



MD 375 Y 2011.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **375** ⁽¹³⁾ **Y**

(51) Int. Cl.: *C25B 1/02* (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C01B 13/00 (2006.01)
C01B 13/16 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2010 0094 (22) Data depozit: 2010.05.24	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2011.05.31, BOPI nr. 5/2011
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; IVANOV Mihail, RU (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la energetică, și anume la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului.

Procedeul, conform invenției, include
electroliza unei soluții alcaline la aplicarea
curentului electric continuu la electrozi, într-un
electrolizor fără diafragmă, la o densitate a
curentului de 1,0...1,5 A/dm² și tensiune pe
electrozi de 1,5...3,0 V, cu utilizarea unui
catod cu o acoperire superficială dintr-un aliaj
de nichel-reniu, cu o supratensiune joasă de

2
degajare a hidrogenului la un potențial de
80...100 mV, și a unui anod de titan placat cu
dioxid de ruteniu, cu o supratensiune sporită
5
de degajare a oxigenului la un potențial de
180...220 mV și separarea oxigenului de
hidrogen din fluxul de gaze degajate prin
10 aplicarea unui camp magnetic constant cu
intensitatea de 2500...3500 Oersted.

15
Rezultatul constă în majorarea eficienței de
producere electrolitică a hidrogenului.

Revendicări: 3

MD 375 Y 2011.05.31

(54) Process for electrolytic production of hydrogen

(57) Abstract:

1 The invention relates to power engineering, namely to a process for electrolytic production of hydrogen.

The process, according to the invention, includes the electrolysis of alkaline solution when applying to the electrodes the constant electric current, in a non-diaphragm electrolyzer, at a current density of 1.0...1.5 A/dm² and electrode voltage of 1.5...3.0 V, using a cathode with a surface coating of a nickel-rhenium alloy, with a low hydrogen

2 release overvoltage at a potential of 80...100 mV, and a titanium anode plated with ruthenium dioxide, with an increased oxygen release overvoltage at a potential of 180...220 mV and separation of oxygen from the hydrogen from the emitted gas stream by the action of a constant magnetic field of an intensity of 2500...3500 Oersted.

15 The result is to increase the efficiency of hydrogen electrolytic production.

Claims: 3

(54) Способ электролизного получения водорода

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к энергетике, а именно к способу электролизного получения водорода.

Способ, согласно изобретению, включает электролиз щелочного раствора при наложении на электродах постоянного электрического тока, в бездиафрагменном электролизере, при плотности тока 1,0...1,5 А/дм² и напряжении на электроды 1,5...3,0 В, с использованием катода с поверхностным покрытием из сплава никель-рений, с низким перенапряжением выделения водорода при потенциале 80...100 мВ, и титанового анода плакированного

2 диоксидом рутения, с повышенным перенапряжением выделения кислорода при потенциале 180...220 мВ и отделение кислорода от водорода из потока выделенного газа при воздействии постоянного магнитного поля интенсивностью 2500...3500 Эрстед.

15 Результат состоит в увеличении эффективности электролитического производства водорода.

П. формулы: 3

Descriere:

Invenția se referă la energetică, și anume la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului și poate fi aplicată în diverse domenii tehnologice – în industria alimentară pentru hidrogenarea grăsimilor, în industria metalurgică pentru producerea aliajelor dure, în procesele din metalurgia pulberilor, în electronică și farmaceutică.

Este cunoscut procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care include electroliza soluției alcaline apoase cu separarea printr-o diafragmă a spațiilor catodic și anodic. În același timp, spațiul anodic este utilizat pentru degajarea oxigenului [1].

Pentru acest procedeu este specific un consum mare de energie, ca urmare a pierderilor de energie electrică pentru depășirea supratensiunii la electrozi în timpul electrolizei, a rezistenței electrice a diafragmei, electrolitului, electrozilor, contactelor și a altor factori.

Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a hidrogenului electrolitic, care include electroliza soluției alcaline apoase la aplicarea la electrozi a curentului electric continuu, catodul având suprafața activată cu un strat electrochimic de nichel. În calitate de catod se utilizează materiale poroase cu modificarea suprafeței poroase a acestora prin activarea catalitică preliminară cu paladiu și depunerea chimică a acoperirii de nichel cu alcalinizarea fazei nonmetalice [2].

