificare avansată a hidrogenului folosind membrane pe bază de paladiu, tehnologie dovedită a fi cea mai eficientă în domeniu.

Membrana de paladiu este de obicei un tub metalic ce cuprinde un strat de aliaj de paladiu-argint depus pe un suport ceramic poros (având micro sau nano-pori), ce are proprietatea unică de a permite trecerea doar a hidrogenului monoatomic prin rețeaua sa cristalină, atunci când este încălzit peste  $300^{\circ}C$ . Molecula de hidrogen gaz, care vine în contact cu suprafața membranei de paladiu, se disociază în hidrogen monoatomic și trece prin membrană. Pe suprafața cealaltă a membranei, hidrogenul monoatomic se recombina în hidrogen molecular.

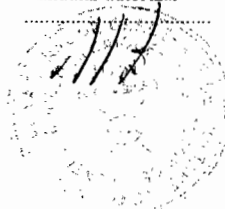
În continuare, se prezintă descrierea detaliată a unui exemplu preferat de realizare a invenției.

Procesorul de hidrogen potrivit invenției, se compune din mai multe module de manta cu strat izolator pentru menținerea unui gradient de temperatură constant pe fiecare modul în parte ca în figura 1. Pomind de la baza procesorului modulul 41 este destinat pentru reformarea metanului cu abur utilizându-se pentru reacția de conversie endotermă necesară căldura provenită de la un arzător cu flacără caracterizat de existența unei camere de ardere din inox refractar căptușită cu nichel 33, metanul se introduce prin conducta de procesare 1, iar aerul necesar arderii prin conducta 48. Datorită producerii unei scântei la electrodul 47, amestecul metan aer se aprinde generându-se o energie termică necesară mai departe în proces.

Amestecul metan abur pentru reformare se realizează în ejectorul 7, după care este convertit la trecerea prin catalizatorul 37 în gaz de sinteză. Gazul de sinteză este condus datorită presiunii prin zona de flux 30 mai departe printr-un alt ejector 8 care împreună cu oxigenul sau aerul îmbogățit în oxigen este amestecat și pompat printr-un nou catalizator 13. Gazul de sinteză astfel oxidat și trecut prin catalizator adecvat temperaturii de  $400^{\circ}C$  pătrunde într-o zonă de purificare avansată cu membrane de paladiu 17 (prezentul exemplu este cu trei membrane de paladiu tip tuburi), unde hidrogenul purificat este colectat prin conducta 16.

Parte din fluxul de gaz nepermeat îmbogățit în bioxid de carbon se extrage prin 11 și printr-un condensator special se răcește mantaua exterioară a procesorului de hidrogen, iar cu hidrogenul acumulat și dozat corespunzător se alimentează zona de ardere 33 prin conducta 2, reducându-se conținutul de metan pentru ardere. Totodată prin conducta de acces în zona de ardere 3 se facilitează și arderea surplusului de hidrogen de la pila de combustibil tip cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) pentru care prezenta invenție reprezintă de fapt un generator de hidrogen.

Schimbătoarele de căldură pentru procesare fluid de lucru 34, 29 sunt de tip tubular în spirală și sunt situate pe traseul gazelor de ardere de temperatură ridicată



motiv pentru care traseul 39 va fi căptușit cu un strat de nichel. Schimbătoarele de căldură potrivit zonei de flux 24, 5, respectiv schimbătorul 20, ce procesează apă preîncălzită constituie fiecare în parte câte un economizor de energie termică provenită din gazele de ardere și permit stabilirea temperaturilor determinate de senzorii de temperatură 6, 9, respectiv 15, potrivit tehnologiei de proces, în zona ejectoarelor dispuse decalat pe axa verticală 32.

Un sistem de achiziție adecvat permite controlul debitelor, presiunilor  $p_1, p_2, p_3, p_4$ , respectiv temperaturilor  $t_1, t_2, t_3, t_4$ , potrivit regimurilor dinamice determinate în primul rând de alegerea catalizatorilor respectiv membranei de paladiu, adecvat configurației în prealabil a pilei de combustibil tip PEM.

De exemplu procesorul potrivit prezentei invenții dimensionat la un debit de hidrogen de  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  va realiza o conversie a metanului de 78% până la 91%. Unitățile de purificare respectiv cu catalizator pe bază de platină, catalizator pe bază de ruteniu reduc sub 10 ppm CO prin oxidare preferențială iar membrana de paladiu mai departe reduce chiar sub 1% CO, menținându-se o puritate de hidrogen de 99,99% sau mai mult. Prin folosirea unei membrane dense de aliaj pe bază de paladiu se poate produce hidrogen de înaltă puritate de cel puțin 99,999999%.

