

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2008 00714

(22) Data de depozit: 15.09.2008

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

(41) Data publicării cererii:  
30.01.2009 BOPI nr. 1/2009

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

(72) Inventatori:  
• DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,  
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,  
RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO;  
• ȘTEFĂNESCU IOAN,  
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,  
RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
US 6503298 B1; US 7125440 B2;  
US 4444727

(54) **METODĂ ȘI SISTEM PENTRU SEPARAREA/PURIFICAREA  
HIDROGENULUI, BAZATE PE SORBȚII CICLICE RAPIDE, LA  
TEMPERATURĂ VARIABILĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de separare și purificare a hidrogenului din amestecuri de gaze care pot proveni din diferite surse, în particular, din procesarea biomasei, și la un sistem pentru aplicarea procedurii. Procedeu conform invenției constă în aceea că un amestec de gaze, cu conținut de 40...50% hidrogen, restul fiind CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, alcani C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, este supus unor cicluri succesive de sorbție, pe un sorbent care conține un compozit format din paladiu metalic, depus pe un suport inert, cum ar fi ceramica sau alt material cu granulație de maximum 1...2 mm, și desorbție, cu ajutorul unui agent termic, obținându-se, după trei astfel de cicluri, hidrogen cu o puritate de minimum 99,5% vol. Sistemul conform invenției este realizat sub formă de schimbător de căldură, format din plăci (fig. 1) suprapuse sau tuburi (fig. 2) care conțin, alternativ, sorbent și agent termic.

Revendicări: 4  
Figuri: 3

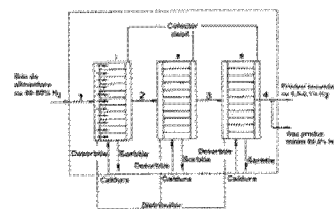


Fig. 1

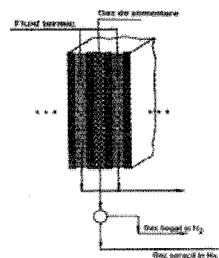


Fig. 2



# RO 123397 B1

1           Invenția se referă la o metodă și la un sistem pentru separarea/purificarea hidro-  
2 genului pe bază de sorbții ciclice rapide la temperatură variabilă, care prevede utilizarea unui  
3 amestec de gaze obținute prin procesarea termochimică a biomasei sau a altor gaze.

4           Hidrogenul purificat a fost și continuă să fie utilizat în diferite procese industriale. De  
5 exemplu, rafinăriile petroliere utilizează cantități crescute de hidrogen pentru a obține  
6 benzină, motorină sau alte produse petroliere. Altă utilizare majoră a hidrogenului este în  
7 upgrading petrolului brut pentru a obține benzina. Cerințele crescute de benzină pe plan  
8 mondial au determinat utilizarea de rezerve de petrol de calitate mai proastă, care este mai  
9 dens și necesită un proces de hidrogenare pentru obținerea benzinei.

10          De peste zece ani au fost făcute eforturi intense pentru dezvoltarea de cercetări  
11 direcționate spre hidrogen, ca sursă de putere curată pentru utilizarea în celulele de com-  
12 bustie. Comparativ, față de sistemele de putere convenționale, celulele de combustie pe  
13 hidrogen sunt mult mai eficiente energetic, mai robuste și mai puțin poluante. Celulele de  
14 combustie pot elimina în totalitate ozonul și oxizii de azot, cele mai importante noxe, care duc  
15 la formarea smogului. Cu toate acestea, probleme, cum ar fi, costul excesiv, mărirea echi-  
16 pamentului, complexitatea procesului, au împiedicat înlocuirea surselor de putere  
17 convenționale cu celulele de combustie bazate pe hidrogen. În prezent hidrogenul se obține  
18 prin diferite procedee din diferite materii prime. O sursă regenerabilă de mare importanță  
19 pentru viitor, din care se pot obține prin procesare termochimică mari cantități de hidrogen,  
20 la costuri mai reduse, este biomasa. Amestecul de gaze obținut prin procesarea  
21 termochimică a biomasei conține până la 40...50% vol hidrogen. Diferența până la 100% sunt  
22 alte gaze, cum ar fi: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, alcani C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, în special metan, etan, propan, butan, și  
23 alți componenți precum xileni, toluen, benzen, precum și azot, oxigen, amoniac etc. Pentru  
24 a obține hidrogenul din acest amestec multicomponent este necesară separarea și  
25 purificarea lui. Prezența invenției descrie sistemul pentru separarea și purificarea hidrogenului  
26 bazat pe sorbții ciclice rapide la temperaturi variabile.

