



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00855**

(22) Data de depozit: **18/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**  
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• **STAMATIN IOAN,** STR.LACUL PLOPULUI  
NR.2, BL.P65, SC.1, ET.4, AP.13,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• **BALAN ADRIANA ELENA,**  
STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,  
ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;  
• **SERBAN ELENA CRISTINA,**  
STR. DEALUL CU PIATRĂ NR. 3, BL. 28,  
SC. D, ET. 4, AP. 78, PLOIEȘTI, PH, RO;

• **GÎRLEANU VALENTIN,**  
BD. OCTAVIAN GOGA NR. 22, BL. M63,  
SC. 2, ET. 5, AP. 50, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• **EDEN MAMUT,**  
BD. ALEXANDRU LĂPUȘNEANU NR. 90-92;  
BL. LE 37, AP. 55, CONSTANȚA, CT, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**FEI LU, GERARDINE G.,**  
"ELECTROCHEMICALLY INDUCED  
CONVERSION OF UREA TO AMMONIA",  
BOTTE ELECTROCHEMISTRY LETTERS,  
2015; US 8017100 (B2);  
US 2004057887 (A1)

(54) **PILĂ DE CONVERSIE A COMPUȘILOR CU CONȚINUT  
DE UREE**



# RO 131918 B1

1           Invenția se referă la obținerea unui nou tip de pilă de conversie a compușilor cu  
2           conținut de uree și procedeu de obținere a acesteia. Produsul prezintă o arhitectură originală  
3           care facilitează performanțele tehnice, eficiența de conversie ridicată și utilizarea în condiții  
4           extreme, fiind superioară a pilelor de combustie convenționale pentru acest tip de combustibil.

5           Este cunoscută din articolul "**Electrochemically Induced Conversion of Urea to  
6           Ammonia**"- Fei Lu, Gerardine G., Botte **Electrochemistry Letters, (Published Aug.  
7           2015)** o metodă indusă electrochimic pentru sinteza amoniacului din uree în medii alcaline,  
8           utilizând drept catalizator activ un electrod pe baza de nichel.

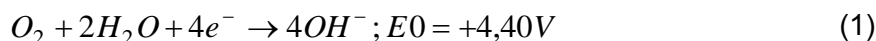
9           De asemenea, este cunoscută din brevetul **US 8017100 (B2)** o metodă de transfor-  
10          mare a ureei în reactanți pentru reducerea NO<sub>x</sub> din emisiile industriale, metoda include  
11          injectarea ureei într-un flux de abur pentru a converti urea în cel puțin un reactant pentru  
12          reducerea NO<sub>x</sub> într-un amestec substanțial gazos.

13          Celulele de combustie cu uree să fie alimentate chiar și cu urină. În acest caz, urina,  
14          produsul de excreție umană/animală, nu este un deșeu ci doar o sursă de energie nevalori-  
15          ficată.

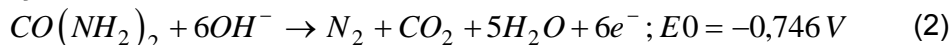
16          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor pile de combus-  
17          tie pe bază de uree care prezintă randament de conversie cu valori de peste 3%, eficiența  
18          energetică mai mare de 1,5%, prin utilizarea de electrocatalizatori nonplatinici și aplicabilitate  
19          în medii lipsite de oxigen.

