



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00110

(22) Data de depozit: 10.02.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2011 BOPI nr. 8/2011

(71) Solicitant:  
• DUMITRESCU ADRIAN,  
ALEEA INDEPENDENȚEI, BL. D8, SC.3,  
ET.4, AP.41, DEVA, HD, RO

(72) Inventatori:  
• DUMITRESCU ADRIAN,  
AL. INDEPENDENȚEI, BL. D8, SC.3, ET.4,  
AP.41, DEVA, HD, RO

(54) TEHNOLOGIE PE BAZA REACȚIEI CHIMICE REVERSIBILĂ,  
DERIVATĂ, EXOTERMĂ A ACIDULUI FOSFORIC CU EXCES  
ENERGETIC (RCRDEAFEE), DIN CARE SE PRODUCE:  
HIDROGEN COMBUSTIBIL ȘI OXIGEN INDUSTRIAL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea hidrogenului combustibil și a oxigenului industrial. Procedeu conform invenției constă din electroliza unei soluții de  $H_3PO_4$ , cu concentrația de 85%, din care rezultă hidrogen combustibil. Instalația conform invenției conține un grup (14) de baterii de electroliză, un grup (15) de ventilare gaz radical pentoxid de fosfor neutru, un grup (16) de camere ionizare, un grup (17) de filtrare-ventilare oxigen, o stație (18) de comprimare și expediere oxigen, niște grupuri 1 și 2 (19 și 20) de ventilare hidrogen, o stație (21) de comprimare expediere hidrogen, o stație (22) de alimentare cu apă, două cazane (23) de vaporizare apă, o stație (24) de alimentare cu energie electrică și un grup (25) de automatizare flux tehnologic.

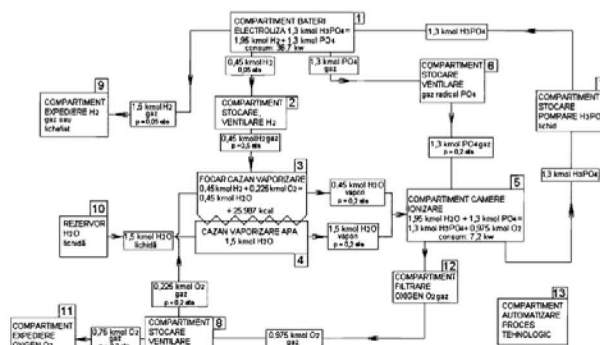


Fig. 1

Revendicări: 4  
Figuri: 2

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).



# I. DESCRIEREA INVENȚIEI.

## I.1. **Titlul invenției:**

TEHNOLOGIE PE BAZA REACȚIEI CHIMICE REVERSIBILĂ, DERIVATĂ, EXOTERMĂ A ACIDULUI FOSFORIC CU EXCES ENERGETIC (R.C.R.D.E.A.F.E.E.), DIN CARE SE PRODUC: HIDROGEN COMBUSTIBIL ȘI OXIGEN INDUSTRIAL.

## I.2. **Precizarea domeniului tehnic în care poate fi aplicată invenția.**

Hidrogenul poate fi folosit în multe domenii precum sânt: industria chimică (amoniac, hidrocracare), industria metalurgică, încălzirea locuințelor. Deasemenea oxigenul are o largă întrebuințare în domenii ca: industria chimică, industria metalurgică, debitarea metalelor. Se pot construi asemenea stații de producere hidrogen și oxigen pentru alimentarea în sistem industrial a combinatelor de îngrășăminte chimice, a combinatelor de produse petroliere și a combinatelor metalurgice precum și a unităților de debitat materiale metalice.

## I.3. **Prezentarea stadiului tehnicii.**

În prezent principalele metode de producere hidrogen sânt sinteza din combustibili fosili (în special din gaz metan) și electroliza apei. La nivel global, circa 50 de milioane de tone metrice de hidrogen, egală cu aproximativ 170 milioane de tone de echivalent petrol, au fost produse în 2004. Există două utilizări primare pentru hidrogen în ziua de azi: aproximativ jumătate este utilizat pentru producerea de amoniac ( $\text{NH}_3$ ), prin intermediul procesului de sinteză Haber-Bosch, iar cealaltă jumătate din producția de hidrogen curent este folosită pentru a converti surse petroliere grele, în fracții mai ușoare adecvate pentru utilizarea ca și combustibili.

Oxigenul la ora actuală se produce prin fracționarea aerului din atmosferă sau prin electroliza apei. Tehnologia RCRDEAFEE reprezintă o nouă metodă de producție a oxigenului industrial la un preț competitiv.

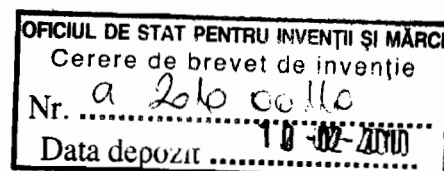
## I.4. **Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția.**

În prezent, producția globală de hidrogen este de 48% din gaze naturale, 30% din ulei, și de 18% din producția de cărbune iar din electroliza apei doar 4%. Metoda RCRDEAFEE din această invenție folosește ca materie primă principală apa, care este un produs mult mai ușor de procurat decât gazele naturale sau cărbunii. Deasemenea această metodă nouă produce hidrogen combustibil și oxigen industrial la costuri reduse comparativ cu metodele cunoscute până acum. În viitor rezervele de hidrocarburi la nivel național și mondial se vor epuiza iar producerea de hidrogen combustibil din apă prin metoda RCRDEAFEE reprezintă o alternativă pozitivă.

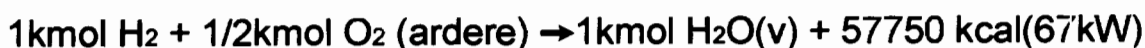
În plan secundar prin această metodă se produce oxigen industrial la prețuri avantajoase.

## I. 5. **Expunerea invenției.**

Reacții chimice reversibile. Reacția chimică ce se poate desfășura atât într-un sens cât și în celălalt se numește reacție chimică reversibilă. Produsele reacției chimice reversibile pot reacționa între ele pentru a forma din nou substanțele inițiale.



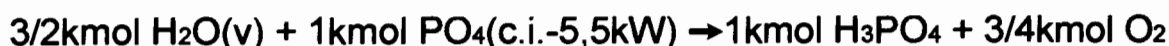
Exemplu de reacție chimică reversibilă compusă din două ecuații:



În urma acestei reacții chimice reversibile avem un excedent energetic teoretic  $E_{et} = 67 \text{ kW} - 56\text{kW} = 11\text{kW}$ , pentru un ciclu al unui kmol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Exemplu de reacție chimică reversibilă exotermă, compusă din trei ecuații:

**I.5.1. Reacția chimică reversibilă exotermă, a acidului fosforic, cu exces energetic, RCREAFEE** compusă din următoarele trei ecuații:



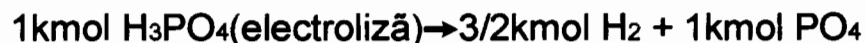
c.i. – cameră ionizare, consum 5,5 kW/kmol  $\text{H}_3\text{PO}_4$

În urma acestui circuit chimic reversibil avem un excedent energetic teoretic  $E_{et} = 100,5 \text{ kW} - 33,7 \text{ kW} = 66,8 \text{ kW}$ , pentru un ciclu al unui kmol  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Din aceste exemple, reacția chimică reversibilă a acidului fosforic este cea mai productivă cu un excedent energetic teoretic  $E_{et} = 66,8 \text{ kW}$ .

