



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00680**

(22) Data de depozit: **19/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. 7/2020

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,**  
STR.UZINEI NR.4, O.P.RÂURENI C.P.7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:  
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN**  
NR.60, BL.S31, SC.A, ET.4, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• **MARINOIU TEODORA ADRIANA,**  
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,  
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;  
• **CHITU ALIN, STR.OSTROVENI 1, BL.A23,**  
SC.D, AP.18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• **ARHIP JANEL, STR. GRIGORE IONESCU**  
NR. 98, BL. T6B, AP. 41, SECT. 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• **VARLAM MIHAI,**  
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,  
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,  
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**J. DELMAS, L. LAVERSENNE, I.**  
**ROUGEAUX, P. CAPRON, A. GARRON, S.**  
**BENNICI, D. SWIERCZYNSKI, A. AUROUX,**  
"IMPROVED HYDROGEN STORAGE  
CAPACITY THROUGH HYDROLYSIS OF  
SOLID NaBH<sub>4</sub> CATALYZED WITH COBALT  
BORIDE", INTERNATIONAL JOURNAL OF  
HYDROGEN ENERGY, VOL. 36,  
PP. 2145-2153, 2011; RO 130107 (A0);  
US 6932847 (B2); RO 125540 (B1)

(54) **METODĂ ȘI SISTEM DE GENERARE A HIDROGENULUI  
PRIN HIDROLIZA BOROHIDRURII DE SODIU**



Invenția se referă la o metodă și la un sistem de producere a hidrogenului prin hidroliza catalitică a borohidurii de sodiu. Hidrogenul generat poate avea o multitudine de utilizări, fiind combustibil sau materie primă pentru o serie de aplicații și procese industriale, utilizarea lui pentru a alimenta pilele de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni în vederea producerii de energie electrică fiind doar una dintre aceste aplicații.

În aplicațiile tehnice, generarea hidrogenului trebuie să se facă ușor, rapid și mai ales controlabil. Utilizarea hidrogenului în aplicații energetice întâmpină o serie de obstacole legate de depozitarea, transportul sau distribuția acestuia. Prezenta invenție rezolvă problema alimentării cu hidrogen a aplicațiilor energetice, propunând o metodă și un sistem de generare a hidrogenului prin folosirea unei metode eficiente de conversie chimică, și anume generarea prin hidroliza borohidurii de sodiu ( $\text{NaBH}_4$ ). Avantajele acestei soluții tehnice față de alternative, precum: electroliza, fotoelectroliza sau bioelectroliza, constau într-un volum mai mic al infrastructurii necesare, precum și în utilizarea unor condiții de temperatură și presiune ce nu impun cerințe de funcționare deosebite.

Este cunoscut un dispozitiv pentru obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză din brevetul **RO 125540 (B1)**, însă soluția propusă are ca particularitate faptul că eficiența de conversie fotoelectrochimică pentru energia solară este determinată în principal de fotosensibilitatea fotoelectrodului. Captarea energiei luminii și inducerea reacțiilor redox pentru hidrogen și oxigen presupune utilizarea fotocatalizatorilor pe bază de semiconductori. Necesitatea de a optimiza simultan caracteristici foarte importante ale acestor sisteme face ca producerea hidrogenului să fie considerată un proces dificil.

De asemenea, este cunoscut, din brevetul **RO 125541 (B1)**, un alt sistem electrocatalitic propus pentru obținerea hidrogenului din apă sau din hidrocarburi lichide, sistem ce necesită conectarea la o sursă electrică de curent continuu și prezintă o configurație și o modalitate de operare ce nu pot fi adecvate pentru sistemele de producere a energiei pe bază de pile de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni.

Brevetul **RO 125721 (B1)** se referă la disocierea apei în hidrogen și oxigen, și are la bază aplicarea unui câmp electric pulsatoriu, iar instalația are în componența sa, pe lângă alte componente, și un transformator și 2 pompe (de compresie pentru lichefierea gazelor și de vidare a vaselor colectoare) ceea ce o face inefficientă pentru utilizarea într-un sistem portabil de generare a energiei pentru că o parte din energia generată ar trebui utilizată pentru a alimenta aceste elemente, iar spațiul necesar pentru includerea acestor componente ar fi destul de mare, ceea ce ar duce la mărirea volumului și a greutateii.

