

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00680

(22) Data de depozit: 19/09/2017

(41) Data publicării cererii:
30/01/2018 BOPI nr. 1/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RM.VĂLCEA, STR. UZINEI NR.4,
RĂMNICU VĂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN
NR.60, BL.S31, SC.A, AP.13,
RĂMNICU VĂLCEA, VL, RO;

• MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;
• CHITU ALIN, STR.OSTROVENI 1, BL.A23,
SC.D, AP.18, RĂMNICU VĂLCEA, VL, RO;
• ARHIP JANEL, STR. GRIGORE IONESCU
NR. 98, BL. T6B, AP. 41, SECT. 2,
BUCUREȘTI, B. RO;
• VARLAM MIHAI, STR. V. OLĂNESCU
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,
RĂMNICU VĂLCEA, VL, RO

(54) METODĂ ȘI SISTEM DE GENERARE A HIDROGENULUI
PRIN HIDROLIZA BOROHIDRURII DE SODIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la un sistem de generare a hidrogenului prin hidroliza catalitică a borohidruirii de sodiu NaBH_4 ; sistemul, fiind de mici dimensiuni, poate fi utilizat și ca sistem portabil de producere a hidrogenului, care este folosit la rândul lui pentru producerea energiei electrice, aceasta fiind doar una dintre aplicații. Metoda conform invenției constă în amestecarea pulberii de NaBH_4 cu catalizatorul, pastilarea amestecului rezultat sub formă de cartușe cilindrice, introducerea cartușelor în compartimentele (10) special realizate ale reactorului (1), introducerea apei, ca reactant, în doze controlate prin pulverizare, declanșarea procesului de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu de tipul boratului de Na, cantitatea de hidrogen generată de sistem putând fi controlată prin dozarea apei ca reactant și prin optimizarea parametrilor de proces, cum sunt temperatura și presiunea. Sistemul conform invenției este constituit dintr-un reactor (1) cu șase compartimente (10) individuale, în care se introduc cartușele (12) încărcate cu sursa solidă pentru generarea hidrogenului, un sistem (11) de distribuție a apei prin pulverizare, un rezervor (4) de apă presurizat și o valvă (2) de dozare a apei, controlată electronic.

Revendicări: 4
Revendicări amendate: 2
Figuri: 5

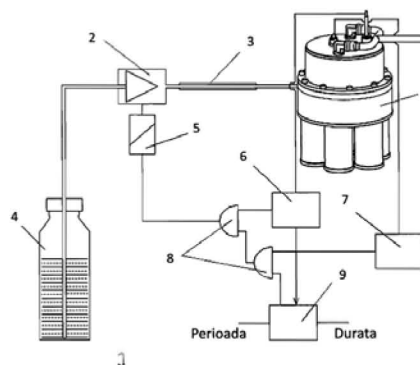


Fig. 1



Metodă și sistem de generare a hidrogenului prin hidroliza borohidruirii de sodiu

Invenția se referă la o metodă de obținere a hidrogenului prin hidroliza catalitică a borohidruirii de sodiu și la realizarea unui sistem de producere a hidrogenului utilizând această metodă, hidrogenul generat fiind destinat utilizării în pilele de combustibil tip PEM pentru a produce energie. Hidrogenul generat nu este destinat unei singure aplicații ci poate avea o multitudine de utilizări, fiind combustibil sau materie primă pentru o serie de alte aplicații și procese industriale.

Stadiul actual al tehnicii

Deși hidrogenul este cel mai răspândit element din Univers, obținerea lui în stare pură, este un proces care se dovedește destul de complicat. Înalta reactivitate a acestui element (se combină cu aproape orice element chimic) face ca acesta să fie foarte greu de găsit liber. În aplicațiile tehnice, generarea hidrogenului trebuie să se facă ușor, rapid și mai ales controlabil iar utilizarea borohidruirii de sodiu ar rezolva aceste cerințe. Dacă ne referim la aplicațiile energetice, utilizarea hidrogenului întâmpină o serie de obstacole legate de depozitarea, transportul sau distribuția acestuia. Generarea hidrogenului „la cerere” ar rezolva multe dintre problemele sistemelor ce-l folosesc drept combustibil. Prezenta invenție vine să sprijine aplicațiile portabile ce necesită alimentare cu hidrogen propunând o soluție pentru problema furnizării acestuia prin folosirea unei metode eficiente de conversie chimică, și anume generarea prin hidroliza borohidruirii de sodiu (NaBH_4). Avantajele acestei soluții tehnice față de alternative precum: electroliza, fotoelectroliza sau bioelectroliza, constau într-un volum mai mic al infrastructurii necesare, precum și în utilizarea unor condiții de temperatură și presiune ce nu impun cerințe de funcționare deosebite.

Este cunoscut un dispozitiv pentru obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză [cerere de brevet A2/2010 125540, Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliză], însă soluția propusă are ca particularitate faptul că eficiența de conversie fotoelectrochimică pentru energia solară este determinată în principal de fotosensibilitatea fotoelectrodului. Recoltarea energiei luminii și inducerea reacțiilor redox pentru hidrogen și oxigen presupune utilizarea fotocatalizatorilor pe bază de semiconductori. Necesitatea de a optimiza simultan caracteristici foarte importante ale acestor sisteme face ca producerea hidrogenului să fie considerată un proces dificil.

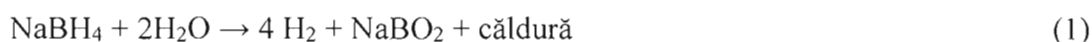
Un alt sistem electrocatalitic propus pentru obținerea hidrogenului din apă sau din hidrocarburi lichide [cerere de brevet A2/2010 125541, Sistem electrocatalitic de generare a hidrogenului din apă și din hidrocarburi lichide] necesită conectarea la o sursă electrică de curent continuu dar prezintă o configurație și o modalitate de operare ce nu pot fi adecvate pentru sistemele de producere a energiei pe bază de pile de combustibil tip PEM. O altă invenție bazată pe disocierea apei în hidrogen și oxigen [cerere de brevet A2/2010 125721, Procedeu și instalație de disociere a

Elovd
ctt
Sur
7/2


apei) are la bază aplicarea unui câmp electric pulsatoriu, iar instalația are în componență sa pe lângă alte componente și un transformator și 2 pompe (de compresie pentru lichefierea gazelor și de vidare a vaselor colectoare) ceea ce o face neeficientă pentru utilizarea într-un sistem portabil de generare a energiei pentru că parte din energia generată ar trebui utilizată pentru a alimenta aceste elemente.

Într-o altă invenție (cerere de brevet A0/2015 130107, Procedeu și generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice și apă) se prezintă un procedeu și un generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice de aluminiu (Al) și apă. Deșeurile metalice de Al provin din diverse domenii (automobile, conserve, construcții) și necesită mărunțirea și măcinarea până când diametrul lor este mai mic de 0.1mm, utilizând o moară cu bile. Pentru a favoriza declanșarea reacției de generare a hidrogenului este necesară activarea particulelor de Al (măcinarea îndepărtează stratul protector de pe suprafața particulelor) și trebuie asigurată alcalinitatea mediului. De asemenea, reacțiile legate de Al pot elibera cantități mari de gaze potențial toxice și/sau inflamabile, ceea ce face ca generarea hidrogenului prin acest procedeu pentru aplicații energetice nepoluante bazate pe pile de combustibil tip PEM să nu fie adecvată pentru aceste tehnologii.

Borohidrura de sodiu este considerată un material excelent de stocare/generare a hidrogenului datorită avantajelor pe care le are (capacitate mare de stocare, posibilitate de regenerare). Cantitatea teoretică de hidrogen eliberată prin hidroliza NaBH_4 , conform reacției (1), este de aproximativ 10.8% (procente masice), din care jumătate din hidrogenul eliberat provine de la apă (H_2O). Ideal, un mol de borohidruă de sodiu reacționează cu 2 moli de apă pentru a elibera 4 moli de hidrogen:



S-au dezvoltat diferite sisteme de generare a hidrogenului din borohidruă de sodiu (de exemplu, brevetele US 6932847 B2/2005 "Portable Hydrogen Generator" și US 7901818 B2/2011 "Hydrogen Generator") care se bazează pe soluții diluate de borohidruă de sodiu (10-30% NaBH_4), aceasta fiind o limitare pentru anumite aplicații, având în vedere densitatea de energie relativ mică a combustibilului lichid diluat. În cererea de brevet US No. 09 979363/2000, "A System for Hydrogen Generation," generatorul trebuie să fie poziționat vertical pentru a preveni contactul nedorit al combustibilului cu catalizatorul, ce ar reprezenta un impediment în includerea generatorului într-un sistem portabil de producere a energiei.