Procesul de electroliză are loc într-un electrolizor cu diafragmă cu degajarea separată a hidrogenului și oxigenului, ceea ce cauzează pierderi suplimentare de energie pentru depășirea rezistenței diafragmei și o creștere corespunzătoare a cheltuielilor de energie pentru divizarea gazelor de electroliză – hidrogenului și oxigenului pentru a evita amestecarea lor și utilizarea în condiții sigure.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă este reducerea consumului de energie și majorarea eficienței procesului de producere electrolitică a hidrogenului.

Esența invenției propuse constă în faptul că procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului include electroliza unei soluții alcaline, la aplicarea curentului electric continuu la electrozi, într-un electrolizor fără diafragmă, la o densitate a curentului de $1,0 \dots 1,5 \text{ A/dm}^2$ și tensiune pe electrozi de $1,5 \dots 3,0 \text{ V}$, cu utilizarea unui catod cu o acoperire superficială dintr-un aliaj de nichel-reniu, cu o supratensiune joasă de degajare a hidrogenului la un potențial de $80 \dots 100 \text{ mV}$ și a unui anod de titan placat cu dioxid de ruteniu, cu o supratensiune sporită de degajare a oxigenului la un potențial de $180 \dots 220 \text{ mV}$ și separarea oxigenului de hidrogen din fluxul de gaze degajate prin aplicarea unui camp magnetic constant cu intensitatea de $2500 \dots 3500 \text{ Oersted}$.

Rezultatul constă în majorarea eficienței de producere electrolitică a hidrogenului.

Rezultatul se datorează faptului că separarea hidrogenului electrolizat de oxigen, realizată în fluxul de gaze prin separarea magnetohidrodinamică a oxigenului magnetosusceptibil de hidrogen în prezența câmpului magnetic, permite reducerea consumului energetic al procesului de obținere a hidrogenului, reduce rezistența electrică în electrolizor datorită eliminării diafragmei intermediare dintre spațiile catodic și anodic. Acest lucru face posibilă realizarea procesului de electroliză a soluției alcaline apoase la tensiuni mai mici la electrozi, care constituie $1,5 \dots 3,0 \text{ V}$ și este mai mică decât în cea mai apropiată soluție. Totodată, datorită reducerii supratensiunilor pentru degajarea hidrogenului, care se obține la potențialul suprafeței activate electrochimic cu un aliaj de nichel-reniu și constituie $(80 \dots 100) \text{ mV}$ electrod hidrogen normal, ce asigură un randament mai mare de degajare a hidrogenului.

Ca anod este folosit electrodul industrial tip OPTA, reprezentând titan acoperit cu dioxid de ruteniu cu o grosime de $2 \dots 5 \text{ }\mu\text{m}$, depus prin descompunerea termică a sărurilor de ruteniu pe plăci de titan și oxidarea în timpul recoacerii la temperaturi cuprinse între $1000 \dots 1200^\circ\text{C}$.

În calitate de catod se utilizează electrozi pe bază de oțel cu o acoperire superficială dintr-un aliaj de nichel-reniu cu grosimea de $3 \dots 5 \text{ }\mu\text{m}$, care sunt obținuți prin reducerea catalitică dintr-o soluție ce conține, în g/l:

clorură de nichel	20...30
perrenat de potasiu	30...40
etilendiamină	50...70
hidroxid de sodiu	până la pH 13...14
borohidru de sodiu	1,0...1,2
acetat de taliiu	0,05...0,10

MD 375 Y 2011.05.31

4

Regenerarea este realizată la temperatura de 50...70°C timp de 30...60 min. Având în vedere că procesul de regenerare a metalelor este însoțit de coprecipitarea parțială a borului în rețeaua intercristalină, alcalinizarea selectivă a lui din straturile superficiale se face cu o soluție de 10...15% de peroxid de hidrogen.

