



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00642

(22) Data de depozit: 23.07.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2011 BOPI nr. 5/2011

(71) Solicitant:  
• CENTRUL DE CERCETARE PENTRU  
MATERIALE MACROMOLECULARE ȘI  
MEMBRANE S.A.,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202B,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• RADU MARIN, CALEA RAHOVEI NR. 217,  
BL.1 2, SC. 1, AP. 1, PARTER, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• RADU FLORICA, CALEA RAHOVEI  
NR.217, BL.12, SC.1, AP.1, PARTER,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• RADU VALENTIN, CALEA RAHOVEI  
NR. 217, BL. 12, SC. 1, AP. 1, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• RADU DANIELA, CALEA RAHOVEI  
NR. 217, BL. 12, SC. 1, AP. 1, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CIOROIANU FLORIAN,  
GENERAL DR. ION CERNĂTESCU NR.22,  
BL.F1, SC.2, AP.25, ET.6, CRAIOVA, DJ,  
RO;  
• CIOROIANU MARIANA,  
GENERAL DR. ION CERNĂTESCU NR.22,  
BL.F1, SC.2, AP.25, ET.6, CRAIOVA, DJ,  
RO

(54) SISTEM ELECTROCATALITIC MEMBRANAR ȘI PROCEDEU  
PENTRU OBTINEREA GAZULUI COMBUSTIBIL DIN APĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem electrocatalitic membranar, pentru obținerea gazului combustibil. Sistemul conform invenției este format dintr-o sursă (A) de curent continuu de înaltă frecvență, un sistem de forță (B), un modul (C) electrocatalitic și un modul (D) membranar pentru purificarea gazului, modulul (C) fiind alcătuit din perechi de țevi de Cuformând 2 electrozi cu electrozii (1) în interiorul electrozilor (2) care sunt plăci electrochimice cu un metal cu rol oxidoreducător, cu nanoparticule de cărbune activ sau diamant granular în spațiul dintre electrozi, activat cu vapori de apă și cu microelemente, cu rol de electrolit, catalizator și omogenizator, perechile de electrozi fiind conectate, legate în paralel, la sursa de curent continuu, prevăzute cu sistem de răcire cu apă, care controlează și cantitatea de CO<sub>2</sub>, între cei doi electrozi fiind două membrane (5) compozite care delimitează și fixează catalizatorul și niște promotori (13), electrozii fiind montați într-un recipient (3) din polipropilenă de înaltă densitate, prevăzut cu senzorii de nivel (m) și (M), și de temperatură (T1), și cu niște capace (12) etanșe, cel superior fiind prevăzut cu câte un racord de evacuare a gazului primar printr-o electrovalvă (E1) și de o alimentare cu apă prin electrovalva (E1'), și cel inferior prevăzut cu un racord pentru evacuarea apei de peste 45°C printr-o electrovalvă (E2), tensiunea utilizată fiind de 80 V și puterea instalată a sursei de 24 kWh pentru o capacitate minimă a vasului de 100 l.

Revendicări: 7  
Figuri: 8

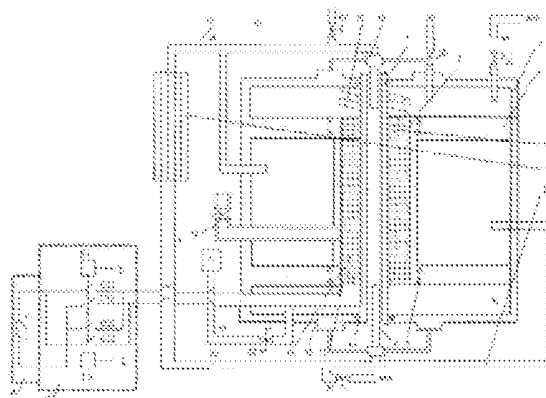


Fig. 4

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).



Sistem electrocatalitic membranar și procedeu pentru  
obținerea gazului combustibil din apă

Invenția se referă la un procedeu electrocatalitic membranar de generare in situ a unui gaz combustibil din apă în condiții normale de temperatură și presiune, fără a necesita transport sau depozitare, precum și caracteristicile acestui gaz, care îl fac util și fără riscuri în exploatare, pentru aplicații casnice și industriale.

Criza economică mondială și schimbările climatice actuale au un numitor comun, și anume, lipsa soluțiilor tehnologice și fiabile pentru energia regenerabilă.

În secolul trecut marile puteri ale lumii au dus lupte intense cu statele bogate în resurse petroliere, reușind să le producă acestora multă sărăcie și victime umane. Aceste lupte ale "imperialiștilor" se dovedesc azi inutile, multe din eforturile financiare și umane putând fi dirijate pentru găsirea de soluții alternative de energie regenerabilă.

Din păcate situația acesta se perpetuează și în prezent. Din inerție, multe dintre guvernele actuale ale statelor puternic dezvoltate se află și acționează încă sub influența evenimentelor și practicile din secolul trecut, urmărind exploatarea exagerată a resurselor fosile existente și investind foarte puțin în domeniul cercetărilor pentru găsirea de noi soluții energetice viabile pentru secolele viitoare.

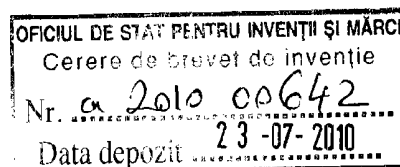
Obiect al unor utilizări de mare specificitate în industria chimică, în industria electronică și în cea spațială, de mai bine de trei decenii, hidrogenul a atras interesul autorităților publice și al instituțiilor din cercetare, precum și pe cel al oamenilor de afaceri, în calitatea acestuia de combustibil curat pentru mijloacele de transport sau ca sursă pentru generarea energiei electrice. Au fost inițiate și derulate cu prioritate, în întreaga lume, ample activități de cercetare-dezvoltare multidisciplinare, urmărind elaborarea unor tehnologii eficiente de generare, separare, purificare, stocare, transport și utilizare în condiții de siguranță a hidrogenului.

În continuare, vom prezenta câteva brevete de invenție existente în prezent pe plan mondial, de producere a hidrogenului:

- Brevet European EP1601613A2 (înregistrare internațională WO 2004/071946), Sistem de generare a hidrogenului gazos. Sistemul, conform invenției, utilizează un catalizator (ex. nichel, cobalt) pentru reacția chimică între borohidrua de sodiu ( $\text{NaBH}_4$ ) și apă, cu formare de hidrogen și metaborat de sodiu:  $\text{NaBH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + \text{NaBO}_2$ . Hidrogenul format este separat cu ajutorul unei membrane (ex. din polimeri fluorurați). Există multe brevete de invenție care folosesc acest principiu, cu variații referitoare la materialele reactive, materialele structurale și soluțiile constructive.

- Brevet Marea Britanie GB 2418424 (publicare la 29.03.2006), Producerea hidrogenului utilizând reacția Castner. Hidrogenul destinat utilizării drept combustibil este produs prin reacția Castner în care hidroxidul de sodiu reacționează cu carbonul pentru a produce hidrogen și sodiu drept produse principale și carbonat de sodiu ca produs secundar. Sodiul, în stare lichidă, reacționează cu un contracurent de abur producând din nou hidrogen și hidroxid de sodiu ca produs secundar. Carbonatul de sodiu reacționează cu oxigenul formând peroxid de sodiu și dioxid de carbon. Peroxidul de sodiu reacționează apoi cu apa și regenerează hidroxidul de sodiu. Hidrogenul astfel generat poate fi ars, prin combinare cu oxigen, producând abur la presiune mare utilizabil pentru generarea de energie electrică. Drept carbon se poate folosi cărbunele, cocsul ori chiar material biologic. Pentru o centrală electrică cu puterea de 500 MW este nevoie de 200 tone de cărbune pe oră, eficiență teoretică globală fiind de 32%. Reacția Castner se produce la circa 1000°C. Hidrogenul primar este folosit pentru producerea de energie electrică, iar hidrogenul secundar este folosit pentru încălzirea mediului de reacție.

- Brevet SUA US 6303009 B1, Generator de hidrogen cu control al reacției inverse. Generarea hidrogenului se face prin electroliza apei indusă în cuprinsul unei membrane schimbătoare de protoni. Hidrogenul se produce pe o parte a membranei, iar oxigenul pe cealaltă parte. Producția de gaz este reglată prin curentul electric care traversează membrana, asigurat de o



sursă de curent continuu de mare eficiență, programabilă. Membrana nu este supusă nici unei diferențe de presiune și nu necesită o susținere cu o plasă metalică, având o durabilitate mare față de soluțiile de acest tip propuse anterior. Mai multe celule de electroliză pot fi conectate în serie.