Reacția chimică reversibilă exotermă a acidului fosforic cu exces energetic(R.C.R.E.A.F.E.E.), este compusă din următoarele trei ecuații fundamentale:

ecuația 1



Această ecuație chimică reprezintă descompunerea unui kilomol de acid fosforic în hidrogen sub formă de gaz, respectiv gaz radical  $\text{PO}_4$ , neutru. Acest fapt se realizează cel mai economic prin electroliză, cu un consum energetic  $E_e = 28,2 \text{ kW}$  pentru un kilomol de acid fosforic.

$$E_{te} = (96500 \text{ C} \times 1000 \text{ moli})/3600 \text{ s} = 26,805 \text{ kW}, \quad \eta_e = 0,95$$

$$E_e = E_{t1}/\eta_e = 28,2 \text{ kW}$$

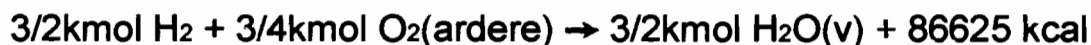
Electroliza acidului fosforic are loc în bateria de electroliză în care acidul fosforic în concentrație de 85%, are temperatura de 43-45°C.



La catod se direcționează hidrogenul electropozitiv unde primește trei electroni și se colectează 3/2 moli  $\text{H}_2$ , sub formă de gaz .

La anod se direcționează gazul radical  $\text{PO}_4^{3-}$  electronegativ, care cedează trei electroni și se colectează 1 mol  $\text{PO}_4$ , sub formă de gaz neutru. Prin electroliza unui kilomol de acid fosforic se depune la catod 3/2 kmol  $\text{H}_2$ , adică 33,6 Nmc în greutate de 3 kg, iar la anod se colectează 1 kmol gaz radical  $\text{PO}_4$  în volum de 22,4 Nmc și greutatea de 95 kg.

ecuația 2



Această ecuație chimică reprezintă arderea hidrogenului combustibil. Pentru arderea a 3/2 kmol (3kg) hidrogen sânt necesari 3/4 kmol (24kg)

oxigen, ambele elemente aflându-se în stare gazoasă, iar rezultatul arderii este 3/2 kmol apă însoțită de degajarea unei importante cantități de căldură. Apa va apărea în urma arderii fie sub formă de vapori, în care caz căldura degajată prin ardere va fi de 86625 kcal, fie sub formă lichidă, când căldura cedată va fi de 102750 kcal. Această ardere este însoțită de o contracție volumetrică. Considerăm cazul cel mai probabil în care avem apă sub formă de vapori după ardere.

Dacă gazele de ardere au presiunea  $p$  (mm col. mercur) și temperatura  $T$ , volumul unui kmol de gaz de ardere va fi:

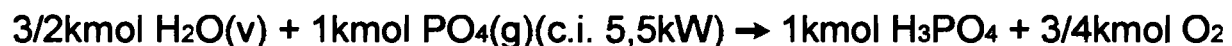
$$V = (22,414 \times 760 \times T) / (273 \times p) \text{ [mc]}$$

Cantitatea de 3/4 kmol  $O_2$  reprezintă cantitatea stoichiometrică de oxigen necesară pentru arderea completă a 3/2 kmol hidrogen.

Energia calorică obținută din această reacție chimică exotermă poate fi cedată prin arderea hidrogenului în circuit închis într-un cazan, cu recuperarea celor 3/2 kmol vapori de apă, iar căldura de aproximativ 80000 kcal fiind cedată cazanului pentru producerea de energie termică utilă, restul de 6625 kcal fiind pierderi de căldură în circuitul vaporilor. La proiectarea cazanului se va ține cont ca temperatura focarului să nu depășească pragul de disociere al apei de 1150°C.

Un avantaj important al acestui procedeu de producere de energie termică este lipsa emisiilor de gaze nocive ( $CO$ ,  $CO_2$ ), diminuând astfel efectul de seră.

ecuația 3



Ecuatia aceasta reprezintă sinteza acidului fosforic din gazul radical  $PO_4$  neutru rezultat din ec. 1, și vaporii de apă rezultați din ecuația 2. Această reacție chimică are loc în camera de ionizare, care prezintă avantajul unui consum minim de energie determinat la 5,5 kW/kmol  $H_3PO_4$ .

Acidul fosforic 100% obținut este vehiculat către bateria de electroliză, iar oxigenul gazos este direcționat în rezervorul de stocare, realizându-se astfel materia primă inițială pentru reluarea ciclului, acest fapt dovedind reversibilitatea reacției și deasemenea faptul că avem un procedeu regenerabil de producere de energie, deoarece la un ciclu al unui kmol de acid fosforic, constând din aceste trei ecuații chimice, obținem un excedent teoretic de energie calorică în valoare de 53000 kcal. Reversibilitatea reacției mai este dovedită și de faptul că suma elementelor chimice din partea stângă a tuturor celor trei ecuații adunate, este egală cu suma elementelor chimice din partea dreaptă.

Din această reacție chimică reversibilă avem posibilitatea producerii practice de: energie termică sau hidrogen, prin proiectarea unor instalații adecvate acestor scopuri, care au fluxul tehnologic bazat pe aceste ecuații chimice.

În continuare vom prezenta separat fluxul tehnologic de producere hidrogen.

### **I.5.2. Tehnologie chimică de producere hidrogen combustibil și oxigen Industrial din R.C.R.E.A.F.E.E. derivată.**

Această tehnologie are la bază următoarele ecuații chimice, derivate din R.C.R.E.A.F.E.E.:

1.  $1,3 \text{ kmol H}_3\text{PO}_4$  -electroliza→  $1,95 \text{ kmol H}_2 + 1,3 \text{ kmol PO}_4$
2.  $0,45 \text{ kmol H}_2 + 0,225 \text{ kmol O}_2$  -ardere în focar→  $0,45 \text{ kmol H}_2\text{O(v)} +$   
 $+ 25987 \text{ kcal}$
3.  $1,5 \text{ kmol H}_2\text{O(l)} + 25987 \text{ kcal}$  - încălzire→ $1,5 \text{ kmol H}_2\text{O(v)}$
4.  $1,95 \text{ kmol H}_2\text{O(v)} + 1,3 \text{ kmol PO}_4$  - C.I.→ $1,3 \text{ kmol H}_3\text{PO}_4 + 0,975 \text{ kmol O}_2$

Aceasta este o reacție chimică reversibilă derivată din R.C.R.E.A.F.E.E.. Fluxul tehnologic de producere hidrogen din R.C.R.D.E.A.F.E.E. este prezentat în desenul F.T.P.H. – 00.01.

Prima ecuație chimică are loc în compartimentul bateriilor de electroliză(1), unde  $1,3 \text{ kmol}$  acid fosforic este descompus în  $1,95 \text{ kmol}$  hidrogen gaz și  $1,3 \text{ kmol}$  gaz radical neutru  $\text{PO}_4$ , cu un consum de energie electrică de  $36,7 \text{ kW}$ . Cei  $1,95 \text{ kmol}$  ( $3,9 \text{ kg}$ ) gaz  $\text{H}_2$  sânt ventilați în compartimentul stocare, ventilare hidrogen(2), iar de aici  $0,45 \text{ kmol H}_2$  sânt ventilați în focarul cazanului(3), pentru a fi utilizat drept combustibil.