27          Din literatura de specialitate și din brevetele existente pe plan internațional [1-5] se  
28 cunosc metode de separare și purificare a hidrogenului conținut în diferite amestecuri de  
29 gaze. Cele trei procese importante de separare și purificare a hidrogenului sunt: procesul de  
30 adsorbție la presiune variabilă, procesul de permeație selectivă folosind membrane de  
31 polimeri, și procesul de separare criogenic. Fiecare dintre aceste procese se bazează pe  
32 principii de separare diferite, și, ca urmare, caracteristicile proceselor și costurile de  
33 producție diferă semnificativ. De asemenea flexibilitatea proceselor, coeficientul de siguranță,  
34 și ușurința de extindere sunt mult diferite. Sistemele bazate pe adsorbție la presiune variabilă  
35 PSA permit procesarea de cantități mari de gaz dar prezintă dezavantajul gabariturii mare  
36 a instalațiilor și a compresoarelor utilizate, ceea ce determină consumuri mari de energie și  
37 masa mare adsorbantă formată din adsorbanți selectivi precum cărbuni activi, site mole-  
38 culare zeolitice sau carbonice etc. Procesele criogenice produc hidrogen la costuri ridicate  
39 datorate consumului de lichide criogenice utilizate în proces. Procesele bazate pe membrane  
40 permeabile selective sunt de asemenea costisitoare și nu permit separarea hidrogenului  
41 dintr-un amestec cu foarte mulți componenți așa cum este amestecul rezultat din procesarea  
42 termochimică a biomasei. Toate aceste metode sunt puternic influențate de caracteristicile  
43 componenților din amestec.

44          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui metode și a unui  
45 sistem pentru separarea și purificarea hidrogenului dintr-un amestec de gaze obținut prin  
46 procesarea termochimică a biomasei, sau alte amestecuri de gaze care să permită sepa-  
47 rarea unor volume mari de hidrogen cu eficiență energetică îmbunătățită și costuri reduse  
pe o instalație de dimensiuni reduse și cu utilizarea unor volume relativ mici de sorbent.

# RO 123397 B1

Prin aplicarea metodei conform invenției se înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se introduce amestecul cu un debit  $Q_1$  într-un compartiment de sorbție din stadiul I unde este distribuit prin spațiile plăcilor sau tuburilor care conțin sorbentul la o temperatură  $T_1$  când are loc sorbția unei fracții  $F_1$  de hidrogen în masa de paladiu conținută în sorbent, gazul eliminat din compartimentul de sorbție al stadiului I se introduce cu un debit  $Q_2 < Q_1$  în compartimentul de sorbție din stadiul II, unde o nouă fracție  $F_2$  din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este sorbită la temperatura  $T_1$  în masa de paladiu conținută în sorbent, gazul rămas cu un conținut scăzut de hidrogen din compartimentul de sorbție al stadiului II intră cu un debit  $Q_3 < Q_2$  în compartimentul de sorbție din stadiul III unde o a treia fracție  $F_3$  din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este sorbită la temperatura  $T_1$  în masa de paladiu conținută în sorbent, iar restul gazelor cu un conținut de 0,5...1%  $H_2$  părăsesc sistemul ca produs secundar. Sistem de purificare/separare a hidrogenului constituit dintr-un schimbător de căldură în care se amplasează sorbentul fie pe niște plăci cu o grosime de maximum 10 mm, dispuse paralel, fie în tuburi cu diametrul interior cuprins în intervalul 12...16 mm, iar agentul termic circulă fie prin plăci care sunt dispuse alternativ comparativ cu cele în care se află sorbentul, fie printre tuburi.