Pentru a mări conductivitatea electrică a apei folosite în electroliză la producerea hidrogenului până la parametrii $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹·cm⁻¹ cu un conținut de cel mult 7 mg/l reziduu uscat, se utilizează soluție apoasă de 16...29% de hidroxid de sodiu sau de potasiu. Procesul de regenerare a hidrogenului la electrod, legat de descărcarea ionilor, decurge printr-un șir de reacții concurente: $H^+ + e \rightarrow H_{ads}$, care au loc conform reacției de recombinare $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ sau la adsorbția electrochimică conform reacției $H_3O^+ + H_{ads} + e \rightarrow H_2 + H_2O$. Teoretic, la degajarea 1 m³ de hidrogen trebuie să se consume 805 g de apă, dar din cauza antrenării vaporilor de apă consumul acesteia poate crește cu 5...10%. În aceste condiții, consumul de energie, practic, depinde numai de scăderea rezistenței electrice în sistem.

Invenția asigură reducerea rezistenței ohmice în sistem, ceea ce duce la micșorarea cheltuielilor energetice la realizarea tehnologiilor de separare a hidrogenului, cât și a supratensiunii pentru degajarea hidrogenului, ce contribuie la creșterea eficienței producției de hidrogen și la reducerea bruscă a degajării oxigenului până la o valoare minim posibilă a acesteia. Aceasta a devenit posibil grație realizării procesului de electroliză în electrolizorul fără diafragmă, urmat de separarea oxigenului din hidrogenul electrolizat pentru utilizarea practică a acestuia.

Exemplu

Obținerea hidrogenului electrolitic s-a efectuat în electrolizorul fără diafragmă, unde în calitate de catod sunt utilizați electrozii pe bază de oțel cu acoperire de nichel-reniu cu grosimea de 3...5 μm, care sunt obținuți prin regenerarea chimico-catalitică dintr-o soluție cu următoarea compoziție, în g/l:

clorură de nichel	20...30
perrenat de potasiu	30...40
etilendiamină	50...70
hidroxid de sodiu	până la pH=13...14
borohidruă de sodiu	1,0...1,2
acetat de taliiu	0,05...0,10,

realizată la temperatura de 50...70°C timp de 60 min. Având în vedere că procesul de regenerare a metalelor este însoțit de coprecipitarea parțială a borului în rețeaua intercristalină, alcalinizarea selectivă a lui din straturile superficiale se face cu o soluție de 10...15% de peroxid de hidrogen. Ca anod este folosit electrodul industrial tip OPTA.

Apa pentru electroliză a fost supusă preliminar demineralizării prin schimb de ioni, în baza căreia a fost pregătită soluția de 16% de hidroxid de sodiu. Electroliza a fost efectuată la o densitate a curentului de 1 A/dm². Potențialul supratensiunii pentru degajarea hidrogenului și oxigenului la electrozi a fost determinat la potențiosstatul PI-50-149 și convertit la electrodul de hidrogen normal, în conformitate cu metodele existente.

Pentru a determina consumul de energie W la realizarea procedurii de obținere a hidrogenului a fost estimată tensiunea V la electrozi și cantitatea de energie electrică U, necesară pentru obținerea

1 m³ de hidrogen: $W = V \cdot U$. Performanța procedurii a fost evaluată prin rata de degajare a cantității specifice de hidrogen în condiții normale (20°C și 760 mm Hg).

Analiza conținutului de oxigen în gazele de electroliză a fost efectuată la dispozitivul „Tesla-350”.

MD 375 Y 2011.05.31

5

Tabelul 1

Condițiile	Parametrii electrolizei			Productivitatea procesului, $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{h}$	Consumul specific de energie (W), pentru degajarea $1 \text{ m}^3 \text{H}_2$, kWh	Conținutul de oxigen în gazele de electroliză, % vol.		Gradul de epurare a hidrogenului de oxigen, %
	Densitatea curentului, A/dm^2	Tensiunea la electrozi, V	Supratensiunea de degajare a hidrogenului, mV(e.h.n.)			inițial	după epurare	
Conform invenției propuse	1,0	1,5	-92	12,3	4,5	0,75	Urme (mai puțin de 0,01)	98,9
Conform celei mai apropiate soluții	1,0	3	-250	11,5	5,6	22,3	Nu se supune epurării	0

- 5 Astfel, cum rezultă din datele experimentelor, productivitatea procesului de electroliză a hidrogenului în condițiile propuse e cu 6,5% mai mare decât în condițiile celei mai apropiate soluții, iar consumul specific de energie a scăzut cu aproape 20% în comparație cu condițiile cunoscute, ceea ce indică eficiența procedurii propus.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Томилова А. П. Прикладная электрохимия. Москва, Химия, 1984, с.126-128
2. MD 3488 G2 2008.01.31

