

REPUBLICA
SOCIALISTĂ
ROMÂNIA



COMITETUL NAȚIONAL
PENTRU
ȘTIINȚA ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI MĂRCI

BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 95468

⁽¹²⁾ DESCRIEREA INVENȚIEI

(21) Cerere de brevet nr.: 124676

(22) Data înregistrării: 10.07.86

(61) Complementară la invenția
brevet nr.:

(45) Data publicării: 15.09.88

(86) Cerere internațională (PCT):
nr.: data:

(87) Publicarea cererii internaționale:
nr.: data:

(89)

(51) Int. Cl.: C 01 B 3/10

(30) Prioritate

(32) Data:

(33) Țara:

(31) Certificat nr.:

(71) Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică, București

(73) Titular: Institutul Central de Chimie, Institutul de Cercetări Chimice, București

(72) Inventator: dr. ing. Pop Grigore, chim. Wohl Andrei, Gheorghe Eduard, dr. ing. Momîrlan Magdalena,
ing. Muscă Gavril, Georgescu Silvia, București

⁽⁵⁴⁾ Procedeu catalitic de obținere a hidrogenului din apă

⁽⁵⁷⁾ Rezumat

Procedeul catalitic de obținere a hidrogenului din apă, conform invenției, este realizat în cicluri de reacție — regenerare, cu ajutorul unor catalizatori specifici de tip zeolitic, mo-

dificați cu metale nenobile, cu valențe variabile, procesul necesitînd un vid de pînă la 10^{-2} mm Hg și temperaturi pînă la 500°C.

Prezenta invenție se referă la un procedeu catalitic de obținere a hidrogenului din apă prin descompunere.

Se cunosc procedee termociclice, care folosesc catalizatori pe bază de zeolit pentru obținerea hidrogenului din apă. Astfel se cunoaște că zeoliții cu argint pot fi utilizați pentru descompunerea apei în hidrogen și oxigen: procedeul constă într-o reducere indusă fotochimic a Ag^+ din zeolit, urmată de o desorbție termică oxidativă a hidrogenului la 600°C și o presiune de $1,33 \text{ mmN.m}^{-2}$ ($1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$). Nu există indicații ca acest procedeu ar fi fost utilizat la o scară mai mare decât cea de laborator.

Se știe, de asemenea că, Eu^{III} este redus cu ușurință la Eu^{II} în zeolitul Eu^{III} prin activare la peste 300°C , timp de 3 h, la o presiune de sub 10^{-2} Pa (sub $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$); Eu^{III} activat poate descompune apa la temperaturi joase ($25 \dots 30^\circ\text{C}$) cu generare de hidrogen.

Cu excepția etapei de iradiere a zeolitului cu lumină solară, această metodă păstrează dezavantajele celei precedente.

Este cunoscută, de asemenea, o propunere de îmbunătățire a procesului „abur-fier” de producere a hidrogenului, în care scop se testează câteva sisteme Me/WO_3 ($\text{Me} = \text{Re}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pd}, \text{Pt}$), care manifestă capacitatea de a genera hidrogen prin contact cu vaporii de apă la 480°C ; sistemele menționate sînt supuse unei încălziri într-un curent de hidrogen la 480°C , timp de o oră.

Tot în vederea îmbunătățirii procesului „abur-fier” se testează 11 suporturi pentru In_2O_3 , în scopul producerii hidrogenului din apă printr-un ciclu de reducere și oxidare. Spre deosebire de procesul „abur-fier” (considerat un proces de perspectivă pentru obținerea hidrogenului), care necesită temperaturi de peste 800°C și realizează o conversie a aburului de numai 40%, procedeul cu $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ decurge la temperaturi mult mai coborîte, iar conversia aburului atinge 100%; reducerea In_2O_3 la In se face cu diverși reducători, folosindu-se hidrogen.

Ultimele două procedee prezintă dezavantajul de a necesita consumul unui gaz reducător în etapa de reducere a oxizilor respectivi folosiți, pentru a fi posibilă generarea hidrogenului în cea de a doua etapă a oxidării metalului cu vaporii de apă.

