

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00633

(22) Data de depozit: 12/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPi nr. 3/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• URSU DANIEL HORĂȚIU,
STR. LEV TOLSTOI NR. 13, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;

• BĂNICĂ RADU, STR.HOREA NR.180,
DEVA, HD, RO;
• NYARI TEREZIA, STR.AȘTRILOR NR.24,
AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO;
• MICLAU MARINELA,
ALEEA STUDENȚILOR NR. 25, BL. G,
AP. 309, TIMIȘOARA, TM, RO;
• LINUL PETRICĂ, NR.194, SAT BĂCĂINȚI,
COMUNA ȘIBOT, AB, RO;
• PASCARIU MIHAI-COSMIN, PIAȚA UTA,
BL. U6, SC. B, ET. IV, AP. 14, ARĂD, AR,
RO;
• SVERA PAULA,
STR. ALEXANDRA INDRIES NR. 10, BL. L,
AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) INSTALAȚIE MOBILĂ DE PRODUCERE FOTOCATALITICĂ
A HIDROGENULUI UTILIZÂND ENERGIA SOLARĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație mobilă de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară. Instalația conform invenției cuprinde: un vas (1) de amestecare în care este stocată o suspensie de fotocatalizator ce este pompată cu ajutorul unei pompe (2) cu diafragmă într-un fotoreactor (3) prevăzut cu serpentină (4) de răcire, vasul (1) de amestecare având și rolul unui separator gaz-lichid, un rezervor (8) în care este depozitat un lichid de răcire ce este condus în fotoreactor (3) cu ajutorul unei pompe (9) de apă, realizând în acest fel o temperatură optimă pe întreaga suprafață a fotoreactorului (3), în timpul procesului de obținere a hidrogenului prin fotocataliză, un concentrator (10) solar, cu formă parabolică, pe care este montat fotoreactorul (3), ansamblul format din fotoreactor (3) și concentratorul (10) solar fiind amplasat pe un telescop (11) care poate urmări radiația solară pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză, hidrogenul produs fiind separat în vasul (1) de amestecare, și purificat într-un barbotor (12), iar presiunea hidrogenului în vasul (1) de amestecare și în fotoreactor (3) fiind menținută constantă cu ajutorul unui regulator (14) de presiune, și al unei pompe (15) de hidrogen, fiind aspirat printr-o electrovalvă (16) și refulat printr-o altă electrovalvă (17) într-un rezervor (18) de stocare, din

care este recirculat cu ajutorul unei pompe (19) cu membrană, prin compartimentul anodic al unei pile de combustie (20) hidrogen-aer, revenind după consumul parțial, determinat de rezistența circuitului electric al pilei de combustie (20), apa formată în pila de combustie (20) fiind separată de hidrogenul recirculat într-un separator gaz-lichid (21) inseriat cu pila de combustie (20), întregul ansamblu fiind conectat la o baterie (24) solară ce este încărcată cu ajutorul unui panou (25) solar.

Revendicări: 7
Figuri: 2

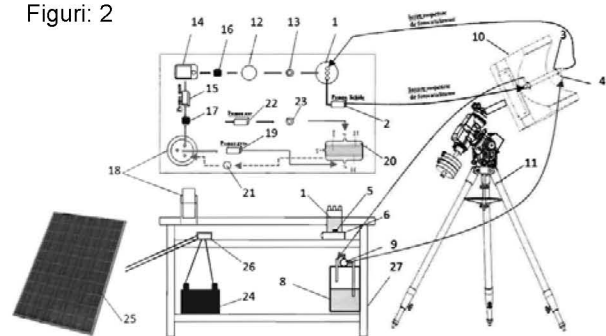


Fig. 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2017 ee 6.33
Data depozit	12 -09- 2017

DESCRIEREA INVENȚIEI

Titlul invenției:

INSTALAȚIE MOBILĂ DE PRODUCERE FOTOCATALITICĂ A HIDROGENULUI UTILIZÂND ENERGIA SOLARĂ

Daniel URSU, Radu BĂNICĂ, Terezia NYARI, Marinela MICLAU, Petrică LINUL, Mihai-Cosmin PASCARIU, Paula SVERA

Domeniul tehnic: producerea de hidrogen prin fotocataliză

Invenția se referă la o instalație **mobilă autonomă eficientă** de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară, stocarea și transformarea hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.