În acest context a fost realizată prezenta invenție.

Scopul invenției

Un obiectiv al invenției îl reprezintă obținerea unei metode de generare a hidrogenului utilizând o sursă solidă de producere a acestuia. Un alt obiectiv al invenției îl reprezintă obținerea unui sistem de producere a hidrogenului (1) cu o rată de generare variabilă, funcție de cerințele aplicației pe care trebuie să o alimenteze, folosind un amestec de pulbere de borohidruă de sodiu și catalizator, în proporții diferite, amestec pastilat sub formă de cartușe cu diferite dimensiuni.

Electrochimic
I.C.S.I.
Rm. Vâlcea
INSTITUTUL NAȚIONAL DE CĂUTĂRI ȘI DEZVOLTĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI INOVATIVE

Descrierea detaliată a invenției

Invenția în discuție rezolvă problema generării hidrogenului, prin utilizarea unui sistem cu o configurație recomandată pentru aplicațiile portabile de producere a energiei electrice și a unei surse solide de obținere a hidrogenului, în condițiile controlului electronic al dozării apei și al parametrilor de proces (temperatura și presiunea).

Sistemul de generare a hidrogenului (22), conform figurilor 1-3, este format dintr-un reactor cu șase compartimente individuale (10), un sistem de distribuire a apei prin pulverizare (11), cartușe conținând o sursă solidă (12) pentru generarea hidrogenului, un rezervor presurizat de apă (4) și o valvă de dozare (2) a apei controlată electronic.

Fiecare compartiment individual (10) include un corp-suport (13) pentru cartușe (amestecul borohidruă-catalizator), acesta fiind constituit dintr-o carcasă cilindrică inoxidabilă (13), perforată lateral și prevăzută cu un capac superior, având dimensiuni (diametru și înălțime) prestabilite. Carcasa (13) are rolul de a împiedica spumarea reactantului în timpul procesului de hidroliză, astfel că îndepărtarea cartușelor uzate are loc mult mai rapid și mai ușor. Partea inferioară a fiecărui compartiment individual (10) al reactorului este prevăzută cu câte un capac (14) filetat la bază, pentru o demontare facilă și pentru re-alimentare cu cartuș nou (12).

Hidrogenul produs trece prin perforațiile carcasei (13) și este acumulat în zona superioară (17) a reactorului, fiind direcționat prin traseul de ieșire (20) către ansamblul de pile de combustibil PEM (24). O supapă de siguranță (18) este prevăzută pentru a reduce presiunea gazului în cazul unei generări masive de hidrogen.

Cartușele cu reactant (12) sunt cilindrice și conțin borohidruă de sodiu – catalizator într-un raport variabil. După ce se amestecă omogen praful se încarcă în pachete din hârtie de filtru, fără a fi presat altfel decât prin propria greutate. Această tehnologie simplă permite o bună reproductibilitate a cartușelor confecționate în ceea ce privește cantitatea de materie introdusă și o bună rezistență mecanică.

Reacția de hidroliză poate fi semnificativ accelerată folosind un catalizator metalic. Un număr mare de metale sau compuși metalici au fost raportați ca fiind activi în procesul de hidroliză catalitică a borohidruții de sodiu, în soluții alcaline și la temperatura mediului ambiant, printre acestea numărându-se Co, Ni, Co și boruri ale Ni, Ru, Pt, Pd, Pt-Ru, Pt Pd și aliaje ale acestora. Catalizatorul utilizat în cadrul prezentului sistem și descris în această invenție este acetatul de nichel hidratat, fiind ales în special pentru activitatea catalitică ridicată în reacția de hidrogenare/producere hidrogen și prețul de cost extrem de atractiv.

Mai multe teste în care s-a variat greutatea cartușului, procentul de catalizator în sursa solidă de generare a hidrogenului și debitul pentru dozarea apei au fost realizate pentru a vedea efectul fiecărui parametru asupra ratei de generare a hidrogenului. Funcție de cantitatea de apă utilizată, de

Elovd
att
Jey
MA


condițiile de reacție s-au obținut diferite debite de hidrogen dar și diferiți produși de reacție în stare solidă. Rezultatele testelor experimentale pentru un studiu de caz (sursa solidă având 15 g NaBH₄ și o cantitate variabilă de catalizator între 2 și 4.5 g) realizat în vederea optimizării unor parametri ai procesului de generare a hidrogenului sunt prezentate în figura 4.

Prin traseul de alimentare (3), apa din rezervorul sub presiune (4) se distribuie în doze controlate de către sistemul de automatizare. Apa este introdusă într-un sistem de pulverizare (11) cu șase trasee spre fiecare cartuș.

Compartimentele individuale se unesc în partea superioară a reactorului () într-o cameră comună, al cărei capac (21) se montează cu prezoane (15) și o flanșă (16). Camera cuprinde un material de uscare (silicagel) cu rolul de reținere a vaporilor de apă din hidrogenul generat. Capacul este prevăzut cu două ștuțuri pentru teacă tehnologică, suport pentru senzorul de temperatură (19) și presiune (18). Hidrogenul generat este acumulat într-un vas tampon intermediar (23) poziționat între sistemul de generare (22) și ansamblul de pile de combustibil tip PEM (24).

Controlul automat al dozării apei în reactor () se face cu un bloc electronic de control automat, o detaliere a conexiunilor fiind prezentată în figura 1. Acesta este format dintr-o valvă (2) și un tub capilar calibrat (3) care permit trecerea în doze mici a apei din recipientul sub presiune (1) către compartimentele individuale unde are loc reacția (4). Valva este controlată de un electromagnet (5) care primește o tensiune de comandă variabilă sub forma unui puls de scurtă durată de la regulatorul (9). Intervalele de timp la care se comandă valva (Perioada) sunt predeterminate și programate în memoria unui microcontroler. Lungimea și intensitatea pulsului de comandă a electromagnetului este modificată de microcontroler pe baza informației despre temperatura din compartimentele individuale de reacție (4), obținută de la traductorul (6). Dacă temperatura depășește o valoare critică presetată (95 °C) atunci impulsul de comandă către electromagnetul (5) al valvei (2) este blocat de poarta logică (8). În acest mod, accesul apei în camera de reacție (4) este blocat, reacția continuând până la epuizarea apei preexistente. Prin alegerea corectă a temperaturii de prag se evită supraîncălzirea reactorului. În același mod, prin traductorul (7) se măsoară presiunea hidrogenului din compartimentele individuale de reacție. Când volumul produs este destul de mare, adică presiunea acestuia depășește o valoare preprogramată, atunci prin poarta logică 8 se blochează lanțul de comandă al valvei (2), reacția decurgând ca mai sus. În momentul în care consumatorul preia o parte din hidrogenul generat presiunea acestuia scade, astfel încât poarta logică (8) se deschide și permite injecția de apă și reluarea producției de hidrogen. Variabilele presetate perioada – durata au fost determinate ca urmare a unor teste experimentale astfel încât generarea hidrogenului să fie maximă.

Metoda de obținere a hidrogenului conform invenției presupune următoarele etape:

1. amestecarea pulberii de borohidru de sodiu cu catalizatorul;
2. pastilarea amestecului rezultat sub formă de cartușe cilindrice;

E. Ionescu

A. Ionescu



3. introducerea cartușelor în carcusele-suport special realizate;
4. introducerea de apă prin pulverizare din partea superioară a cartușelor în doze controlate;
5. producerea reacției de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu solid de tipul boratului de sodiu.

În plus, este propusă autoreglarea procesului de generare a hidrogenului prin controlul, reglarea și dozarea apei ca reactant, un rol important avându-l optimizarea parametrilor procesului de generare (temperatură și presiune) pentru a răspunde cerințelor diferitelor aplicații comerciale.

Hidrogenul astfel generat este utilizat de către un ansamblu de pile de combustibil tip PEM pentru a produce energie, ambele fiind componente ale unui generator electric portabil (putere maximă 300W).