Hidrogenul produs este foarte pur, fiind contaminat doar cu vapori de apă. Electroliza are loc la temperatură joasă (preferabil sub 10°C), fiind utilizate schimbătoare de căldură pentru preluarea căldurii degajate în cursul procesului (se diminuează astfel și contaminarea cu vapori de apă).

- Brevet SUA US 6257175 B1, Aparat generator de oxigen și hidrogen pentru motoare cu ardere internă. Se generează hidrogen și oxigen pentru utilizare la motorul cu ardere internă al unui vehicul, folosind sistemul electric al vehiculului pentru a furniza curent procesului de electroliză. Acest proces se desfășoară numai când motorul este în funcțiune și se întrerupe când motorul se oprește. Hidrogenul și oxigenul se colectează separate și se trimit prin conducte separate la sistemul de distribuție al motorului. Apa utilizată este completată dintr-un rezervor, nivelul apei din aparat fiind menținut constant. Se folosește apă distilată la care se adaugă hidroxid de sodiu sau un electrolit similar. Pentru electrozi este preferat titanul, dar se consideră că și oțelul inoxidabil sau alte metale pot fi utilizate.

- Brevet European EP 0405919 A1 (publicat la 02.01.1991), Sistem de motor cu ardere internă propulsat cu apă. Drept combustibil pentru motorul cu ardere internă este folosit hidrogenul gazos obținut prin electroliza apei la bordul vehiculului și injectat în camerele de ardere ale motorului. Pentru electroliză este folosit curentul electric generat de motor. Hidrogenul este în prealabil amestecat cu abur saturat uscat, ceea ce face ca arderea să se producă la temperaturi mai mici și într-un mod mai ușor de controlat. Invenția se poate aplica și în instalații staționare de producere a energiei electrice. Ca mediu pentru electroliză se folosește "apa ionizată", adică apa care conține ioni (de exemplu în urma dizolvării unor săruri - apă distilată în care se dizolvă NaCl la o concentrație de 30 g/l), pentru a-i crește conductibilitatea electrică. De asemenea, se mai cunoaște procedeul de gazeificare electrochimică a cărbunelui, care este un procedeu complex, costisitor, din care rezulta subproduse ca: cenușă, gudroane și compuși sulfurici.

În toate cazurile cunoscute până în prezent producerea hidrogenului din apă este urmată de o serie de operații foarte costisitoare, cum ar fi, lichefierea și depozitarea, ce conduc la o ineficiență a utilizării acestuia în aplicații casnice și industriale. De asemenea amestecul H-O, ce rezultă în urma electrolizei apei este un gaz cu aplicabilitate foarte redusă datorită pericolului explozibil pentru care este cunoscut.

Sistemul electrocatalitic membranar care face obiectul prezentei invenții elimină dezavantajele invențiilor prezentate anterior.

Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea unui gaz combustibil din apă, conform invenției, permite producerea acestuia cu eficiență maximă, la temperaturi și presiuni normale, fără transport și depozitare, caracterizat prin aceea că este format din: sursă de curent continuu (A) de înaltă frecvență - 20 kHz; sistem de forță (B); un modul electrocatalitic membranar (C) compus din: - niște perechi de țevi de cupru (țevile având diametre diferite), denumite în continuare electrozi, având următoarele dimensiuni: una din țevi cu diametrul exterior (d), cealaltă țevă cu diametrul interior  $D = (1.8-2) \times d$ , grosimea țevilor de 2-3 mm. Electrozii cu diametre mai mari sunt pe interior plăcați sau prevăzuți cu o depunere electrochimică în strat compozit cu o serie de metale cum ar fi: Ni, Cr, Fe, Mg, Cu, cu rol oxidoreducător, având o grosime de 0.5-1 mm. În spațiul dintre cei doi electrozi se introduce cărbunele activ din nanoparticule de carbon, a căror arie a suprafeței interioare poate atinge 2000 m<sup>2</sup>/g, obținute din materiale vegetale, activate cu vapori de apă, cât și microelemente (Ni, Cr, Fe, Mg, Cu). Rolul nanoparticulelor de carbon fiind de electrolit, catalizator și omogenizator, favorizând conductivitatea electrică, cât și transferul termic și de masă. Carbonul activ este totodată sursă de formare a CO<sub>2</sub>, cu rol de stabilizator în amestecul de gaz obținut electrolitic. În urma interacțiunii câmpului electric cu: moleculele de apă, cărbunele cu o suprafață mare, precum și cu o serie de microelemente (Ni, Cr, Fe, Mg, Cu), dispersate prin carbonul granular, în procent volumic de 0,1-0,5%, crește polaritatea legăturii H-O realizându-se deformarea și ruperea acestora. Procesul electrocatalitic este accelerat prin utilizarea de metale tranziționale 3d (Fe, Ni, Cr,

Cu) și Mg cu rol de promotor. Cei doi electrozi se conectează la sursa de curent continuu, iar legarea perechilor de electrozi se face în paralel. Pentru generarea hidrogenului in situ s-au urmărit și exploatat afinitățile chimice, termice și electrice ale  $O_2$  și ale combinațiilor acestuia, hidrogenul apărând, practic, ca un element secundar (colateral). - două membrane compozite ce delimitează și fixează catalizatorul și promotorii între cei doi electrozi concentrici. O membrană fixă la partea inferioară și alta mobilă acționată cu un arc pentru asigurarea unei presiuni a catalizatorului pe electrozi. Membrana compozită are o grosime de 7-10 mm și se obține prin turnarea peste catalizator și promotorii a unei concentrații de: polisulfonă 10-12%, polietilen glicol (PEG) 0.1-0.2%, diferența N-metil piroolidonă (NMP). Membrana compozită asigură permeabilitate gazului format, a apei și a unor oxizi produși în spațiul dintre electrozi. Electrozi exterior este prevăzut cu un orificiu pentru alimentarea cu carbon granulat și microelemente de promotorii. Promotorii pot fi folosiți și sub formă ionică. - un sistem de răcire cu apă a electrozilor prevăzuți cu două suprafețe electroizolate, unul pe interiorul electrodului (1) și altul pe exteriorul electrodului (2), pentru a evita crearea de ioni în circuitul de răcire exterior al electrozilor asamblați. Acest sistem de răcire poate controla cantitatea de  $CO_2$  creată și poate furniza, sistemului, între 30-35% din energia generată de sistemul electrocatalitic, urmare a reacțiilor exoterme care se produc între electrozi. Sistemul de răcire este alcătuit din calorifer, conducte, prevăzute cu un manometru (M), robinet de alimentare cu apă ( $R_1$ ), robinet de acrisire ( $R_2$ ), electropompă ( $P_2$ ), filtru (F), supapă de suprapresiune ( $S_2$ ), colector-distribuitor apă. Un alt element al sistemului electrocatalitic este un modul membranar (D) pentru obținerea gazului ecologic ce conține o membrană identică cu cea descrisă mai sus, ea aflându-se la baza unei carcase asigurând permeabilitatea gazului în carcasă. În carcasă fiind o sită tronconică de inox cu încărcătură de Mg ce va asigura oxidarea  $CO_2$  rezultând carbon pur și oxid de magneziu. Într-o altă variantă electrozii pot fi alcătuiți din: trei țevi din cupru sau oțel inoxidabil, concentrice, diametrul interior al celei de-a treia țevi fiind:  $D_1 = D + d$ , - în care electrodul interior este conectat la borna (-), reprezentând catodul (acesta fiind și electrod de uzură), iar ceilalți doi electrozi fiind conectați la borna (+), reprezentând anodul, având același conținut de catalizator și elemente promoatoare în spațiul dintre electrozi - sau doi electrozi, din cupru sau oțel inoxidabil, în formă de spirală, cu aceleași axe, cu o grosime de 1-1.5 mm, prevăzuți cu spațiu pentru catalizator și elemente promoatoare. O altă variantă de catalizator este diamantul granular utilizat în locul carbonului activ. Gazul combustibil obținut conține: 98-99%  $H_2$ , 0,99-1,8%  $O_2$ , 0,01-0.2%  $CO_2$ .