Stadiul tehnicii

Energia este o parte esențială a productivității și este la fel de importantă ca și materiile prime. Astăzi, cea mai mare parte a energiei pe care o folosim provine de la combustibilii fosili, care nu sunt considerați ideali din mai multe motive. În primul rând, arderea combustibililor fosili (cum ar fi cărbunele și petrolul) produce dioxid de carbon (CO₂), unul dintre principalele gaze cu efect de seră care provoacă schimbările climatice [1]. În al doilea rând, cantitatea de combustibil fosil pe Pământ este limitată și va fi epuizată într-o bună zi [2]. Pentru a înlocui sau a reduce utilizarea combustibililor fosili, s-au dezvoltat surse de energie alternative, regenerabile, care au emisii reduse de carbon în comparație cu cele convenționale.

Hidrogenul ar putea reprezenta combustibilul ideal întrucât este elementul cel mai abundent și există atât în apă, cât și în biomasă. În plus, are un randament ridicat de energie (122 kJ/g) în comparație cu alți combustibili, cum ar fi benzina (40 kJ /g). În al treilea rând, este ecologic deoarece utilizarea sa în formă finală nu va produce poluanți, gaze cu efect de seră și nici un efect nociv asupra mediului înconjurător.

Una dintre metodele cele mai ecologice de obținere a hidrogenului este prin fotocataliză utilizând radiația solară. Soarele reprezintă o sursă abundentă de energie, care poate fi transformată în energie electrică direct (prin efect fotovoltaic) sau în căldură utilizând dispozitive cum ar fi celulele solare [3] sau concentratorii [4].

Astfel, se poate crea un sistem autonom de generare a energiei electrice care să

utilizeze hidrogenul, care elimină problemele legate de producerea, transportul și realimentarea gazului hidrogen, putând fi folosit în diferite sisteme care au nevoie de o sursă suplimentară de curent pentru a se autoîntreține.

Din cunoștințele noastre, pe plan național nu s-a realizat până în prezent o astfel de instalație mobilă de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară.

Pe plan internațional există câteva patente în acest domeniu. Astfel, documentul **a 2004 00377 A2** se referă la un procedeu și la o instalație pentru obținerea hidrogenului prin foto-disocierea apei, utilizând drept fotocatalizatori compuși anorganici și iradiere cu UV în domeniul 300-400 nm. Această instalație prezintă dezavantajul că este fixă, netransportabilă, iar alimentarea ei se face de la rețeaua de energie electrică. Un alt dezavantaj al instalației este faptul că se folosește doar iradiere UV în domeniul 300-400 nm, care reprezintă doar cca. 4% din spectrul solar terestru.

De asemenea, documentul **WO2002022497A1** se referă la un aparat fotocatalitic pentru producerea de hidrogen din apă sau soluții apoase de compuși organici prin utilizarea energiei luminoase. Acesta invenție are avantajul că folosește lumină concentrată datorată concentratorului pe suprafața căruia este montat fotoreactorul. Aceasta invenție prezintă, însă, o serie de dezavantaje. În primul rând, lumina concentrată cu ajutorul concentratorului solar pe suprafața fotoreactorului conduce la o creștere semnificativă a temperaturii în acesta, ceea ce poate modifica foarte mult cantitatea de hidrogen degajat. Al doilea dezavantaj este faptul că, dacă procesul de fotocataliză s-ar efectua pe o perioadă mai lungă de timp, radiația solară nu ar mai fi aceeași datorită faptului că nu există un sistem care să urmărească mișcarea soarelui pe tot parcursul procesului.

Documentul **US5232682A** se referă la o instalație de producere a hidrogenului din metanol unde se folosește un modul de încălzire pentru producerea de vapori. Această instalație prezintă dezavantajul că metanolul se descompune în vapori și poate exista pericol de explozie.

Instalația și procedeul aferent de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară conform invenției de față elimină dezavantajele procedeelelor menționate mai sus, după cum rezultă din cele ce urmează.