În contrast cu datele din literatură, sistemul și metoda descrise în prezenta invenție au avantajul că pot fi utilizate pentru separarea și purificarea hidrogenului dintr-un amestec multicomponent, fără a fi influențate de caracteristicile inițiale ale amestecului. Presiunea din sistem poate fi destul de joasă  $1 \times 10^{-3}$  până la 4 sau maximum 15 bari, ceea ce face ca sistemul să nu fie supus riscului de explozie. Viteza de curgere a gazului prin sistem depinde de mărimea sistemului și de alți factori, cum ar fi eficiența și presiunea gazului la alimentare, dar nu este un parametru impus ca la procesele prezentate mai sus, ceea ce constituie un avantaj. Sorbentul utilizat este un compozit format din material ceramic ce conține paladiu metalic pe suprafață, paladiul soarbe hidrogenul în mare cantitate (aproximativ de 300...400 de ori volumul său) la temperatură normală, în timp ce restul componentelor nu sunt reținuți.

Avantajele apărute prin aplicarea acestei invenții sunt numeroase și includ: preț de cost redus, volume reduse ale sorbentului utilizat, durabilitate, stabilitate, viteză de separare, abilitate de a separa mari volume de hidrogen cu echipamente de dimensiuni reduse, cu eficiență energetică îmbunătățită și cot redus relativ față de tehnologiile ce utilizează sistemele PSA, criogenice sau membranele selective.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în corelație cu fig. 1, 2 și 3, care reprezintă:

- fig. 1, schema de principiu a metodei și sistemului de separare/purificare a hidrogenului, bazate pe sorbții ciclice rapide la temperatură variabilă;

- fig. 2, reprezentare schematică a unui element sub formă de plăci paralele suprapuse din schimbătorul de căldură al sistemului de separare/purificare a hidrogenului, bazat pe sorbții ciclice rapide la temperatură variabilă;

- fig. 3, reprezentare schematică a unui element sub formă tubulară din schimbătorul de căldură al sistemului de separare/purificare a hidrogenului, bazat pe sorbții ciclice rapide la temperatură variabilă.

Metoda de separare/purificare a hidrogenului bazat pe sorbții ciclice rapide la temperaturi variabile, conform invenției, reprezentată în fig. 1, cuprinde două etape, fiecare cu câte trei stadii și prevede utilizarea ca amestec de gaze pe cele obținute prin procesarea termochimică a biomasei sau alte amestecuri de gaze, care conțin până la 40...50%  $H_2$  alături de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , alcani  $C_1$ - $C_{10}$ , în special metan, etan, propan, butan, și alți componente precum xileni, toluen, benzen etc.

# RO 123397 B1

1 Acest amestec este introdus cu un debit  $Q_1$  pe traseul 1 în compartimentul de sorbție  
din stadiul I, unde datorită construcției sistemului sub formă de schimbător de căldură este  
3 distribuit cu ajutorul distribuitorului de debit prin spațiile plăcilor sau tuburilor ce conțin  
sorbentul la temperatura  $T_1$ . Are loc sorbția unei fracții  $F_1$  de hidrogen în masa de paladiu  
5 conținută în sorbent, în timp ce restul de gaz părăsește compartimentul de sorbție al  
stadiului I pe traseul 2 și intră la un debit  $Q_2 < Q_1$  în compartimentul de sorbție din stadiul II,  
7 unde o nouă fracție,  $F_2$  din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este sorbită în masa de  
paladiu conținută în sorbent, restul de gaz mai sărac în hidrogen părăsește compartimentul  
9 de sorbție al stadiului II pe traseul 3 și intră la un debit  $Q_3 < Q_2$  în compartimentul de sorbție  
din stadiul III, unde o a treia fracție,  $F_3$ , din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este  
11 sorbită în masa de paladiu conținută în sorbent, restul gazelor cu aproximativ 0,5...0,1%  $H_2$   
părăsesc sistemul pe traseul 4, ca produs secundar. Cele trei compartimente, după procesul  
13 de sorbție, trec, fiecare, la procesul de desorbție, când prin spațiile libere ale schimbătorului  
de căldură este vehiculat agentul termic, care prin transfer de căldură rapidă ridică  
15 temperatura sorbentului la o temperatură  $T_2 > T_1$ , cu cel puțin 10...15°C, astfel încât hidrogenul  
sorbit să se desoarbă și să poată fi colectat pe traseul 4 și obținut ca produs cu o puritate  
17 de minimum 99,5% vol  $H_2$ . Agentul termic este apă cu temperatura de 5...10°C și abur cu  
temperatura de 110...150°C.