Avantajele invenției

Invenția prezintă avantajul că are o configurație recomandată pentru sistemele portabile de producere a energiei electrice. De asemenea, sursa solidă de generare a hidrogenului (12) este obținută din pastilarea amestecului pulbere NaBH_4 – catalizator în proporții și dimensiuni diferite de cartușe astfel încât rata de generare să fie variabilă și în concordanță cu cerințele aplicației ce îl utilizează. Un alt avantaj al invenției îl reprezintă controlul automat al dozării apei în reactor (bloc electronic de control automat) dar și integrarea unei metode de control a parametrilor de proces care este funcție de temperatura și presiunea din reactor pentru a genera hidrogen în cantitatea cerută de aplicația utilizatoare.

Exemple de aplicare a invenției

Se dă în continuare un exemplu de utilizare a generatorului de hidrogen, în legătură și cu figura 5 care prezintă o schiță a unui sistem portabil de generare a energiei electrice. Sistemul portabil de producere a energiei electrice se bazează pe conversia energiei chimice a hidrogenului în energie electrică prin intermediul pilelor de combustibil. Pila de combustibil (24) are nevoie de hidrogen pentru a produce energie astfel că pornește sistemul de generare a hidrogenului (22) pentru a-i furniza cantitatea cerută de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție. Atunci când nu se mai dorește producerea de energie electrică, pila de combustibil (24) se oprește și determină implicit și oprirea generatorului de hidrogen (1).

Astfel, funcție de cerințele de energie ale utilizatorului final, ansamblul de pile de combustibil (24) stabilește cât hidrogen trebuie să producă reactorul de hidroliză (1). Sistemul portabil de generare a energiei electrice dispune, de asemenea, de un sistem de baterii (28) și de un sistem integrat de management al puterii (26) care are rolul de a monitoriza permanent nivelul de încărcare al bateriilor (28). Atunci când tensiunea în sistemul de baterii scade sub o valoare setată, pila de combustibil (24) pornește automat pentru a reîncărca bateriile (27). Atunci când pila de combustibil (24) are nevoie de hidrogen pornește reactorul de hidroliză (1) pentru a obține cantitatea cerută de hidrogen. În

Elacl et

Hy J...

MS



momentul în care bateriile (28) ating nivelul maxim de încărcare, pila de combustibil (24) se oprește și ca atare și sistemul de generare a hidrogenului (22). În acest mod se obține energie sigură și continuă.

Descrierea desenelor

Desenele însoțitoare, care sunt încorporate și fac parte din prezenta cerere, servesc la explicarea principiilor care stau la baza invenției și la exemplificarea modalității de integrare într-o aplicație concretă de generare a energiei electrice.

Figura 1 prezintă schema bloc a sistemului de generare a hidrogenului

Figura 2 prezintă o vedere tri-dimensională asupra generatorului de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție.

Figura 3 prezintă o secțiune transversală a generatorului de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție și figura 2.

Figura 4 prezintă rezultatele testelor experimentale realizate în privința generării hidrogenului pentru o cantitate fixă de NaBH_4 și o cantitate variabilă de catalizator

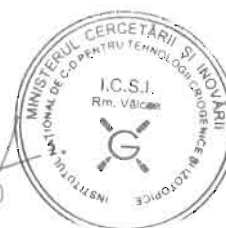
Figura 5 prezintă un exemplu de sistem portabil de generare a energiei bazat pe un sistem de generare a hidrogenului și un ansamblu de pile de combustibil

Eloard

at

Handwritten signature

Handwritten initials



BIBLIOGRAFIE

- "Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliză", cerere de brevet A2/2010 125540
- "Sistem electrocatalitic de generare a hidrogenului din apă și din hidrocarburi lichide", cerere de brevet A2/2010 125541
- "Procedeu și instalație de disociere a apei) are la bază aplicarea unui camp electric pulsatoriu", cerere de brevet A2/2010 125721
- "Procedeu și generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice și apă", cerere de brevet A0/2015 130107
- "Portable Hydrogen Generator", brevet US 6932847 B2/2005
- "Hydrogen Generator", US 7901818 B2/2011
- "A System for Hydrogen Generation," 2000, US No. 09 979363/2000

Elena H

M. J. H.



Revendicări:

1. Un sistem de generare a hidrogenului **caracterizat prin aceea că**, are în componența sa:
 - Un reactor cu 6 compartimente individuale;
 - Un sistem de distribuire a apei prin pulverizare;
 - Un sistem electronic de control al dozării apei;
 - Cartușe conținând o sursă solidă de producere a hidrogenului;
 - Rezervor presurizat de apă.
2. Sistem conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sursa solidă de producere a hidrogenului este un amestec de borohidruță de sodiu și catalizator (acetat de nichel hidratat).
3. Sistem conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, reglarea și dozarea debitului de apă pentru reacția de hidroliză are loc printr-o metodă controlată electronic.
4. Sistem conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, s-a dezvoltat o metodă de control cu intercondiționarea parametrilor de proces (temperatura și presiune) din reactor pentru a genera hidrogen în cantitatea solicitată de aplicația utilizatoare (ansambluri de pile de combustibil sau orice alt dispozitiv ce necesită hidrogen)



