



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00430**

(22) Data de depozit: **13.05.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2012** BOPI nr. 8/2012

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. 9/2010

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE-ICSI,
STR. UZINEI NR. 4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(72) Inventatori:
• **DAVID ELENA, STR.I.L. CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO;**

• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 00/75950 A1; US 2009/0000480 A1;
US 2004/0028602 A1**

(54) **MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE PALADIU, PENTRU
ADSORBȚIA SELECTIVĂ A HIDROGENULUI, ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTUIA**

Examinator: ing. MODREANU LUIZA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acestuia

RO 125702 B1

1 Invenția se referă la un material compozit care conține paladiu, pentru adsorbția
selectivă a hidrogenului, și la procedeele de obținere a acestuia.

3 În următorii ani, nevoia de energie pe bază de hidrogen devine tot mai importantă,
din cauza epuizării combustibililor fosili și a emisiilor poluante pentru mediu. În acest context,
5 sunt explorate noi surse de hidrogen din care acesta se poate obține.

De asemenea, hidrogenul purificat a fost și continuă să fie utilizat în diferite procese
7 industriale. De exemplu, rafinările utilizează cantități mari de hidrogen, pentru a obține
benzina, motorina sau alte produse petroliere. De peste zece ani, s-au făcut eforturi intense
9 pentru dezvoltarea de cercetări direcționate spre hidrogen, ca sursă de energie curată. În
prezent, hidrogenul se obține prin diferite procedee, din diferite materii prime. O sursă
11 regenerabilă de mare importanță pentru viitor, din care se pot obține, prin procesare termo-
chimică, mari cantități de hidrogen, la costuri mai reduse, este biomasa și reziduurile de
13 biomasă. Amestecul de gaze, obținut prin procesarea termochimică a acestor materii prime,
conține până la 40...50% vol hidrogen. Diferența până la 100% sunt alte gaze, cum ar fi: CO,
15 CO₂, H₂O, alcani C₁-C₁₀, în special, metan, etan, propan, butan și alți componenți precum
xileni, toluen, benzen, precum și azot, oxigen, amoniac etc. Pentru a obține hidrogenul din
17 acest amestec multicomponent, este necesară separarea și purificarea acestuia. În acest
scop, sunt utilizate diferite tehnologii, printre care și cele bazate pe adsorbenți selectivi, cum
19 ar fi adsorbția la temperatură variabilă (TSA) [E. David, I. Ștefănescu, **CBI a 00714**/15.09.2008
(publicat în BOPI 1/2009, p.16)].

21 Prezenta invenție se referă la un material compozit care conține paladiu, care
adsoarbe selectiv hidrogenul dintr-un amestec de gaze și care poate fi utilizat în sisteme
23 TSA, de separare și recuperare a hidrogenului, și la procedeele de obținere a acestui
compozit.

25 Din literatura de specialitate și din brevetele existente pe plan internațional, [Ramsey,
et al., **US 7674517**, 04.11. 2004; Muller, et al., **US 7470460**, 03.08.2005; Ohkoshi, et al.,
27 **US 7691451**, 22.11.2005; Kobasa, et al., **US 7662476**, 13.06. 2008], se cunosc materiale
compozite, care au rol mai degrabă de catalizator sau de membrană selectivă pentru diferite
29 gaze. În ultimii ani, se cercetează dezvoltarea și îmbunătățirea materialelor compozite care
se comportă ca adsorbenți selectivi și pot fi utilizați în separări care sunt dificil de realizat cu
31 membranele polimerice convenționale, în separări ce necesită temperaturi ridicate și medii
agresive.

33 Cele trei procese importante de separare și purificare a hidrogenului, cum sunt
procesul de adsorbție la presiune variabilă, procesul de permeație și procesul de separare
35 criogenică folosesc diferite tipuri de materiale selective, în general, pentru celelalte gaze cu
care hidrogenul se găsește în amestec.

37 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material compozit
pe bază de paladiu, cu selectivitate mare pentru hidrogen, care permite separarea și
39 purificarea acestuia dintr-un amestec de gaze, fără a influența caracteristicile inițiale ale
amestecului.

41 În contrast cu aceste materiale selective, cum ar fi cărbunii activi, zeoliții, sitele
moleculare carbonice și zeolitice, care adsorb selectiv alte gaze și nu hidrogenul, compozitul
43 descris în prezenta invenție are avantajul că este un material selectiv pentru hidrogen și
poate fi utilizat pentru separarea și purificarea hidrogenului dintr-un amestec multi-
45 component, fără a fi influențat de caracteristicile inițiale ale amestecului.