19 Sistemul de separare/purificare a hidrogenului bazat pe sorbții ciclice rapide la tempe-  
raturi variabile este descris în corelație cu fig. 2 și 3. În varianta reprezentată schematic în  
21 fig. 2, schimbătorul de căldură al sistemului este construit din plăci paralele având o grosime  
de maximum 10 mm, lățimea și lungimea fiind la dimensiuni nelimitate, variind în funcție de  
23 capacitatea de producție pentru care este proiectat sistemul. Plăcile ce conțin sorbentul  
alternează cu cele prin care circulă agentul termic. În varianta prezentată în fig. 3, schimbă-  
25 torul de căldură este format din tuburi cu diametrul interior cuprins între 12 și 16 mm în care  
este introdus sorbentul. Agentul termic circulă prin spațiul dintre tuburi. Atât în varianta din  
27 fig. 2, cât și în cea din fig. 3, volumul de sorbție conține un compozit format din paladiu  
metalic depus pe un suport inert precum ceramica sau alt material, de granulație maximum  
29 1...2 mm. Suprafața sorbentului acoperită cu paladiu metalic este expusă la contactul cu  
amestecul de gaze ce conține hidrogen și paladiu, soarbe hidrogenul din acest amestec de  
31 aproximativ 300...400 de ori volumul lui. Agentul termic are rolul de răcire/încălzire a masei  
de sorbent în faza de sorbție/desorbție și poate fi apă cu temperatura de 5...10°C și abur cu  
33 temperatura de 110...150°C.

35 Debitul prin volumul de sorbție este limitat la atât cât permite secțiunea transversală  
a plăcii sau tubului. Sorbția în aceste condiții apare la un raport de cel puțin 0,1 mol de  
 $H_2/\text{sec}\cdot\text{cm}^3$  de sorbent, unde volumul de sorbent este volumul utilizat în metodă.

37 Deși abilitatea paladiului de a soarbe selectiv mari cantități de hidrogen este cunos-  
cută de mult timp, prin această invenție am descoperit că viteze mult mai rapide de sorbție  
39 și desorbție apar pentru hidrogen în sistemul și metoda descrise, permițând realizarea de  
cicluri termice rapide și eficiente, pentru a separa mari volume de hidrogen cu relativ volume  
41 reduse de sorbent.

43 Căderile de presiune coborâte, implicate în procesul de sorbție la temperatura  
variabilă ale invenției, permit utilizarea în construcția sistemului a unei geometrii ce permite  
45 o distribuție de-a lungul peretelui sistemului a debitului de gaz, care intră apoi în spațiile com-  
partimentate ale sistemului ce conțin sorbentul. Utilizarea arhitecturii plăcilor sau tuburilor  
47 montate pe secțiunea transversală a sistemului are distincte avantaje pentru sorbția bazată  
pe procese de separare/purificare. În particular pentru sorbția bazată pe temperatura  
49 variabilă, sistemele au abilitatea de răcire/încălzire rapidă, făcând astfel ca patul de sorbent  
să se utilizeze mult mai eficient. Geometria sorbentului poate fi aleasă prin diferite soluții  
inginerești, astfel încât rezistența la transferul de masă să fie minimă.

# RO 123397 B1

Valoarea difuziei moleculare este în funcție atât de sorbent, cât și de sorbat la presiuni și temperaturi variabile. Deoarece timpul de difuzie variază ca o funcție a distanței la pătrat, scăderea distanței de difuzie joacă un rol important în reducerea timpului cerut pentru difuzie. În tehnologiile de sorbție convențională, particule mai mici de adsorbant pot fi utilizate dar, în acest caz, cresc căderile de presiune în sistem.

Debitul de gaz traversează spațiile libere dintre particule așezate haotic, dezordonat, în patul de sorbent. Dacă mărimea particulelor de sorbent este redusă, mărimea spațiilor dintre ele este de asemenea redusă, astfel cauzând o mai mare cădere de presiune pentru o mărime egală a lungimii patului. Lungimea traiectoriei de difuzie pentru un sistem de sorbție microchimic este considerabil mai mică decât în tehnologia convențională. Grosimea sau diametrul maxim care determină distanța de difuzie pentru sorbent utilizat într-un astfel de sistem este în jur de 2 mm.

