



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00523**

(22) Data de depozit: **22/07/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,  
STR. DONAT NR. 67-103, CLUJ NAPOCA,  
CJ, RO**

(72) Inventatori:  
• **LAZĂR MIHAELA DIANA, STR. DONATH,  
BL. XV, AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **DAN MONICA ALEXANDRINA DIANA,  
STR. CIUCAȘ NR. 3, BL. M2, AP. 46,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **MIHEȚ MARIA, CALEA MĂNĂȘTUR  
NR. 89, BL. E10, AP. 58, CLUJ-NAPOCA,  
CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**SUSHIL A., SANDUN D. F., AGUS H.,  
"HYDROGEN PRODUCTION FROM  
GLYCEROL: AN UPDATE, ENERGY  
CONVERSION AND MANAGEMENT",  
www.elsevier.com, 2009; A. IRIONDO,  
Ș.A., "HYDROGEN PRODUCTION FROM  
GLYCEROL OVER NICKEL CATALYSTS  
SUPPORTED ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFIED BY Mg,  
Zr, Ce SAU La", SPRINGER  
SCIENCE+BUSSINESS MEDIA, LLC, 2008**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A GAZELOR BOGATE  
ÎN HIDROGEN PRIN REFORMAREA CATALITICĂ  
A GLICERINEI LA TEMPERATURI SCĂZUTE**



# RO 131787 B1

1 Invenția se referă la domeniul energiilor alternative bazate pe hidrogen, mai precis la un  
2 procedeu de obținere a hidrogenului din glicerină la temperaturi scăzute (550°C), folosind cata-  
3 lizatori de nichel depus pe suport de oxid de aluminiu modificat cu oxizi bazici (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CaO).

4 În condițiile poluării generate de folosirea combustibililor fosili și, mai ales, a diminuării  
5 rezervelor pe plan mondial, hidrogenul se impune tot mai mult ca un important vector de  
6 energie. Cu ajutorul lui se poate stoca, transporta și/sau utiliza ulterior energia electrică obținută  
7 discontinuu din surse neconvenționale (de exemplu: eoliană, solară etc.). Producerea hidro-  
8 genului utilizabil în scop energetic trebuie să aibă loc în condiții de eficiență economică fără  
9 intervenția combustibililor fosili. În acest context, compușii organici oxigenați obținuți ca deșeurii  
10 sau produșii secundari rezultați din prelucrarea biomasei reprezintă o importantă sursă de  
11 materie primă regenerabilă.

12 Glicerina, molecula organică cu trei atomi de carbon și trei grupări hidroxil este produsă  
13 în cantități mari prin reacțiile de transesterificare (la obținerea biocombustibililor din uleiurile  
14 vegetale) și de saponificare (la obținerea săpunurilor). Este produs de reacție secundară în  
15 ambele procese, dar din cauza cantităților mari produse și utilizărilor relative restrânse este  
16 considerată un deșeu. În ultimii ani, odată cu explozia producerii de biocombustibil, au crescut  
17 foarte mult și preocupările pentru utilizarea în condiții de eficiență economică a glicerinei.

18 Producerea de hidrogen din glicerină are o serie de avantaje: conținut mare de hidrogen  
19 în moleculă, materie primă abundentă și ieftină, materie primă ușor de manipulat și depozitat,  
20 fiind un lichid cu toxicitate și inflamabilitate scăzute. Procedeele uzuale de transformare a  
21 glicerinei în hidrogen sunt piroliza și diversele tipuri de reformare catalitică.

22 Piroliza are avantajul că poate folosi o glicerină mai puțin pură, dar generează monoxid  
23 de carbon și necesită temperaturi mari de reacție [US 2011/0220848 A1; US 2008/0283798 A1].

24 Un procedeu de obținere a hidrogenului din glicerină folosește reformarea catalitică în  
25 fază lichidă, care are avantajul temperaturilor de reacție relativ mici: 300...400°C, dar necesită  
26 presiuni suficient de mari ca să țină componentii lichizi la aceste temperaturi. De aici rezultă  
27 necesitatea folosirii unor instalații complexe și a consumurilor energetice însemnate. Catali-  
28 zatorii folosiți sunt metale din grupele VIIIb și VIIb depuse pe oxizi [CN 102946995 A] sau  
29 cărbune [US 2009/0211942 A1, CA 2720344 C].