Prin aplicarea metodei conform invenției, se înlătură dezavantajele menționate, prin
47 aceea că materialul este constituit dintr-un suport ceramic, sub formă de particule cu
diametrul de Ø 1...3 mm, a căror suprafață este acoperită parțial sau total cu un strat de

paladiu metalic, cu o grosime de 1...5 μm , o rugozitate scăzută și o bună aderență față de suportul ceramic, compozitul Pd/ceramică rezultat are o afinitate ridicată pentru hidrogen, adsorbind, la o temperatură de 5...10°C, un volum de hidrogen de aproximativ 800 de ori mai mare decât volumul stratului de paladiu, depus pe suprafața suportului ceramic. 1 3

Procesul utilizat pentru separarea și purificarea hidrogenului, ce utilizează un astfel de material compozit, se bazează pe adsorbția la temperatură variabilă. Un amestec de gaze, care provine, de exemplu, din gazeificarea biomasei, conține aproximativ 50% vol H_2 și numeroase alte gaze, cum ar fi CO , CO_2 , CH_4 , hidrocarburi $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, este trecut peste materialul compozit. Afinitatea mare a paladiului față de hidrogen determină adsorbția acestuia. Într-o primă etapă, la temperatură scăzută (5...10°C), compozitul adsoarbe numai hidrogenul din amestec și formează hidrură de paladiu, în timp ce toate celelalte componente părăsesc materialul adsorbant. Apoi, ulterior, într-o a doua etapă, se aduce materialul compozit la o temperatură de (105...120°C) și hidrogenul este desorbit, în timp ce presiunea este redusă. Hidrogenul obținut în etapa de desorbție este de puritate mare (> 99,5% vol). Rezultatele obținute arată că acest tip de material compozit are selectivitate mare pentru hidrogen și poate fi utilizat în procese de separare și purificare, pentru recuperarea hidrogenului din diferite surse gazoase. 5 7 9 11 13 15 17

Față de materialele selective cunoscute, acest material compozit prezintă avantajul că este selectiv față de hidrogen, datorită afinității mari a paladiului față de hidrogen și proprietăților structurale și funcționale. Materialele compozite pe bază de paladiu sunt foarte selective față de hidrogen, pentru că acestea implică disocierea hidrogenului pe paladiu și difuzarea protonilor prin metal, ca mecanism de transport. Cu toate acestea, adsorbenții pe bază de paladiu trebuie să depășească provocări importante, înainte de a putea deveni comerciale pe scară largă. Prețul ridicat al Pd impune ca materialele compozite pe bază de paladiu să fie compuse din straturi de paladiu foarte subțiri, de 1 la 5 μm , care nu prezintă defecte, și, de asemenea, suportul trebuie să fie adecvat și testat. Pe de altă parte, materialele compozite conținând Pd pot fi utilizate și la temperaturi ridicate (300...600°C), acesta fiind încă un avantaj. 19 21 23 25 27

Proprietățile preferabile pentru materialele selective includ, de obicei, o combinație între rata ridicată de selectivitate, rezistența mecanică și chimică, stabilitatea termică în condițiile de operare aplicate, durata lungă de viață și cost de producție eficient. În general, este destul de dificil pentru un singur material să satisfacă toate aceste cerințe. Materialul compozit obținut și descris în această invenție prezintă aceste caracteristici. Un aspect important în proiectarea materialelor compozite, utilizate la separarea gazelor, îl constituie grosimea stratului metalic în sine, deoarece rata de permeabilitate și adsorbție este maximizată, în cazul în care grosimea este minimizată. În plus, în timpul utilizării, materialul trebuie să reziste la o cădere de presiune în combinație cu reactivi agresivi și/sau temperaturi ridicate. Pentru separări de gaze la diferite valori de temperatură, două tipuri de materiale compozite anorganice sunt adecvate: microporoase și dense. Compozitul care conține paladiu, descris în această invenție, combină aceste două tipuri, în sensul că suportul este un material poros, iar stratul ce acoperă suportul poate fi dens, în situația acoperirii cu un strat de paladiu metalic sau poros, atunci când este acoperit cu oxid de paladiu. Suportul oferă rezistență mecanică și chimică, în timp ce stratul de paladiu depus pe suprafață dă selectivitatea materialului compozit. Această construcție constituie un alt avantaj al materialului compozit descris în prezenta invenție. Separarea unui amestec de gaze poate avea loc pe baza diferențelor de masă moleculară, dimensiune sau formă, sau pe baza diferenței de afinitate a materialului selectiv față de diferitele tipuri de molecule de gaz. Tehnicile utilizate, în general, pentru obținerea unui material compozit ce conține 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