Din cele expuse reiese că generarea hidrogenului cu ajutorul formei reduse a catalizatorului este un proces care are loc cu ușurință. Mai dificilă apare realizarea reducerii cationului de la treaptă de valență superioară la una inferioară.

ră. Din acest motiv, în unele din procedeele menționate se recurge la utilizarea unui gaz reducător consumabil.

În Brevetul S.U.A. nr. 4278650 este descris un procedeu ciclic pentru obținerea hidrogenului din apă, conform căruia se alimentează vaporii de apă într-un recipient aflat la peste 500°C și peste 10 at., în care se află un mordenit hidratat cu pori mari (canale cilindrice cu secțiunea de $7 \dots 7,3 \text{ \AA}$), cu raportul Si/Al de $5 \dots 30$, care conține cationul unui metal într-o treaptă superioară de oxidare, selecționat din grupul: $\text{Cu}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ho}, \text{Pm}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{In}, \text{Tl}, \text{U}, \text{Ti}, \text{Ru}$ și Rh ; are loc, în felul acesta, generare de oxigen și se reduce cationul metallic la o treaptă de valență inferioară, fără să aibă loc deshidratarea mordenitului; produsul de reacție solid, din primul recipient este transferat într-un al doilea vas de reacție aflat la $200 \dots 400^\circ\text{C}$ și o presiune de peste 10 at pentru a provoca generarea hidrogenului și oxidarea cationului din mordenit, la treapta de valență superioară, ciclul astfel realizat putîndu-se repeta de cîteva sute de ori.

Acest procedeu operează însă la presiuni ridicate pentru a evita deshidratarea zeolitului și a asigura reducerea cationului în faza inferioară de valență; presiunea este realizată cu ajutorul aburului, în această atmosferă presiunea parțială a hidrogenului reprezentînd doar o fracțiune extrem de mică, corespunzînd gradului de transformare foarte redus a apei în hidrogen; realizarea tehnică a acestei presiuni ridică dificultăți sporite de atacul materialelor de construcție metalice de către vaporii de apă.

Scopul invenției de față este optimizarea fluxului tehnologic de descompunere catalitică a apei.

Problema pe care o rezolvă invenția de față, este realizarea unui procedeu de obținere a hidrogenului din apă mai puțin energointensiv.

Procedeul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că efectuează descompunerea continuă a apei, în cicluri de reacție-regenerare catalizatori, în vid moderat pînă la 10^{-2} mm Hg și temperaturi pînă la 500°C .

Se dă mai jos un exemplu de realizare a invenției.

Procedeul catalitic continuu, conform invenției, se realizează în felul următor:

Etapa I: activarea catalizatorului la temperaturi de pînă la 500°C și un vid de 10^{-2} mm Hg ;

Etapa II: introducerea apei în reactor, peste catalizatorul activat, încălzit și colectarea hidrogenului degajat la mai

multe temperaturi 200, 300, 400, 500°C). Pentru evacuarea completă a hidrogenului din reactor și tuburile de legătură, în final, se face o purjare a sistemului cu un gaz inert (azot sau argon).

Astfel catalizatorul zeolitic modificat prin impregnare cu săruri ale unor metale nenobile, cu valențe variabile se introduce într-o nacelă de cuarț, care se introduce într-un reactor de cuarț. Acest reactor este prevăzut cu un tub pentru introducerea aburului supraîncălzit, precum și cu un tub pentru evacuarea gazelor rezultate și a vaporilor de apă; aceștia din urmă sînt condensati prin răcire cu apă, iar gazele necondensabile ajung într-o fiolă de colectare; gazele colectate sînt analizate periodic prin cromatografie în fază gazoasă. Cromatograful utilizat a fost un Chromatron GCHF 18.3 cu o coloană din sită moleculară cu canalele de 5 Å. În vederea îndepărtării majorității aerului din sistem (reactor + catalizator) acesta este purjat cu un gaz inert; tot prin purjare se asigură colectarea întregii cantități de hi-

drogen generată în reactor. În scopul încălzirii, reactorul este introdus într-un cuptor electric reglabil. Temperatura catalizatorului se controlează cu ajutorul unui termocuplu de Pt-Pt/Rh, a cărui sudură fierbinte se află în imediata apropiere a nacelei cu catalizator.

