



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00633**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2023** BOPI nr. **9/2023**

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

(73) Titular:
• **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 HORAȚIU,
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, ARAD, AR,
RO;**
• **SVERA PAULA,
STR. ALEXANDRA INDRIES NR. 10, BL. L,
AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 95468 (B1); WO 0022497 A1;
WO 2017115262 (A1)**

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



RO 133144 B1

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

5 Este cunoscut din brevetul **RO 95468 (B1)** un procedeu de obținere a hidrogenului
din apă care este realizat în cicluri de reacție și regenerare folosind catalizatori specifici de
tip zeolit modificați de metale neprețioase cu valențe variabile, procesul necesitând un vid
7 de până la 10^{-2} mm Hg și o temperatură până la 500°C.

9 De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **WO 0022497 A1** un aparat
fotocatalitic pentru producerea de hidrogen din apă sau soluții apoase de compuși organici
prin utilizarea energiei luminoase folosind lumină concentrată datorată concentratorului pe
11 suprafața căruia este montat fotoreactorul.

13 Este cunoscută din cererea de brevet **WO 2017115262 (A1)** o metodă de producere
a hidrogenului prin tratarea biomasei de origine agricolă sau forestiera, cărbune de calitate
scazută, cum ar fi turba, lignitul sau cărbunele subbituminos sau/și bituminos, sau/și ames-
15 tecuri ale acestora, precum și nămoluri de stații de epurare prin eliminarea elementelor
anorganice, precum silice, potasiu, sodiu, clor, sulf, fosfor, azot și metale grele precum zinc,
17 mercur, cupru, plumb, crom și adaugarea de noi elemente anorganice, cum ar fi calciu,
magneziu, titan, zirconiu, ytriu, aluminiu și amoniu, pentru a produce un material solid și/sau
19 lichid purificat și îmbunătățit care poate fi utilizat ca materie primă în procesele de conversie
termochimică, cum ar fi arderea, piroliza rapidă, gazeificare pentru producerea de energie
21 și/sau hidrogen.

23 Energia este o parte esențială a productivității și este la fel de importantă ca 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
25 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 [**Solomon S.;**
27 **Plattner G.K.; Knutti R.; Friedlingstein P., “Irreversible climate change dueto carbon
dioxide emissions”, Proc. Natl. Acad. Se. USA 2009, 106, 1704-1709**], iar în al doilea
29 rând, cantitatea de combustibil fosil pe Pământ este limitată [**Primio R.D.; Horsfield B.;**
Guzman-Vega M.A., “D 1. Solomon S.; Plattner G.K.; Knutti R.; Friedlingstein P.,
31 **“Irreversible climate change dueto carbon dioxide emissions”, Proc. Natl. Acad. Se.**
USA 2009, 106, 1704-1709]. Pentru a înlocui sau a reduce utilizarea combustibililor fosili,
33 s-au dezvoltat surse de energie alternative, regenerabile, care au emisii reduse de carbon
în comparație cu cele convenționale.

35 Hidrogenul ar putea reprezenta combustibilul ideal întrucât este elementul cel mai
abundent și există atât în apă, cât și în biomasă. În plus, are o densitate masică ridicată de
37 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
39 efect de seră și nici un efect nociv asupra mediului înconjurător.

41 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
43 dispozitive cum ar fi panouri termosolare [**Parida B.; Iniyan S.; Goic R., “A review of solar
photovoltaic technologies”, Renew. Sustain J. Energy Rev. 2011,15, 1625-1636**] sau
45 concentratorii [**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,**
47 **2588-2606**].

RO 133144 B1

Astfel, se poate realiza sisteme autonome 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.

De asemenea, este cunoscut **WO 2002022497 A1** se referă la un aparat fotocatalitic pentru producerea de hidrogen din apă sau soluții apoase de compuși organici prin utilizarea energiei luminoase. Această invenție are avantajul că folosește lumină concentrată datorată concentratorului pe suprafața căruia este montat fotoreactorul. Această 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, iradianța solară nu ar mai fi aceeași datorită faptului că nu există un sistem care să urmărească mișcarea soarelui pe tot parcursul procesului.

În cererea de brevet **US 5232682 (A)** este descrisă o instalație de producere a hidrogenului din metanol unde se folosește un modul de încălzire pentru producerea de vapori. Această instalație prezintă dezavantajul că folosește vapori supraîncălziți utilizând un arzător intern, ceea ce implică un important consum energetic pentru descompunerea metanolului care la rândul-i necesită un mare consum energetic în procesul de sinteză din monoxid de carbon și vapori de apă la înaltă presiune. Per ansamblu procesul este ineficient, principalul său avantaj fiind că permite sinteza locală a hidrogenului prin stocarea facilă a energiei sub formă de metanol, o substanță cu densitate volumetrică de energie destul de mare.