Sistemul electrocatalitic membranar, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- utilizează materiale uzuale și ieftine;
- producerea gazului combustibil ecologic in situ, fără transport și depozitare la temperatura și presiunea mediului ambiant;
- are o eficiență mărită datorită utilizării catalizatorului sub formă de nanoparticule de carbon aglomerate și a microelementelor (Ni, Cr, Fe, Mg, Cu) cu rol de promotor.

Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu figurile 1... 8 care reprezintă:

- fig.1, schema pentru obținerea gazului combustibil ecologic din apă;
- fig.2, secțiune longitudinală prin sistemul electrocatalitic membranar de generare a gazului combustibil ecologic din apă;
- fig.3, secțiune transversală a sistemului electrocatalitic membranar de generare a gazului combustibil ecologic din apă;
- fig.4, schema de alimentare cu tensiune;
- fig.5, schema de comandă cu programatorul EASY820-DC-RC;
- fig.6, modul membranar pentru reținere carbon;
- fig.7, exemplu de realizare cu electrozi concentrici;
- fig.8, exemplu de realizare cu electrozi spiralăți.

Sistemul, conform invenției, rezolvă problema producerii unui gaz combustibil in situ din apă, pe bază de catalizator, fie cărbune granulat în domeniul nanoparticulelor, fie carbon în stare de

diamant cu diametre foarte mici, fără transport și depozitare, la temperatură și presiune ambiantă, fără pericol de explozie, prin aceea că are următoarea componență:

- sursă de curent continuu **A**, figura 1;
- un sistem de forță **B**, figura 2, pentru reglarea potențialului electrozilor și schimbarea intermitentă a polarității acestora și pentru reglarea debitului de apă în circuitul de generare, cât și în circuitul de răcire pe baza senzorilor de temperatură **T<sub>1</sub>** și **T<sub>2</sub>**, precum și a senzorilor de presiune, alcătuit din: sursa de curent continuu **S** și contactoarele **C<sub>1</sub>** și **C<sub>2</sub>**. Comanda automată a instalației se face cu programatorul EASY820-DC-RE, produs de firma MOELLER;
- un modul electrocatalitic membranar **C** compus din:
  - o electrod de cupru **1**, cu diametrul exterior  $d$ , 9 buc, prevăzut cu două capace **9**, care se racordează la un sistem ce permite răcirea continuă, electroizolat interior și lipit de un conductor de cupru pentru legarea la sursă;
  - o electrod de cupru **2**, cu diametrul interior  $D = (1,8-2) \times d$ , 9 buc, placat pe interior sau cu depunere electrochimică în strat compozit cu o serie de metale cum ar fi Ni, Cr, Fe, Mg, Cu, cu rol oxido-reducător, fixați cu două plăci de polipropilenă de înaltă densitate **4**. Plăcile **4**, au patru inele „O”/electrod **8**, electroizolat exterior și lipit de un conductor de cupru pentru legarea la sursă.

Cei doi electrozi au o grosime a peretelui de 2-3 mm.

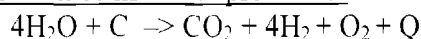
- o un recipient de polipropilenă de înaltă densitate **3**, prevăzut cu două capace **12**:
  - un capac superior prevăzut cu racord pentru evacuarea gazului primar prin electrovalva **E<sub>1</sub>** și racord de alimentare cu apă de la pompa **P<sub>1</sub>**, prin electrovalva **E<sub>1</sub>'**;
  - un capac inferior prevăzut cu racord pentru evacuarea apei atunci când aceasta depășește 45°C, la semnalul dat de senzorul de temperatură **T<sub>1</sub>**, prin electrovalva **E<sub>2</sub>**, supapa de sens **S<sub>1</sub>** către consumatorul **c**. Cele două capace sunt prevăzute cu un sistem de etanșare cu inele „O” **10**, pentru electrozii **1**. Fixarea celor două capace de recipientul **3** se face cu șuruburi.

Pe recipient mai sunt fixați senzorii de nivel minim **m** și maxim **M**, precum și senzorul de temperatură **T<sub>1</sub>**.

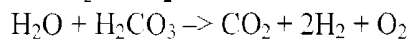
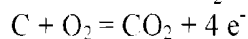
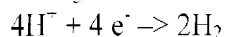
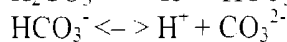
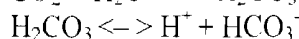
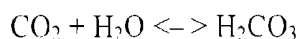
- o membrana compozită **5**, un arc **15**, care asigură presiunea constantă a cărbunelui activ **13**, pe suprafața electrozilor **1** și **2**, și, în același timp, asigură o selectivitate pentru gazul produs, permițând circulația apei de sus în jos;
- o sistemul de răcire este foarte util pentru ca CO<sub>2</sub> să aibă o concentrație volumică mică. Cu cât răcirea este mai bună, cu atât cantitatea de bioxid de carbon este mai mică, iar aceasta duce la formarea mai concentrată a acidului carbonic, ceea ce presupune obținerea unui mediu mai agresiv și o mărire a debitului de hidrogen. Sistemul de răcire este alcătuit din calorifer **6**, conducte **7**, prevăzute cu un manometru **M**, robinet de alimentare cu apă **R<sub>1</sub>**, robinet de aerisire **R<sub>2</sub>**, electropompă **P<sub>2</sub>**, filtru **F**, supapă de suprapresiune **S<sub>2</sub>**, colector-distribuitor apă **16**.
- modul membranar pentru obținerea gazului ecologic **D**, figura 6, compus din:
  - o un capac **1**, din fontă;
  - o un corp **3**, din fontă;
  - o o membrană compozită din magneziu **5**;
  - o o sită de inox **4**, care fixează membrana **5**;
  - o o membrană compozită, la partea inferioară a corpului **3**, identică (ca și concentrație) cu membrana compozită **5** de la figura 2, cu grosime de 5 mm, asigurând permeabilitatea gazului în corp.

Din punct de vedere electrochimic, de la catod (-) se deplasează electronii către anod (+), ocazie cu care au loc desprinderi de ioni metalici din catod care migrează spre anod, încheind cu depuneri metalice pe suprafața anodului.

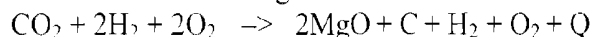
### Reacții chimice în cadrul procesului



O parte din  $\text{CO}_2$  se elimină împreună cu  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  și  $\text{Q}$ , iar o altă parte intră în reacție cu  $\text{H}_2\text{O}$  măbind conductivitatea acesteia prin producerea unui electrolit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), proporțional cu gradul de răcire.



La ieșire



unde

$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{O}_2$  – gaz combustibil primar, dar și gazul combustibil ecologic.

O alternativă la utilizarea magneziului este o membrană lichidă ( $\text{H}_2\text{O}$ ) unde se reține  $\text{CO}_2$ . În această variantă apa trebuie să fie cât se poate de rece și să se recircule pentru creșterea gradului de absorbție a  $\text{CO}_2$ .

Concentrația gazului primar este următoarea:

95-98%  $\text{H}_2$ ;

1,9-2,5%  $\text{O}_2$ ;

0,1-2,5%  $\text{CO}_2$ .

Concentrația gazului combustibil ecologic obținut după purificarea prin membrana compozită pe bază de magneziu este următoarea:

98-99%  $\text{H}_2$ ;

0,99-1,8%  $\text{O}_2$ ;

0,01-0,2%  $\text{CO}_2$ .

Gazul combustibil a fost determinat prin cromatografie în cadrul unor laboratoare acreditate: DOLJCHIM Craiova și Institutul de Chimie Fizică al Academiei Române.

Procesul electrocatalitic poate fi accelerat prin utilizarea de metale tranziționale 3d (Fe, Ni, Cr, Cu) și Mg cu rol de promotor. Metalele se depun pe catod sau se includ printre granulele de carbon.

Fenomenele electrochimice care au loc în urma depunerii metalelor (ionizarea și depunerea acestora la anod) sunt cauza acțiunii promoțoare a acestora asupra procesului electrocatalitic care are loc.

La sistemul de generare a gazului combustibil, conform invenției, se menține același potențial, astfel încât să se asigure o distribuție a liniilor de câmp electric în toată masa dintre electrozi, de cărbune activ cu particule nanometrice și apă. Această configurație electrică, asociată cu calitățile cărbunelui activ sau diamantului manifestată pe întreaga suprafață a interfeței dintre apă și carbon, asigură o eficiență maximă. Un schimb important de polarizare a electrozilor, poziția 1 și poziția 2 (figura 2), asigură o fiabilitate mai mare a acestora, având în vedere efectul coroziv al catodului (-), astfel încât ionii produși să fie transportați de la un electrod la celălalt.