20          Reacțiile care au loc în pilele de combustie cu uree, folosind o membrană alcalină ca  
21          și electrolit sunt descrise mai jos:

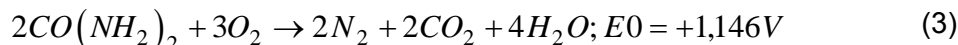
22          Reacția catodică:



24          Reacția anodică:



26          Reacția totală:



28          Tensiunea teoretică în circuit deschis a unei celule de combustie pe bază de  
29          combustibil uree utilizând oxigenul ca oxidant are valoarea de 1,146 V în condiții normale de  
30          temperatura și presiune. Este necesar să menționăm că dezvoltarea unei celule de com-  
31          bustie cu uree bazată pe materiale ieftine se află încă într-un stadiu incipient. Odată cu opti-  
32          mizarea acesteia densitatea de putere va fi îmbunătățită semnificativ. Au fost investigate  
33          celule de combustie cu uree de diferite concentrații, folosind o membrană alcalină și cuplu  
34          de catalizatori de platină la ambii electrozi, respectiv catalizatori pe bază de nichel la anod  
35          și argint sau oxid de mangan la catod, depuse pe suport carbonic. Aceste investigații au fost  
36          făcute de Rong Lan și colaboratorii săi care au demonstrat că celulele de combustie pe bază  
37          de uree/urină funcționează cu membrană alcalină și catalizatori non-platinici cum ar fi nichel,  
38          argint și oxid de mangan, când este folosit aerul ca și oxidant la catod. Eficiența teoretică ridi-  
39          cată a pilei de combustie cu uree, se datorează variației entropiei pozitive a reacției 3  
40          specificată mai sus.

41          În cazul în care s-au utilizat ambii electrozi de platină depusă pe carbon, valoarea  
42          tensiunii teroretice în circuit deschis a fost de 0,5 volți. Tensiunea pilei de combustie cu uree  
43          a scăzut atunci când au fost utilizate soluții de concentrații molare mai mari de 3 molar.  
44          Eficiența pilei de combustie cu uree crește atunci când concentrația soluției de uree din  
45          compartimentul anodic este mai mică de 3 molar.

# RO 131918 B1

Creșterile de putere pot fi realizate prin utilizarea unei celule de combustie mai mare sau prin utilizarea unui număr mai mare de celule (stack-uri). Cu toate acestea, pentru aplicații în transport, este necesară obținerea unei densități de putere mai mare. Celulele de combustie cu uree au potențialul de a fi utilizate în regim staționar, portabil, de transport în nave spațiale, submarine și alte aplicații. Ele pot fi de asemenea utilizate pentru a curăța apa de deșeuri municipale și de a genera totodată energie. Bazată pe aceste concluzii, este posibilă o nouă dezvoltare în domeniul celulelor de combustie cu uree/urină durabile.	1 3 5 7
În mod curent, la fabricarea pilelor de combustie cu uree se utilizează catalizatori pe bază de platină depusă pe suport carbonic cu randament de conversie a ureei sub 10%), iar eficiența energetică sub 3%.	9
Pilele de combustie cu uree cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: randamentul de conversie a ureei sub 3%, eficiența energetică mai mică de 15%, cost ridicat prin utilizarea electrocatalizatorilor platinici, utilizare limitată în medii lipsite de oxigen.	11 13
Procedeele de obținere cunoscute în prezent nu permit obținerea de pile de combustie cu uree pentru incinte închise și medii lipsite de oxigen și de asemenea prezintă deficiențe de generare a oxigenului în mediile de reacție.	15 17
Pilă de conversie electrochimică a compușilor cu conținut de uree conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că permit obținerea de pile de combustie cu aplicabilitate în incinte închise și medii lipsite de oxigen precum și posibilitatea generării oxigenului necesar în mediile de reacție și utilizează sistemul mecanic de închidere-deschidere care permite controlul asupra inițierii reacției de generare a oxigenului nativ, utilizând electrocatalizatori nonplatinici pe bază de nichel depus pe nanotuburi de carbon măbind randamentul de conversie a ureei la peste 3%, eficiență energetică la valori de peste 15% și micșorând costul de producție.	19 21 23 25
Avantajele pilei de conversie conform invenției constau în aceea că prezintă tensiuni în circuit deschis cu valori cuprinse între 0,3...0,7 V, curent maxim cu valori cuprinse între 0,1...5 $\mu$ A, puterea maximă cuprinsă între 1...15 $\mu$ W și randamentul de conversie a ureei cu valoarea de 35%, calculat din diferența dintre masele inițiale și masele finale ale ureei utilizate în reacție și faptul că produsul este obținut prin utilizarea unui sistem mecanic de control a reacției de generare a oxigenului și prin utilizarea cuplului de electrocatalizatori de nichel depus pe nanotuburi de carbon și oxizi de mangan ceea ce conduce la mărirea randamentul de conversie a ureei peste 3%, eficiență energetică la valori de peste 15% și reduce semnificativ costurile de fabricație.	27 29 31 33
Rezultatele investigării fizice a pilei de conversie a compușilor cu conținut de uree realizate în urma elaborării procedeeului de obținere permit utilizarea acesteia ca sursă generatoare de energie electrică cu o largă aplicabilitate în conversia produsilor cu conținut de uree în energie electrică proveniți din epurarea apelor reziduale, misiuni spațiale cu echipaj uman, dejecțiile din fermele animale.	35 37 39
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	
<i>Obținerea modulului de pila de conversie a ureei</i>	41
Mod de lucru:	
Componentele pilei de conversie a ureei prezentate în fig. 1, s-au obținut din materiale plastice prin proiectare și fabricare asistată de calculator pe mașini cu comandă numerică, în fig. 1 este prezentată pila de conversie a ureei compusă din componente principale.	43 45
Pereții separatori <b>1</b> delimitează compartimentele interioare <b>2</b> și <b>3</b> , în care se află amplasate rezervoarele <b>4</b> și <b>5</b> . În rezervorul <b>4</b> sunt situați bureți absorbantți îmbibați cu apă deionizată, iar în rezervorul <b>5</b> sunt situați bureți absorbantți îmbibați cu soluții de uree cu concentrații molare cuprinse între 0,5...3 M. În centrul rezervorului <b>4</b> este situat generatorul	47 49