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

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la realizarea unei instalații mobile care să aibe capacitatea conversiei energiei solare reziduale, neutilizate în procesele fotocatalitice, direct în energie electrică și de a optimiza temperatura direct în fotoreactorul din focarul concentratorului, neperturbând din punct de vedere optic procesul fotocatalitic.

Funcționarea instalației

Instalația conform invenției este prezentată schematic în fig. 1, schema bloc a instalației mobile autonome de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară și de transformare a hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie, în fig. 2 este reprezentată secțiune ansamblu concentrator solar-fotoreactor-sistem de racier-panouri fotovoltaice rigide.

Fotocatalizatorul pe bază de Pd-Pt/Cd_{1-x}Zn_xS, este dispersat într-o soluție apoasă care conține ioni sulfură și sulfid care reprezintă materia primă ce stă la baza producției de hidrogen conform reacțiilor r1-r5. Pentru a oferi un exemplu concret de aplicabilitate, această soluție de electrolit poate fi obținută prin absorbția hidrogenului sulfurat din biogaz și a dioxidului de sulf rezultat din oxidarea parțială a acestuia într-o soluție alcalină de hidroxid de sodiu. Așadar purificarea biogazului cu recuperarea sulfului și generarea de hidrogen gazos îmbunătățește randamentul energetic total al producerii biogazului.

Suspensia de fotocatalizator Pd-Pt/Cd_{1-x}Zn_xS, dispersat în soluția apoasă de sulfură și sulfid este agitată pentru a preveni sedimentarea 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).

RO 133144 B1

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

Reacțiile principale care au loc în fotoreactor sunt:



7 Reacțiile secundare care previn pasivarea fotocatalizatorului sunt:



11 Lichidul de răcire stocat într-un rezervor (8) care este pompat în fotoreactorul (3) cu
ajutorul pompei de apă (9). Astfel prin controlul temperaturii din rezervorul 8 se poate realiza
13 o temperatură optimă în întreg volumul fotoreactorului în timpul procesului de obținere a
hidrogenului prin fotocataliză, pentru creșterea eficienței producției de hidrogen. Pentru a avea
o eficiență mai mare de producere a hidrogenului în procesul de fotocataliză, fotoreactorul
15 (3) este montat pe în focarul un concentrator solar (10) având formă liniar parabolică.
Ansamblul format din fotoreactorul (3) și concentratorul solar (10) este montat pe un
17 dispozitiv de urmărire după două axe (11) tip AZ-EQ6 SynScan GPS - Sky-Watcher, care
poate urmări coordonatele solare pe întreaga perioadă a procesului de fotocataliză.

19 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, pentru
21 a elimina eventualele urme de sulfură, care ar otrăvi catalizatorul din pila de combustie.
Eventualele urme de H₂S Na₂S sunt captate conform reacției r6:

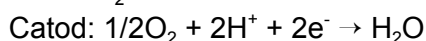
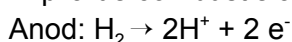


Între vasul de amestecare (1) și barbotorul (12) se află un vas tampon (13). În cazul
25 în care presiunea înainte de electrovalva (15) este mai mare decât presiunea din vasul de
amestecare, vasul tampon are rolul de a preveni trecerea soluției din barbotor în vasul de
27 amestecare și, implicit, degradarea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

29 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
31 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
33 parțial, determinat de rezistența circuitului electric al pilei de combustie.

35 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
37 compartimentul catodic al pilei de combustie este pompat cu ajutorul pompei (22) aer
umidificat în umidificatorul (23), excesul nereacționat fiind eliberat în atmosferă.

39 În pila de combustie au loc reacțiile:



Întreg ansamblul este conectat la o baterie solară (24). Încărcarea bateriei se face
43 și cu ajutorul unui panou solar (25). Între bateria solară (24) și panoul solar (25) se află un
regulator solar de încărcare a bateriei (26) care optimizează transferul de energie între
45 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
47 suport metalic dreptunghiular (7), pentru a putea fi transportat, în timp ce panourile solare
rigide sau flexibile (27) situate în jurul fotoreactorului transformă în energie electrică o parte
49 din lumina reflectată de către fotocatalizator și corpul din sticlă al fotoreactorului.