Problema tehnică

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unei instalații mobile autonome eficiente de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară și transformarea hidrogenului obținut în energie electrică cu ajutorul unei pile de

combustie.

Soluțiile propuse pentru rezolvarea problemei tehnice sunt:

1. realizarea unui fotoreactor cu recuperarea căldurii din interior pentru a obține o temperatură constantă pe tot parcursul procesului fotocatalitic;
2. montarea fotoreactorului pe un concentrator solar pentru a avea o intensitate mare de iradiere și, prin urmare, o eficiență mare de degajare de hidrogenului.
3. montarea ansamblului fotoreactor-concentrator pe un telescop (de exemplu, de tip AZ-EQ6 SynScan GPS - Sky-Watcher) care poate urmări mișcarea soarelui pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză.
4. realizarea unui modul utilizând panouri fotovoltaice pentru producerea de energie electrică precum și stocarea energiei electrice produse cu ajutorul unor acumulatori. Astfel, instalația poate funcționa autonom, fără a fi necesară conectarea ei la rețeaua de energie electrică.
5. realizarea unui modul pentru transformarea hidrogenului produs prin fotocataliză în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.
6. montarea întregului ansamblu pe un suport transportabil asigurându-se mobilitatea instalației.

Funcționarea instalației

Instalația conform invenției este prezentată schematic în **figura 1**.

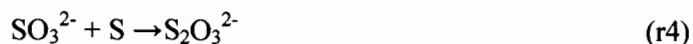
Suspensia de fotocatalizator, agitată și stocată în vasul de amestecare 1 este pompată cu ajutorul pompei cu diafragmă 2 în fotoreactorul 3 prevăzut cu serpentina de răcire 4, apoi este reintrodusă în vasul de amestecare 1.

Vasul de amestecare 1 are și rolul unui separator gaz-lichid, fiind umplut cu suspensie de fotocatalizator în proporție cuprinsă între 70 și 80%, amestecarea suspensiei efectuându-se continuu cu ajutorul barei magnetice 5 și a agitatorului magnetic 6.

Reacțiile principale care au loc în fotoreactor sunt:



Reacțiile secundare care previn pasivarea fotocatalizatorului sunt:





Lichidul de răcire se află depozitat într-un rezervor 8 care este dus în fotoreactorul 3 cu ajutorul pompei de apă 9. Surplusul de lichid se întoarce înapoi în rezervor. Astfel, se poate realiza o temperatură optimă pe întreaga suprafață a fotoreactorului în timpul procesului de obținere a hidrogenului prin fotocataliză.

Pentru a avea o eficiență mai mare de producere a hidrogenului în procesul de fotocataliză, fotoreactorul 3 este montat pe un concentrator solar 10 având formă parabolică. Astfel, suprafața desfășurată de captare a radiației solare (suprafața foliei oglinzii) este de 1776 cm². Ansamblul format din fotoreactorul 3 și concentratorul solar 10 este montat pe un telescop 11 (AZ-EQ6 SynScan GPS - Sky-Watcher) care poate urmări radiația solară pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză.

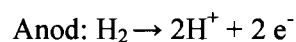
Hidrogenul produs conform reacției r2 este separat în vasul de amestecare 1 și purificat în barbotorul 12 umplut în proporție de 20-70 % cu o soluție 0.5 M CuSO₄. Eventualele urme de H₂S sunt captate conform reacției r6:

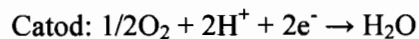


Între vasul de amestecare 1 și barbotorul 12 se află un vas tampon 13. În cazul în care presiunea înainte de electrovalva 15 este mai mare decât presiunea din vasul de amestecare, vasul tampon are rolul de a preveni trecerea soluției din barbotor în vasul de amestecare și, implicit, degradarea fotocatalizatorului.

Presiunea hidrogenului în fotoreactorul 3 și în vasul de amestecare 1 este menținută constantă cu ajutorul regulatorului de presiune 14 și a pompei de hidrogen 15, fiind aspirat prin electrovalva 16 și refulat prin electrovalva 17 în rezervorul de stocare prevăzut cu manta de apă 18, din care este recirculat cu ajutorul pompei cu membrană 19 prin compartimentul anodic al pilei de combustie hidrogen-aer 20, revenind după consumul parțial, determinat de rezistența circuitului electric al pilei de combustie.