Cealaltă parte de  $1,5 \text{ kmol H}_2$  este ventilată la compartimentul de expediere hidrogen(9) pentru livrarea sub formă de gaz sau lichefiat.

Din compartimentul stocare, ventilare oxigen(8), este ventilat  $0,225 \text{ kmol O}_2$  în focarul cazanului(3) care împreună cu  $0,45 \text{ kmol H}_2$  realizează ecuația chimică de ardere nr. 2, din care rezultă  $0,45 \text{ kmol H}_2\text{O}$  vapori și  $25.987 \text{ kcal}$ . Focarul cazanului va fi un focar închis pentru a nu permite degajarea în atmosferă a gazelor(vaporiilor de apă) rezultate din ardere. Focarul(3) cedează cazanului(4)  $25.987 \text{ kcal}$  energie calorică, pentru vaporizarea a  $1,5 \text{ kmol}$   $\text{H}_2\text{O}$  lichidă, provenită din rezervorul de apă(10), realizând astfel ecuația nr.3 din care rezultă  $1,5 \text{ kmol H}_2\text{O}$  vapori cu temperatura  $T=130^\circ\text{C}$ .

Atât cei  $1,5 \text{ kmol}$  vapori apă din cazan(4), cât și cei  $0,45 \text{ kmol}$  vapori apă din focar(3) sânt ventilați către ventilatorul din compartimentul camerelor de ionizare(5) și introduși în camerele de ionizare, unde împreună cu  $1,3 \text{ kmol}$  gaz radical neutru  $\text{PO}_4$ , ventilat de compartimentul stocare - ventilare gaz  $\text{PO}_4$ (6), realizează reacția chimică nr. 4 din care rezultă  $1,3 \text{ kmol}$  acid fosforic lichid și  $0,975 \text{ kmol}$  oxigen gaz, consumând  $7,2 \text{ kW}$  energie electrică. La baza camerelor de ionizare(5) se colectează  $1,3 \text{ kmol H}_3\text{PO}_4$  lichid, care este vehiculat de compartimentul stocare pompare acid fosforic (7), către compartimentul baterii de electroliză(1); iar la partea superioară a c.i. se colectează  $0,975 \text{ kmol O}_2$  gazos care este ventilat la compartimentul de stocare ventilare oxigen(8). Din acest compartiment  $0,75 \text{ kmol O}_2$  este ventilat către compartimentul de expediere oxigen(11), pentru livrare în stare de gaz sau lichefiat.

De observat că în acest flux tehnologic introducem  $1,5 \text{ kmol}$  ( $27 \text{ l}$ ) apă lichidă, din rezervor(10), și colectăm  $1,5 \text{ kmol}$  ( $3 \text{ kg} - 33,6 \text{ Nmc}$ )  $\text{H}_2$  în compartimentul expediere hidrogen(9), și  $0,75 \text{ kmol}$  ( $24 \text{ kg} - 16,8 \text{ Nmc}$ )  $\text{O}_2$  în compartimentul expediere oxigen(11), la un ciclu al  $1,3 \text{ kmol}$  ( $127,4 \text{ kg}$ ) acid fosforic.

### I.5.3. Calculul consumurilor energetice și al randamentului fluxului tehnologic de producere hidrogen combustibil și oxigen industrial din R.C.R.D.E.A.F.E.E.

I. Electroliza 1,3 kmol  $H_3PO_4$  (127,4 kg)

$$E_{te} = 26,805 \text{ kW}; \eta_e = 0,95$$

$$E_e = 1,3 \times E_{te}/\eta_e = 36,7 \text{ kW}$$

II. Stocare, ventilare 1,95 kmol  $H_2$  (3,9 kg; 43,7 Nmc)

$$h = 5000 \text{ mm } H_2O; \eta = 0,9; Q' = 29,1 \text{ mc.}$$

$$E_{tvH} = (Q' \times h \times \rho_H)/(\rho_{aer} \times 102 \times 3600) = 0,0273 \text{ kW}$$

$$E_{vH} = E_{tvH}/\eta = 0,03 \text{ kW} - \text{energie ventilare } 1,95 \text{ kmol } H_2$$

$$E_{sH} = 0,013 \text{ kW} - \text{energie stocare } 1,95 \text{ kmol hidrogen}$$

III. Stocare, ventilare 0,975 kmol  $O_2$  (31,2 kg; 21,84 Nmc)

$$h = 3000 \text{ mm col } H_2O; \eta = 0,9; Q' = 16,8 \text{ mc}$$

$$E_{tvO} = (Q' \times h \times \rho_O)/(\rho_{aer} \times 102 \times 3600) = 0,152 \text{ kW}$$

$$E_{vO} = E_{tvO}/\eta = 0,17 \text{ kW} - \text{energie ventilare } 0,975 \text{ kmol } O_2$$

$$E_{sO} = 0,03 \text{ kW} - \text{energie stocare } 0,975 \text{ kmol } O_2$$

IV. Energie ventilare 1,95 kmol  $H_2O$  vapori (43,68 Nmc; 35,1 kg)

$$h = 3000 \text{ mm col } H_2O; Q' = 33,6 \text{ mc}; \eta = 0,9$$

$$E_{tvvap} = (Q' \times h \times \rho_{vap})/(\rho_{aer} \times 102 \times 3600) = 0,17 \text{ kW}$$

$$E_{vvap} = 0,19 \text{ kW} - \text{energie ventilare } 1,95 \text{ kmol vapori apă}$$

V. Energie stocare, ventilare 1,3 kmol gaz  $PO_4$  (29,1 Nmc; 123,5 kg)

$$h = 3000 \text{ mm col } H_2O; Q' = 22,38 \text{ mc}; \eta = 0,9.$$

$$E_{tvPO_4} = (Q' \times h \times \rho_{PO_4})/(\rho_{aer} \times 102 \times 3600) = 0,6 \text{ kW}$$

$$E_{vPO_4} = 0,67 \text{ kW} - \text{energie ventilare } 1,3 \text{ kmol gaz radical neutru } PO_4$$

$$E_{sPO_4} = 0,26 \text{ kW} - \text{energie stocare } 1,3 \text{ kmol gaz radical neutru } PO_4$$

VI. Energie stocare, pompare 1,3 kmol acid fosforic. (127,4 kg)

$$d \times q = 127,4 \text{ kg}; p = 1 \text{ at sau } h = 10 \text{ m col apă}; \eta = 0,1$$

$$E_{tH_3PO_4} = (d \times q \times h)/(102 \times 3600) = 0,003458 \text{ kW}$$

$$E_{pH_3PO_4} = 0,035 \text{ kW} - \text{energie pompare } 1,3 \text{ kmol acid fosforic lichid}$$

$$E_{sH_3PO_4} = 0,026 \text{ kW} - \text{energie stocare } 1,3 \text{ kmol acid fosforic lichid}$$

VII. Energie pompare 1,5 kmol apă din rezervor. (27 kg)

$$d \times q = 27 \text{ kg}; p = 1 \text{ at. sau } 10 \text{ m col apă}; \eta = 0,1$$

$$E_{tpapa} = (d \times q \times h)/(102 \times 3600) = 0,0007 \text{ kW}$$

$$E_{papa} = 0,007 \text{ kW} - \text{energie pompare apă din rezervor}$$

$$E_{sapa} = 0,003 \text{ kW} - \text{energie stocare } 1,5 \text{ kmol apă în rezervor}$$