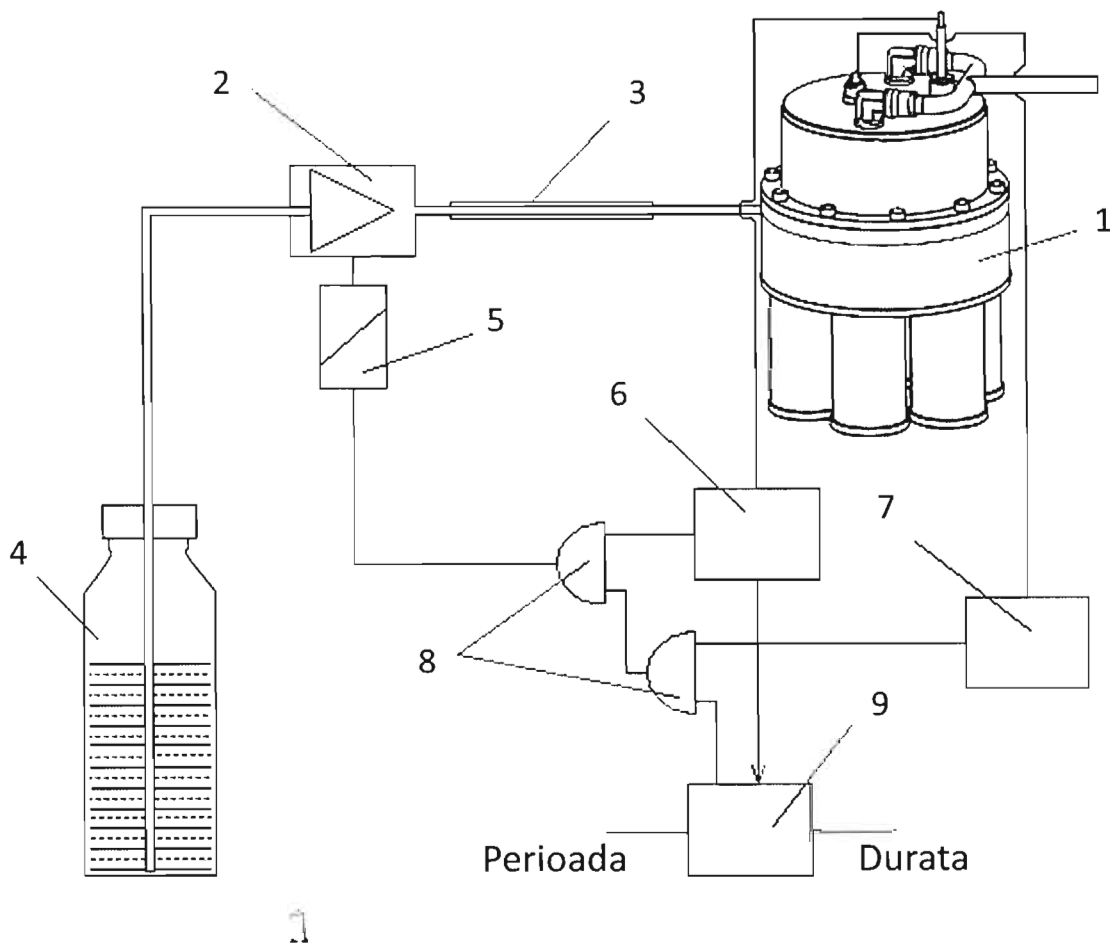


Figura 1 Schemă bloc pentru sistemul de generare a hidrogenului

Elaud

Ar



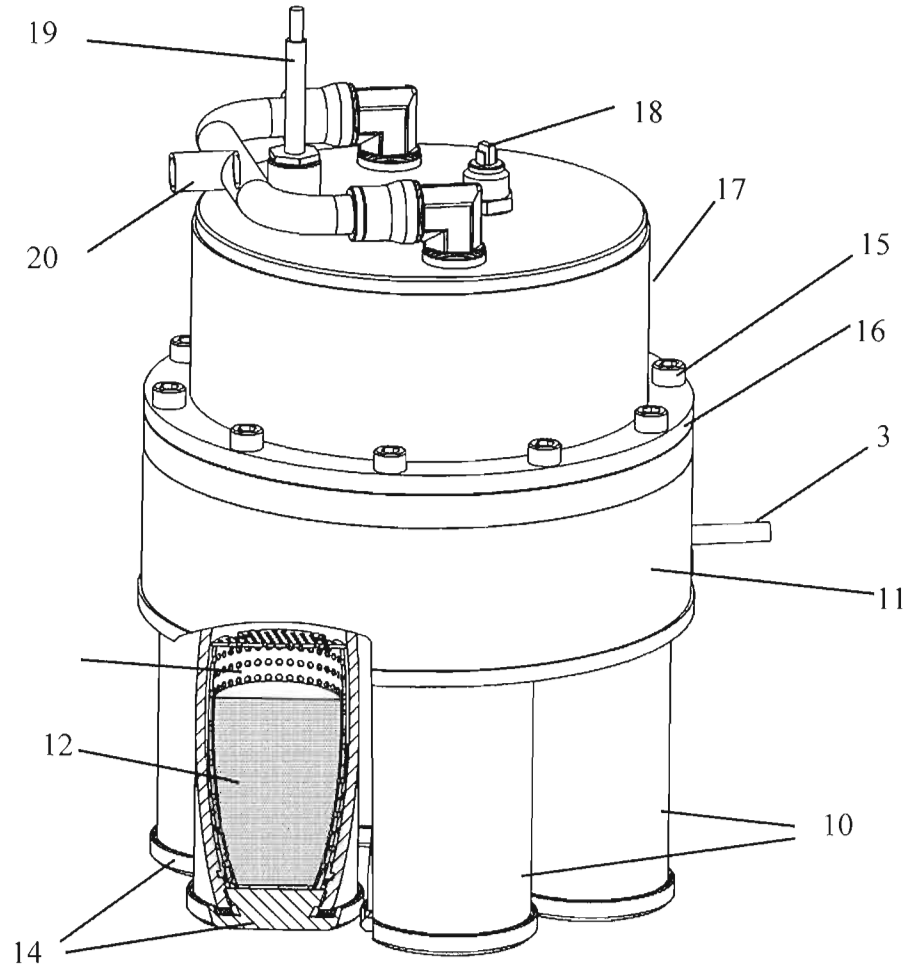


Figura 2 Vedere tri-dimensională asupra generatorului de hidrogen

Elad

A

Stu B O M



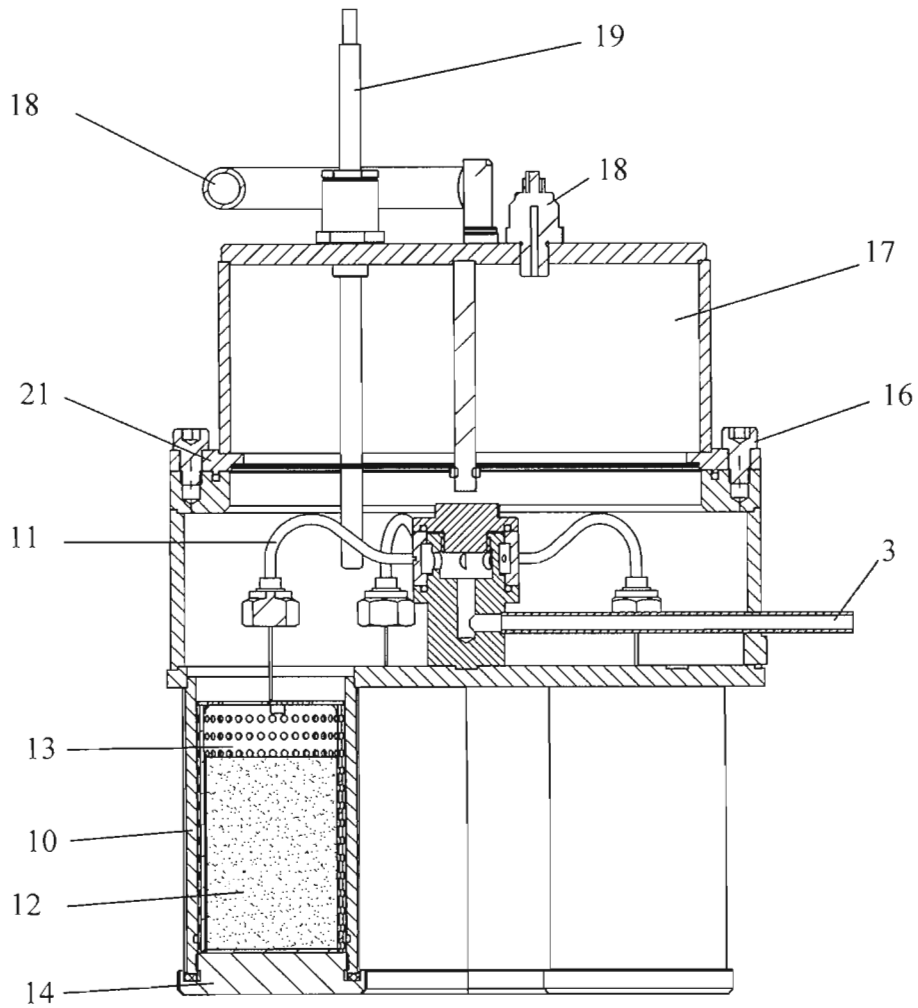


Figura 3 Secțiune transversală a generatorului de hidrogen

Elored

ott

Am J...



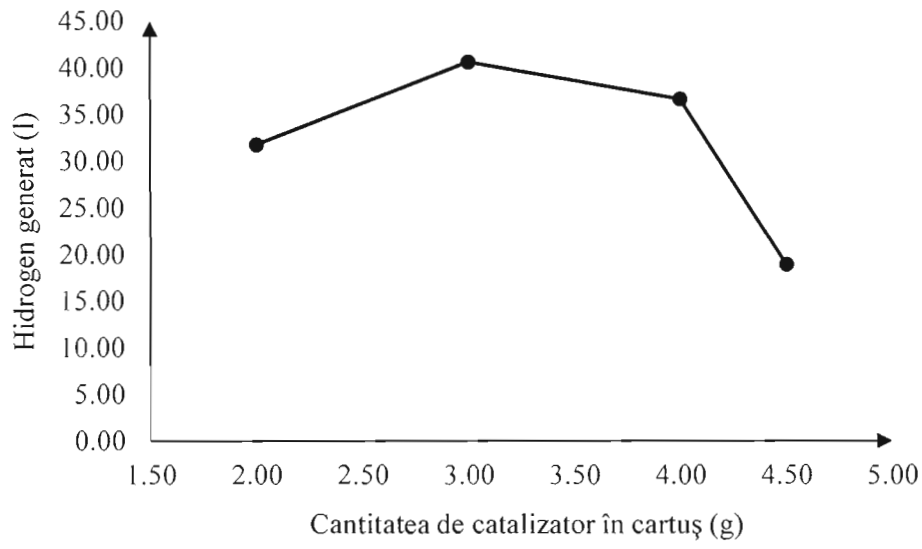


Figura 4 Hidrogen generat pentru o sursă solidă având 15g NaBH₄ și o cantitate variabilă de catalizator