Deosebit de important pentru procesorul de hidrogen este și soluția adoptată pentru etanșare în mod special pentru zona de permeație, a sistemului de purificare avansată, avându-se în vedere caracterul puternic difuziv al hidrogenului prin materiale. În figura 2 este prezentată o soluție de etanșare a sistemului de membrane cu asigurarea distribuției de flux pe o singură ieșire la partea superioară, respectiv intrare pentru un fluid purtător ca azotul la partea inferioară. Se disting astfel elementele tip gamituri de etanșare 56 și 54, ce sunt presate prin intermediul piesei tubulare 57, care la rândul ei este presată de reperul 58 care face corp comun cu flanșa 52 prin sudură. De asemenea pentru zona de distribuție sunt prevăzute elementele de etanșare 60, 61 presate prin flanșa de capăt 62.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

Procesul de obținere a gazului reformat în procesorul de hidrogen este autotermic, putându-se realiza astfel economii însemnate de energie și reduce costurile de fabricație.

Procesorul de hidrogen potrivit invenției are avantajul că este compact, ușor de realizat și întreținut dar și calitatea de a realiza un flux stabil de hidrogen purificat prin aceea că se poate facilita reglarea parametrilor tehnologici funcție de consum în timp real.

Prin folosirea de ejectoare speciale, cu cameră de amestec difuziv, fidele mixate pot fi procesate mai departe la presiune înalta și viteză redusă facilitându-se astfel mai bine conversia necesară din unitatea de reformare și reducerea monoxidului de carbon.

Prezenta invenție poate fi utilizată pentru alimentarea cu hidrogen a pilelor de combustibil dar reconfigurată de la caz la caz poate fi adaptată și pentru testarea de diferiți catalizatori pentru obținerea hidrogenului cu costuri din ce în ce mai reduse.

Mandatar autorizat



Dr. ing. Anghel Vasile .....  
 Prof. univ. dr. Ștefănescu Ioan .....  
 Dr. fiz. Varlam Mihai .....  
 Dr. ing. Culcer Mihai .....

## PROCESOR DE HIDROGEN PENTRU ALIMENTAREA PILELOR DE COMBUSTIBIL

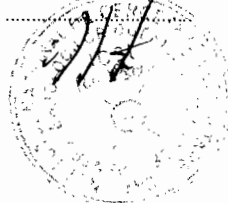
### Revendicări:

1. Procedeu și aparat de producere a hidrogenului ultrapur, prin reformarea cu abur a metanului sau gazelor naturale, urmată de conversia cu abur a CO la CO<sub>2</sub> și purificarea hidrogenului cu membrane selective din aliaj de paladiu pentru alimentarea pilelor de combustibil, **caracterizate prin aceea că** în vederea reducerii consumului energetic al procesorului, se reintroduce fluxul de hidrogen rezidual sau surplus de la alimentarea anodului pilei de combustibil iar pe de altă parte se folosește și din energia reacției exoterme de la modulul de oxidare mai departe pentru modulul de permeație a hidrogenului.

2. Procedeu și aparat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se pot integra două sisteme pentru realizarea amestecurilor difuzive care facilitează dozarea unui amestec de gaze omogen în proporții stoichiometrice prestabilite cu realizarea unor presiuni cuprinse între 20 și 30 bari prin utilizarea unor ejectoare sau compresoare cu jet, transferul de energie de la fluidul motor la cel ejectat putându-se predetermina din calcul și/sau experiment.

3. Procedeu și aparat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, parte din fluxul de gaz nepermeat îmbogățit în bioxid de carbon se extrage prin 11 și printr-un condensator special se răcește mantaua exterioară a procesorului de hidrogen, iar cu hidrogenul acumulat și dozat corespunzător se alimentează zona de ardere 33 prin conducta 2, reducându-se conținutul de metan pentru ardere.

4. Procedeu și aparat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sistemul de etanșare este optimizat potrivit deplasărilor ca umare a dilatărilor respectiv scăpărilor de gaze sau asigurarea incintelor de procesare a fluidelor la temperaturi stabile în condițiile păstrării unui consum de combustibil competitiv.



