



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00523

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

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

(71) Solicitant:  
• 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

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

(57) Rezumat:

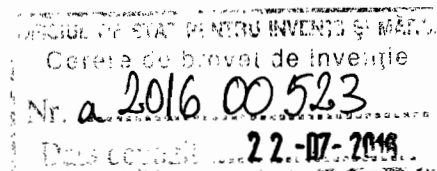
Invenția se referă la un procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen, din glicerină. Procedeu conform invenției constă în reformarea catalitică a glicerinei cu vapori de apă la temperatura de 550°C și presiune

atmosferică, în prezență de catalizatori de tip Ni/oxid- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparați prin impregnare succesivă, oxidul fiind CaO sau  $\text{La}_2\text{O}_3$  în concentrație de 6% masic.

Revendicări: 4

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).



**Descrierea invenției*****Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen prin reformarea catalitică a glicerinei la temperaturi scăzute***

Invenția se referă la domeniul energiilor alternative bazate pe hidrogen, mai precis la un procedeu de obținere a hidrogenului din glicerină la temperaturi scăzute (550°) folosind catalizatori de nichel depus pe suport de oxid de aluminiu modificat cu oxizi baziți ( $\text{La}_2\text{O}_3$  și  $\text{CaO}$ ).

În condițiile poluării generate de folosirea combustibili fosili și mai ales a diminuării rezervelor pe plan mondial, hidrogenul se impune tot mai mult ca un important vector de energie. Cu ajutorul lui se poate stoca, transporta și/sau utiliza ulterior energia electrică obținută discontinuu din surse neconventionale (ex. eoliana, solara etc.). Producerea hidrogenului utilizabil în scop energetic trebuie să aibă loc în condiții de eficiență economică fără intervenția combustibililor fosili. În acest context, compușii organici oxigenați obținuți ca deșeuri sau produșii secundari rezultați din prelucrarea biomasei reprezintă o importantă sursă de materie primă regenerabilă.

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

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

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

Un procedeu de obținere a hidrogenului din glicerină folosește reformarea catalitică în fază lichidă, care are avantajul temperaturilor de reacție relativ mici: 300 - 400°C dar necesită presiuni suficient de mari să țină componentii lichizi la aceste temperaturi. De aici rezultă

necesitatea folosirii unor instalații complexe și a consumurilor energetice însemnate. Catalizatorii folosiți sunt metale din grupele VIIIb și VIIb depuse pe oxizi [CN102946995A] sau carbune [US 2009/0211942A1, CA 2720344C].

Un alt procedeu de reformare a glicerinei combină reacțiile de oxidare și de reformare catalitică cu abur. Catalizatorii folosiți sunt de tipul Co (sau Ni) – Ru/oxid (unde oxidul este:  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  sau combinațiile  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $MgO-ZrO_2$ ), iar temperatura de reacție este între 375 și 500°C [US 2013/0029839A1].

În ceea ce privește reformarea catalitică cu abur, catalizatorii și temperatura de reacție folosite în procedeele deja brevetate sunt: Cu-Zn/ $Al_2O_3$  [US 2008/0019902A1], Ni/ $ZrO_2$ , Ni/ $CeO_2$ , Ni/ $CeO_2-ZrO_2$  la temperaturi de 400-600°C [CN 101062762A], Ni sau Ru depuse pe un oxid la temperaturi de 700-850°C [WO 2012 138218A1], Rh, Pt sau Pd depuse pe  $CeO_2-ZrO_2$  la temperaturi de 400-700°C [CN 101049909A], Ni/oxid mixt de Mg și Al la 550°C [CN 103071504B], Ni-Cu/bentonită la 650°C [CN 101342488A] sau Ni/ $CeO-Al_2O_3$  la 650°C [CN 103406125A].

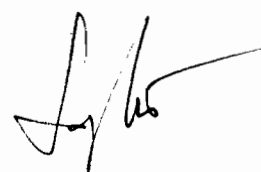
Conform prezentei invenții procedeul de obținere a hidrogenului din glicerină folosește reformarea catalitică cu vapori de apă. Avantajul acestei metode constă în conținutul mare de hidrogen al gazelor rezultate din reacție, deoarece pe lângă hidrogenul conținut în glicerină se pune în libertate și hidrogen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

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

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 of-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 procedeuului 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>·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 glicerina: apa 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 alumină 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 4h. 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 produsilor 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 catalizată de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV 6875h <sup>-1</sup>	GHSV 4985h <sup>-1</sup>	GHSV 3935h <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 100h	39	-	-

## 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 glicerină 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 catalizată de Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV 6875h <sup>-1</sup>	GHSV 4985h <sup>-1</sup>	GHSV 3935h <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/g <sub>cat</sub> )	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 glicerină este de 9:1 și 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 catalizată de Ni/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parametru	GHSV = 6875h <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

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a gazelor bogate în hidrogen din glicerină **caracterizat prin aceea că** folosește ca materie primă soluția glicerină purificată – apă, folosește metoda reformării catalitice cu abur la temperatura de 550°C și presiune atmosferică, folosește catalizatori de tipul Ni/oxid-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Metoda reformării catalitice cu abur conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** folosește un debit constant de lichid (soluția de glicerină) de 0.1 ml/min, variația vitezei spațiale orare obținându-se din variația debitului de gaz purtător astfel: 133 ml/min, 70 ml/min și 35 ml/min.
3. Metoda reformării catalitice cu abur conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** folosește raportul molar apă: glicerină de 9:1 ceea ce corespunde la S/C=3
4. Catalizatorii folosiți conform revendicării 1 **caracterizați prin aceea că** oxidul poate fi CaO sau La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în concentrație de 6 % masic, preparați prin impregnare succesivă, tehnica impregnării umede, din azotații corespunzători. Mai întâi se impregnează precursorul oxidului, urmat de calcinare în Ar la 600°C, apoi precursorul Ni urmat de calcinare în Ar la 600°C și reducere în H<sub>2</sub> la 600°C.