Elvira et al. Au JG



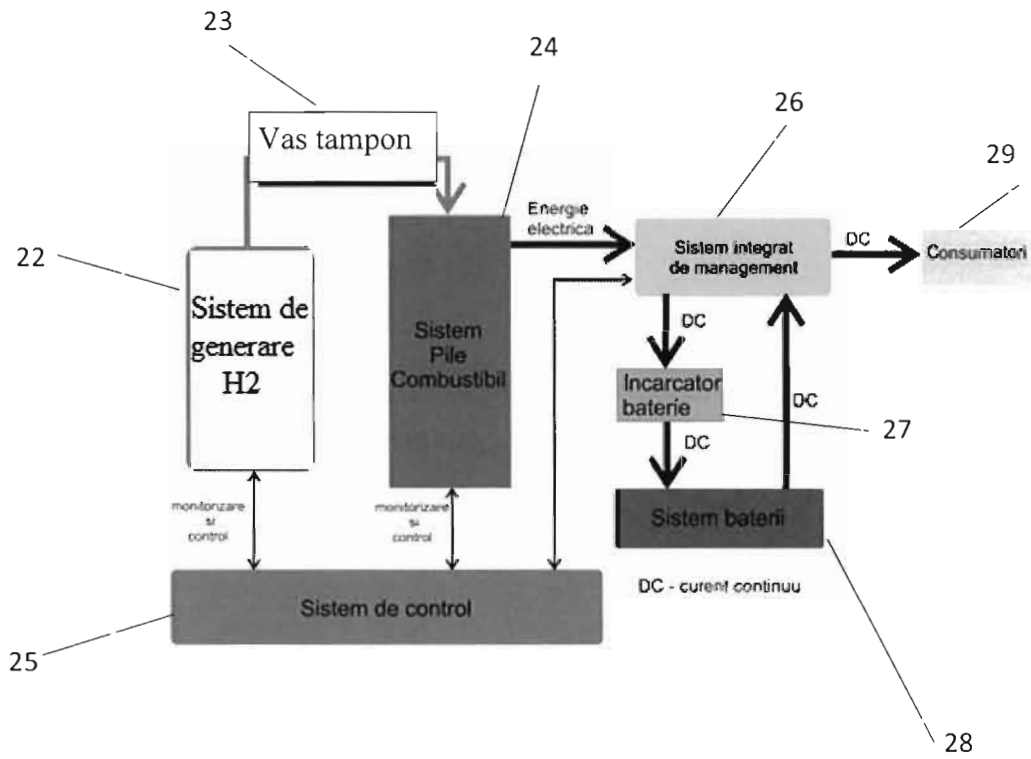


Figura 5 Sistem portabil de generare a energiei cu generator de hidrogen și ansamblu de pile de combustibil

Electrochimic

The image shows a handwritten signature in cursive script, followed by an official circular stamp. The stamp contains the text: "MINISTERUL CERCETĂRII ȘI INOVĂRII", "I.C.S.I. Rm. Valcea", and "INSTITUTUL NAȚIONAL DE CUPRINTU TEHNOLOGIC ȘI CERCETĂRI ÎN REZOLUȚIE".

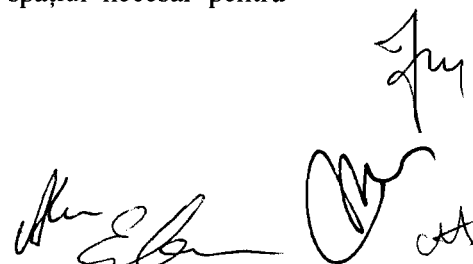
Metodă și sistem de generare a hidrogenului prin hidroliza borohidruirii de sodiu

Invenția se referă la o metodă și la un sistem de producere a hidrogenului prin hidroliza catalitică a borohidruirii de sodiu. Hidrogenul generat poate avea o multitudine de utilizări, fiind combustibil sau materie primă pentru o serie de aplicații și procese industriale, utilizarea lui pentru a alimenta pilele de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni în vederea producerii de energie electrică fiind doar una dintre aceste aplicații.

În aplicațiile tehnice, generarea hidrogenului trebuie să se facă ușor, rapid și mai ales controlabil. Utilizarea hidrogenului în aplicații energetice întâmpină o serie de obstacole legate de depozitarea, transportul sau distribuția acestuia. Prezenta invenție rezolvă problema alimentării cu hidrogen a aplicațiilor energetice propunând o metodă și un sistem de generare a hidrogenului prin folosirea unei metode eficiente de conversie chimică, și anume generarea prin hidroliza borohidruirii de sodiu (NaBH_4). Avantajele acestei soluții tehnice față de alternative precum: electroliza, fotoelectroliza sau bioelectroliza, constau într-un volum mai mic al infrastructurii necesare, precum și în utilizarea unor condiții de temperatură și presiune ce nu impun cerințe de funcționare deosebite.

Este cunoscut un dispozitiv pentru obținerea hidrogenului prin fotoelectroliză în brevetul RO 125540 B1/2013, însă soluția propusă are ca particularitate faptul că eficiența de conversie fotoelectrochimică pentru energia solară este determinată în principal de fotosensibilitatea fotoelectrodului. Captarea energiei luminii și inducerea reacțiilor redox pentru hidrogen și oxigen presupune utilizarea fotocatalizatorilor pe bază de semiconductori. Necesitatea de a optimiza simultan caracteristici foarte importante ale acestor sisteme face ca producerea hidrogenului să fie considerată un proces dificil.

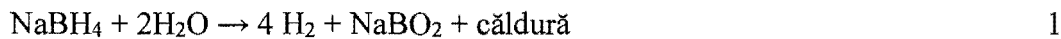
Un alt sistem electrocatalitic propus pentru obținerea hidrogenului din apă sau din hidrocarburi lichide, prezentat în brevetul RO 125541 B1/2012, necesită conectarea la o sursă electrică de curent continuu și prezintă o configurație și o modalitate de operare ce nu pot fi adecvate pentru sistemele de producere a energiei pe bază de pile de combustibil cu membrană schimbătoare de protoni. O altă invenție bazată pe disocierea apei în hidrogen și oxigen, prezentată în brevetul RO 125721 B1/2011, are la bază aplicarea unui câmp electric pulsatoriu, iar instalația are în componență sa pe lângă alte componente și un transformator și 2 pompe (de compresie pentru lichefierea gazelor și de vidare a vaselor colectoare) ceea ce o face inefficientă pentru utilizarea într-un sistem portabil de generare a energiei pentru că parte din energia generată ar trebui utilizată pentru a alimenta aceste elemente, iar spațiul necesar pentru



includerea acestor componente ar fi destul de mare ceea ce ar duce la mărirea volumului și a greutateii.

Într-o altă invenție, cerere de brevet A0/2015 130107, se prezintă un procedeu și un generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice de aluminiu (Al) și apă. Deșeurile metalice de Al provin din diverse domenii (automobile, conserve, construcții) și necesită mărunțirea și măcinarea până când diametrul lor este mai mic de 0.1mm, utilizând o moară cu bile. Pentru a favoriza declanșarea reacției de generare a hidrogenului este necesară activarea particulelor de Al (măcinarea îndepărtează stratul protector de pe suprafața particulelor) și trebuie asigurată alcalinitatea mediului. De asemenea, reacțiile legate de Al pot elibera cantități mari de gaze potențial toxice și/sau inflamabile, ceea ce face ca generarea hidrogenului prin acest procedeu pentru aplicații energetice nepoluante bazate pe pile de combustibil să nu fie adecvată.

Borohidrura de sodiu este considerată un material excelent de stocare/generare a hidrogenului datorita avantajelor pe care le are (capacitate mare de stocare, posibilitate de regenerare). Cantitatea teoretică de hidrogen eliberată prin hidroliza NaBH_4 , conform reacției 1, este de aproximativ 10.8% (procente masice), din care jumătate din hidrogenul eliberat provine de la apă (H_2O). Ideal, un mol de borohidruă de sodiu reacționează cu 2 moli de apă pentru a elibera 4 moli de hidrogen:



S-au dezvoltat diferite sisteme de generare a hidrogenului din borohidruă de sodiu, de exemplu, brevetele US 6932847 B2/2005 și US 7901818 B2/2011, care se bazează pe soluții diluate de borohidruă de sodiu (10-30% NaBH_4), aceasta fiind o limitare pentru anumite aplicații, având în vedere densitatea de energie relativ mică a combustibilului lichid diluat. În brevetul US 6534033 B1/2003, generatorul trebuie să fie poziționat vertical pentru a preveni contactul nedorit al combustibilului cu catalizatorul, ce ar reprezenta un impediment în includerea generatorului într-un sistem portabil de producere a energiei.

Scopul invenției constă în obținerea unei metode de generare a hidrogenului utilizând o sursă solidă de producere a acestuia și a unui sistem de producere a hidrogenului cu o rată de generare variabilă, funcție de cerințele aplicației pe care trebuie să o alimenteze, folosind un amestec de pulbere de borohidruă de sodiu și catalizator, în proporții diferite, amestec pastilat sub formă de cartușe cu diferite dimensiuni.