VIII. Energia consumată în camera de ionizare, pentru sinteza a 1,3 kmol acid fosforic. (127,4 kg)

$$E_{ci} = 7,2 \text{ kW} - \text{energia consumată în camera de ionizare}$$

IX. Energia totală consumată la un ciclu.

$$E_c = E_e + 2E_{vH} + E_{sH} + 2E_{vO} + E_{sO} + E_{vvap} + 2E_{vPO_4} + E_{sPO_4} + E_{pH_3PO_4} + E_{sH_3PO_4} + E_{ci} + E_{papa} + E_{sapa} = 46,204 \text{ kW}$$

$$E_c = 46,3 \text{ kW}$$

X. Randamentul fluxului tehnologic.

$$E_c = 46,3 \text{ kW, energia primită din exterior de flux}$$

$E_c = 39.860 \text{ kcal}$  – echivalent energie calorică  
 $E_u = 86.625 \text{ kcal}$  – energia utilă cedată de flux, prin arderea a  
1,5 kmol  $H_2$   
 $\eta = E_u/E_c = 2,17 = 217\%$

XI. Calculul prețului unui kg  $H_2$ , respectiv  $O_2$ .

Considerăm materiile prime ale acestui flux:

$E_c = 46,3 \text{ kW} \times 0,05 \text{ USD} = 2,32 \text{ USD}$

pierderi acid fosforic ptr. un ciclu 0,06% = 0,076 kg = 0,18 USD

27 l apă = 0,03 USD

total cheltuieli materii prime = 2,53 USD

cheltuieli producție pt. un ciclu = 0,92 USD

profit 8% = 0,27 USD

total cheltuieli la un ciclu = 3,72 USD

prețul a 1,5 kmol  $H_2$  cu 0,75 kmol  $O_2$  = 3,72 USD.

Apreciem costul a 1,5 kmol (3 kg)  $H_2$  = 2,52 USD, adică 0,84 USD/kg  $H_2$ ;  
0,60 EUR/kg  $H_2$ ; 2,5 RON/kg  $H_2$ .

Timp funcționare instalație: 8000 ore/an.

Pentru oxigen avem 1,2 USD/24 kg  $O_2$ , adică 0,05 USD/kg  $O_2$ ,

iar pentru  $O_2$  lichefiat(200 at): 0,4 USD/kg.

Prin perfecționarea în timp a acestui flux tehnologic, se preconizează  
reducerea pierderilor de acid fosforic la 0,03% pentru un ciclu, precum  
și automatizarea completă a instalațiilor care îl compun, ajungând astfel la un  
preț de 0,80 USD/kg hidrogen gaz.

Hidrogenul gaz poate înlocui gazele naturale ca și combustibil industrial,  
precum și din locuințe, pentru încălzire cu microcentrale termice și la mașinile  
de gătit(aragaze), având avantajul că nu emană CO,  $CO_2$ , iar prețul este cu  
20% mai mic decât al gazelor naturale, cu condiția de achiziționare a energiei  
electrice la prețul de 50 USD/MW. Pentru țările occidentale prețul energiei  
electrice este de 50 -60 USD/MW pentru marii consumatori, iar al gazelor  
naturale în Germania, Franța, Spania este de 0,4 - 0,8 USD/Nmc, ajungând  
astfel ca prețul hidrogenului să fie jumătate din prețul gazelor naturale (un kg  
hidrogen – 28.875 kcal/kg este echivalent ca putere calorică cu 3,2 Nmc gaze  
naturale – 9000 kcal/Nmc ).

**I.6. Indicarea modului în care invenția poate fi exploatată industrial.**

Această tehnologie de producere hidrogen și oxigen industrial poate fi  
aplicată în combinatele chimice mari consumatoare de hidrogen care în  
prezent consumă cantități mari de gaz metan pentru fabricarea hidrogenului  
necesar procesului de producție, metoda RCRDEAFEE fiind o tehnologie  
rentabilă pentru zonele în care energia electrică poate fi procurată la preț de  
50 – 60 USD/MW.

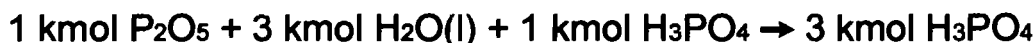
Deasemenea oxigenul industrial are un preț avantajos pentru zonele cu  
industrie metalurgică dezvoltată, și în construcțiile metalice.

În continuare prezentăm prețul hidrogenului in funcție de prețul de achiziție al  
energiei electrice:

Preț MW [USD/MW]	Prețul/kg H <sub>2</sub> gaz [USD]	Prețul/kg H <sub>2</sub> lichid [USD]	Preț/echiv. Nmc gaze naturale [RON]
50	0,84	2,24	0,79
60	1,00	2,40	0,94
70	1,15	2,55	1,08
80	1,30	2,70	1,22

Tabel 1. Prețul hidrogenului funcție de prețul energiei electrice.(fără TVA)  
Pierderile de 0,06% acid fosforic sânt datorate gazului radical PO<sub>4</sub>, care rămâne impregnat în O<sub>2</sub> la ieșirea oxigenului din camerele de ionizare.

Pentru micșorarea acestor pierderi se montează filtre suplimentare la ieșirea din camerele de ionizare pentru separarea totală a oxigenului de gazul radical PO<sub>4</sub>. Oricum oxigenul împreună cu pierderile minime de gaz radical PO<sub>4</sub> este ars în focarul cazanului, conducând la depunerea în focarul cazanului a pentoxidului de fosfor P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, care va fi colectat purificat și utilizat cu apă la fabricarea de acid fosforic, recuperând astfel o parte importantă din pierderile tehnologice de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ale fluxului tehnologic, prin ecuația:



## I.7. Prezentarea pe scurt a flecărul desen.

### I.7.1. Desen FTPH – 00.01.

Acest desen arată fluxul tehnologic chimic de producție hidrogen combustibil și oxigen industrial.

În compartimentul baterii electroliză(1) are loc electroliza acidului fosforic din care rezultă hidrogen și gaz radical PO<sub>4</sub> neutru.

În compartimentul stocare, ventilare H<sub>2</sub>(2) este direcționat hidrogenul spre focar cazan vaporizare(3), unde are loc arderea hidrogenului cu oxigenul.

În cazan vaporizare apă(4) se încălzește apa până la starea de vapori. Compartimentul camere de ionizare(5) din gaz radical PO<sub>4</sub> neutru și vapori de apă, sintetizează acid fosforic lichid și oxigen gaz.

În compartimentul stocare, ventilare gaz radical PO<sub>4</sub>(6) este vehiculat gazul radical PO<sub>4</sub> spre camerele de ionizare(5). Compartimentul stocare, pompă H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(7) vehiculează acidul fosforic de la camerele de ionizare(5) la bateriile de electroliză(1). Compartimentul stocare, ventilare oxigen(8) distribuie oxigenul către compartiment expediere oxigen(11) respectiv focar cazan vaporizare(3). Compartimentul expediere H<sub>2</sub>(9) distribuie hidrogenul către consumatori. Rezervorul(10) de apă lichidă asigură alimentarea cazanului de vaporizare(4). Compartimentul expediere O<sub>2</sub>(11) distribuie oxigenul către consumatori. În compartimentul filtrare oxigen(12) se purifică oxigenul produs în camerele de ionizare(5).