1 paladiu, sunt bazate pe procese precum oxidare anodică, depunere chimică din vapori (CVD),
metoda sol-gel, metoda electrolitică etc. Aceste metode sunt costisitoare și destul de
3 laborioase, necesitând timp, consum ridicat de reactivi, aparatură și tehnici adecvate. Metoda
placării chimice și metoda impregnării utilizate pentru obținerea compozitului paladiu/ceramică,
5 descrise în această invenție, înlătură aceste dezavantaje și prezintă avantajul că sunt metode
simple, ieftine, ușor de realizat și reprodus. Datorită acestor avantaje, sunt de preferat,
7 materialul compozit obținut având aceleași caracteristici, ca și în cazul aplicării tehnicilor
consacrate, pentru prepararea de materiale selective, enumerate mai sus, mult mai laborioase
9 și costisitoare.

Metodele de producere și compozitul care conține paladiu, selectiv, pentru adsorbția
11 hidrogenului, care fac obiectul prezentei invenții, sunt descrise în corelație cu fig. 1, 2 și 3.
Metoda placării chimice, utilizată pentru producerea compozitului paladiu/ceramică, conform
13 invenției, reprezentată schematic în fig. 1, implică trei etape, care constau în pretratarea
suportului, sensibilizarea și activarea suprafeței suportului și depunerea stratului de paladiu
15 metalic pe suprafața activată.

Suportul utilizat (350 g) pentru producerea materialului compozit paladiu/ceramică
17 este format din particule de ceramică cu diametrul cuprins între 1 și 3 mm, mărimea porilor
~ 150 nm, o porozitate de ~42%, aria suprafeței, determinată prin metoda BET S_{Bet} , între 200
19 și 300 m²/g. Pentru a îndepărta posibilele alte particule, suportul a fost tratat în **1**, cu acid
sulfuric concentrat, provenit din rezervorul **10**, spălat apoi cu apă distilată și uscat la 120°C,
21 timp de 2 h, în **2**. Materialul rezultat este spălat în **3**, cu toluen provenit din rezervorul **11**,
pentru a îndepărta eventuale urme de grăsime de pe suprafață, și apoi uscat, peste noapte,
23 la temperatura camerei. În continuare, suprafața suportului este tratată în **4**, timp de 5 min,
cu o soluție **B**, preparată din 4,8 g sulfat de staniu, 20 ml HCl concentrat și 500 ml apă
25 distilată. Suportul astfel sensibilizat este activat timp de 2 min, în **5**, prin adăugare de soluție
de activare **C**, preparată prin dizolvarea 0,025 g clorură de paladiu (PdCl₂) în 20 ml HCl
27 concentrat și 500 ml apă distilată. După acest timp, soluția de activare este rapid îndepărtată
prin decantare și filtrare, particulele de ceramică sunt spălate cu apă distilată, în **6**, și placate,
29 în **7**, prin adăugarea imediată de soluție de placare **A** și menținerea în această soluție timp
de 30...60 min. În această etapă, particulele de ceramică sunt acoperite pe suprafață cu un
31 film subțire de paladiu metalic. Soluția utilizată pentru placare este obținută prin amestecarea
a 4,0 g PdCl₂, 7,6 g tartrat de sodiu și potasiu tetrahidrat, 10,24 g etilendiamină (EDA) și 1,64
33 g hipofosfit de sodiu cu 400 ml apă distilată și un pH ajustat la 8,5, prin adăugare de HCl.
Nivelul soluției din baia de placare trebuie să depășească cu 1...1,5 cm nivelul particulelor
35 de ceramică, temperatura în baie fiind menținută la 50°C. După depozitarea filmului de
paladiu pe suprafață, particulele sunt îndepărtate din soluția de placare, spălate în **8**, cu
37 alcool izopropilic și uscate timp de 1 h, la 120°C, înainte ca un alt strat de paladiu să mai fie
aplicat. Trei până la patru sesiuni de placare, cu înlocuirea soluției de placare, în **7**, cu soluție
39 proaspătă **A**, sunt necesare pentru a obține grosimea stratului de paladiu de maximum 5 μm.
După aplicarea straturilor de paladiu, materialul compozit este tratat termic, în **9**, timp de 4
41 h, la 260...400°C, în atmosferă de argon, pentru omogenizarea stratului de paladiu depus.
Materialul compozit Pd/ceramică obținut este răcit la temperatura camerei, sub atmosferă
43 de argon și apoi materialul compozit este păstrat, până la utilizare, în rezervorul **9**, care este
închis ermetic. Apa distilată, utilizată la spălare, este colectată în rezervorul **13**. Alcoolul
45 izopropilic și toluenul de la spălări sunt de asemenea colectate în rezervorul **14**.