17

PROCESOR DE HIDROGEN PENTRU ALIMENTAREA PILELOR DE  
COMBUSTIBIL

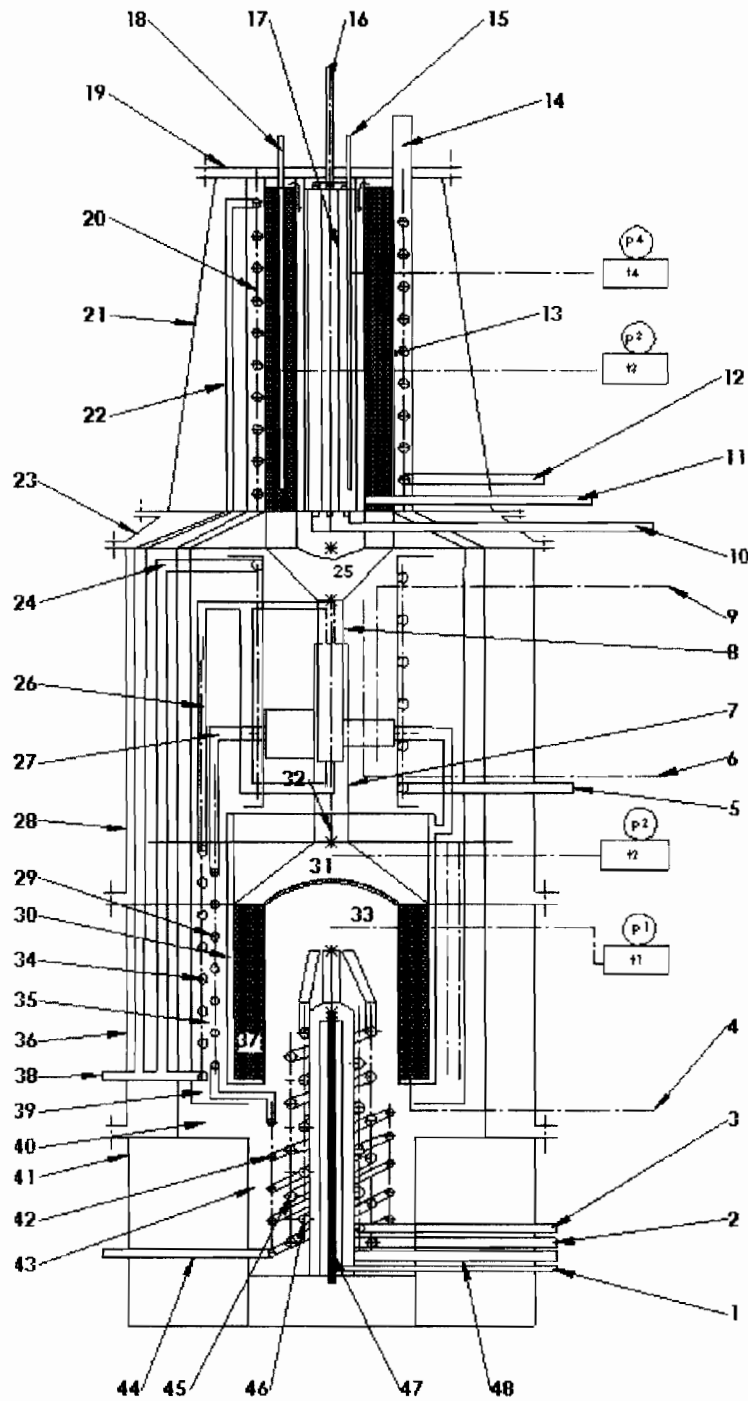
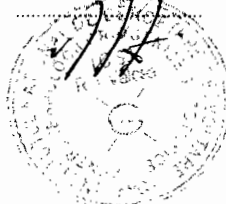


Fig.1

Mandatar autorizat



Dr. ing. Anghel Vasile .....  
 Prof. univ. dr. Ștefănescu Ioan .....  
 Dr. fiz. Varlam Mihai .....  
 Dr. ing. Culcer Mihai .....

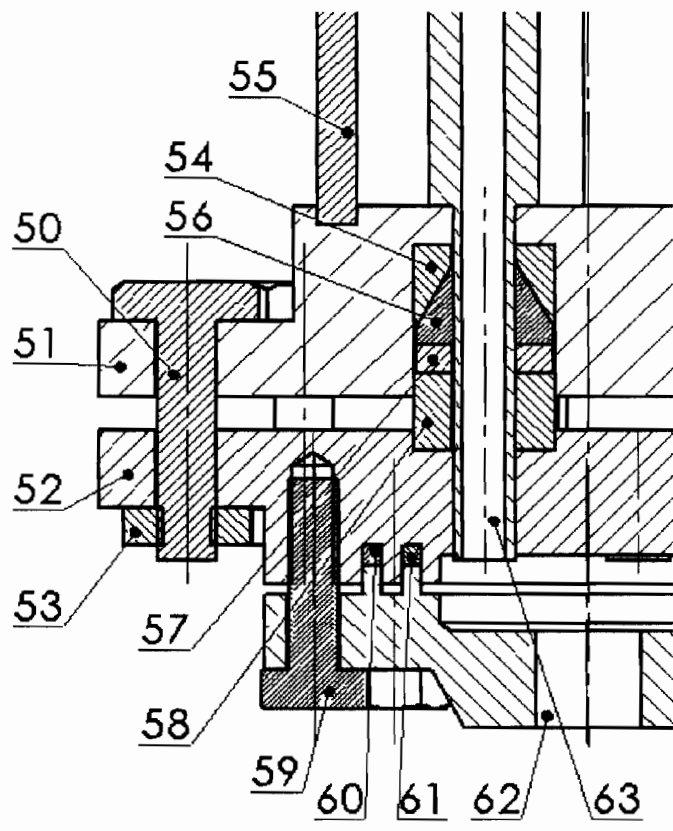


Fig. 2

Mandatar autorizat  


Dr. ing. Anghel Vasile .....  
Prof. univ. dr. Ștefănescu Ioan .....  
Dr. fiz. Varlam Mihai .....  
Dr. ing. Culcer Mihai .....