Compartimentul automatizare proces tehnologic(13) asigură funcționarea optimă a fluxului tehnologic.

### I.7.2. Desen FTPH – 00.02.

Acest desen reprezintă schema instalațiilor chimice ce compun stația de producție hidrogen combustibil și oxigen industrial.



Grupul baterii electroliză(14) este format din 52 baterii de electroliză a acidului fosforic( plus 4 baterii electroliză rezervă tehnologică).

Grupul ventilare gaz radical PO<sub>4</sub> neutru(15) este format din 52 ventilatoare (plus 4 ventilatoare rezervă tehnologică).

Grupul camere ionizare(16) este compus din 104 camere ionizare( plus 8 camere ionizare rezervă tehnologică).

Grup filtrare, ventilare oxigen(17) este compus din 160 filtre și 8 ventilatoare(plus 16 filtre și 8 ventilatoare rezervă tehnologică).

Stația comprimare expediere oxigen(18) are capacitatea de producție de 30 to oxigen pe oră iar aici are loc livrarea oxigenului.

Grup 1 ventilare hidrogen(19) este compus din 40 ventilatoare care vehiculează hidrogen de la grup baterii electroliză(14) spre stația comprimare, expediere hidrogen(21). Grup 2 ventilare hidrogen(20) este compus din 12 ventilatoare care transportă hidrogen de la grup baterii electroliză(14) la cazane(23). Stația alimentare cu apă(22) asigură orar 33,75 mc apă pentru alimentarea fluxului tehnologic.

Cazanele 1 și 2(23) prepară vaporii de apă necesari pentru camerele de ionizare(16).

Stația de alimentare energie electrică(24) asigură alimentarea cu energie electrică a tuturor consumatorilor din stația de producție.

Grupul de automatizare flux tehnologic(25) conduce optim întregul proces tehnologic al stației de producție.

25	Grup automatizare flux tehnologic	1	FTPH-00.02.25
24	Statie alimentare energie electrica	1	FTPH-00.02.24
23	Cazan	2	FTPH-00.02.23
22	Statie alimentare cu apa	1	FTPH-00.02.22
21	Statie comprimare, expediere hidrogen	1	FTPH-00.02.21
20	Grup 2 ventilare hidrogen	1	FTPH-00.02.20
19	Grup 1 ventilare hidrogen	1	FTPH-00.02.19
18	Statie comprimare, expediere oxigen	1	FTPH-00.02.18
17	Grup filtrare, ventilare oxigen	1	FTPH-00.02.17
16	Grup camere ionizare Cl	1	FTPH-00.02.16
15	Grup ventilare gaz radical PO <sub>4</sub> neutru	1	FTPH-00.02.15
14	Grup baterii electroliza acid fosforic	1	FTPH-00.02.14
Poz	Denumire reper	buc	Nr. des. sau st.

## STAȚIE PRODUCȚIE HIDROGEN COMBUSTIBIL ȘI OXIGEN INDUSTRIAL

Nr. desen: F.T.P.H. – 00.02.

13	Compartiment automatizare	1	
12	Compartiment filtrare oxigen O <sub>2</sub>	1	
11	Compartiment expediere oxigen O <sub>2</sub>	1	
10	Rezervor apa lichida H <sub>2</sub> O	1	
9	Compartiment expediere hidrogen H <sub>2</sub>	1	
8	Compartiment stocare, ventilare oxigen O <sub>2</sub>	1	
7	Compartiment stocare, pompare H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	
6	Compartiment stocare, ventilare gaz radical PO <sub>4</sub>	1	
5	Compartiment camere ionizare C.I.	1	
4	Cazan vaporizare apa	1	
3	Focar cazan vaporizare	1	
2	Compartiment stocare, ventilare hydrogen H <sub>2</sub>	1	
1	Compartiment baterii electroliza H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	
Poz	Denumire reper	buc	Nr. des. sau st.

## FLUX TEHNOLOGIC PENTRU PRODUCEREA DE HIDROGEN COMBUSTIBIL ȘI OXIGEN INDUSTRIAL

Nr. Desen: F.T.P.H. – 00.01.

## **I.8. Prezentarea detaliată a obiectului invenției.**

### **I.8.1. Utlaje și instalații flux tehnologic producere hidrogen și oxigen.**

Alegem un flux tehnologic cu 1250 cicluri pe oră. Cantitatea de acid fosforic 100% este  $C_{af} = 127,4 \text{ kg} \times 1250 = 159250 \text{ kg}$ , iar de acid fosforic 85%  $C_{af85\%} = 187353 \text{ kg}$ , respectiv 111195 litri. Timpul de funcționare anuală a instalației este de 8000 ore. Fluxul tehnologic este conform cu desenul F.T.P.H. – 00.01., iar planul instalațiilor unei stații de producere 3750 kg/oră hidrogen și 30.000 kg oxigen este prezentat în desenul F.T.P.H. – 00.02.

#### **1. Grup baterii electroliză(14). (52 baterii electroliză)**

Bateriile de electroliză procesează orar 187353 kg acid fosforic 85%, producând: 4875 kg hidrogen și 154375 kg gaz radical  $\text{PO}_4$ , neutru. O baterie de electroliză de 885,5 kW are următorii parametri de funcționare:

- putere: 880 kW; capacitate orară prelucrare: 3603 kg  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%;  
 producție orară  $\text{H}_2$  93,75 kg(1050Nmc); producție orară gaz radical  $\text{PO}_4$ :  
 2968,75 kg(700 Nmc).

(52 x 885,5 kW = 46046 kW)

#### **2. Grup 1 ventilare hidrogen(19) și grup 2 ventilare hidrogen(20) . (40 + 12 ventilatoare)**

Acest compartiment ventilează orar 4875 kg(54600 Nmc)  $\text{H}_2$ , fiind compus din 52 ventilatoare. Parametrii ventilator: putere 5 kW,  $h = 5000 \text{ mm col. apă}$ ,  
 $Da = 570 \text{ mm}$ ,  $Dr = 200 \text{ mm}$ , debit 2100 mc/oră, 93,75 kg/oră,  $v = 20 \text{ m/s}$ .

( 52 x 5 kW = 260 kW)

#### **3. Focar cazan cu 12 arzătoare inclus în cazan(23).(2 focare)**

Acest compartiment primește orar de la 12 ventilatoare hidrogen în cantitatea de 1125 kg  $\text{H}_2$ , iar de la 24 ventilatoare oxigen în cantitatea de 9000 kg  $\text{O}_2$ , produce 10125 kg vapori apă pe care îi ventilează către 24 camere ionizare. Focarul va fi închis pentru a nu permite evacuarea gazelor arse în atmosferă. Parametrii de funcționare pentru un focar:

- hidrogen combustibil: debit 562,5 kg/oră, (63000 Nmc/oră),  $p = 0,5 \text{ ata}$ ;  
 - oxigen comburant: debit 4500 kg/oră, (3150 Nmc/oră),  $p = 0,2 \text{ ata}$ ;  
 - 4 ventilatoare admisie  $\text{O}_2$ : putere 16 kW,  $h = 2000 \text{ mm col. apă}$ , debit 1125 kg/oră, 3150 mc/oră.