În cererea de brevet **A0/2015 130107**, este cunoscut un procedeu și un generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice de aluminiu (Al) și apă. Deșeurile metalice de Al provin din diverse domenii (automobile, conserve, construcții) și necesită mărunțirea și măcinarea până când diametrul lor este mai mic de 0,1 mm, utilizând o moară cu bile. Pentru a favoriza declanșarea reacției de generare a hidrogenului, este necesară activarea particulelor de Al (măcinarea îndepărtează stratul protector de pe suprafața particulelor) și trebuie asigurată alcalinitatea mediului. De asemenea, reacțiile legate de Al pot elibera cantități mari de gaze potențial toxice și/sau inflamabile, ceea ce face ca generarea hidrogenului prin acest procedeu pentru aplicații energetice nepoluante bazate pe pile de combustibil să nu fie adecvată.

S-au dezvoltat diferite sisteme de generare a hidrogenului din borohidură de sodiu, de exemplu brevetele **US 6932847 B2/2005** și **US 7901818 B2/2011**, care se bazează pe soluții diluate de borohidură de sodiu (10...30%  $\text{NaBH}_4$ ), aceasta fiind o limitare pentru anumite aplicații, având în vedere densitatea de energie relativ mică a combustibilului lichid diluat. În brevetul **US 6534033 B1/2003**, generatorul trebuie să fie poziționat vertical pentru a preveni contactul nedorit al combustibilului cu catalizatorul, ce ar reprezenta un impediment în includerea generatorului într-un sistem portabil de producere a energiei.

Borohidru $r\grave{a}$  de sodiu este considerat $\acute{a}$  un material excelent de stocare/generare a hidrogenului datorit $\acute{a}$  avantajelor pe care le are (capacitate mare de stocare, posibilitate de regenerare). Cantitatea teoretic $\acute{a}$  de hidrogen eliberat $\acute{a}$  prin hidroliza  $\text{NaBH}_4$ , conform reac $\acute{t}$ iei 1, este de aproximativ 10,8% (procente masice), din care jum $\acute{a}$ tate din hidrogenul eliberat provine de la ap $\acute{a}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Ideal, un mol de borohidru $r\grave{a}$  de sodiu reac $\acute{t}$ ioneaz $\acute{a}$  cu 2 mol de ap $\acute{a}$  pentru a elibera 4 mol de hidrogen:



Problema tehnic $\acute{a}$  pe care o rezolv $\acute{a}$  inven $\acute{t}$ ia, a $\acute{s}$ a cum rezult $\acute{a}$  din descriere, const $\acute{a}$   $\acute{\text{ı}}$ n generarea hidrogenului utiliz $\acute{a}$ nd un sistem cu o configura $\acute{t}$ ie recomand $\acute{a}$ t $\acute{a}$  pentru aplica $\acute{t}$ iile portabile de producere a energiei electrice,  $\acute{\text{ı}}$ n condi $\acute{t}$ iile controlului electronic al doz $\acute{a}$ rii apei  $\acute{s}$ i a parametrilor de proces.

Metoda de generare a hidrogenului conform inven $\acute{t}$ iei are ca scop ob $\acute{t}$ inerea unei surse solide de producere a acestuia  $\acute{s}$ i a unui sistem de producere a hidrogenului cu o rat $\acute{a}$  de generare variabil $\acute{a}$ ,  $\acute{\text{ı}}$ n func $\acute{t}$ ie de cerin $\acute{t}$ ele aplica $\acute{t}$ iei pe care trebuie s $\acute{a}$  o alimenteze, folosind un amestec de pulbere de borohidru $r\grave{a}$  de sodiu  $\acute{s}$ i catalizator,  $\acute{\text{ı}}$ n propor $\acute{t}$ ii diferite, amestec pastilat sub form $\acute{a}$  de cartu $\acute{s}$ e cu diferite dimensiuni.

Inven $\acute{t}$ ia rezolv $\acute{a}$  problema gener $\acute{a}$ rii hidrogenului, prin utilizarea unui sistem cu o configura $\acute{t}$ ie recomand $\acute{a}$ t $\acute{a}$  pentru aplica $\acute{t}$ iile portabile de producere a energiei electrice  $\acute{s}$ i a unei surse solide de ob $\acute{t}$ inere a hidrogenului,  $\acute{\text{ı}}$ n condi $\acute{t}$ iile controlului electronic al doz $\acute{a}$ rii apei  $\acute{s}$ i al parametrilor de proces (temperatura  $\acute{s}$ i presiunea).