30 Un alt procedeu de reformare a glicerinei combină reacțiile de oxidare și de reformare  
31 catalitică cu abur. Catalizatorii folosiți sunt de tipul Co (sau Ni) - Ru/oxid (unde oxidul este ZrO<sub>2</sub>,  
32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau combinațiile CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, MgO-ZrO<sub>2</sub>), iar temperatura de reacție este între 375 și  
33 500°C [US 2013/0029839 A1].

34 În ceea ce privește reformarea catalitică cu abur, catalizatorii și temperatura de reacție  
35 folosite în procedeele deja brevetate sunt: Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [US 2008/0019902 A1], Ni/ZrO<sub>2</sub>,  
36 Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> la temperaturi de 400...600°C [CN 101062762 A], Ni sau Ru depuse pe  
37 un oxid la temperaturi de 700...850°C [WO 2012 138218 A1], Rh, Pt sau Pd depuse pe  
38 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> la temperaturi de 400...700°C [CN 101049909 A], Ni/oxid mixt de Mg și Al la 550°C  
39 [CN 103071504 B], Ni-Cu/bentonită la 650°C [CN 101342488 A] sau Ni/CeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 650°C  
40 [CN 103406125 A].

41 Conform prezentei invenții, procedeu de obținere a hidrogenului din glicerină folosește  
42 reformarea catalitică cu vapori de apă. Avantajul acestei metode constă în conținutul mare de  
43 hidrogen al gazelor rezultate din reacție, deoarece, pe lângă hidrogenul conținut în glicerină,  
44 se pune în libertate și hidrogen din apă.

45 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este creșterea eficienței producerii  
46 gazelor bogate în hidrogen din glicerină prin folosirea unui catalizator activ în reformarea  
47 catalitică cu abur la temperatură scăzută - 550°C.

# RO 131787 B1

Prezenta invenție folosește pentru reformare catalitică amestecul apă - glicerină purificată. Instalația experimentală este compusă dintr-un sistem de introducere a reactanților, un reactor catalitic tubular cu diametrul interior de 9 mm și un sistem de analiză a produșilor de reacție compus din două cromatografe de gaze (unul pentru analiza on-line a produșilor gazoși și celălalt pentru analiza off-line a produșilor lichizi).

Procedeul prezentat în invenție are următoarele avantaje:

(i) generează un amestec de reacție cu conținut mare de hidrogen și foarte scăzut de monoxid de carbon;

(ii) folosește temperaturi relativ scăzute;

(iii) folosește catalizatori simpli de preparat din materii prime accesibile;

(iv) utilizează materie primă ieftină și abundentă, obținută din surse regenerabile.

În continuare, se dau trei exemple de aplicare a procedurii de obținere a hidrogenului, folosind catalizatori și condiții de reacție diferite.

## Exemplul 1

Catalizator de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu 8% masic Ni, obținut prin impregnarea aluminei comerciale (aria suprafeței totale 135 m<sup>2</sup>/g) cu Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O prin tehnica impregnării umede (denumită și tehnica umplerii porilor), urmată de calcinare la 600°C în argon și reducere la 600°C în hidrogen. Temperatura de reacție este de 550°C, debitul de reactanți lichizi (soluția glicerină în apă) este de 0,1 ml/min, variația vitezei spațiale orare (GHSV) obținându-se din variația debitului de gaz purtător (argon). Raportul molar glicerină:apă este de 1:9, ceea ce corespunde la S/C = 3. S-a lucrat la presiune atmosferică folosindu-se 1 g catalizator amestecat cu 1 g alumina de aceeași granulație. Înainte de reacție, catalizatorul este activat la 350°C în flux de H<sub>2</sub> cu un debit de 10 ml/min timp de 4 h. Rezultatele catalitice se exprimă în conversia glicerinei în produși gazoși - C - calculată ca și raportul dintre numărul de moli de produși de reacție care conțin carbon în moleculă și numărul de moli de glicerină intrată în reacție înmulțită cu trei. Randamentul în hidrogen - Y<sub>H<sub>2</sub></sub> - se calculează ca raportul dintre numărul de moli de hidrogen produși în reacție și numărul de moli de glicerină intrată înmulțită cu șapte. Concentrația gazelor rezultate se calculează ca procent din totalul produșilor de reacție, fără a lua în calcul gazul purtător. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Rezultatele catalitice obținute în reacția de reformare catalitică  
cu abur a glicerinei catalizate de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV 6875 h <sup>-1</sup>	GHSV 4985 h <sup>-1</sup>	GHSV 3935 h <sup>-1</sup>
Conversia glicerinei în produși gazoși (%)	42	31	21
Randamentul în H <sub>2</sub> (%)	30	20	13
Concentrația H <sub>2</sub> (%)	63	59	59
Concentrația CO (%)	6,5	9	8
Concentrația CH <sub>4</sub> (%)	1	1	1
Concentrația CO <sub>2</sub> (%)	29,5	31	32
Producția de H <sub>2</sub> (ml/min/g <sub>cat</sub> )	21	13	9
Conversia glicerinei în produși gazoși (%) după 100 h	39	-	-

