



MD 784 Y 2014.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **784** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *B01D 53/14* (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
C01G 3/14 (2006.01)
C07C 215/08 (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 2013 0199 (22) Data depozit: 2012.03.29 (67)* Nr. și data transformării cererii: a 2012 0034; 2013.11.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2014.06.30, BOPI nr. 6/2014
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; COVALIOVA Olga, MD; BOBEICĂ Valentin, MD; DUCA Gheorghe, MD; NENNO Vladimir, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase.

Procedeu, conform invenției, include tratarea biohidrogenului prin metoda absorbției cu soluție ce conține monoetanolamină și complexul formiato-amoniacal de cupru(I). Procesul se efectuează la o temperatură de 10...20°C și o presiune de 5...10 atm.

Rezultatul tehnic al aplicării acestui procedeu constă în majorarea eficacității și simplificarea procesului de purificare a biohidrogenului de impuritățile gazoase – dioxidul de carbon, monoxidul de carbon și hidrogenul sulfurat.

Revendicări: 1

MD 784 Y 2014.06.30

(54) Process for biohydrogen cleaning from impurity gases

(57) Abstract:

1

The invention relates to a process for biohydrogen cleaning from impurity gases.

The process, according to the invention, includes biohydrogen treatment by the absorption method in a solution containing monoethanolamine and formate-ammonium complex of copper(I). The process is carried out at a temperature of 10...20°C and a pressure of 5...10 atm.

2

The technical result in the application of this process consists in improving the efficiency and simplifying the process for biohydrogen cleaning from impurity gases – carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen sulfide.

Claims: 1

(54) Способ очистки биоводорода от примесных газов

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к способу очистки биоводорода от примесных газов.

Способ, согласно изобретению, включает обработку биоводорода методом абсорбции в растворе содержащем моноэтаноламин и формиатно-аммиачный комплекс меди(I). Процесс проводят при температуре 10...20°C и давлении 5...10 атм.

2

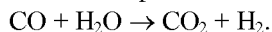
Технический результат при применении данного способа состоит в повышении эффективности и упрощении процесса очистки биоводорода от примесных газов – диоксида углерода, монооксида углерода и сероводорода.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase.

- 5 Unul dintre mecanismele de formare a hidrogenului în condiții anaerobe de fermentare a substratului organic în apele uzate este datorat faptului că la etapa inițială bacteriile elimină monoxid de carbon (CO), care apoi, ca urmare a reacției de conversie, interacționează cu moleculele de apă cu formarea de hidrogen molecular prin reacția:



- 10 Concomitent, în condiții anaerobe în prezența bacteriilor de sulf are loc reducerea ionilor de SO_4^{2-} , care practic întotdeauna sunt prezenți în apă, cu formarea de hidrogen sulfurat (H_2S). Datorită acestor procese biogazul care se formează conține până la 70% biohidrogen și până la 30% impurități gazoase, principalele dintre ele fiind: CO_2 , CO și mici cantități de H_2S . Acestea reduc potențialul energetic al biohidrogenului obținut prin metoda fermentării anaerobe a substratului organic. Totodată hidrogenul sulfurat este coroziv pentru metale, provocând
- 15 degradarea accelerată a echipamentului și mecanismelor, în condițiile de funcționare. Prin urmare, biohidrogenul obținut necesită o purificare prin separarea impurităților gazoase, înainte de utilizarea acestuia pe scară largă ca sursă energetică ecologic pură în sistemele de producere a energiei din surse alternative.

- 20 Este cunoscut un procedeu de separare a monoxidului de carbon dintr-un amestec de gaze prin metoda absorbției într-o soluție a sării de cupru monovalent și bivalent cu o componentă alcalină, totodată în calitate de componentă alcalină se utilizează etanolamina. Procesul de absorbție se efectuează la temperatura de 0...30°C și presiunea de 1...50 atm., iar procesul de regenerare a soluției se efectuează la temperatura de 30...70°C și presiunea de 0,1...2 atm. [1].