Sistemul de generare a hidrogenului **22**, conform fig. 1...5, este format dintr-un reactor **1** cu  $\acute{s}$ ase compartimente **10** individuale, un sistem de distribuie a apei prin pulverizare **11**, cartu $\acute{s}$ ele **12** con $\acute{t}$ in $\acute{a}$ nd o surs $\acute{a}$  solid $\acute{a}$  (borohidru $r\grave{a}$ -catalizator) pentru generarea hidrogenului, un rezervor sub presiune **4** cu ap $\acute{a}$   $\acute{s}$ i o valv $\acute{a}$  de dozare **2** a apei controlat $\acute{a}$  electronic. Fiecare compartiment individual **10** include o carc $\acute{a}$ s $\acute{a}$  **13** cilindric $\acute{a}$  inoxidabil $\acute{a}$  perforat $\acute{a}$  lateral, care reprezint $\acute{a}$  suportul pentru cartu $\acute{s}$ e **12**. Carcasa **13** are rolul de a  $\acute{\text{ı}}$ mpiedica spumarea reactantului  $\acute{\text{ı}}$ n timpul procesului de hidroliz $\acute{a}$ , astfel c $\acute{a}$   $\acute{\text{ı}}$ ndep $\acute{a}$ rtarea cartu $\acute{s}$ elor **12** uzate are loc mult mai rapid  $\acute{s}$ i mai u $\acute{s}$ or. Partea inferioar $\acute{a}$  a fiec $\acute{a}$ rei compartiment individual **10** al reactorului este prev $\acute{a}$ zut $\acute{a}$  cu c $\acute{a}$ te un capac **14** filetat la baz $\acute{a}$ , pentru o demontare facil $\acute{a}$   $\acute{s}$ i pentru re-alimentare cu cartu $\acute{s}$  nou **12**. Hidrogenul produs trece prin perfora $\acute{t}$ iile carc $\acute{a}$ sei **13**  $\acute{s}$ i este acumulat  $\acute{\text{ı}}$ n zona superioar $\acute{a}$  **17** a reactorului, fiind direc $\acute{t}$ ionat prin traseul de ie $\acute{s}$ ire  $\text{H}_2$  **20** c $\acute{a}$ tre vasul tampon **23**  $\acute{s}$ i apoi c $\acute{a}$ tre ansamblul de pile de combustibil **24**. O supap $\acute{a}$  **18** de supra-presiune este prev $\acute{a}$ zut $\acute{a}$  pe capacul **21** reactorului **1** ca o m $\acute{a}$ sur $\acute{a}$  de siguran $\acute{t}$  $\acute{a}$  pentru a reduce presiunea gazului  $\acute{\text{ı}}$ n cazul unei gener $\acute{a}$ ri masive de hidrogen. Prin tubul capilar **3** calibrat, apa din rezervorul sub presiune **4** se distribuie  $\acute{\text{ı}}$ n doze controlate prin intermediul sistemului de control **25** automatizat  $\acute{\text{ı}}$ n sistemul de distribuie a apei prin pulverizare **11** ce are  $\acute{s}$ ase trasee, c $\acute{a}$ te unul spre fiecare cartu $\acute{s}$  **12**.

Compartimentele individuale **10** se unesc  $\acute{\text{ı}}$ n partea superioar $\acute{a}$  a reactorului **1**  $\acute{\text{ı}}$ ntr-o camer $\acute{a}$  comun $\acute{a}$ , al c $\acute{a}$ rei capac **21** se monteaz $\acute{a}$  cu prezoane **15**  $\acute{s}$ i o flan $\acute{s}$  $\acute{a}$  **16**. Camera cuprinde un material de uscare (silicagel) cu rolul de re $\acute{t}$ inere a vaporilor de ap $\acute{a}$  din hidrogenul generat. Capacul este prev $\acute{a}$ zut  $\acute{s}$ i cu senzor de temperatur $\acute{a}$  **19** pe l $\acute{a}$ ng $\acute{a}$  cel de presiune **18**. Hidrogenul generat este acumulat  $\acute{\text{ı}}$ ntr-un vas tampon intermediar **23** pozi $\acute{t}$ ionat  $\acute{\text{ı}}$ ntre sistemul de generare a hidrogenului **22**  $\acute{s}$ i ansamblul de pile de combustibil **24**.