Metoda impregnării, utilizată pentru producerea compozitului Pd/ceramică, conform
47 invenției, este descrisă în corelație cu fig. 2. Această tehnică permite obținerea de acoperiri
ale suprafeței suportului în jur de 100%. În acord cu această tehnică (fig. 2), particulele de
49 ceramică, cu caracteristicile prezentate la descrierea metodei placării chimice, prezentată

RO 125702 B1

anterior, sunt tratate, în 1, cu acid sulfuric concentrat, provenit din rezervorul 8, pentru 1
îndepărtarea altor urme de particule de pe suprafață și sporirea rugozității suportului, care 3
este spălat apoi cu apă distilată și uscat la 120°C, timp de 2 h, în 2. Materialul suport este 3
apoi agitat, în 3, timp de 30...60 min, cu o soluție a unei sări de paladiu, azotat $[Pd(NO_3)_2]$ 5
sau acetat $[Pd(CH_3COO)_2]$, provenită din rezervorul 9, menținută apoi la temperatura de 5
25...50°C. Solventul poate fi apă, alcool sau un amestec al acestora, iar concentrația soluției 7
este de minimum 1,5 și maximum 3 5%. Soluția rămasă după impregnare este decantată, 7
apoi materialul impregnat este uscat, în 4, peste noapte, la temperatura camerei, restul de 9
solvent este evaporat, iar sarea de paladiu rămâne în porii și pe suprafața suportului 9
ceramic. În următoarea etapă 5, materialul este supus unui tratament termic, la temperatura 11
de 500°C, în atmosferă inertă (argon care provine din rezervorul 10), o perioadă de 11
30...60 min. Prin acest proces, sarea de paladiu, care a rămas ca reziduu pe suprafața și în 13
porii particulelor de ceramică, este descompusă și transformată în oxid de paladiu (PdO). 13
Oxidul de paladiu format în acest mod poate fi ulterior redus la paladiu metalic, la tempe- 15
ratura de 300°C, cu un amestec reducător format din 5% H_2 în Ar, care este furnizat din 15
recipientul 12, timp de reducere de aproximativ 30...45 min, materialul, în continuare, este 17
răcit, în 7, la temperatura camerei, sub atmosferă de argon, furnizat, de asemenea, din reci- 17
pientul 10, după care rezervorul 7, conținând compozitul Pd/ceramică, este închis ermetic. 19
Compozitul Pd/ceramică obținut este caracterizat în corelație cu fig. 3. Acesta este 19
sub formă de particule de ceramică cu suprafața poroasă (poziția 1, fig. 3a), cu diametrul, 21
 $\phi \sim 1...3$ mm, cu suprafața acoperită parțial (poziția 1, fig. 3b) sau total (poziția 1, fig. 3c) cu 21
un strat solid de paladiu metalic. Grosimea stratului de paladiu metalic variază între 1 și 23
5 μm , rugozitatea stratului de paladiu este scăzută și prezintă o bună aderență față de 23
suportul de ceramică. Afinitatea față de hidrogen este mare, adsorbind un volum de hidrogen 25
de aproximativ 800 de ori mai mare decât volumul stratului de paladiu, depus pe suprafața 25
particulelor de ceramică, la temperaturi de 5...10°C.

Revendicări

1. Material compozit pe bază de Pd, depus pe un suport ceramic, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un suport ceramic, sub formă de particule cu diametrul de $\varnothing$ 1...3 mm, a căror suprafață este acoperită parțial sau total cu un strat de paladiu metalic, cu o grosime de 1...5 μm , care au o rugozitate scăzută și o bună aderență față de suportul ceramic, compozitul Pd/ceramică rezultat are o afinitate ridicată pentru hidrogen, adsorbind, la o temperatură de 5...10°C, un volum de hidrogen de aproximativ 800 de ori mai mare decât volumul stratului de paladiu, depus pe suprafața suportului ceramic.