Apa formată în pila de combustie prin condensarea vaporilor în cazul existenței unei diferențe de temperatură între rezervorul de hidrogen și compartimentul anodic este separată de hidrogenul recirculat în separatorul gaz-lichid 21 înseriat cu pila de combustie 18. În compartimentul catodic al pilei de combustie este pompat cu ajutorul pompei 22 aer umidificat în umidificatorul 23, excesul nereacționat fiind eliberat în atmosferă. În pila de combustie au loc reacțiile:





Întreg ansamblul este conectat la o baterie solară 24 având o tensiune de 38V. Încărcarea bateriei se face cu ajutorul unui panou solar 25 având o putere de 100W. Între bateria solară 24 și panoul solar 25 se afla un regulator solar 26 care optimizează transferul de energie între panoul solar și baterie. Astfel, întreg ansamblul este autonom putând funcționa fără a avea nevoie de alimentare de la rețeaua de energie electrică.

Tot ansamblul este montat pe un suport drepunghiular 27, pentru a putea fi transportat.

Avantajele invenției

Instalația și procedeul aferent de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară conform descrierii de mai sus elimină dezavantajele procedeelelor menționate în literatură, prin aceea că obținerea hidrogenului se face cu o eficiență maximizată datorită sistemului de răcire a fotoreactorului, datorită existenței concentratorului solar montat pe un telescop care poate urmări mișcarea soarelui pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză asigurând o iradiere constantă, precum și prin faptul că își asigură necesarul de energie pentru derularea procesului cu ajutorul unor module de celule solare fotovoltaice asigurând astfel autonomia față de rețeaua de energie electrică. Instalația este mobilă prin faptul că tot ansamblul este montat pe un suport transportabil.

Exemplu

Se prezintă în continuare **un exemplu de utilizare a instalației conform invenției** pentru producerea fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară și fotocatalizatori calcogenici de tip Pd/Cd_{1-x}Zn_xS, precum și transformarea hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.

1. Prepararea soluției de catalizator (1000 mL soluție finală)

- a) Se cântăresc 48 g Na₂S peste care se adaugă apă distilată (aprox. 200 mL) și se lasă la ultrasonat. Se oprește ultrasonarea atunci când este complet dizolvat.
- b) Separat, se cântăresc 12.6 g Na₂SO₃, se adaugă puțină apă (aprox 100 mL) și se pune la agitat până când este complet dizolvat. Nu este recomandată ultrasonarea pentru că astfel se lipește de fundul paharului și se dizolvă mai

greu.

- c) Se cântăresc 500 mg de catalizator $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$
- d) Într-un balon cotat de 1000 mL se adaugă soluția de Na_2S anterior preparată și catalizatorul cântărit. Se lasă la ultrasonat 10 minute.
- e) Se adaugă 5 mL de soluție de paladiu (1% Pd)
- f) Se lasă la ultrasonat timp de 5 minute.
- g) Se adăugă în balonul cotat de 1000 mL soluția de Na_2SO_3 preparată anterior.
- h) Se aduce la semn cu apă distilată.
- i) Se lasă amestecul din balon la ultrasonat timp de 1 h.

2. Vasul de amestecare este umplut cu suspensie de fotocatalizator în proporție de 70-80%, acest subsansamblu având și rolul de separator gaz-lichis, amestecarea suspensiei efectuându-se continuu cu ajutorul unei bare magnetice aflate pe un agitator magnetic.

3. Întreg sistemul se videază până la o valoare de 950 mbar și se introduce un gaz inert care are rolul de a dezlocui hidrogenul pentru a împiedica oxidarea fotocatalizatorului.

4. Presiunea hidrogenului din fotoreactor și din vasul de amestecare este menținută constantă cu ajutorul unui regulator de presiune și a pompei de hidrogen. Astfel, hidrogenul obținut în urma fotocatalizei este refulat printr-o electrovalvă în rezervorul de stocare prevăzut cu manta de apă.