Dozarea apei  $\acute{\text{ı}}$ n reactor **1** se realizeaz $\acute{a}$ , conform fig. 1...5, cu ajutorul sistemului de control **25** automatizat, astfel: valva **2**  $\acute{s}$ i tubul capilar **3** calibrat permit trecerea  $\acute{\text{ı}}$ n doze mici a apei din rezervorul sub presiune **4** cu ap $\acute{a}$  c $\acute{a}$ tre compartimentele individuale **10**, unde are loc reac $\acute{t}$ ia chimic $\acute{a}$ . Valva **2** este controlat $\acute{a}$  de un electromagnet **5** care prime $\acute{s}$ te o tensiune

de comandă variabilă sub forma unui puls de scurtă durată de la regulatorul **9**. Intervalele de timp la care se comandă valva **2** (perioada) sunt determinate și programate în memoria unui microcontroler. Lungimea și intensitatea pulsului de comandă a electromagnetului este modificată de microcontroler pe baza informației despre temperatura din compartimentele individuale **10** unde are loc reacția chimică, obținută de la traductor **6**.

Dacă temperatura depășește o valoare critică presetată ( $95^{\circ}\text{C}$ ), atunci impulsul de comandă către electromagnetul **5** al valvei **2** este blocat de poarta logică **8**. În acest mod, accesul apei în compartimentele individuale **10** este blocat, reacția continuând până la epuizarea apei preexistente. Prin alegerea corectă a temperaturii de prag, se evită supraîncălzirea reactorului **1**. În același mod, prin traductorul **7** se măsoară presiunea hidrogenului din compartimentele individuale **10** unde are loc reacția. Când volumul produs este destul de mare, adică presiunea acestuia depășește o valoare preprogramată, atunci poarta logică **8** blochează lanțul de comandă al valvei **2**, reacția decurgând ca mai sus. În momentul în care consumatorul preia o parte din hidrogenul generat, presiunea acestuia scade, astfel încât poarta logică **8** se deschide și permite injecția de apă și reluarea generării de hidrogen. Variabilele presetate, perioada - durata, au fost determinate ca urmare a unor teste experimentale, astfel încât să se maximizeze volumul de hidrogen generat.

Cartușele **12** cu reactant sunt cilindrice și conțin un amestec de borohidru de sodiu și catalizator (acetat de nichel hidratat) într-un raport variabil. După ce se amestecă omogen pulberea de  $\text{NaBH}_4$  cu catalizatorul, se pastilează amestecul rezultat prin încărcarea lui în pachete din hârtie de filtru, fără a fi presat altfel decât prin propria greutate. Această tehnologie simplă permite o bună reproductibilitate a cartușelor **12** confecționate în ceea ce privește cantitatea de materie introdusă și o bună rezistență mecanică. Catalizatorul metalic accelerează semnificativ reacția de hidroliză, printre metalele sau compuși metalici raportați ca fiind activi în soluții alcaline și la temperatura mediului ambiant numărându-se Co, Ni, Co și boruri ale Ni, Ru, Pt, Pd, Pt-Ru, Pt Pd și aliaje ale acestora. Catalizatorul utilizat conform invenției este acetatul de nichel hidratat și este ales în special pentru avantajele sale în ceea ce privește activitatea catalitică ridicată în reacția de producere a hidrogenului și prețului scăzut.

Metoda de obținere a hidrogenului conform invenției presupune: amestecarea pulberii de  $\text{NaBH}_4$  cu catalizatorul, pastilarea amestecului rezultat sub formă de cartușe **12** cilindrice, introducerea cartușelor **12** în compartimentele individuale **10** ale reactorului **1**, introducerea apei, ca reactant, din rezervorul sub presiune **4** în doze controlate prin intermediul sistemului **11** de distribuire a apei prin pulverizare; declanșarea procesului de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu de tipul boratului de Na, cantitatea de hidrogen generată de sistem putând fi controlată prin dozarea apei ca reactant și prin optimizarea parametrilor de proces cum sunt temperatura și presiunea.

Mai multe teste în care s-a variat greutatea cartușului **12**, între 10 și 60 g, greutatea catalizatorului în cartuș, între 2 și 4,5 g, și debitul pentru dozarea apei, între 10 și 60 ml, au fost realizate pentru a vedea efectul fiecărui parametru asupra volumului de hidrogen generat, limitele de generare fiind între 140 și 850 l de  $\text{H}_2$ . Un exemplu de aplicare al invenției în ceea ce privește metoda de generare a hidrogenului pentru un singur cartuș **12** în interiorul reactorului **1** este prezentat în fig. 4, fiind evidențiate rezultatele testelor experimentale pentru un studiu de caz având sursa solidă cu 15 g de  $\text{NaBH}_4$  și o cantitate variabilă de catalizator între 2 și 4 g. Un volum generat de hidrogen între 20 și 41 l se poate observa, testele conducând și la optimizarea cantității de catalizator (3 g).