Un element important pentru invenție este și acela că poate fi modulată în funcție de necesități. Este adecvată pentru aplicații staționare dar și pentru aplicații specifice transportului, datorită adaptabilității ei.

În principiu, procedeul constă în:

- oxidarea electrochimică parțială a carbonului și a altor elemente (Cr, Ni, Mg, Cu, Fe) cu oxigenul din apă, punând în libertate  $\text{H}_2$ .

Reacția de oxidare are loc cu degajare de căldură care este recuperată prin răcirea electrozilor.

În condițiile în care temperatura apei de proces (descompunerea) că. și temperatura electrozilor este mai scăzută, au loc o serie de reacții în lanț care favorizează producerea hidrogenului cu puritate mărită, așa cum s-a menționat mai sus.

Reactivitatea proceselor de oxidare în prezența acidului carbonic depășește cu mult pe cea obținută în prezența acidului acetic sau acidului formic.

La temperatura apei mai mare de 45°C se constată reducerea debitului de hidrogen și creșterea emisiei de CO<sub>2</sub>, practic, procesul este inefficient pentru scopul nostru, acela, de a obține combustibil cu un înalt grad ecologic.

- oxidarea catodului.

Propune două reacții ce au loc paralel și simultan, legate printr-un bilanț energetic riguros: o reacție de oxidare și una de reducere.

Reacția de oxidare presupune ionizarea metalului. Structura metalică presupune o rețea de ioni metalici și electroni, electronii deplasându-se în banda de valență sub acțiunea câmpului electric exterior sau prin creșterea temperaturii.

În prezența mediului agresiv, metalele au tendința să treacă, sub formă de ioni, în mediu, lăsând pe metal o sarcină netă, formată din electroni corespunzători atomului metalic ionizat. Sarcina negativă a suprafeței metalice atrage o cantitate de ioni pozitivi în imediata vecinătate, absorbindu-se cationii prezenți în mediu și moleculele polare sau polarizabile din spațiul dintre electrozi.

Asupra ionilor și dipolilor aflați între electrozi acționează forțe electrostatice exercitate de sarcinile de semn contrar de pe suprafața metalului care tind să le distribuie neuniform în timp ce agitația termică tinde să le distribuie uniform în soluție. Rezultatul celor două acțiuni conduce la o diferență de potențial între suprafața metalică și soluția (mediul) care conține sarcini de semn contrar.

Reacția de ionizare a metalului poate fi scrisă sub forma:



Ionii metalici fie se combină și trec în stare solidă fiind eliminați sub formă de oxizi, fie sunt atrași de anod, care împreună cu electrozii eliberați la catod se depun sub formă metalică.

- oxidarea microelementelor introduse.

Oxidarea microelementelor introduse în mediul de reacție conduce la o intensificare a proceselor de descompunere a apei și, implicit, la creșterea cantității de hidrogen.

Reacția aceasta de ardere a microelementelor este similară cu cea care are loc în celulele organismului uman producând un exces de energie, și simultan, eliberând o mare cantitate de hidrogen.

Procesul de generare a hidrogenului este cu mult intensificat atunci când, în mediul de reacție, în locul microelementelor s-ar introduce ioni metalici cu capacitate foarte mare de reacție cu oxigenul.

Așadar, în scopul de a produce cât mai mult hidrogen din apă, am urmărit și am exploatat afinitățile chimice, termice și electrice ale oxigenului și compușilor acestuia, hidrogenul apărând, practic, ca un element secundar (colateral).

Revendicări

1. Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea unui gaz combustibil din apă, conform invenției, permite producerea acestuia cu eficiență maximă, la temperaturi și presiuni normale, fără transport și depozitare, **caracterizat prin aceea că**, este format din:

- sursă de curent continuu (**A**) cu frecvență înaltă de 20 KHz, 80 V, 300 A;
- un sistem de forță (**B**) pentru reglarea potențialului electrozilor și schimbarea intermitentă a polarității acestora și pentru reglarea debitului de apă în circuitul de generare, cât și în circuitul de răcire pe baza senzorilor de temperatură (**T<sub>1</sub>**) și (**T<sub>2</sub>**), precum și a senzorilor de presiune, alcătuit din: sursa de curent continuu (**S**) și contactoarele (**C<sub>1</sub>**) și (**C<sub>2</sub>**). Comanda automată a instalației se face cu programatorul EASY820-DC-RE, produs de firma MOELLER.
- un modul electrocatalitic membranar (**C**) compus din:
  - electrod de cupru (**1**), cu diametrul exterior d, 9 buc, prevăzut cu două capace (**9**), care se racordează la un sistem ce permite răcirea continuă, electroizolat interior și lipit de un conductor de cupru pentru legarea la sursă;
  - electrod de cupru (**2**), cu diametrul interior  $D = 91,8-2) \times d$ , 9 buc, placat pe interior sau cu depunere electrochimică în strat compozit cu o serie de metale cum ar fi Ni, Cr, Fe, Mg, Cu, cu rol oxido-reducător, fixați cu două plăci de polipropilenă de înaltă densitate (**4**). Plăcile (**4**), au patru inele „O”/electrod (**8**), electroizolat exterior și lipit de un conductor de cupru pentru legarea la sursă.

Cei doi electrozi au o grosime a peretelui de 2-3 mm.

În spațiul dintre cei doi electrozi se introduce cărbunele activ din nanoparticula de carbon, a căror arie a suprafeței interioare poate atinge 2000 m<sup>2</sup>/g, obținute din materiale vegetale, activate cu vapori de apă, cât și microelemente (Ni, Cr, Fe, Mg, Cu).

Rolul nanoparticulelor de carbon fiind de electrolit, catalizator și omogenizator, favorizând conductivitatea electrică, cât și transferul termic și de masă. Carbonul activ este totodată sursă de formare a CO<sub>2</sub>, cu rol de stabilizator în amestecul de gaz obținut electrolitic.

În urma interacțiunii câmpului electric cu: moleculele de apă, cărbunele cu o suprafață mare, precum și cu o serie de microelemente (Ni, Cr, Fe, Mg, Cu), dispersate prin carbonul granular, în procent volumic de 0,1-0,5%, crește polaritatea legăturii H-O realizându-se deformarea și ruperea acestora.

Procesul electrocatalitic este accelerat prin utilizarea de metale tranziționale 3d (Fe, Ni, Cr, Cu) și Mg cu rol de promotor.

Pentru generarea hidrogenului in situ s-au urmărit și exploatat afinitățile chimice, termice și electrice ale O<sub>2</sub> și ale combinațiilor acestuia, hidrogenul apărând, practic, ca un element secundar (colateral).

- un recipient de polipropilenă de înaltă densitate (**3**), prevăzut cu două capace (**12**):
  - un capac superior, prevăzut cu racord pentru evacuarea gazului primar prin electrovalva (**E<sub>1</sub>**) și racord de alimentare cu apă de la pompa (**P<sub>1</sub>**), prin electrovalva (**E<sub>1</sub>'**);
  - un capac inferior, prevăzut cu racord pentru evacuarea apei atunci când aceasta depășește 45°C, la semnalul dat de senzorul de temperatură (**T<sub>1</sub>**), prin electrovalva (**E<sub>2</sub>**), supapa de sens (**S<sub>1</sub>**) către consumatorul (**c**). Cele două capace sunt prevăzute cu un sistem de ctașare cu inele „O” (**10**), pentru electrozii (**1**). Fixarea celor două capace de recipientul (**3**) se face cu șuruburi.

Pe recipient mai sunt fixați senzorii de nivel minim (**m**) și maxim (**M**), precum și senzorul de temperatură (**T<sub>1</sub>**).
- două membrane compozite (**5**) ce delimitează și fixează catalizatorul și promotorii (**13**) între cei doi electrozi concentrici.

O membrană fixă la partea inferioară și alta mobilă acționată cu un arc (15) pentru asigurarea unei presiuni a catalizatorului pe electrozi.

Membrana compozită are o grosime de 7-10 mm și se obține prin turnarea peste catalizator și promotori a unei concentrații de: polisulfonă 10-12%, polietilen glicol (PEG) 0,1-0,2%, diferența N-metil pirolidonă (NMP). Membrana compozită asigură permeabilitate gazului format, a apei și a unor oxizi produși în spațiul dintre electrozi.