RO 133144 B1

| | |
|---|-----------------------|
| Instalația și procedeul aferent de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând energia solară conform invenției elimină dezavantajele procedeelor menționate în literatură, prin aceea că obținerea hidrogenului se face cu o eficiență maximizată datorită utilizării unei suprafețe schimbătoare de caldură și a un agent de transfer termic transparent în domeniul de energii în care funcționează procesul fotocatalitic, neperturbându-l în nici un fel, precum și utilizarea energiei solare neutilizate în procesul fotocatalitic și reflectate fizic de corpul fotoreactorului pentru producerea directă a energiei electrice cu ajutorul unor panouri fotovoltaice rigide sau flexibile aflate de-a lungul fotoreactorului fără a perturba radiația incidentă primită de fotoreactor din oglinda reflectorizantă a concentratorului liniar. | 1 3 5 7 9 |
| 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 _x S, precum și transformarea hidrogenului produs în energie electrică cu ajutorul unei pile de combustie. | 11 13 |
| 1. Prepararea soluției de catalizator (1000 mL soluție finală) | |
| Se cântăresc 48 g Na ₂ S peste care se adaugă apă distilată (aproximativ 200 mL) și se lasă la ultrasonat. Se oprește ultrasonarea atunci când este complet dizolvat. | 15 |
| Separat, se cântăresc 12,6 g Na ₂ SO ₃ , se adaugă puțină apă (aproximativ 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. | 17 19 |
| Se cântăresc 500 mg de catalizator Cd _{0,8} Zn _{0,2} S. | |
| Într-un balon cotat de 1000 mL se adaugă soluția de Na ₂ S anterior preparată și catalizatorul cântărit. Se lasă la ultrasonat 10 min. | 21 |
| Se adaugă 5 mL de soluție de paladiu (1% Pd). | 23 |
| Se lasă la ultrasonat timp de 5 min. | |
| Se adaugă în balonul cotat de 1000 mL soluția de Na ₂ SO ₃ preparată anterior. | 25 |
| Se aduce la semn cu apă distilată. | |
| Se lasă amestecul din balon la ultrasonat timp de 1 h. | 27 |
| 2. Vasul de amestecare este umplut cu suspensie de fotocatalizator în proporție de 70-80%, acest subansamblu având și rolul de separator gaz-lichid, amestecarea suspensiei efectuându-se continuu cu ajutorul unei bare magnetice aflate pe un agitator magnetic. | 29 |
| 3. Întreg sistemul se videază până la o presiune de 50 mbar și se introduce un gaz inert care are rolul de a dizlocui oxigenul din aer, pentru a împiedica oxidarea fotocatalizatorului. | 31 33 |
| 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. | 35 37 |
| 5. Cantitatea de hidrogen degajată datorită procesului de fotocataliză a fost măsurată timp de 6 h, prin măsurarea volumului de apă dislocat din rezervorul de stocare prevăzut cu manta de apă (fig. 3). Astfel măsurătorile au fost prelevate din 30 în 30 min. Cantitatea de hidrogen obținut în acest timp este de 28402 μmoli. | 39 41 |
| Instalația conform invenției este utilă pentru recuperarea H ₂ și S din deșeurile de H ₂ S, cu avantaje economice și de mediu. Există numeroase surse de H ₂ S toxic (produs intermediar în numeroase cicluri termochimice cât și hidro-desulfurarea petrolului; gazele sulfuroase din surse geotermale adesea conțin un procent mare de H ₂ S - până la 80% volumic; biogaz etc.) care ar putea fi anihilate și totodată valorificate energetic prin utilizarea lor în procesul de producere fotocatalitică a hidrogenului utilizând o astfel de instalație. | 43 45 47 |

RO 133144 B1

Revendicări

1

3 1. Instalație mobilă autonomă și eficientă de producere fotocatalitică a hidrogenului
5 utilizând energia solară, **caracterizată prin aceea că**, este formată din vasul de amestecare
7 al fotocatalizatorului (1), pompă lichide (2), fotoreactor tubular (3), dotat cu serpentină se
9 încălzire sau răcire internă (4), dispozitiv de omogenizare a fotoreactorului de tip bară
11 magnetică (5), antrenată de agitatorul magnetic (6), poziționat pe un suport metalic (7), ce
13 susține și rezervorul de recirculare a fluidului de răcire sau încălzire a fotoreactorului (8),
15 dotat cu pompă mecanică de recirculare (9), concentrator liniar parabolic (10) situat pe un
17 dispozitiv de urmărire a soarelui după două axe (11) și barbotorul purificator de hidrogen (12)
19 succedat de vasul tampon (13), regulator presiune (14) și pompă de creștere a presiunii (15),
21 comandată simultan cu electrovalvele de aspirație a gazului (16) și de refulare a lui (17), ce
permite umplerea rezervorului de hidrogen (18) din care se recirculă cu ajutorul pompei (19)
hidrogenul prin compartimentul anodic al pilei de combustie (20), hidrogenul nereacționat
reîntorcându-se prin separatorul gaz-lichid (21) în rezervorul de hidrogen, compartimentul
anodic fiind simultan alimentat cu aer prin intermediul pompei cu membrană (22) și a umidifi-
catorului (23), energia electrică încărcând bateria electrică (24) alimentată simultan și de
panourile fotovoltaice (25) prin intermediul regulatorului de încărcare (26), iar de-a lungul
fotoreactorului tubular sunt montate panouri fotovoltaice flexibile sau rigide (27), fără a
perturba radiația incidentă primită de fotoreactor din oglinda reflectorizantă a concentratorului
solar.