Sistemul de generare a hidrogenului **22** conform invenției prezintă avantajul că are o configurație recomandată pentru sistemele portabile de producere a energiei electrice. De asemenea, posibilitatea de a varia cantitatea de pulbere de  $\text{NaBH}_4$  și de catalizator într-un cartuş **12**, controlul automat al dozării apei în reactor și controlul parametrilor de proces (temperatura și presiunea) conduc la o rată variabilă de generare a hidrogenului, ceea ce este în concordanță cu cerințele aplicațiilor portabile de producere a energiei și reprezintă un avantaj semnificativ.

Se dă, în continuare, un exemplu de utilizare a sistemului de generare a hidrogenului **22**, în legătură și cu fig. 5, care prezintă o schiță a unui sistem portabil de producere a energiei electrice. Sistemul portabil de producere a energiei electrice se bazează pe conversia energiei chimice a hidrogenului în energie electrică prin intermediul ansamblurilor de pile de combustibil **24**. Ansamblul de pile de combustibil **24** are nevoie de hidrogen pentru a produce energie, astfel că pornește sistemul de generare a hidrogenului **22** pentru a-i furniza cantitatea cerută de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție. Atunci când nu se mai dorește producerea de energie electrică, ansamblul de pile de combustibil **24** se oprește și determină, implicit, și oprirea sistemului de generare a hidrogenului **22**.

Astfel, în funcție de cerințele de energie ale utilizatorului final, ansamblul de pile de combustibil **24** stabilește cât hidrogen trebuie să producă reactorul **1** de hidroliză. Sistemul portabil de producere a energiei electrice dispune, de asemenea, de un sistem de baterii **27** și de un sistem integrat de management al puterii **26** care are rolul de a monitoriza permanent nivelul de încărcare al sistemului de baterii **27**. Atunci când tensiunea în sistemul de baterii scade sub o valoare setată, ansamblul de pile de combustibil **24** pornește automat pentru a reîncărca sistemul de baterii **27**. Atunci când ansamblul de pile de combustibil **24** are nevoie de hidrogen, pornește sistemul de generare a hidrogenului **22**, și, implicit, reactorul **1**, pentru a obține cantitatea cerută de hidrogen. În momentul în care sistemul de baterii **27** atinge nivelul maxim de încărcare, ansamblul de pile de combustibil **24** se oprește, urmată de oprirea sistemului de generare a hidrogenului **22**. În acest mod, se obține energie sigură și continuă.

## Revendicări

1

3

1. Metodă de generare a hidrogenului prin hidroliza catalitică a borohidruirii de sodiu, **caracterizată prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5

- se amestecă pulberea de  $\text{NaBH}_4$  cu catalizatorul sub formă de acetat de nichel hidratat;

7

- se pastilează sub formă de cartușe cilindrice (**12**) cu o greutate ce variază între 10 și 60 g, greutatea catalizatorului în cartuș fiind între 2 și 4,5 g;

9

- se introduc cartușele în compartimentele individuale (**10**) ale reactorului (**1**);

- se introduce apa ca reactant din rezervorul sub presiune (**4**) cu un debit pentru dozarea apei între 10 și 60 ml în doze controlate prin intermediul sistemului (**11**) de distribuire a apei prin pulverizare;

11

13

- se declanșează procesul de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu de tipul boratului de sodiu, limitele de generare fiind între 140 și 850 l de  $\text{H}_2$ .

15

2. Sistem de generare a hidrogenului, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un reactor (**1**) cu șase compartimente (**10**) individuale, în care se introduc cartușele (**12**)

17

încărcate cu sursă solidă pentru generarea hidrogenului, un sistem (**11**) de distribuire a apei prin pulverizare, un rezervor de apă (**4**), o valvă (**2**) controlată de un electromagnet (**5**) și un