Electrodului exterior este prevăzut cu un orificiu pentru alimentarea cu carbon granulat și microelemente de promotori. Promotorii nu pot fi folosiți și sub formă ionică.

- un sistem de răcire cu apă a electrozilor prevăzuți cu două suprafețe electroizolate, unul pe interiorul electrodului (1) și altul pe exteriorul electrodului (2), pentru a evita crearea de ioni în circuitul de răcire exterior al electrozilor asamblați. Acest sistem de răcire poate controla cantitatea de CO<sub>2</sub> creată și poate furniza, sistemului, între 30-35% din energia generată de sistemul electrocatalitic, urmare a reacțiilor exoterme care se produc între electrozi. Sistemul de răcire este alcătuit din calorifer (6), conducte (7), prevăzute cu un manometru (M), robinet de alimentare cu apă (R<sub>1</sub>), robinet de aerisire (R<sub>2</sub>), electropompă (P<sub>2</sub>), filtru (F), supapă de suprapresiune (S<sub>2</sub>), colector-distribuitor apă (16).
- un modul membranar (D), figura 6, pentru obținerea gazului ecologic ce conține o membrană compozită cu grosimea de 5 mm (6), la partea inferioară a corpului (3), identică (ca și concentrație) cu membrana compozită (5) de la figura 2, asigurând permeabilitatea gazului în corp. În carcasă fiind o sită tronconică de inox (4), cu încărcătură de Mg (5), ce va asigura oxidarea CO<sub>2</sub> rezultând carbon pur și oxid de magneziu. La ieșirea din corpul arzătorului rezultă gazul carburant ecologic ce arde cu flacără (2) sub capacul (1) al corpului arzător.

Tensiunea utilizată a fost de 80 V, iar puterea instalată a sursei, de 24 KWh pentru o capacitate minimă a vasului de 100 l.

Se poate crește capacitatea modulului generator până la parametrii electrici 80 V – 300 A sau chiar mai mari 80 V – 2000 A pentru centrale termice industriale.

Sistemul poate cuprinde mai multe module generatoare, cuplate în serie sau în paralel la aceeași sursă de tensiune și la același sistem electronic de reglare.

Raportul energetic: energie electrică consumată / energie calorică produsă (hidrogen și energie de reacție chimică exotermă între catalizator și oxigen) este de 1/2 – 1/5.

Se pot utiliza diferite cicluri de funcționare pentru a se asigura o fiabilitate maximă a sistemului astfel: 40 de secunde tensiune directă, 20 de secunde tensiune inversă sau 40 de minute tensiune directă și 20 de minute tensiune inversă, avându-se în vedere configurația electrozilor, precum și rezultatele practice obținute.

Într-o altă variantă se utilizează surse de curent continuu, având curenți de înaltă frecvență de 20 KHz.

2. Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în spațiul dintre electrozii (1) și (2), se introduce diamant, sub formă de granule, în locul cărbunelui activ.

3. Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se înlocuiesc electrozii (1) și (2) inițiali, în formă de teavă de cupru, cu doi electrozi spiralați (figura 8), din cupru sau oțel inoxidabil.

4. Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în spațiul dintre electrozii (1) și (2), se introduce un alt electrod (figura 7). Acești trei electrozi pot fi din cupru sau oțel inoxidabil, în care electrodul interior este conectat la borna (-), reprezentând catodul (acesta fiind și electrod de uzură), iar ceilalți doi electrozi fiind conectați la borna (+), reprezentând anodul.

5. Sistemul electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, modulul membranar (**D**) poate fi înlocuit cu o membrană lichidă (figura 6).

6. Procedeu electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă **constă în** pregătirea și comanda automată a sistemului. În figura 2 este reprezentat, printr-o secțiune în sistemul electrocatalitic, elementul de bază pentru producerea gazului combustibil, format din doi electrozi cilindrici (**1**) și (**2**), așezați unul în interiorul celuilalt. Între cei doi electrozi se introduc: catalizatorul, carbonul și celelalte elemente (Cu, Cr, Ni, Fe, Mg). În recipientul (**3**) sunt fixate 9 elemente de bază (descrise mai sus), legate în paralel la sursa electrică.

În procesul de producere a gazului combustibil există două circuite ale apei:

- primul circuit este format în spațiul dintre cei doi electrozi și recipientul (**3**), unde nivelul apei se află între două limite consemnate de cele două traductoare de nivel montate pe recipientul (**3**), notate cu (**M<sub>1</sub>**) - pentru limita superioară și **m<sub>1</sub>** - pentru limita inferioară;
- al doilea circuit este format de conductele de recirculare a apei, spațiul din interiorul electrozilor (**1**), precum și cel delimitat de electrozii (**2**) și recipientul (**3**).

Înainte de pornirea automată a instalației se introduce apă în cele două circuite:

- în circuitul 1 se pornește pompa (**P<sub>1</sub>**) și se deschide electrovana (**E<sub>1</sub>**), până când apa ajunge la nivelul maxim în recipientul (**3**), indicat de traductorul (**M<sub>1</sub>**), după care se va închide pompa (**P<sub>1</sub>**) și electrovana (**E<sub>1</sub>**);
- circuitul 2 este alimentat cu apă prin deschiderea robinetelor (**R<sub>1</sub>**) și (**R<sub>2</sub>**), apa intră treptat în întregul circuit prin conductele (**7**) și distribuitorul-colector (**16**), iar când aceasta ajunge la robinetul (**R<sub>2</sub>**), se vor închide robinetele (**R<sub>1</sub>**) și (**R<sub>2</sub>**).

Comanda automată a instalației se realizează cu programatorul EASY 820-DC-RE produs de firma MOELLER.

Instalația este în stare de funcționare prin apăsarea întrerupătorului (**I**), cu semnalizare luminoasă.

S-au programat prin soft două cicluri de funcționare a instalației de producere a gazului combustibil: un ciclu intensiv, în care modulul va funcționa la sarcina maximă pe care o preia și un alt ciclu, moderat, pentru menținerea stării de echilibru dorit. Programarea timpului de menținere a polarității electrozilor se face în funcție de depunerile și de starea de degradare prin electroeroziunea acestora.

Softul înscris în programatorul EASY 820 va stabili următoarele secvențe de funcționare:

- alimentarea instalației la sursa de tensiune (**S**) (80 V și 300 A) se face prin contactele contactorilor (**K<sub>1</sub>**) și (**K<sub>2</sub>**) de tip DILM750, bobinele contactoarelor fiind acționate prin cele două relee de ieșire ale programatorului (**Q<sub>1</sub>**) și (**Q<sub>2</sub>**);
- datorită procesului electrocatalitic membranar se va degaja un gaz iar apa se va încălzi. Atunci când presiunea gazului, măsurată cu senzorul de presiune conectat la intrarea analitică (**I11**) a programatorului, va depăși 0,2 bar se deschide (**E<sub>1</sub>**) și gazul ajunge la consumator-modulul membranar (**D**). Dacă presiunea gazului este mai mică de 0,1 bar, se va închide (**E<sub>1</sub>**).
- apa din recipientul (**3**) va oscila între cei doi senzori de nivel, (**M<sub>1</sub>**) și (**m<sub>1</sub>**), prin pornirea și oprirea electropompei (**P<sub>1</sub>**) (UPS 32-60), simultan cu deschiderea și închiderea electrovalvei (**E<sub>1</sub>'**), alimentată la 220 V prin releul de ieșire (**Q<sub>5</sub>**) a programatorului.
- traductorul de temperatură de imersie (**T<sub>1</sub>**) (TLT130) conectat la intrarea analitică (**I7**), va stabili plaja de temperatură a apei pentru funcționarea normală a instalației electrocatalitice membranare de producere a gazului combustibil. Dacă  $T_1 > 45^\circ\text{C}$ , se deschide electrovana (**E<sub>2</sub>**), conectată la ieșirea (**QA<sub>1</sub>**), iar apa caldă este direcționată spre consumatorul (**c**). Pentru răcirea apei se pornește electropompa (**P<sub>1</sub>**) și se închide (**E<sub>1</sub>**). Când  $T_1 < 25^\circ\text{C}$ , pompa (**P<sub>1</sub>**) și electrovana (**E<sub>2</sub>**) se vor închide.