- 4 ventilatoare evacuare vapori: putere 1,3 kW,  $h = 300 \text{ mm col. apă}$ , debit 5062,5 kg/oră.

Se va fabrica un arzător special cu parametrii: presiune  $\text{H}_2$  0,5 ata, debit  $\text{H}_2$  46,875 kg/oră, presiune  $\text{O}_2$  0,2 ata, debit  $\text{O}_2$  375 kg/oră.

(2 x 69,2 kW = 140 kW)

#### **4. Cazan vaporizare apă(23).(2 cazane)**

Căldura obținută în focar este cedată cazanului pentru vaporizarea apei. În acest compartiment intră orar 33750 kg apă lichidă și obținem 42000 Nmc vapori apă. Un cazan primește orar 16875 kg apă și produce 21000 Nmc vapori  $\text{H}_2\text{O}$  pe care îi ventilează către 40 camere ionizare, prin 20 ventilatoare(1 kW,  $h = 500 \text{ mm col. apă}$ , 844 kg/oră,  $Da = 130 \text{ mm}$ ,  $Dr = 110 \text{ mm}$ ).

(2 x 20 x 1 kW = 40 kW)

#### **5. Grup camere ionizare(16).(104 camere ionizare)**

În acest compartiment intră orar 43875 kg vapori apă și 154375 kg gaz radical  $\text{PO}_4$  neutru, producând 159250 kg acid fosforic 100% și 39000 kg  $\text{O}_2$ , fiind compus din 104 camere ionizare.

O cameră de ionizare are următorii parametrii: putere 86 kW, diametru intrare vapori apă 180 mm, presiune vapori apă  $p = 0,2$  ata, debit vapori apă 2625 mc/oră, densitate vapori apă 0,16 kg/mc, diametru intrare gaz radical  $\text{PO}_4$  120 mm, presiune gaz radical  $\text{PO}_4$   $p = 0,2$  ata, densitate gaz radical  $\text{PO}_4$  0,8482 kg/mc, debit gaz radical  $\text{PO}_4$  1750 mc/oră, 1484,375 kg/oră, capacitate 80 mc, diametru cameră ionizare 2,8 m. Ventilatorul axial care realizează admisia vaporilor de apă în camera de ionizare are parametrii: putere 2,5 kW, presiune  $h = 2000$  mm col. apă, diametru aspirație 200 mm, diametru refulare 180 mm, debit vapori 2625 mc/oră, densitate vapori 0,16 kg/mc,  $v = 30$  m/s. Ventilatorul axial de admisie gaz radical  $\text{PO}_4$  are parametrii: putere 7 kW,  $h = 2000$  mm col. apă, debit 1750 mc/oră, 1484,875 kg/oră, densitate 0,8485 kg/mc, diam. aspirație 360 mm, diam. refulare 150 mm,  $v = 30$  m/s. Ventilatorul axial care evacuează oxigenul din camera de ionizare are parametrii: putere 1,1 kW, presiunea  $h = 300$  mm col. apă, diametru aspirație 550 mm, diametru refulare 400 mm, densitate 0,428 kg/mc, debit 875 mc/oră,  $v = 30$  m/s.

(104 x 97,5 kW = 10140 kW)

#### **6. Compartiment ventilare gaz radical $\text{PO}_4$ neutru(15).(52 ventilatoare)**

Acest compartiment ventilează orar 154375 kg gaz radical  $\text{PO}_4$  și este compus din 52 ventilatoare axiale. Parametrii ventilator: 5 kW,  $h = 500$  mm col. apă, debit 2968,75 kg/oră, 14000 mc/oră,  $D_a = D_e = 500$  mm, densitate 0,212 kg/mc,  $v = 20$  m/s.(52 x 5 kW = 260 kW)

#### **7. Compartiment pompare acid fosforic inclus în grup camere ionizare(16).**

(104 grupuri pompare)

Acest compartiment pompează orar către bateriile de electroliză(14) 159250 kg  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100% și este format din 104 grupuri pompare de 1 kW fiecare, situate sub camerele de ionizare. O unitate de stocare pompare este formată dintr-o pompă de 1 kW care are un bazin de 250 l. Pompa are parametrii: putere 1 kW, presiune 2 at, înălțime refulare 11 m, debit 0,25 l/s.

(104 x 1 kW = 104 kW)

#### **8. Grup filtrare, ventilare oxigen(17).(80 ventilatoare, 160 filtre)**

Prin acest compartiment se vehiculează orar 39000 kg  $\text{O}_2$ . Un ventilator axial oxigen are parametrii: 5,5 kW,  $h = 2000$  mm col. apă, debit 375 kg/oră, 1312,5 mc/oră,  $D_a = 400$  mm,  $D_e = 130$  mm.

(80 x 5,5 kW = 440 kW)

#### **9. Stație comprimare, expediere hidrogen(21).(1 compresor)**

Acest compartiment primește orar cantitatea de 3750 kg  $\text{H}_2$  la presiunea de 0,05 ata, pe care îl comprimă la 1,8 – 2 at. cu un compresor axial(antigrizutos). Parametrii compresor: putere 200 kW, debit 3750 kg/oră,  $p_a = 0,05$  ata,  $p_r = 1,8 - 2$  at,  $D_a = 3,8$  m,  $D_r = 300$  mm, capacitate recipient aspirație = 200 mc, capacitate recipient refulare = 25 mc. Acest compartiment poate livra orar în rețeaua de gaze a unui oraș sau a unei fabrici consumatoare 3750 kg hidrogen, echivalent caloric cu 11875 Nmc gaze naturale.

( 1 x 200 kW = 200 kW)

**10. Stație alimentare cu apă(22).(2 rezervoare)**

Acest compartiment vehiculează orar 33750 kg apă și este format din 2 rezervoare de 25 mc care alimentează cele două cazane(23). Apa poate fi obținută din rețeaua orașului sau printr-o stație proprie de apă.

**11. Stație comprimare, expediere oxigen(18).**

Acest compartiment primește orar cantitatea de 30000 kg O<sub>2</sub> la presiunea de 0,02 ata. Acest oxigen este comprimat și îmbuteliat în butelii din oțel de capacitate 40 l încărcate la o presiune de 150 – 200 at., pentru folosirea ca oxigen industrial în metalurgie sau pentru debitare autogenă.

**12. Compartiment filtrare oxigen inclus în grup filtrare, ventilare oxigen(17).**

Prin acest compartiment se filtrează orar 39000 kg de oxigen gaz provenit din camerele de ionizare. Filtrarea este necesară deoarece oxigenul poate avea impregnat gaz radical PO<sub>4</sub> neutru la ieșirea din camerele de ionizare. Se vor folosi filtre speciale acestui scop.

**13. Compartiment automatizare(25).**

Prin acest compartiment se realizează conducerea optima și eficientă a întregului proces tehnologic de producție. (1 x 200 kW = 200 kW)

Consumul de energie electrică corespunzător pentru producerea orară a 3750 kg de hidrogen combustibil la presiunea de 1,8 – 2 at. este de 57,84 MW. Aproximăm tehnic la 60 MW.

**14. Alimentarea cu energie se realizează de stația de alimentare energie electrică(24).**

Suprafața de teren necesară unei asemenea investiții este de 1 -1,5 ha.