19

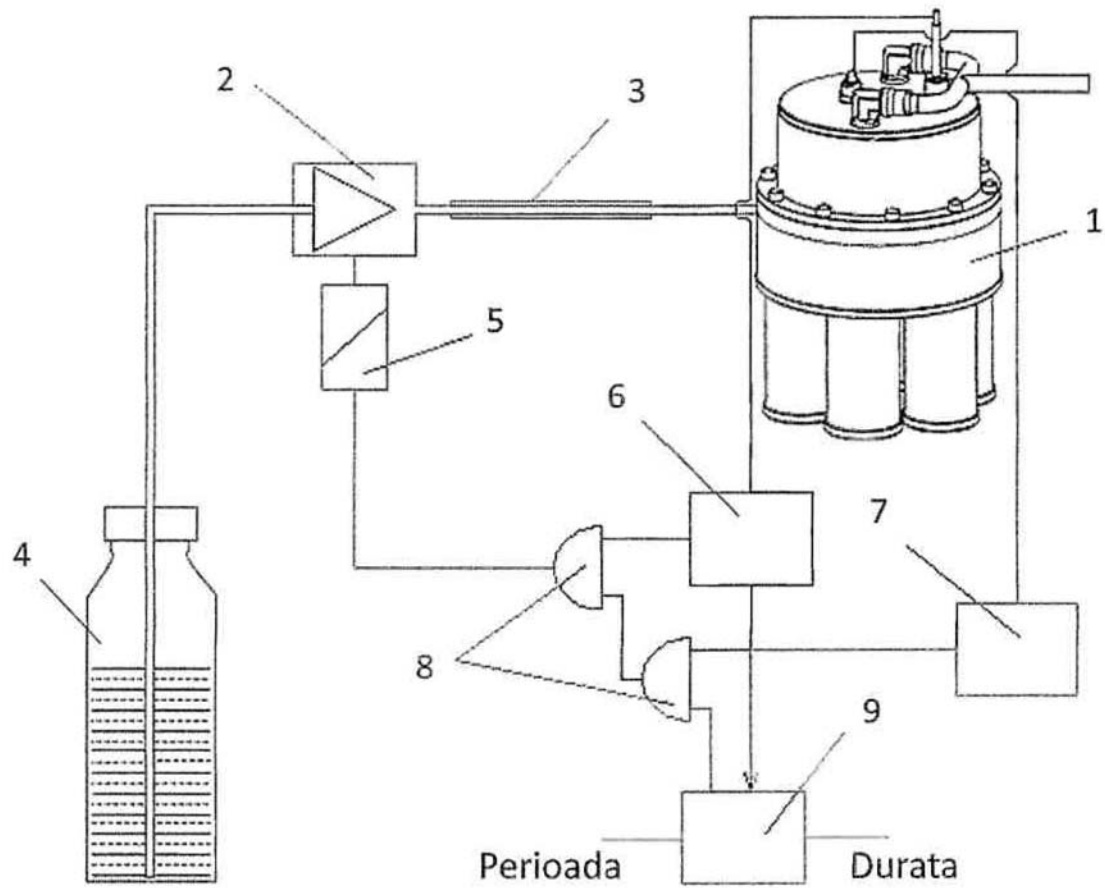
regulator (**9**) pentru dozarea apei, un tub capilar (**3**), un traductor de temperatură (**6**) și un traductor de presiune (**7**).