- traductorul de temperatură ( $T_2$ ) (TLT130), conectat la intrarea analitică ( $I_8$ ) a programatorului, va stabili intervalul optim de temperatură pentru încălzirea caloriferului. Dacă  $T_2 > 45^\circ\text{C}$ , se oprește alimentarea generatorului, se închide ( $E_1$ ), electropompa ( $P_2$ ) funcționează. Apa se va răci prin transferul de căldură prin calorifer. Când temperatura apei scade la o temperatură stabilită de beneficiar și tastată pe programator, se repornește instalația.
- instalația conține și o supapă de protecție ( $S$ ), care se va deschide automat atunci când presiunea apei prin conducte va depăși 2 bar. Oprirea instalației se poate face în orice moment sau dacă presiunea sesizată de senzorul de presiune, situat în recipientul ( $3$ ), este mai mare de 0,5 bar, prin acționarea întrerupătorului ( $I$ ).

Prin utilizarea cărbunelui activ sub formă granulară, acesta joacă atât rol de electrolit, cât și de catalizator, intensificând astfel procesele fizico-chimice din generator, conducând astfel la debite mari de gaz și reacții exoterme în lanț.

Producerea in situ a gazului combustibil din apă cu o eficiență mare la temperaturi și presiuni normale, fără transport și depozitare, se datorează cărbunelui activ cu rol de catalizator și de electrolit, permițând descompunerea apei cu o energie mai mică.

Cărbunele activ se prepară din materiale vegetale activate cu vapori de apă. Se obțin astfel nanoparticule a căror arie a suprafeței interne poate atinge  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ , proprietate care are un rol esențial pentru prezenta invenție.

Rolul catalitic al cărbunelui activ este acela de a contribui la reducerea energiei de activare a procesului electrochimic. În urma interacțiunii moleculelor de apă cu suprafața cărbunelui crește polarizarea legăturii H-O realizându-se deformarea și ruperea acesteia.

Aglomerările de nanoparticule formează particule de simetrie sferică care sunt dispersate în spațiul dintre electrozi printre moleculele apei. Gradul de dispersie poate fi controlat prin variația cantității de cărbune și dimensiunii particulelor. S-a constatat că activarea procesului este dependentă de dispersia particulelor de cărbune.

Particulele de cărbune activ au atât rol de catalizator cât și de electrolit și omogenizator. Particulele de cărbune favorizează atât conductivitatea electrică cât și transferul termic și de masă. Cărbunele activ este totodată sursă de carbon în formarea de  $\text{CO}_2$  cu rol stabilizator în amestecul de gaze obținut electrolitic.

Prin creșterea conductibilității generatorului, ca urmare a utilizării cărbunelui între cei doi electrozi, se intensifică procesele chimice, conducând la debite mari de gaz combustibil și, în același timp, la degajări de căldură ca urmare a reacțiilor chimice de natură exotermă.

7. Procedeu electrocatalitic membranar pentru obținerea gazului combustibil din apă, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că**, conduce la obținerea unui gaz combustibil ecologic cu următoarele caracteristici: 98-99%  $\text{H}_2$ , 0,99-1,8%  $\text{O}_2$ , 0,01-0,2%  $\text{CO}_2$ , în care  $\text{CO}_2$  are un rol important în stabilizarea acestui gaz.

#### Exemple de realizare

##### Exemplul 1.

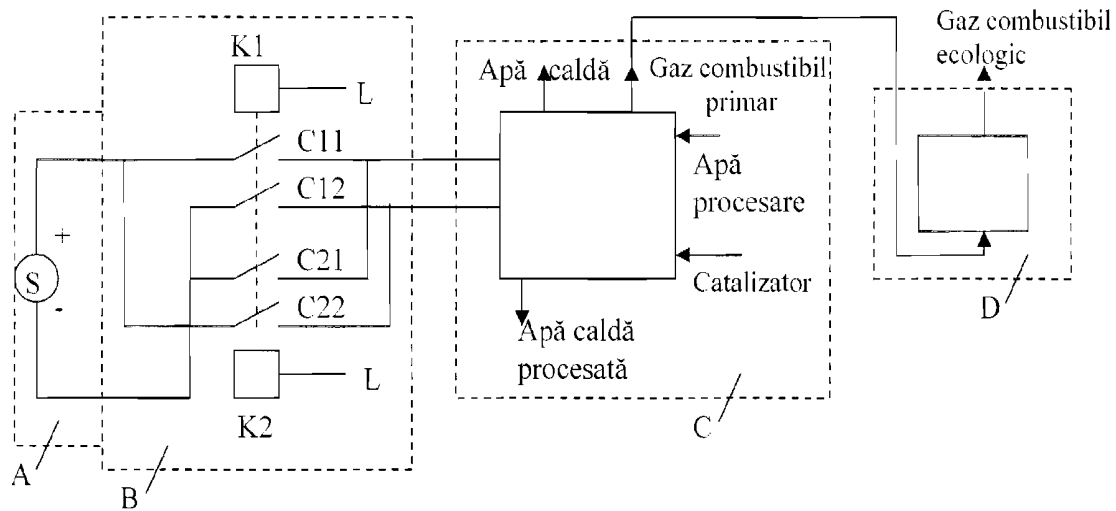
S-a utilizat o sursă de curent continuu 80 V și 300 A, un modul generator cu 9 electrozi, având capacitatea de 100 l apă. Electrozii s-au conectat la sursă, asigurând alternanța 40 de secunde cu 20 de secunde a polarității acestora, obținându-se astfel:

- energie electrică consumată - 7 KWh;
- energie calorică obținută -  $4 \text{ m}^3 \text{ N}$  gaz combustibil;
- energie calorică - 4,7 KWh.

##### Exemplul 2 (figura 7).

În aceleași condiții ca la exemplul 1 se introduce un al treilea electrod (între electrozii 1 și 2), care se conectează la borna (-), iar electrozii 1 și 2 vor fi conectați de această dată la borna (+).

Electrodul nou introdus este un electrod de uzură, poate funcționa pe o perioadă mai lungă cu polarizarea menționată mai sus, după care se poate schimba polarizarea electrozilor astfel încât să crească fiabilitatea sistemului. Electrodul de uzură poate fi un compozit din carbon, magneziu, cupru, fier, nichel, crom, fie sub diverse combinații ale acestor elemente, fie în stare pură din componentele elementelor mai sus menționate. În acest caz, debitul gazului combustibil crește cu circa 20%.



**Fig. 1. Schema generala pentru obtinerea gazului combustibil ecologic din apă**

A – Circuit de alimentare

B – Circuitul de forță

C – Generator pentru gaz combustibil primar

D – Modul membranar pentru obținerea gazului combustibil ecologic

S – Sursă de tensiune

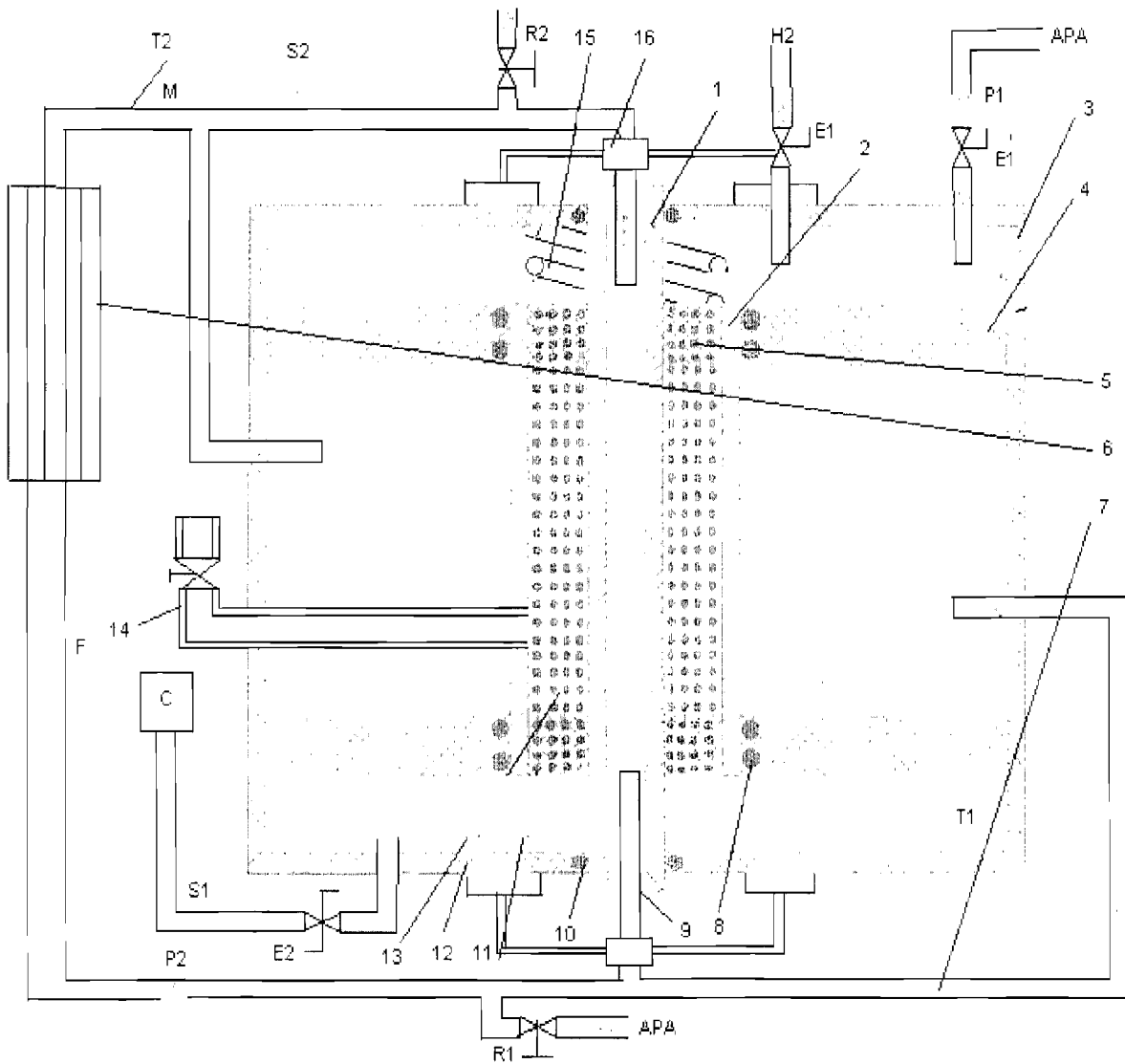
Lista de componente pentru circuitul de forță B:

K1 - Bobina contactor

K2 - Bobina contactor

C11, C12 - Contacte contactor C1

C21, C22 - Contacte contactor C2



**Fig. 2. Secțiune longitudinală prin sistemul electrocatalitic membranar de generare a gazului combustibil ecologic din apă**

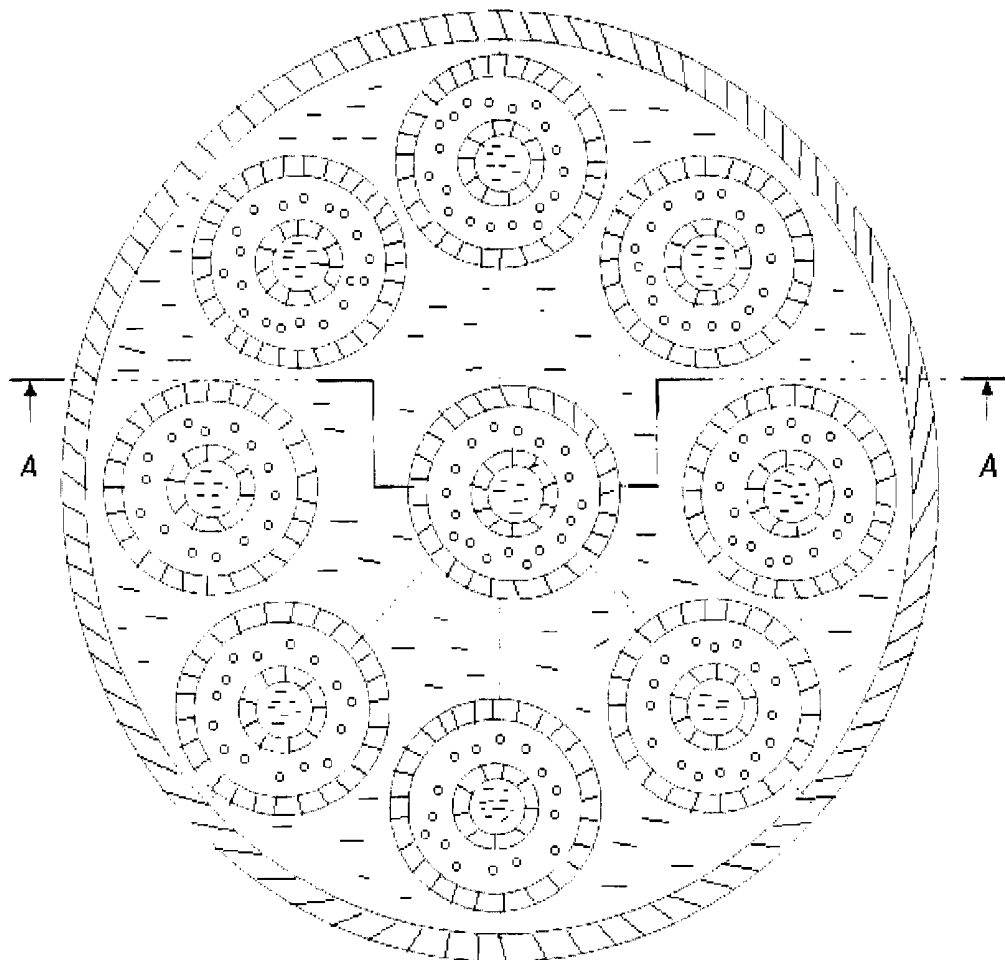


Fig. 3. Secțiunea transversală a sistemului electrocatalitic membranar de generare a gazului combustibil ecologic din apă