# RO 131918 B1

1 de oxigen **6**, în care au fost introduse în prealabil tablete generatoare de oxigen **7**. Acestea  
în contact cu apa din rezervorul **4** generează oxigen nativ ce se acumulează în incinta **8** și  
3 este transportat prin canalul oxigen tur **9** pentru alimentarea catodului **10** din ansamblul  
membrană-electrod **11**. Procesele menționate sunt acționate din exterior prin utilizarea unui  
5 sistem mecanic de inițiere **12** cu mecanism de închidere și deschidere **13**. Oxigenul nativ  
neconsumat în reacția de reducere a oxigenului la apă, în prezența protonilor și electronilor  
7 furnizați de anod **14** cu electrocatalizatori de nichel depus pe nanotuburi de carbon, este  
recirculat prin canalul oxigen retur **15** împreună cu excesul de apă rezultat în urma reacției  
9 de la catod, în incinta **8**. Soluția apoasă de uree din rezervorul **5** este oxidată de către  
electrocatalizatorul anodic pe bază de nichel depus pe nanotuburi de carbon rezultând  
11 protoni, electroni și produși secundari de reacție cum ar fi: azot și dioxid de carbon. Protonii  
generați sunt transportați prin membrana **16** situată în centrul ansamblului membrană-  
13 electrod **11**, care în prezența electrocatalizatorului catodic pe bază de oxid de mangan  
participă la reducerea oxigenului la apă. Electronii generați la anod **14** sunt transportați la  
15 bornele circuitului exterior **17** între care se află rezistența electrică **R18**.

Proprietățile produsului conform invenției au fost demonstrate prin investigații de  
17 monitorizare în timp real a tensiunii generate și a curentului ce trece prin rezistența **R18**.