**(51) Int.Cl.**

**B01J 8/02** (2006.01).

**C01B 3/06** (2006.01);

**G05B 11/00** (2006.01)



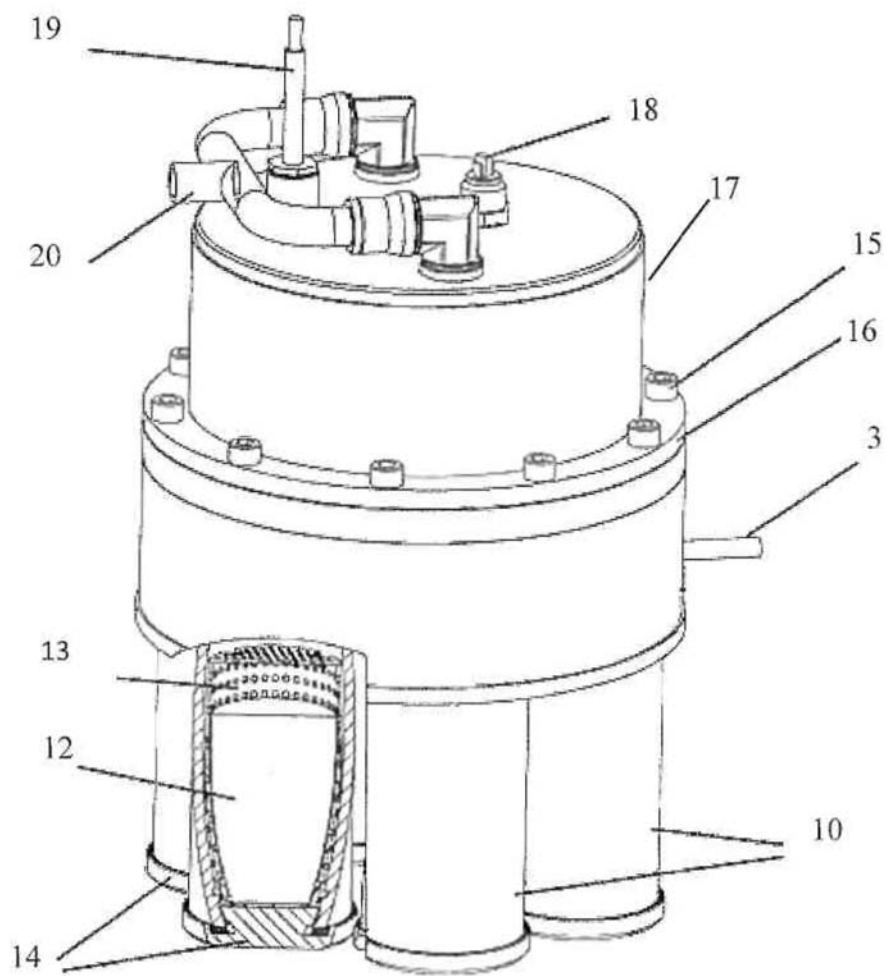
**Fig. 1**

(51) Int.Cl.

**B01J 8/02** (2006.01);

**C01B 3/06** (2006.01);

**G05B 11/00** (2006.01)



**Fig. 2**

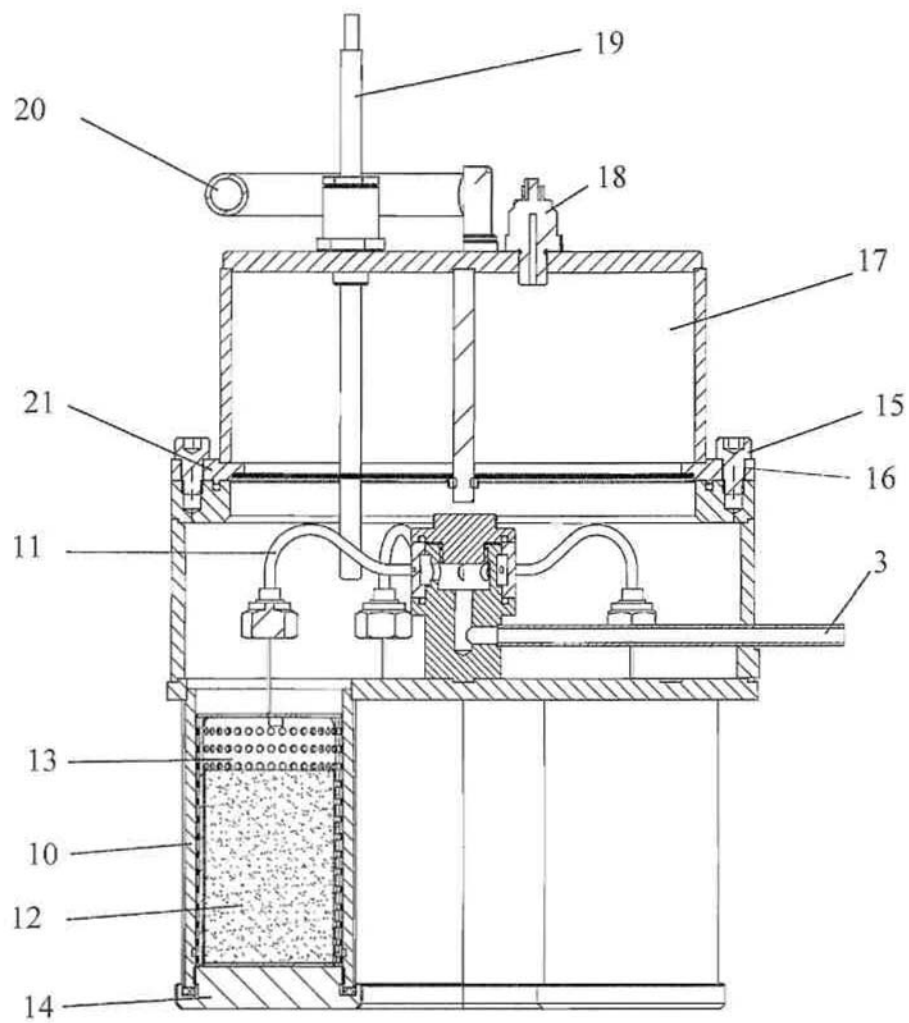


(51) Int.Cl.