23 2. Instalație mobilă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, optimizează
25 temperatura reacției fotocatalitice prin absorbția și respectiv injectarea energiei termice direct
în fotoreactor prin intermediul unei suprafețe schimbătoare de căldură de tip serpentină (4)
și a unui fluid de schimb termic, ambele transparente în domeniul spectral în care are loc
reacția fotocatalitică.

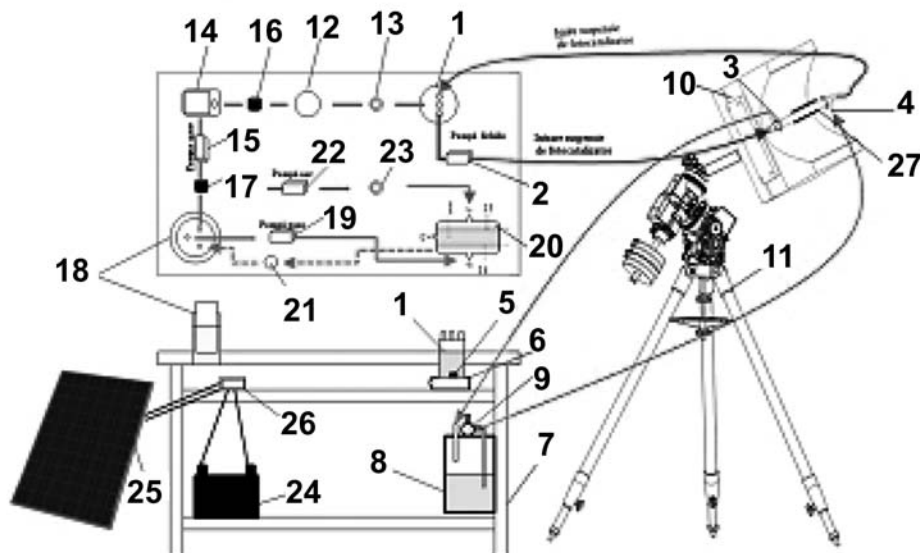


Fig. 1

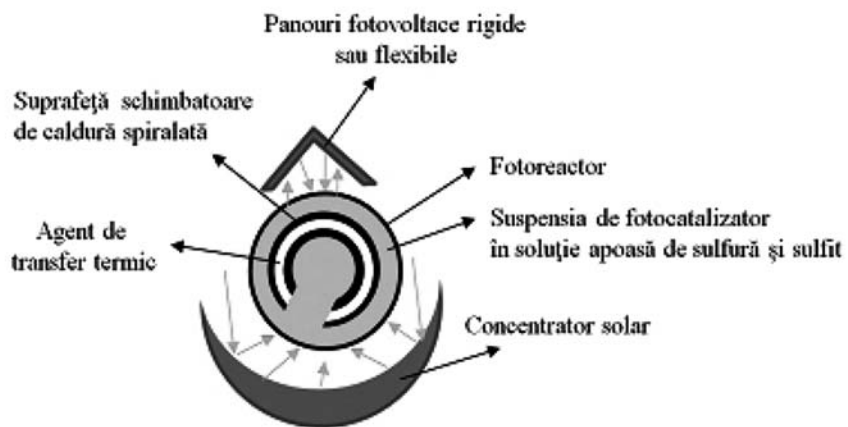


Fig. 2

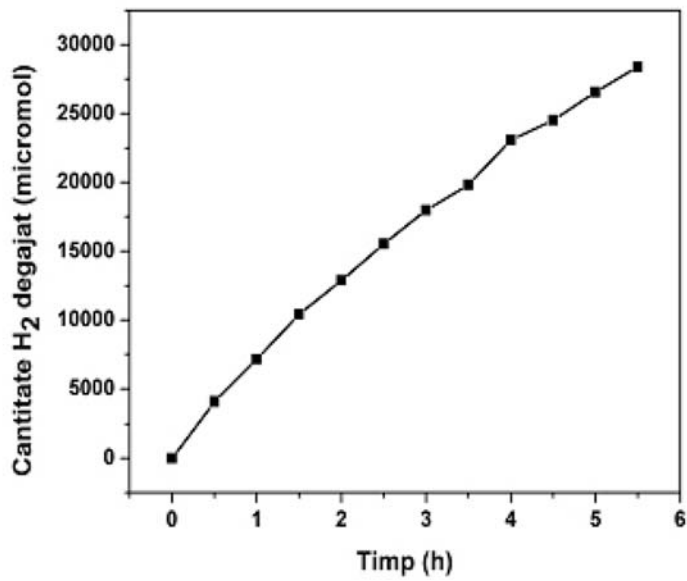


Fig. 3