Timpi ciclici mai scurți (maximum 240 s), pentru care se realizează grade ridicate de separare în sistem, conduc la volume ale patului de sorbent mult mai mici și astfel la costuri mult mai scăzute. Coloane suplimentare și fluxuri de purjare pentru încălzire și răcire nu sunt cerute în acest tip de sistem. Procesele convenționale de adsorbție la presiune variabilă (PSA) adesea micșorează timpii caracteristici destul de lungi pentru transferul de căldură prin conducție prin volumul de adsorbant prin introducerea unui flux de purjare cu scopul de încălzire sau răcire a patului prin transfer de căldură prin convenție, înainte de un ciclu de sorbție/desorbție. Aceste etape suplimentare de purjare determină astfel ineficiențe ale patului de sorbent și adaugă costuri suplimentare prin neutilizarea totală a patului de sorbent all times atât la sorbție, cât și desorbție.

# RO 123397 B1

## Revendicări

1

3

1. Metodă pentru separarea/purificarea hidrogenului pe bază de sorbții ciclice rapide la temperatură variabilă, care prevede utilizarea unui amestec de gaze obținute prin procesarea termochimică a biomasei, sau a altor gaze care conțin până la 40...50% H<sub>2</sub> alături de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, alcani C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, în special metan, etan, propan, butan și alți componenți precum xileni, toluen, benzen, **caracterizată prin aceea că** se introduce amestecul cu un debit Q1 într-un compartiment de sorbție din stadiul I unde este distribuit prin spațiile plăcilor sau tuburilor care conțin sorbentul la o temperatură T1 când are loc sorbția unei fracții F1 de hidrogen în masa de paladiu conținută în sorbent, gazul eliminat din compartimentul de sorbție al stadiului I se introduce cu un debit Q2<Q1 în compartimentul de sorbție din stadiul II, unde o nouă fracție F2 din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este sorbită la temperatura T1 în masa de paladiu conținută în sorbent, gazul rămas cu un conținut scăzut de hidrogen din compartimentul de sorbție al stadiului II intră cu un debit Q3<Q2 în compartimentul de sorbție din stadiul III unde o a treia fracție F3 din hidrogenul rămas în amestecul de gaze este sorbită la temperatura T1 în masa de paladiu conținută în sorbent, iar restul gazelor cu un conținut de 0,5...1% H<sub>2</sub> părăsesc sistemul ca produs secundar.

11

13

15

17

19

2. Metodă pentru separarea/purificarea hidrogenului, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, după terminarea procesului de sorbție, fiecare din cele 3 compartimente se supun unui proces de desorbție, când prin spațiile libere ale schimbătorului de căldură este vehiculat un agent termic care ridică temperatura sorbentului la o temperatură T2>T1, cu cel puțin 10...15°C, astfel încât hidrogenul sorbit se desoarbe, se colectează pentru a se obține ca produs H<sub>2</sub> cu o puritate de minimum 99,5% volumetrică și un grad de separare/purificare mai mare de 95%.

21

23

25

3. Sistem de purificare/separare a hidrogenului pentru realizarea metodei definite în revendicările 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un schimbător de căldură în care se amplasează sorbentul fie pe niște plăci cu o grosime de maximum 10 mm, dispuse paralel, fie în tuburi cu diametrul interior cuprins în intervalul 12...16 mm, iar agentul termic circulă fie prin plăci care sunt dispuse alternativ comparativ cu cele în care se află sorbentul, fie printre tuburi.

27

29

31

4. Sistem de purificare/separare a hidrogenului, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** sorbentul conține un compozit format din paladiu metalic depus pe un suport inert din ceramică sau alt material cu o granulație de maximum 1...2 mm, iar agentul termic care are rol de răcire/încălzire a masei de sorbent în faza de sorbție/desorbție este apă cu o temperatură de 5...10°C și respectiv abur la o temperatură de 110...150°C, iar debitul prin volumul de sorbție este astfel ales, încât 1 cm<sup>3</sup> de sorbent să absoarbă minimum 0,1 mol H<sub>2</sub>.