Invenția rezolvă problema generării hidrogenului, prin utilizarea unui sistem cu o configurație recomandată pentru aplicațiile portabile de producere a energiei electrice și a unei

surse solide de obținere a hidrogenului, în condițiile controlului electronic al dozării apei și al parametrilor de proces (temperatura și presiunea).

Sistemul de generare a hidrogenului (22), conform figurilor 1-5, este format dintr-un reactor (1) cu șase compartimente (10) individuale, un sistem de distribuire a apei prin pulverizare (11), cartușe (12) conținând o sursă solidă (borohidruură-catalizator) pentru generarea hidrogenului, un rezervor sub presiune (4) cu apă și o valvă de dozare (2) a apei controlată electronic. Fiecare compartiment individual (10) include o carcasă (13) cilindrică inoxidabilă perforată lateral care reprezintă suportul pentru cartușe (12). Carcasa (13) are rolul de a împiedica spumarea reactantului în timpul procesului de hidroliză, astfel că îndepărtarea cartușelor (12) uzate are loc mult mai rapid și mai ușor. Partea inferioară a fiecărui compartiment individual (10) al reactorului este prevăzută cu câte un capac (14) filetat la bază, pentru o demontare facilă și pentru re-alimentare cu cartuș nou (12). Hidrogenul produs trece prin perforațiile carcasei (13) și este acumulat în zona superioară (17) a reactorului, fiind direcționat prin traseul de ieșire H₂ (20) către vasul tampon (23) și apoi către ansamblul de pile de combustibil (24). O supapă (18) de supra-presiune este prevăzută pe capacul (21) reactorului (1) ca o măsură de siguranță pentru a reduce presiunea gazului în cazul unei generări masive de hidrogen. Prin tubul capilar (3) calibrat, apa din rezervorul sub presiune (4) se distribuie în doze controlate prin intermediul sistemului de control (25) automatizat în sistemul de distribuire a apei prin pulverizare (11) ce are șase trasee, câte unul spre fiecare cartuș (12).

Compartimentele individuale (10) se unesc în partea superioară a reactorului (1) într-o cameră comună, al cărei capac (21) se montează cu prezoane (15) și o flanșă (16). Camera cuprinde un material de uscare (silicagel) cu rolul de reținere a vaporilor de apă din hidrogenul generat. Capacul este prevăzut și cu senzor de temperatură (19) pe lângă cel de presiune (18). Hidrogenul generat este acumulat într-un vas tampon intermediar (23) poziționat între sistemul de generare a hidrogenului (22) și ansamblul de pile de combustibil (24).

Dozarea apei în reactor (1) se realizează, conform fig. 1-5, cu ajutorul sistemului de control (25) automatizat astfel: valva (2) și tubul capilar (3) calibrat permit trecerea în doze mici a apei din rezervorul sub presiune (4) cu apă către compartimentele individuale (10) unde are loc reacția chimică. Valva (2) este controlată de un electromagnet (5) care primește o tensiune de comandă variabilă sub forma unui puls de scurtă durată de la regulatorul (9). Intervalele de timp la care se comandă valva (2) (Perioada) sunt predeterminate și programate în memoria unui microcontroler. Lungimea și intensitatea pulsului de comandă a electromagnetului este modificată de microcontroler pe baza informației despre temperatura din compartimentele individuale (10) unde are loc reacția chimică, obținută de la traductor (6).

Dacă temperatura depășește o valoare critică presetată (95 °C) atunci impulsul de comandă către electromagnetul (5) al valvei (2) este blocat de poarta logică (8). În acest mod, accesul apei în compartimentele individuale (10) este blocat, reacția continuând până la epuizarea apei preexistente. Prin alegerea corectă a temperaturii de prag se evită supraîncălzirea reactorului (1). În același mod, prin traductorul (7) se măsoară presiunea hidrogenului din compartimentele individuale (10) unde are loc reacția. Când volumul produs este destul de mare, adică presiunea acestuia depășește o valoare preprogramată, atunci poarta logică (8) blochează lanțul de comandă al valvei (2), reacția decurgând ca mai sus. În momentul în care consumatorul preia o parte din hidrogenul generat presiunea acestuia scade, astfel încât poarta logică (8) se deschide și permite injecția de apă și reluarea generării de hidrogen. Variabilele presetate perioada – durata au fost determinate ca urmare a unor teste experimentale astfel încât să maximizăm volumul de hidrogen generat.

Cartușele (12) cu reactant sunt cilindrice și conțin un amestec de borohidru de sodiu și catalizator (acetat de nichel hidratat) într-un raport variabil. După ce se amestecă omogen pulberea de NaBH_4 cu catalizatorul, se pastilează amestecul rezultat prin încărcarea lui în pachete din hârtie de filtru, fără a fi presat altfel decât prin propria greutate. Această tehnologie simplă permite o bună reproductibilitate a cartușelor (12) confecționate în ceea ce privește cantitatea de materie introdusă și o bună rezistență mecanică. Catalizatorul metalic accelerează semnificativ reacția de hidroliză, printre metalele sau compușii metalici raportați ca fiind activi în soluții alcaline și la temperatura mediului ambiant numărându-se Co, Ni, Co și boruri ale Ni, Ru, Pt, Pd, Pt-Ru, Pt Pd și aliaje ale acestora. Catalizatorul utilizat în cadrul prezentului sistem și descris în această invenție, acetatul de nichel hidratat, este ales în special pentru avantajele sale în ceea ce privește activitatea catalitică ridicată în reacția de producere a hidrogenului și prețului scăzut.

Metoda de obținere a hidrogenului conform invenției presupune: amestecarea pulberii de NaBH_4 cu catalizatorul, pastilarea amestecului rezultat sub formă de cartușe (12) cilindrice, introducerea cartușelor (12) în compartimentele individuale (10) ale reactorului (1), introducerea apei, ca reactant, din rezervorul sub presiune (4) în doze controlate prin intermediul sistemului (11) de distribuire a apei prin pulverizare; declanșarea procesului de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu de tipul boratului de Na, cantitatea de hidrogen generată de sistem putând fi controlată prin dozarea apei ca reactant și prin optimizarea parametrilor de proces cum sunt temperatura și presiunea.

Mai multe teste în care s-a variat greutatea cartușului (12), între 10 g și 60 g, greutatea catalizatorului în cartuș, între 2 și 4.5 g, și debitul pentru dozarea apei, între 10 și 60 ml, au fost

realizate pentru a vedea efectul fiecărui parametru asupra volumului de hidrogen generat, limitele de generare fiind între 140 de litri și 850 de litri de H_2 . Un exemplu de aplicare al invenției în ceea ce privește metoda de generare a hidrogenului pentru un singur cartuș (12) în interiorul reactorului (1) este prezentat în fig. 4, fiind evidențiate rezultatele testelor experimentale pentru un studiu de caz având sursa solidă cu 15 g de $NaBH_4$ și o cantitate variabilă de catalizator între 2 și 4.5 g. Un volum generat de hidrogen între 20 și 41 de litri se poate observa, testele conducând și la optimizarea cantității de catalizator (3 g).

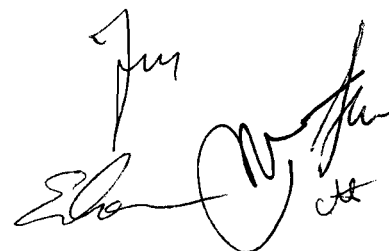
Sistemul de generare a hidrogenului (22) conform invenției prezintă avantajul că are o configurație recomandată pentru sistemele portabile de producere a energiei electrice. De asemenea, posibilitatea de a varia cantitatea de pulbere de $NaBH_4$ și de catalizator într-un cartuș (12), controlul automat al dozării apei în reactor și controlul parametrilor de proces (temperatura și presiunea) conduc la o rată variabilă de generare a hidrogenului, ceea ce este în concordanță cu cerințele aplicațiilor portabile de producere a energiei și reprezintă un avantaj semnificativ.

Se dă în continuare un exemplu de utilizare a sistemului de generare a hidrogenului (22), în legătură și cu fig. 5 care prezintă o schiță a unui sistem portabil de producere a energiei electrice. Sistemul portabil de producere a energiei electrice se bazează pe conversia energiei chimice a hidrogenului în energie electrică prin intermediul ansamblurilor de pile de combustibil (24). Ansamblul de pile de combustibil (24) are nevoie de hidrogen pentru a produce energie astfel că pornește sistemul de generare a hidrogenului (22) pentru a-i furniza cantitatea cerută de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție. Atunci când nu se mai dorește producerea de energie electrică, ansamblul de pile de combustibil (24) se oprește și determină implicit și oprirea sistemului de generare a hidrogenului (22).