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care include electroliza unei soluții alcaline la aplicarea curentului electric continuu la electrozi, într-un electrolizor fără diafragmă, la o densitate a curentului de $1,0 \dots 1,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ și tensiune pe electrozi de $1,5 \dots 3,0 \text{ V}$, cu utilizarea unui catod cu o acoperire superficială dintr-un aliaj de nichel-reniu, cu o supratensiune joasă de degajare a hidrogenului la un potențial de $80 \dots 100 \text{ mV}$ și a unui anod de titan placat cu dioxid de ruteniu, cu o supratensiune sporită de degajare a oxigenului la un potențial de $180 \dots 220 \text{ mV}$ și separarea oxigenului de hidrogen din fluxul de gaze degajate prin aplicarea unui camp magnetic constant cu intensitatea de $2500 \dots 3500 \text{ Oersted}$.

MD 375 Y 2011.05.31

6

2. Procedeu conform revendicării 1, în care se utilizează catod pe bază de oțel cu o acoperire superficială dintr-un aliaj de nichel-reniu de 3...5 μm , obținut prin reducerea catalitică dintr-o soluție ce conține, în g/l:

clorură de nichel	20...30
perrenat de potasiu	30...40
etilendiamină	50...70
hidroxid de sodiu	până la pH 13...14
borohidruură de sodiu	1,0...1,2
acetat de talu	0,05...0,10

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, în care în calitate de soluție alcalină se utilizează soluție de hidroxid de sodiu de 16%.

Șef Secție: COLESNIC Inesa

Examinator: DUBĂSARU Nina

Redactor: LOZOVANU Maria

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: s 2010 0094	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.05.24	Raport de documentare internațională: ☐ da
(54) Titlul: Procedeu de epurare a hidrogenului electrolizat	
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	
(51) (Int.Cl): Int. Cl.: C25B 1/02 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01) C01B 13/00 (2006.01) C01B 13/16 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01) C25B 11/10 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere Note: ☒ satisface ☐ nu satisface	
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) – C25B 1/02 C25B 1/04 C01B13/00 C01B13/16 C25B 11/04 C25B 11/10 "Worldwide" (Espacenet) – C25B1/02 C25B1/04 purification, cleaning oxygen magnet C01B13/00 C01B13/16 C25B 11/04 C25B 11/10 EA, CIS (Eapatis) – C25B 1/02 C25B1/04 C25B 11/04 электролиз водород C01B13/00 C01B13/16 C25B 11/04 C25B 11/10	

SU (nonpublic) –		
Alte BD –		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
http://www.oktbtambov.ru/anod.html http://www.mangus.ro/content/view/48/2/ http://ro.wikipedia.org/wiki/Infrastructura_economiei_hidrogenului http://www.idd.ugal.ro/PIED/Grupe/171013/Curs/EEC%20-%20Dragan%20Viorel/INGINERIA_COROZIUNII.pdf http://en.wikipedia.org/wiki/Absolute_electrode_potential http://bse.sci-lib.com/article005850.html http://energeticahidrogenului.blogspot.com/2009/02/electrolizoare-pentru-obtinerea.html http://www.evz.ro/detalii/stiri/romanul-care-face-apa-sa-arda-a-descoperit-combustibilul-viitorului-850256/pagina-comentarii/toate-comentariile.html http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v11/i10/p442_s1?isAuthorized=no		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A/D	1. Томилова А. П. Прикладная электрохимия. Москва, Химия. 1984, с.126-128	1
A/C	2. MD 3488 G2 2008.01.31	1
A	3. MD 3660 G2 2008.07.31	1
A	4. MD 244 Y 2010.07.31	1
A	5. MD 3488 G2 2008.01.31	1
A	6. RU 2005102507 A 2006.07.10	1
A	7. RU 95100824 A1 1996.12.20	1
A	8. RO 106898 B1 1993.07.30	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general		T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur		E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie		D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare		C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
		& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate		L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2010-10-20		

Examinator DUBĂSARU Nina