- 25 Se mai cunoaște un procedeu de separare simultană a dioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat din biogaz prin absorbție în soluția de monoetanolamină, precum și regenerarea acestei soluții [2].

Dezavantajele acestor procedee constau în aceea că ele sunt complicate din punct de vedere tehnologic și nu asigură un grad înalt de epurare a biohidrogenului.

- 30 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de separare a dioxidului de carbon și monoxidului de carbon dintr-un amestec de gaze (H_2 , CO_2 , CO, N_2 , CH_4) realizat în două etape, prima fiind separarea dioxidului de carbon prin metoda absorbției în soluție de etanolamină, și cea de-a doua – separarea monoxidului de carbon prin metoda absorbției în soluția complexului formiat sau acetat de cupru(I) amoniacal, după care se efectuează regenerarea acestor soluții [3]. Acest proces se realizează ținându-se cont de particularitățile
- 35 producerii oxidului de carbon și a gazului inert din fracțiuni rezultate de la distilarea petrolului.

Dezavantajele procedeeului constau în aceea că este ineficient, deoarece se realizează în două etape, prima fiind separarea dioxidului de carbon, și cea de-a doua – separarea monoxidului de carbon, și nu asigură un grad înalt de epurare a biohidrogenului, iar regimurile de regenerare a soluțiilor de absorbție uzate sunt diferite.

- 40 Problema pe care o rezolvă invenția constă în majorarea eficacității și simplificarea procesului de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase, care se formează în condiții anaerobe la fermentarea biomasei în prezența bioadaosurilor stimulatoare.

- 45 Problema se rezolvă prin aceea că procedeul de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase include tratarea acestuia prin metoda absorbției cu soluție ce conține monoetanolamină și complexul formiato-amoniacal de cupru(I), în următorul raport al componentelor, % mas.:

monoetanolamină	20...25
complex formiato-amoniacal de cupru(I)	3...5,

procesul se efectuează la o temperatură de 10...20°C și o presiune de 5...10 atm.

Rezultatul tehnic al aplicării acestui procedeu constă în majorarea eficacității și simplificarea procesului de purificare a biohidrogenului de impuritățile gazoase – dioxidul de carbon, monoxidul de carbon și hidrogenul sulfurat.

- 50 Avantajele sunt asigurate prin desfășurarea procedeeului într-o singură etapă, ceea ce duce la simplificarea procesului de epurare a biohidrogenului. Diminuarea cheltuielilor energetice se asigură prin temperaturi mai mici, datorită vidării soluției în timpul efectuării procesului de regenerare a soluțiilor. Totodată se obține apropierea regimurilor de temperatură pentru epurarea gazelor, precum și pentru regenerarea soluțiilor, ceea ce permite de a realiza aceste
- 55 procese continuu.

Majorarea eficacității procesului de epurare se obține datorită faptului că componentele soluției intră în reacție simultan cu impuritățile gazoase, formând compuși intermediari, și se atinge un nivel de epurare mai mare.

- 5 Procesele de regenerare sunt izotermice și decurg cu majorarea volumului datorită gazelor, care se elimină. De aceea vidarea nu numai că micșorează temperatura de fierbere a soluțiilor de săruri, dar și facilitează accelerarea reacțiilor reversibile de regenerare. Datorită majorării vitezei reacției reversibile are loc un proces continuu de îndepărtare la interfața lichid-gaz a produselor reacției – gazelor ce se degajă din volumul de reacție, ceea ce diminuează presiunea parțială a acestora deasupra fazei lichide. Toate acestea în ansamblu facilitează majorarea
10 eficacității reacțiilor de regenerare combinate.