Astfel, funcție de cerințele de energie ale utilizatorului final, ansamblul de pile de combustibil (24) stabilește cât hidrogen trebuie să producă reactorul (1) de hidroliză. Sistemul portabil de producere a energiei electrice dispune, de asemenea, de un sistem de baterii (27) și de un sistem integrat de management al puterii (26) care are rolul de a monitoriza permanent nivelul de încărcare al sistemului de baterii (27). Atunci când tensiunea în sistemul de baterii scade sub o valoare setată, ansamblul de pile de combustibil (24) pornește automat pentru a reîncărca sistemul de baterii (27). Atunci când ansamblul de pile de combustibil (24) are nevoie de hidrogen pornește sistemul de generare a hidrogenului(22), și implicit reactorul (1) pentru a obține cantitatea cerută de hidrogen. În momentul în care sistemul de baterii (27) atinge nivelul maxim de încărcare, ansamblul de pile de combustibil (24) se oprește, urmată de oprirea sistemului de generare a hidrogenului (22). În acest mod se obține energie sigură și continuă.

BIBLIOGRAFIE

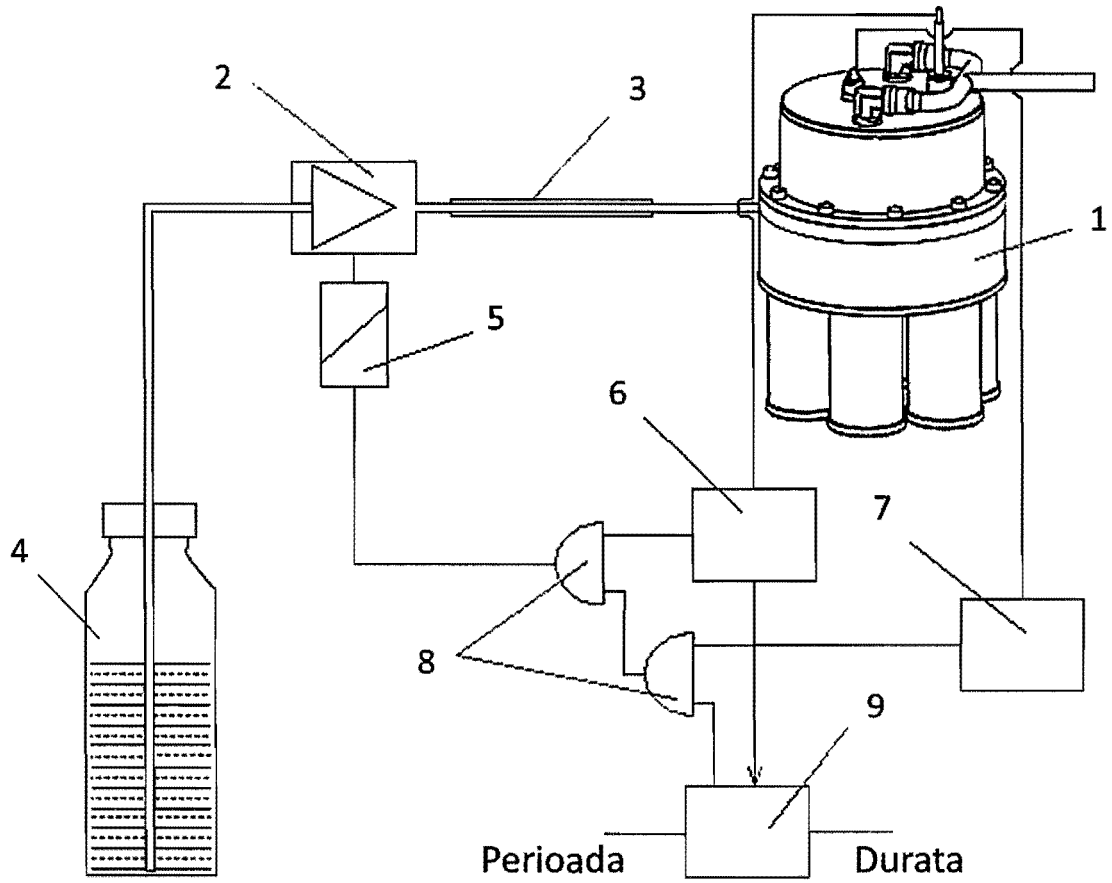
1. "Dispozitiv pentru producerea hidrogenului prin fotoelectroliză", Brevet de invenție 125540 B1, 2013
2. "Sistem electrocatalitic de generare a hidrogenului din apă și din hidrocarburi lichide", Brevet de invenție 125541 B1, 2012
3. "Procedeu și instalație de disociere a apei", Brevet de invenție 125721 B1, 2011
4. "Procedeu și generator pentru obținerea hidrogenului din deșeuri metalice și apă", cerere de brevet A0/2015 130107
5. "Portable Hydrogen Generator", Brevet de invenție US 6932847 B2, 2005
6. "Hydrogen Generator", Brevet de invenție US 7901818 B2, 2011
7. "System for Hydrogen Generation", Brevet de invenție US 6534033 B1, 2003



REVENDICĂRI

1. Metodă de generare a hidrogenului prin hidroliza borohidruirii de sodiu, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: se amestecă pulberea de NaBH_4 cu catalizatorul (acetat de nichel hidratat), se pastilează amestecul rezultat sub formă de cartușe (12) cilindrice, se introduc cartușele (12) în compartimentele individuale (10) ale reactorului (1), se introduce apa ca reactant din rezervorul sub presiune (4) în doze controlate prin intermediul sistemului (11) de distribuire a apei prin pulverizare; se declanșează procesul de hidroliză care duce la obținerea de hidrogen și a unui reziduu de tipul boratului de Na, cantitatea de hidrogen generată de sistem putând fi controlată prin dozarea apei ca reactant și prin optimizarea parametrilor de proces cum sunt temperatura și presiunea.
2. Sistem de generare a hidrogenului **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-un reactor (1) cu șase compartimente (10) individuale, un rezervor sub presiune (4) cu apă, o valvă (2) controlată de un electromagnet (5) și un regulator (9) pentru dozarea apei, un tub capilar (3) calibrat ce permite trecerea apei dozate din rezervorul sub presiune (4) către compartimentele individuale (10) unde are loc reacția chimică, un traductor de temperatură (6), un traductor de presiune (7) și două porți logice (8) care comandă valva (2).





1

Figura 1 Schemă bloc pentru sistemul de generare a hidrogenului

Handwritten signature and initials

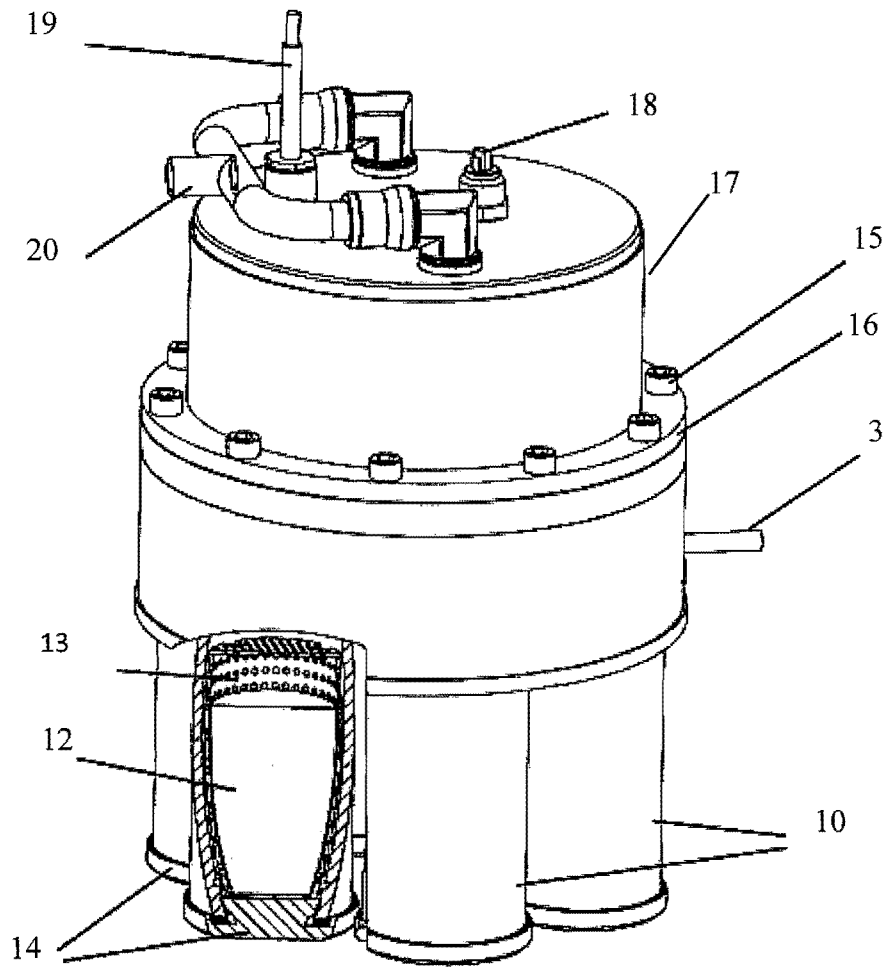


Figura 2 Vedere tri-dimensională asupra generatorului de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție.