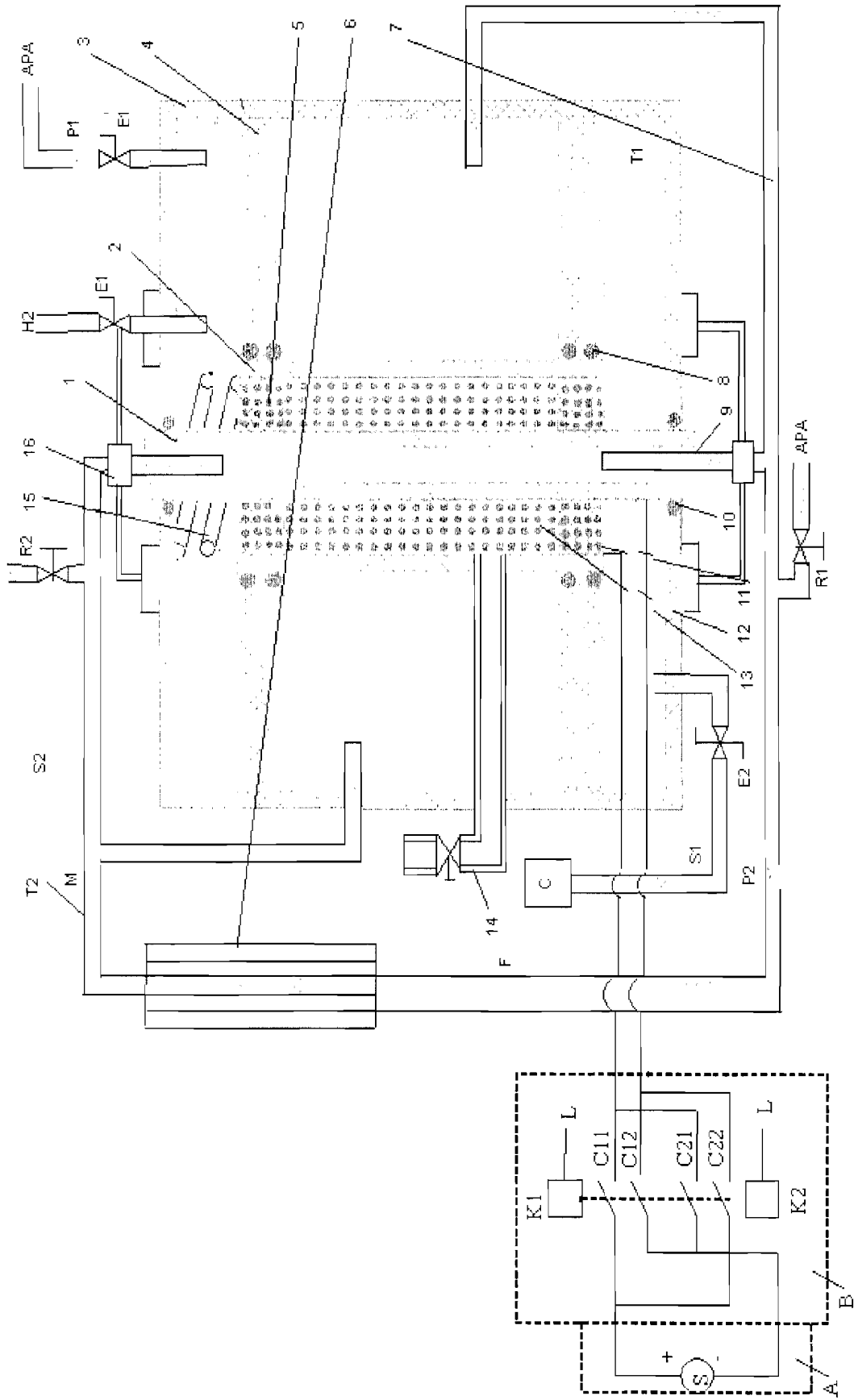
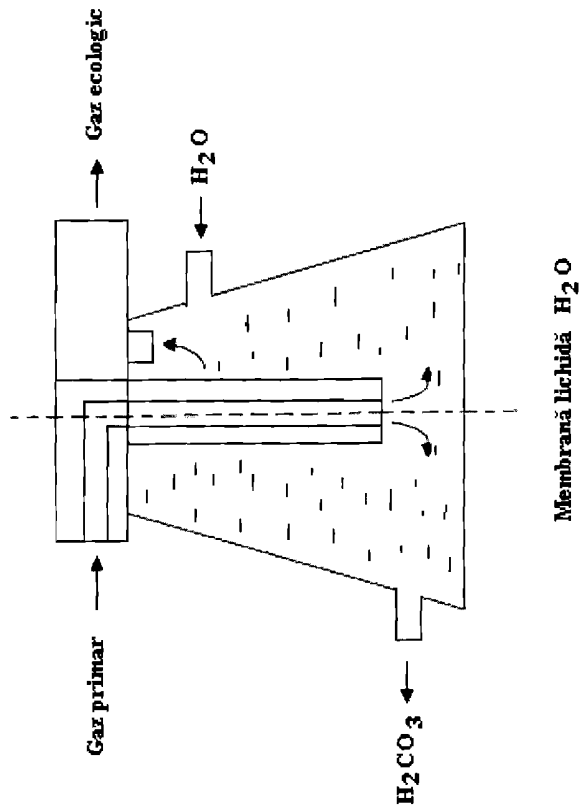
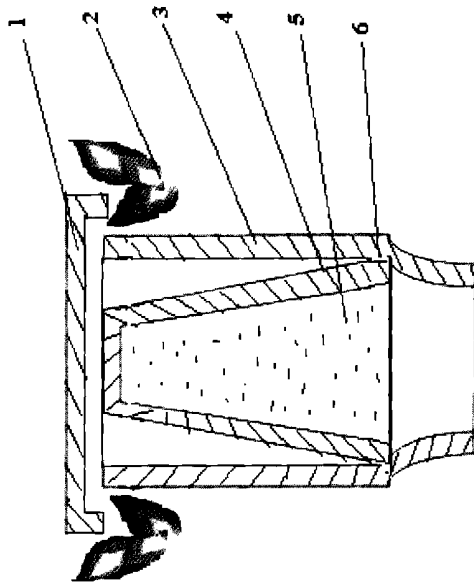


Fig. 4. Schema de alimentare cu tensiune



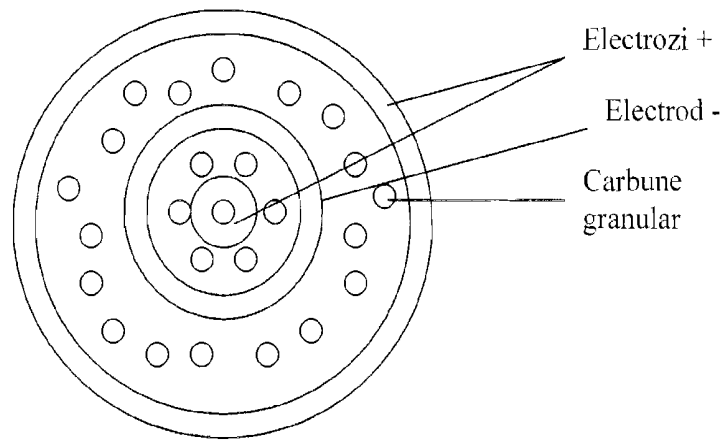


1. Capac
2. Flacăra
3. Corp arzător
4. Sită inox
5. Membrană de magneziu
6. Membrană

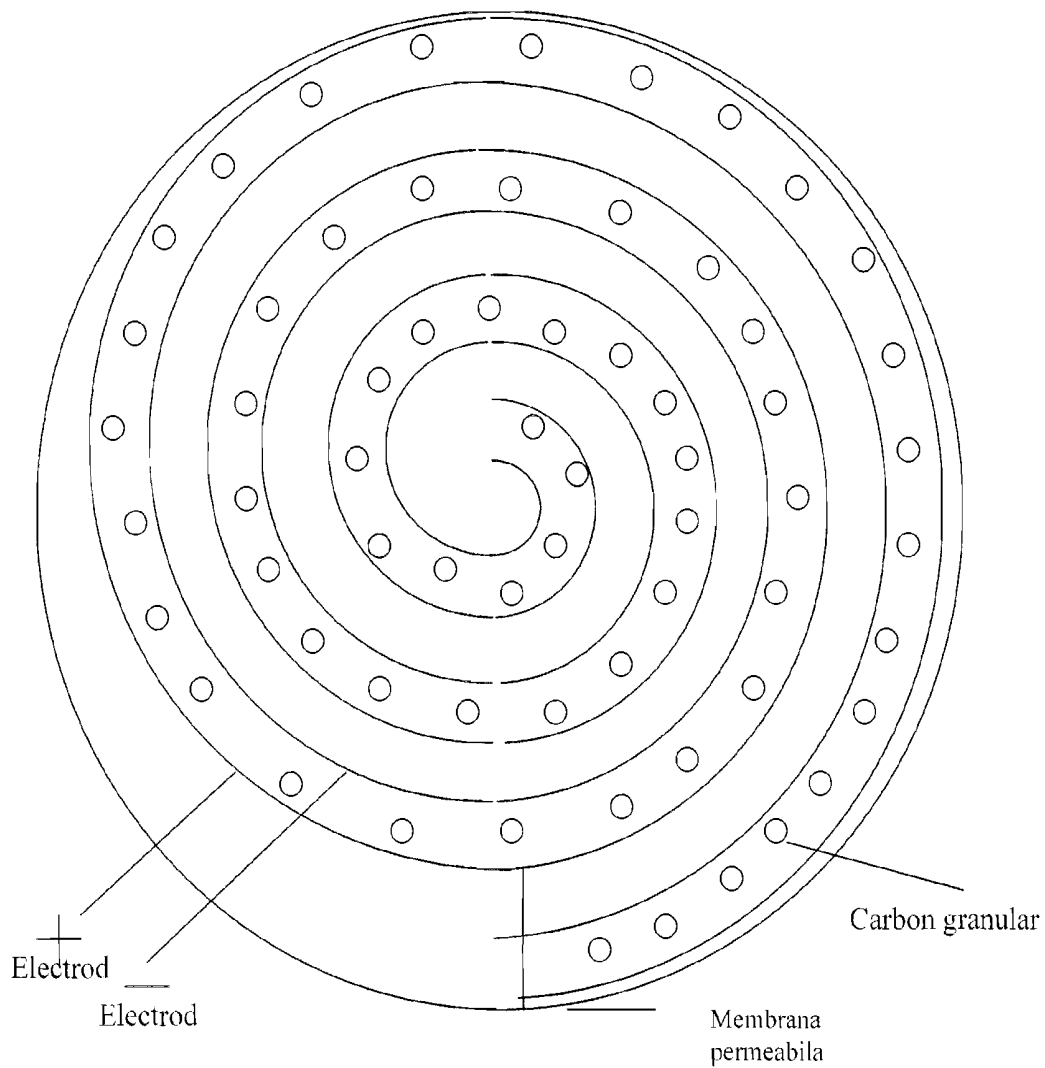


Modul membranar pentru refinerea carbonului

Fig. 6 Modul membranar pentru refinerea carbonului



**Figura 7 - Exemplu de realizare cu electrozi concentrici**



**Figura 8 – Exmplu de realizare cu electrozi spiralați**