# RO 131787 B1

## Exemplul 2

Catalizator de Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu 6% masic CaO și 8% masic Ni obținut prin impregnare succesivă. Mai întâi se depune CaO prin tehnica impregnării umede din Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ni se depune ulterior prin tehnica descrisă la exemplul 1. Raportul molar între apă și glicerina este de 9:1.

Restul condițiilor experimentale și calculele făcute sunt cele prezentate la exemplul 1. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Rezultatele catalitice obținute în reacția de reformare catalitică  
cu abur a glicerinei catalizate de Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV 6875 h <sup>-1</sup>	GHSV 4985 h <sup>-1</sup>	GHSV 3935 h <sup>-1</sup>
Conversia glicerinei în produși gazoși (%)	49	33	20
Randamentul în H <sub>2</sub> (%)	32	20	13
Concentrația H <sub>2</sub> (%)	60,5	60	59
Concentrația CO (%)	8	8,5	8,5
Concentrația CH <sub>4</sub> (%)	0,5	0,7	1
Concentrația CO <sub>2</sub> (%)	31	30,8	31,5
Producția de H <sub>2</sub> (ml/min/gcat)	23	14	8

## Exemplul 3

Catalizator de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu 6% masice La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 8% masice Ni obținut prin impregnare succesivă. Mai întâi, se depune La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin tehnica impregnării umede din La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, urmat de calcinare la 600°C în argon. Ni se depune ulterior prin tehnica descrisă la exemplul 1. Raportul molar între apă și glicerina este de 9:1, iar viteza spațială orară la care se lucrează este de 6875 h<sup>-1</sup>. Restul condițiilor experimentale și calculele făcute sunt cele prezentate la exemplul 1. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Rezultatele catalitice obținute în reacția de reformare catalitică  
cu abur a glicerinei catalizate de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV = 6875 h <sup>-1</sup>
Conversia glicerinei în produși gazoși (%)	50
Randamentul în H <sub>2</sub> (%)	33
Concentrația H <sub>2</sub> (%)	60,5
Concentrația CO (%)	7,5
Concentrația CH <sub>4</sub> (%)	0,7
Concentrația CO <sub>2</sub> (%)	31,3
Producția de H <sub>2</sub> (ml/min/g <sub>cat</sub> )	23

# RO 131787 B1

## Revendicări

- |  |    |
|--|----|
|  | 1  |
| 1. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină prin reformare catalitică cu abur pe un catalizator pe bază de Ni și $\text{Al}_2\text{O}_3$ , <b>caracterizat prin aceea că</b> va cuprinde următoarea succesiune de etape:  | 3  |
| - reacția dintre glicerină și apă care se desfășoară la o temperatură de $550^\circ\text{C}$ , la presiune atmosferică, la o viteză spațială orară cuprinsă între $3935$ și $6875 \text{ h}^{-1}$ , și în prezență de catalizatori de tipul Ni/oxid- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;                 | 5  |
| - separarea produșilor de reacție lichizi prin condensare la o temperatură de $0^\circ\text{C}$ ;  | 9  |
| - uscarea gazelor rezultate din reacție prin trecerea printr-o coloană cu silicagel activat.   | 7  |
| 2. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> materia primă este soluția de glicerină în apă într-un raport molar apă:glicerină de 9:1, ceea ce corespunde la $S/C = 3$ .                                       | 11 |
| 3. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> în catalizatorii folosiți, oxidul poate fi $\text{CaO}$ sau $\text{La}_2\text{O}_3$ în concentrație de 6% masic.  | 13 |
| 4. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> variația vitezei spațiale orare se obține din variația debitului de gaz purtător (argon) debitul de soluție de glicerină fiind constant de $0,1 \text{ ml/min}$ . | 15 |
| 5. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , inițial, catalizatorul utilizat este activat la $350^\circ\text{C}$ în flux de $\text{H}_2$ cu un debit de $10 \text{ ml/min}$ timp de 4 h.                     | 17 |
|  | 19 |
|  | 21 |



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 356/2020