O stație de producere hidrogen poate alimenta un oraș sau o unitate industrială, la un preț competitiv, comparativ cu cel al gazelor naturale, dar hidrogenul prin ardere are avantajul că nu degajă în atmosferă gaze nocive și gaze cu efect de seră.

**I.8.2. Calculul prețului unui kilogram de hidrogen și al unui kilogram de oxigen.**

Acest calcul se referă la stația cu producția de 3750 kg/oră hidrogen și 30000 kg/oră oxigen. Timp funcționare stație hidrogen: 8000 ore/an.

Valoarea investiției:

- instalații chimice: 30 milioane USD
- instalații electrice și automatizare: 7 milioane USD
- construcții montaj: 23 milioane USD
- alte cheltuieli: 3 milioane USD

Total investiție: 63 milioane USD

Calcul cheltuielilor de producție pentru o oră de funcționare a stației:

Cheltuieli materii prime/oră(fără TVA):

- energie electrică: 60 MW x 50 USD = 3000 USD
- pierderi acid fosforic 0,06%: 100 kg x 2 USD = 200 USD
- consum apă 33,75 mc/oră: 100 USD

Total cheltuieli materii prime: 3300 USD

Costuri cu salariile:

100 angajați x 2500 USD/lună = 250 000 USD

- costuri cu salariile/oră: 347 USD
- Amortisment investiție(dobânda 7%/an)
- amortisment/oră: 422 USD
- Întreținere utilaje/oră: 180 USD
- Alte cheltuieli: 50 USD
- Profit 8%: 344 USD
- Total cheltuieli/oră: 4643 USD
- Producție/oră: 3750 kg hidrogen, 30000 kg oxigen.
- Cheltuieli corespunzătoare producției de hidrogen: 3143 USD
- Prețul unui kg de hidrogen gaz: 0,84 USD(fără TVA).
- Prețul unui echivalent Nmc gaze naturale: 0,2625 USD(fără TVA)
- Cheltuieli corespunzătoare producției de oxigen industrial: 1500 USD
- Prețul unui kg de oxigen industrial: 0,05 USD

Având în vedere că gazul radical  $PO_4$  neutru este otrăvitor, echipamentele prin care acest gaz parcurge fluxul tehnologic, vor fi asemănătoare constructiv și cu aceleași performanțe privind normele de protecție, cu cele utilizate în industria chimică la tehnologiile care au în componență instalații de electroliză ce produc gaz radical  $PO_4$ , respectiv camere de ionizare pentru sinteza acidului fosforic.

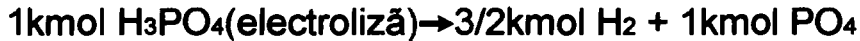
Acest procedeu de producere de energie este un procedeu regenerabil, fără emisii de gaze în atmosferă sau depozitare de deșeuri, reprezentând o tehnologie performantă care se încadrează în normele actuale din acest domeniu.

## II. REVENDICĂRI

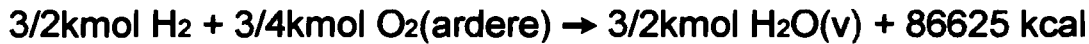
### II.1. Revendicarea 1.

Reacția chimică reversibilă exotermă a acidului fosforic cu exces energetic (R.C.R.E.A.F.E.E.) reprezintă o noutate în domeniu, și este compusă din următoarele trei ecuații fundamentale:

ecuația 1



ecuația 2



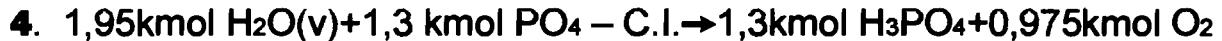
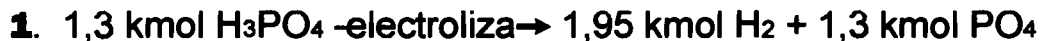
ecuația 3



Prin această reacție chimică reversibilă se obține energie termică la un preț avantajos.

### II.2. Revendicarea 2

Reacția chimică reversibilă derivată din R.C.R.E.A.F.E.E. compusă din ecuațiile:



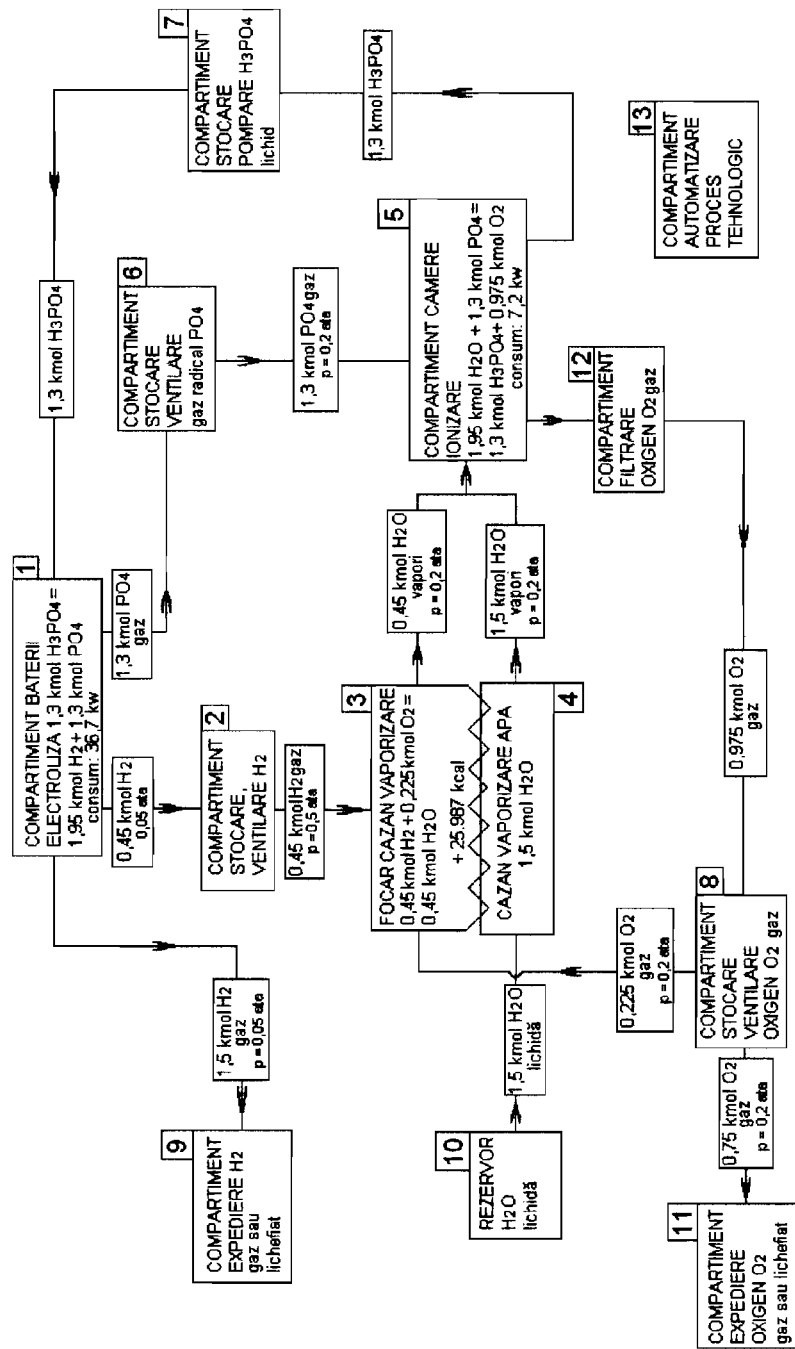
Din această reacție chimică reversibilă se obține hidrogen combustibil și oxigen industrial.