Monitorizarea tensiunii și a curentului a permis caracterizarea curbei de polarizare  
19 curent-tensiune prin care s-au determinat parametrii caracteristici: tensiunea în circuit deschis  
cu valori cuprinse între 0,3...0,7 V, curentul maxim cu valori cuprinse între 0,1...5  $\mu\text{A}$  și  
21 puterea maximă cuprinsă între 1...15  $\mu\text{W}$ . Randamentul de conversie a ureei a atins valoarea  
de 35%, calculat din diferența dintre masele inițiale și masele finale ale ureei utilizate în  
23 reacție.

Produsul are o largă aplicabilitate în conversia produșilor cu conținut de uree în  
25 energie electrică proveniți din epurarea apelor reziduale, misiuni spațiale cu echipaj uman,  
dejecțiile din fermele animale.

# RO 131918 B1

## Revendicare

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15

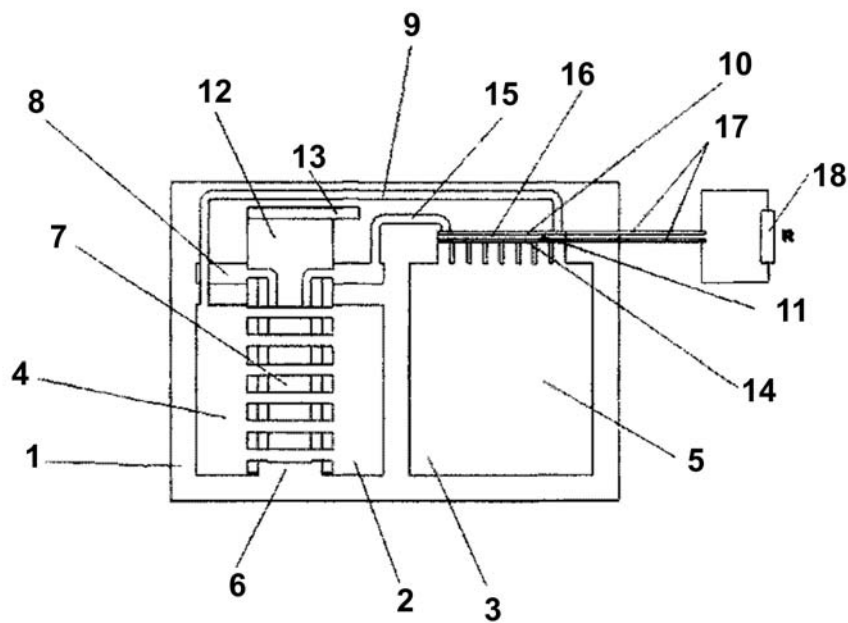
Pilă de conversie electrochimică a compușilor cu conținut de uree, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită din niște pereții separatori **1**, compartimente interioare **2** și **3**, rezervoare **4** și **5**, un generator de oxigen **6**, tablete generatoare de oxigen **7**, o incintă **8**, un canalul oxigen tur **9**, catodul **10** din ansamblul membrană-electrod **11**, un sistem mecanic de inițiere **12**, un mecanism de închidere și deschidere **13**, având o tensiune în circuit deschis cu valori cuprinse între 0,3...0,7 V, un curent maxim cu valori cuprinse între 0,1...5  $\mu$ A și puterea maximă cuprinsă între 1...15  $\mu$ W și un randament de conversie a ureei de 35%, oxigenul nativ neconsumat în reacția de reducere a oxigenului la apă, în prezența protonilor și electronilor furnizați de anod **14** cu electrocatalizatori de nichel depus pe nanotuburi de carbon, este recirculat prin canalul oxigen retur **15**, protonii generați sunt transportați prin membrana **16** situată în centrul ansamblului membrană-electrod **11**, care în prezență electrocatalizatorului catodic pe bază de oxid de mangan participă la reducerea oxigenului la apă, electronii generați la anodul **14** sunt transportați la bornele circuitului exterior **17** între care se află rezistența electrică **R18**.

# RO 131918 B1

(51) Int.Cl.

**C02F 1/46** (2006.01);

**C02F 1/461** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 263/2021