- Totodată, toate reacțiile care au loc la absorbția impurităților gazoase sunt reversibile, la modificarea condițiilor acestor reacții – majorarea nesemnificativă a temperaturii și diminuarea presiunii prin vidare, acestea decurg în direcție opusă și compușii complecși formați se transformă în formele moleculare inițiale, degajând gazele absorbite. Drept urmare, soluția
15 regenerată poate fi utilizată multiplu în procesele de epurare a biohidrogenului.

În procesul de purificare a biohidrogenului de CO_2 în condițiile propuse decurg următoarele reacții:

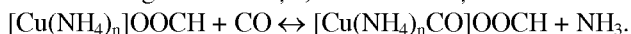
- 20 $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{RHNH}_2)_2\text{CO}_3$
 $2\text{R}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow (\text{R}_2\text{HNH})_2\text{CO}_3$
 $(\text{RHNH}_2)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{RHNH}_2\text{HCO}_3$
 $(\text{R}_2\text{HNH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{R}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$,
unde R este $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$.

- Astfel, dioxidul de carbon intră într-un compus cu monoetanolamina formând carbonați și bicarbonați, iar hidrogenul trece prin stratul de etanolamină și într-o formă purificată este
25 direcționat spre utilizare.

Interacțiunea monoetanolaminei cu hidrogenul sulfurat, conținutul căruia în biohidrogen, în aceste condiții, este substanțial mai mic decât de dioxid de carbon, decurge conform schemei:

- 30 $2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow (\text{RHNH}_2)_2\text{S}$
 $2\text{R}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{S}$.

Monoxidul de carbon (CO) reacționează selectiv cu complexul formiato-amoniacal de cupru(I), sau similar cu complexul cupru-etanolaminic, care se poate forma ca urmare a schimbului de liganzi în soluție, conform reacției:



- Amoniacul liber produs în urma acestor reacții în condițiile menționate reacționează cu dioxidul de carbon conform reacției: $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, legându-l în carbonat de amoniu. Toate reacțiile prezentate cu monoetanolamina și complexul formiato-amoniacal de cupru sunt preponderent exotermice, decurgând cu micșorarea volumului. De aceea scăderea temperaturii deplasează echilibrul acestor reacții spre dreapta și procesele de absorbție a
40 gazelor în soluție se efectuează la temperatura optimă de $10\ldots 20^\circ\text{C}$ și presiunea de $5\ldots 10$ atm.

- Pe măsura saturării volumului de absorbție și, corespunzător, reducerii capacității de absorbție a soluției, aceasta poate fi supusă regenerării, care se poate realiza prin vidarea soluției până la $75\ldots 150$ mm Hg și încălzire până la temperatura de $50\ldots 80^\circ\text{C}$, cu eliminarea inversă a CO_2 , CO , H_2S , după care soluția poate fi reutilizată la procesul de purificare a
45 biohidrogenului.

- Astfel, toate procesele de purificare a biohidrogenului de impuritățile gazoase se desfășoară concomitent, capacitatea de absorbție a componentelor din soluție este destul de mare, procesele de absorbție și desorbție a gazelor la descompunerea sărurilor complexe în procesul de regenerare a acestor soluții, în condițiile indicate, decurg ușor și rapid, ceea ce asigură simplificarea procesului de purificare a biohidrogenului de impurități și facilitează majorarea
50 eficacității acestuia datorită purificării complexe și asigurării purității necesare a produsului final.

Exemplu de realizare a invenției

- În scopul încercării procedurii de purificare, biohidrogenul a fost obținut prin fermentarea anaerobă a borhotului, realizată în condiții mezofile prin adăugarea microadaosului de gipsogenină introdusă în cantitate de $1 \cdot 10^{-3}\%$ masă, care posedă proprietăți stimulatorii la
55 degajarea biohidrogenului.

Biohidrogenul a fost introdus în absorberul de laborator prin barbotare printr-un strat de soluție cu volumul de 0,1 l cu următorul conținut, în % mas.:

monoetanolamină 25
 complex formiato-amoniacal de cupru(I) 3,
 la temperatura de 15°C.