5. Cantitatea de hidrogen degajată datorita procesului de fotocataliza a fost măsurată timp de 6h, prin măsurarea volumului de apă dislocat din rezervorul de stocare prevăzut cu manta de apă (**figura 2**). Astfel măsurătorile au fost prelevate din 30 in 30 min. Valoarea maxima a hidrogenului obtinut este de 28 402 μ moli

Aplicabilitate industrială

Instalația conform invenției poate fi utilă pentru recuperarea H_2 și S din deșeuri de H_2S , cu avantaje economice și de mediu. Există numeroase surse de H_2S toxic (produs intermediar în numeroase cicluri termochimice; produs secundar la reducerea H_2 și decolorarea acidă a sulfurii, cât și hidro-desulfurarea petrolului; gazele sulfuroase din surse geotermale adesea conțin un procent mare de H_2S - până la 80% volumic; biogaz etc.) care ar putea fi anihilate și totodată valorificate energetic prin utilizarea lor la producerea fotocatalitică a hidrogenului utilizând o astfel deS instalație.

Referințe

1. Solomon, S.; Plattner, G.K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sc. UŞA* 2009, 106, 1704–1709.
2. Primio, R.D.; Horsfield, B.; Guzman-Vega, M.A. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature* 2000, 406, 173–176.
3. Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 1625–1636.
4. Xie, W.T.; Dai, Y.J.; Wang, R.Z.; Sumathy, K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 2588–2606.

REVEDICĂRI

1. Instalație **mobilă autonomă eficientă** de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară și de transformare a hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.
2. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** în vederea creșterii eficienței producerii de hidrogen are în alcătuire un fotoreactor cu recuperarea căldurii din interior pentru a obține o temperatură constantă pe tot parcursul procesului.
3. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** fotoreactorul este montat pe un concentrator solar având formă parabolică pentru a avea o intensitate mare a luminii solare care cade pe fotoreactor, crescând eficiența de degajare de hidrogenului.
4. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** sistemul fotoreactor-concentrator solar este montat pe un telescop care poate urmări în mod automat mișcarea soarelui pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză, asigurând o iradiere constantă în timp a fotoreactorului.
5. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** permite transformarea hidrogenului obținut prin fotocataliză în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie.
6. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** are în componență un modul utilizând panouri fotovoltaice pentru producerea de energie electrică precum și stocarea enegiei electrice cu ajutorul unui acumulator, asigurând autonomia (independența de rețeaua de energie electrică) a instalației.
7. Instalația conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** tot ansamblul este montat pe un suport transportabil asigurând mobilitatea instalației.