33

35

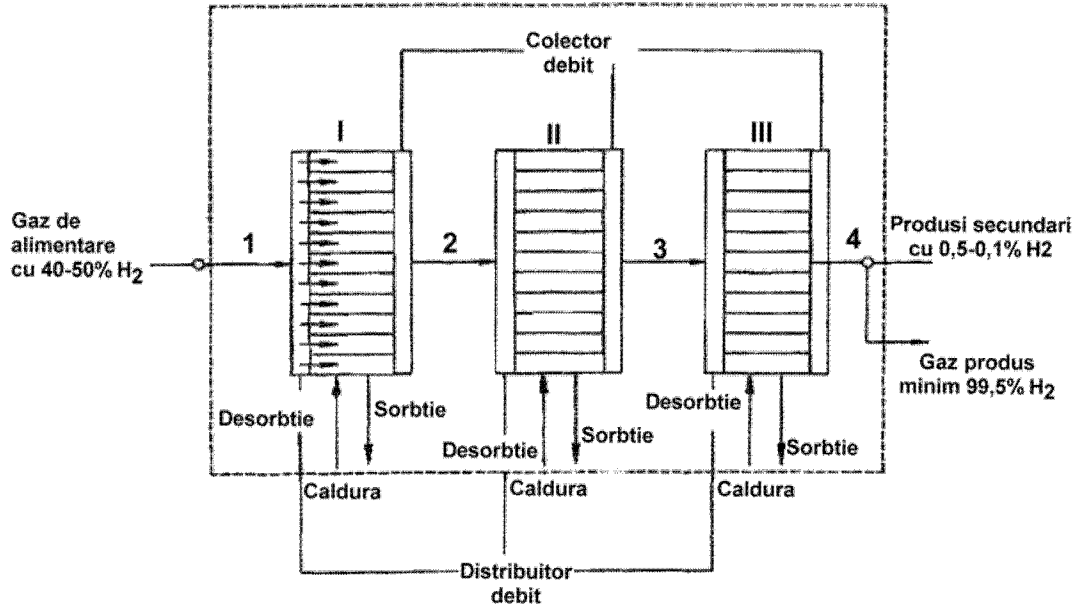


Fig. 1

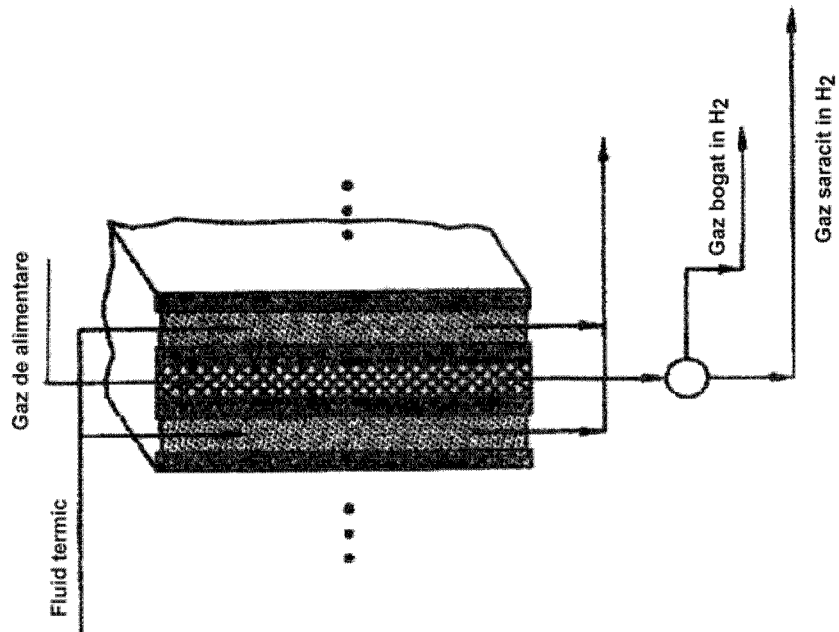


Fig. 2

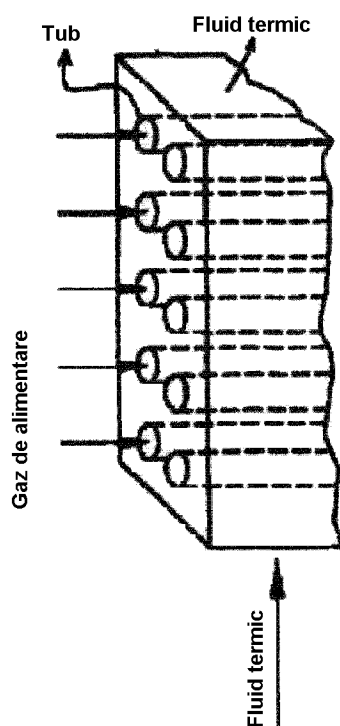


Fig. 3