- Prin metoda cromatografiei cu gaz s-a evaluat cantitatea de dioxid de carbon (CO₂), hidrogen sulfurat (H₂S), monoxid de carbon (CO) în componența biohidrogenului până și după purificare, și capacitatea de absorbție a soluției după CO₂ ca impuritate gazoasă principală.
- 5 Rezultatele experimentelor privind purificarea biohidrogenului sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. d/o	Denumirea gazelor	Conținutul în biogazul inițial, %	După procedeul de purificare propus		După purificarea în condițiile cunoscute	
			Conținutul rezidual, %	Gradul de purificare, %	Conținutul rezidual, %	Gradul de purificare, %
1	Dioxid de carbon (CO ₂)	29,4	0,5	98,25	1,65	94,9
2	Hidrogen sulfurat (H ₂ S)	0,42	0,02	95,7	0,07	83,3
3	Monoxid de carbon (CO)	0,32	0,03	93,63	0,32	0
4	Biohidrogen (H ₂)	69,8	98,5		96,8	

- 10 Capacitatea de absorbție a soluției a fost evaluată după numărul de volume ale amestecului de gaze absorbite de un volum de soluție. După saturarea soluției cu impurități gazoase s-a efectuat regenerarea acesteia în același absorber la încălzirea soluției până la 60°C, iar vidarea s-a realizat utilizând pompă cu jet de apă, menținând în același timp o presiune remanentă de 100 mm Hg. Eficiența regenerării a fost determinată după volumul gazelor eliminate evaluat în
- 15 timp, stabilit prin metoda volumetrică comparativă prin colectarea într-un recipient deasupra apei. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. d/o	Condițiile	Condițiile regenerării soluției		Volumul gazelor la 1 volum de soluție	
		Temperatura, °C	Presiunea, mm Hg	Numărul volumelor de gaze absorbite în soluția saturată	Numărul volumelor de gaze eliminate la regenerare
1	Condițiile propuse	60	100	16	15,2
2	Condițiile cunoscute	105	atm.	16	13,7

- 20 Astfel, după cum rezultă din datele obținute, purificarea biohidrogenului din biogaz de impurități de CO₂ și H₂S în condițiile propuse este mai eficientă cu 3,35% și 12,5%, respectiv, față de condițiile cunoscute. În același timp, dacă în cazul condițiilor cunoscute îndepărtarea CO nu este asigurată în totalitate, atunci în condițiile propuse gradul de purificare de acest gaz atinge 93,63% masă de la conținutul inițial al acestuia în biogaz. Astfel, gradul obținut de
- 25 puritate a biohidrogenului este în limitele necesare pentru aplicarea ca sursă energetică ecologică în producția de energie din surse alternative netradiționale. Corespunzător, indicii tehnologici de regenerare a soluțiilor uzate sunt mai mari față de soluțiile cunoscute. În așa mod se asigură simplificarea procesului de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase,
- 30 crește eficacitatea acestuia datorită purificării complexe și asigurării purității necesare a produsului final.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. GB 886338 A 1962.01.03
2. Tippayawong N., Thanompongchart P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. Energy, 2010, p. 1-5 (regăsit în Internet la 2013.10.01 URL:<
<http://syreen.gov.sy/archive/docs/File/Articles/from%20dr.abd%20alrhman%20alchyah/book%20for%20biogas/biogas13.pdf>>)
3. GB 1363756 A 1974.08.14

(57) Revendicări:

Procedeu de purificare a biohidrogenului de impurități gazoase, care include tratarea acestuia prin metoda absorbției cu soluție ce conține monoetanolamină și complexul formiato-amoniacal de cupru(I), în următorul raport al componentelor, % mas.:

monoetanolamină	20...25
complex formiato-amoniacal de cupru(I)	3...5,

procesul se efectuează la o temperatură de 10...20°C și o presiune de 5...10 atm.

Șef secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

CANȚER Svetlana