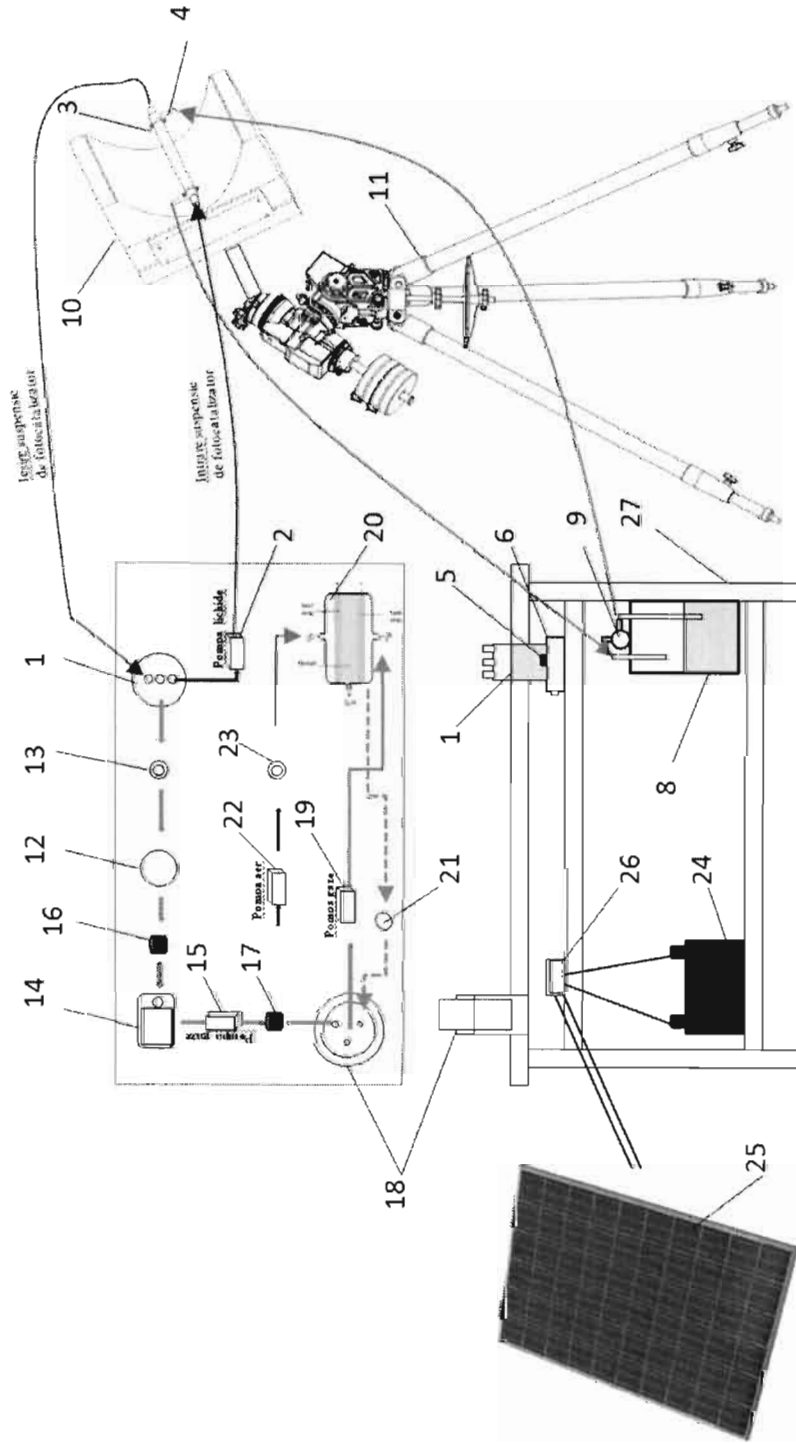


Figura 1. Schema bloc a instalației mobile autonome eficiente de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară și de transformare a hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie

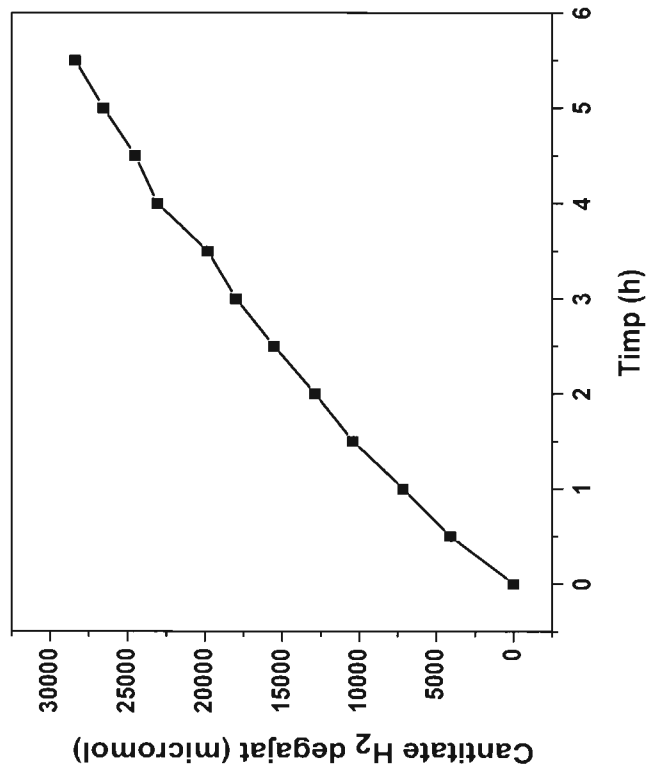


Figura 2. Degajarea hidrogenului pe 500 mg fotocatalizator de tip Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/Pd(1%) suspendat în soluție apoasă 0,5 M Na₂S și 0,25 M Na₂SO₃