**B01J 8/02** (2006.01),

**C01B 3/06** (2006.01),

**G05B 11/00** (2006.01)



**Fig. 3**

(51) Int.Cl.

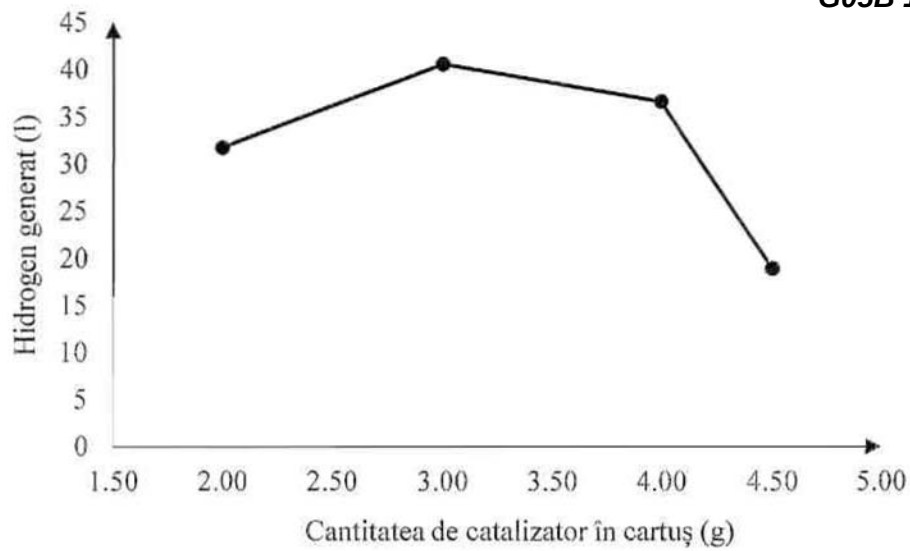
**B01J 8/02** (2006.01);**C01B 3/06** (2006.01);**G05B 11/00** (2006.01)

Fig. 4

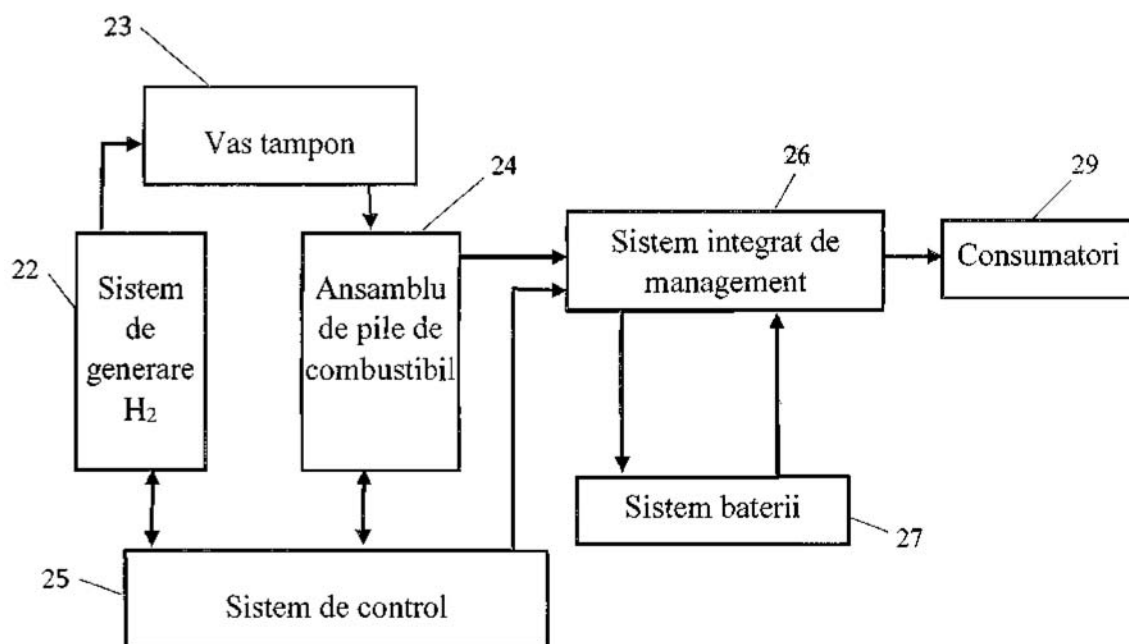


Fig. 5