[Handwritten signature]
Eduard [unclear]

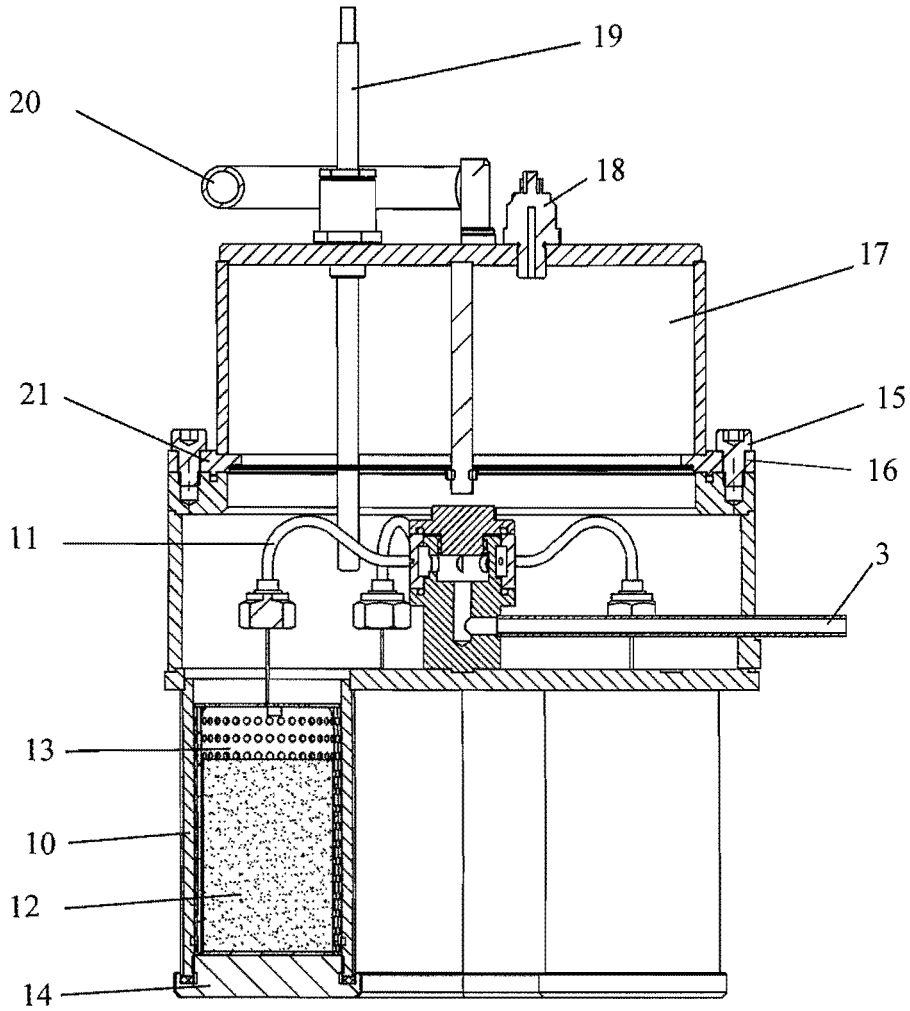


Figura 3 Secțiune transversală a generatorului de hidrogen, în concordanță cu prezenta invenție și figura 2.

Handwritten signature and initials:
7/4
Eduard

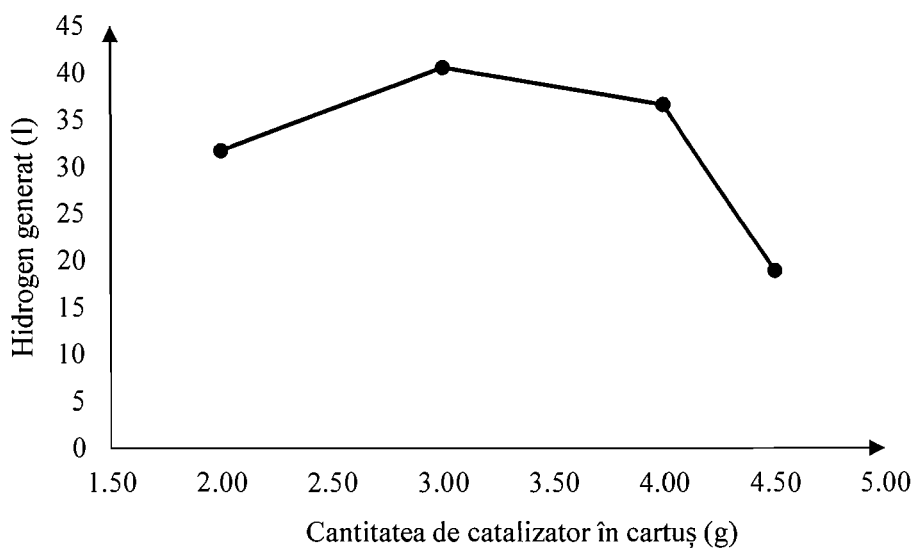


Figura 4 Hidrogen generat pentru un cartuș având 15g NaBH_4 și o cantitate variabilă de catalizator

Fig
Educația

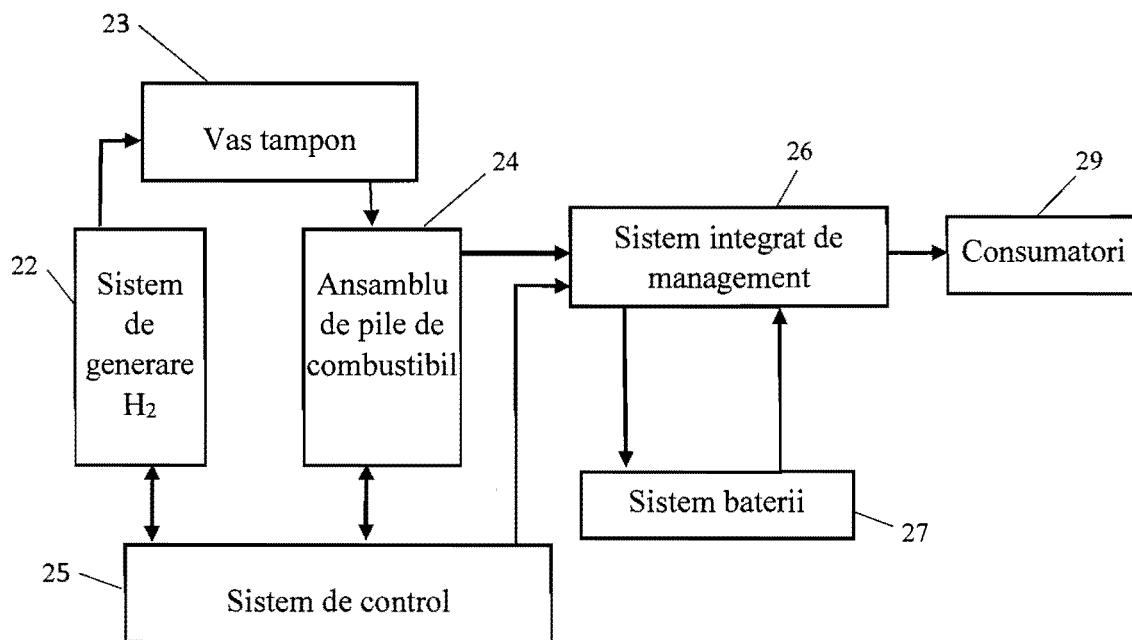


Figura 5 Sistem portabil de producere a energiei