În aparatura mai sus descrisă și purjată (cu azot sau argon) se activează catalizatorul, prin încălzirea lui treptată, în decurs de 2 h, la 500°C, sub un vid de 10^{-2} mm Hg și menținerea temperaturii de 500°C și a vidului menționat timp de 2 h.

În continuare, reactorul este lăsat să se răcească la temperatura camerei, sub vid, după care este încălzit treptat, cu introducerea de abur, începînd de la temperatura de 200°C. În decurs de 2 h, temperatura se ridică la 500°C, menținîndu-se timp de 4 h la această temperatură. În final, tot la 500°C, reactorul se purjează cu azot sau argon. Colectarea gazelor în fiolă începe odată cu injectarea de abur.

Rezultatele obținute sînt rezumate în tabelul de mai jos.

Volumele de hidrogen generate conform
procedeului din prezenta invenție

Activarea nr.*	Etapă de generare a H ₂ **	ml H ₂ obținut	
		pe etape	total după activare
I	1	0,363	0,692
	2	0,178	
	3	0,097	
	4	0,054	
II	1	0,262	0,732
	2	0,135	
	3	0,129	
	4	0,128	
	5	0,078	
III	1	0,333	0,730
	2	0,160	
	3	0,100	
	4	0,072	
	5	0,060	
	6	0,005	
IV	1	0,340	0,720
	2	0,155	
	3	0,102	
	4	0,060	
	5	0,058	
	6	0,005	
V	1	0,355	0,740
	2	0,140	
	3	0,102	
	4	0,075	
	5	0,060	
	6	0,008	

Activarea nr*	Etapa de generare a H ₂ **	ml H ₂ obținut	
		pe etape	total după activare
VI	1	0,337	0,738
	2	0,178	
	3	0,091	
	4	0,072	
	5	0,050	
	6	0,010	
VII	1	0,342	0,710
	2	0,160	
	3	0,098	
	4	0,072	
	5	0,025	
	6	0,013	
VIII	1	0,300	0,740
	2	0,180	
	3	0,140	
	4	0,100	
	5	0,020	
IX	1	0,328	0,730
	2	0,164	
	3	0,128	
	4	0,072	
	5	0,030	
	6	0,008	
X	1	0,308	0,739
	2	0,146	
	3	0,120	
	4	0,092	
	5	0,067	
	6	0,006	

*) Prin activare se înțelege încălzirea sub vid a catalizatorului, așa cum s-a arătat mai sus.

**) Etapele de generare a H₂ se referă la volume de H₂ colectate la 500°C, succesiv, după câte o activare.

După 10 activări, catalizatorul nu manifestă nici o tendință de slăbire a eficacității sale.

Cantitatea de hidrogen generată în medie a fost de 0,727 ml la 1 g de catalizator.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje :

— activarea catalizatorului, adică reducerea lui la o formă inferioară de valență se poate realiza fără a se consuma nici un reactiv ;

— activitatea catalizatorului se poate realiza la un vid mai puțin avansat (10⁻² mm Hg, față de 10⁻⁵ mm Hg indicat în literatură), nefiind necesară nici

o presiune supraatmosferică a vaporilor de apă ;

— temperatura de lucru nu depășește în nici o fază 500°C ;

— în compoziția catalizatorului nu intră metale nobile, scumpe ;

— procesul poate fi ușor continuizat.

Revendicare

Procedeu catalitic de obținere a hidrogenului din apă, prin descompunerea apei în fază de vapori în prezența de catalizatori zeolitici uzuali, impregnați

cu metale nobile, cu valențe variabile și activați în vid, **caracterizat prin aceea că**, în scopul optimizării fluxului tehnologic, efectuează descompunerea continuă a apei, în cicluri de reacție-regenerare catalizatori, în vid moderat până

la 10^{-2} mm Hg și temperaturi până la 500°C.

(56) Referințe bibliografice

Brevet S.U.A. nr. 4278650
Brevet Franța nr. 2302273

Președintele comisiei de invenții : **ing. Voicu Alexandra**

Examinator : **ing. Panin Elena**