### II.3. Revendicarea 3.

Fluxul tehnologic conceput în desenul FTPH – 00.01. reprezintă o noutate în domeniu deoarece acesta conduce la o tehnologie performantă de producție hidrogen combustibil și oxigen industrial. Modul de dispunere a compartimentelor și a conexiunilor în cadrul fluxului tehnologic prezintă o prioritate în tehnologia chimică anorganică de fabricare a hidrogenului și a oxigenului.

### II.4. Revendicarea 4.

Dispunerea utilajelor și a instalațiilor chimice conform desenului FTPH – 00.02. precum și a conexiunilor între acestea reprezintă o prioritate în domeniul tehnologiei anorganice de fabricare a hidrogenului și oxigenului, prin aceasta obținând consumuri de energie electrică reduse comparativ cu alte metode care au la bază electroliza apei. În comparație cu electroliza apei se face o economie de 44% energie electrică.

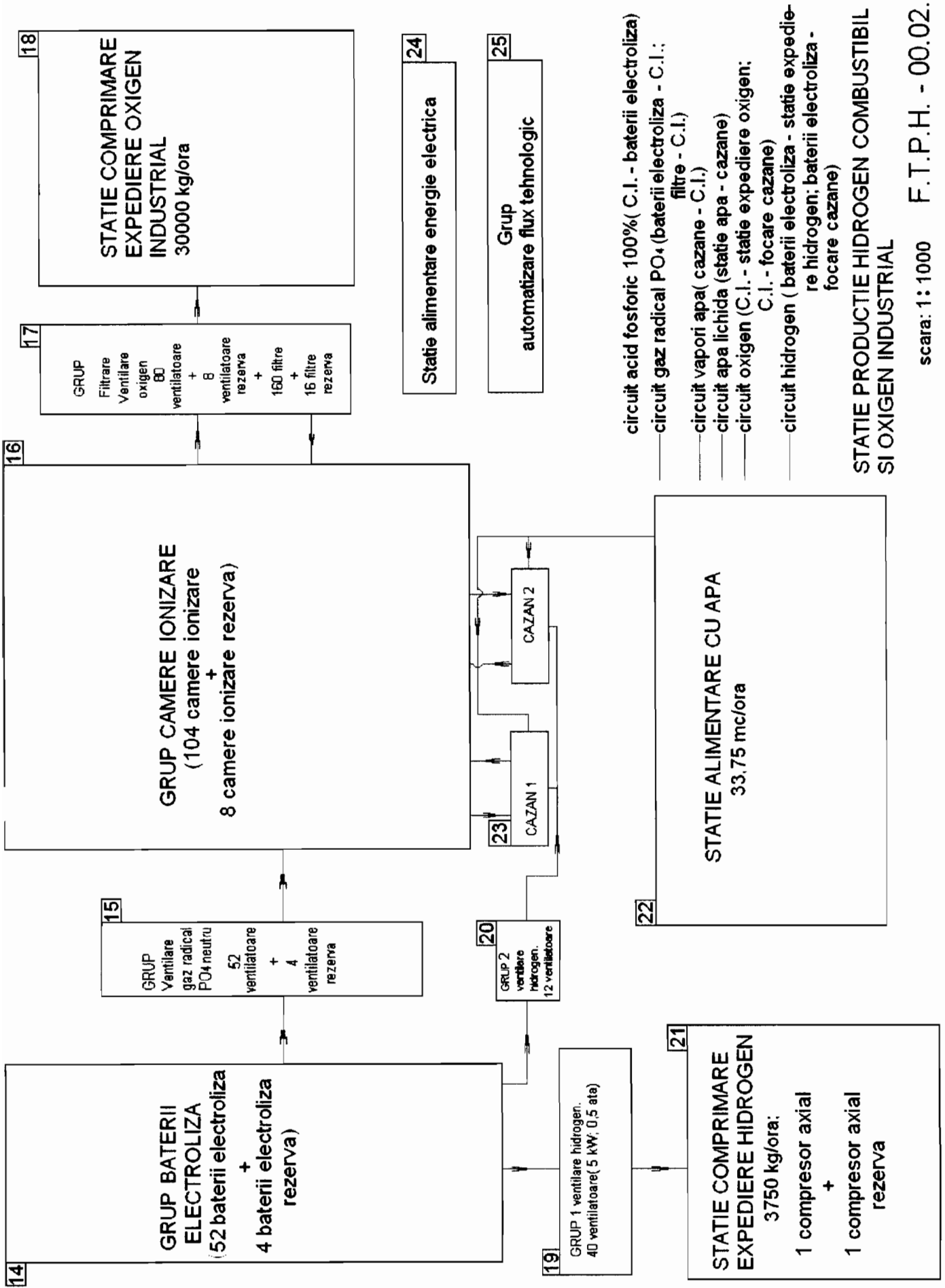


**FLUX TEHNOLOGIC PENTRU INSTALATIA DE PRODUCERE  
HIDROGEN COMBUSTIBIL SI OXIGEN, DIN REACTIA CHIMICA  
REVERSIBILA, DERIVATA, EXOTERMA, A ACIDULUI FOSFORIC  
CU EXCES ENERGETIC, (R.C.R.D.E.A.F.E.E.).**

F.T.P.H. - 00.01.

**Ecuațiile chimice ale fluxului tehnologic:**  
 $1.3 \text{ kmol H}_3\text{PO}_4 \text{ —electroliza(36.7 kw)—} \rightarrow 1.95 \text{ kmol H}_2 + 1.3 \text{ kmol PO}_4$   
 $1.5 \text{ kmol H}_2 \text{ —ardere—} \rightarrow 0.45 \text{ kmol H}_2\text{O(v)} + 25.987 \text{ kcal}$   
 $0.45 \text{ kmol H}_2 + 0.225 \text{ kmol O}_2 \text{ —incalzire—} \rightarrow 1.5 \text{ kmol H}_2\text{O(v)}$   
 $1.5 \text{ kmol H}_2\text{O(l)} + 25987 \text{ kcal —incalzire—} \rightarrow 1.5 \text{ kmol H}_2\text{O(v)}$   
 $1.95 \text{ kmol H}_2\text{O(v)} + 1.3 \text{ kmol PO}_4 \text{ —C.I.(7.2 kw)—} \rightarrow 1.3 \text{ kmol H}_3\text{PO}_4 \text{(l)} + 0.975 \text{ kmol O}_2$   
 C.I. - camera ionizare : v - vapori; l - lichid.





- circuit acid fosforic 100% (C.I. - baterii electroliza)
- circuit gaz radical PO<sub>4</sub> (baterii electroliza - C.I.; filtre - C.I.)
- circuit vapori apa (cazane - C.I.)
- circuit apa lichida (statie apa - cazane)
- circuit oxigen (C.I. - statie expediere oxigen; C.I. - focare cazane)
- circuit hidrogen ( baterii electroliza - statie expediere hidrogen; baterii electroliza - focare cazane)

**STATIE PRODUCTIE HIDROGEN COMBUSTIBIL SI OXIGEN INDUSTRIAL**

scara: 1 : 1000 F.T.P.H. - 00.02.