2. Procedeu de obținere a materialului compozit, definit în revendicarea 1, prin tratarea și activarea suportului ceramic, urmată de depunerea stratului de paladiu metalic pe suprafața activată, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, se pretratează suportul ceramic, prin tratare cu acid sulfuric concentrat, pentru a îndepărta particulele de praf și a mări rugozitatea, se spală cu apă distilată și se usucă la 120°C, timp de 2 h, materialul rezultat este spălat cu toluen, pentru a îndepărta eventualele urme de grăsime de pe suprafață, este uscat peste noapte, la temperatura camerei și apoi se tratează suprafața suportului, timp de 5 min, cu o soluție (B) preparată din 4,8 g sulfat de staniu, 20 ml HCl concentrat și 500 ml apă distilată, după care suportul astfel sensibilizat este activat timp de 2 min, prin adăugarea unei soluții de activare (C), preparată prin dizolvarea a 0,025 g clorură de paladiu (PdCl_2) în 20 ml HCl concentrat și 500 ml apă distilată, soluția de activare este rapid îndepărtată prin decantare și filtrare, particulele de ceramică sunt spălate cu apă distilată și placate chimic, prin adăugarea imediată a unei soluții de placare (A) și menținerea în această soluție timp de 30...60 min, la o temperatură de 50°C, când particulele de ceramică sunt acoperite, pe suprafață, cu un film subțire de paladiu metalic, după depozitarea filmului de paladiu pe suprafață, particulele sunt îndepărtate din soluția de placare, spălate cu alcool izopropilic, uscate timp de 1 h, la 120°C, înainte ca un alt strat de paladiu să mai fie aplicat, urmând apoi 3 până la 4 sesiuni de placare, cu înlocuirea soluției de placare din baie cu o soluție proaspătă (A), pentru a obține grosimea stratului de paladiu pe suprafața particulelor de maximum 5 μm , apoi, după aplicarea straturilor de paladiu, materialul compozit este tratat termic timp de 4 h, la 260...400°C, în atmosferă de argon, pentru omogenizarea stratului de paladiu depus, materialul compozit rezultat este răcit sub atmosferă de argon și stocat în atmosferă de argon, până la utilizare.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** pretratarea se poate realiza și prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra suportului ceramic, pentru îndepărtarea particulelor de praf de pe suprafață și sporirea rugozității acestuia, spălarea cu apă distilată, uscarea la 120°C, timp de 2 h, introducerea suportului ceramic într-o baie, unde este agitat, timp de 30...60 min, cu o soluție de maximum 35% a unei sări de paladiu, aleasă dintre azotat [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$] sau acetat [$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] în apă, alcool sau un amestec al acestora și menținută la o temperatură de 25...50°C, decantarea soluției reziduale rămasă după impregnare, uscarea materialului impregnat, peste noapte, la temperatura camerei, pentru evaporarea surplusului de solvent și menținerea în porii și pe suprafața suportului ceramic a sării de paladiu, supunerea în următoarea etapă a suportului impregnat la un tratament termic, la o temperatură de 500°C, în atmosferă de argon, timp de 30...60 min, când sarea de paladiu care a rămas pe suprafața și în porii suportului se descompune și se transformă în oxid de paladiu (PdO), oxid care este redus timp de 30...45 min, la o temperatură de 300°C, la paladiu metalic, cu un amestec reducător format din 5% H_2 în Ar, răcirea în atmosferă de argon, până la temperatura camerei, a materialului compozit Pd/ceramică rezultat și stocarea lui în atmosferă de argon până la utilizare.

RO 125702 B1

4. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că soluția (A) utilizată	1
pentru placare este obținută prin amestecarea a 4 g PdCl_2 , 7,6 g tartrat de sodiu și potasiu	
tetrahidrat, 10,24 g etilendiamină (EDA) și 1,64 g hipofosfit de sodiu cu 400 ml apă distilată,	3
ajustarea pH-ului la 8,5, prin adăugare de HCl, nivelul soluției din baia de placare fiind cu	
1...1,5 cm peste nivelul particulelor din ceramică.	5

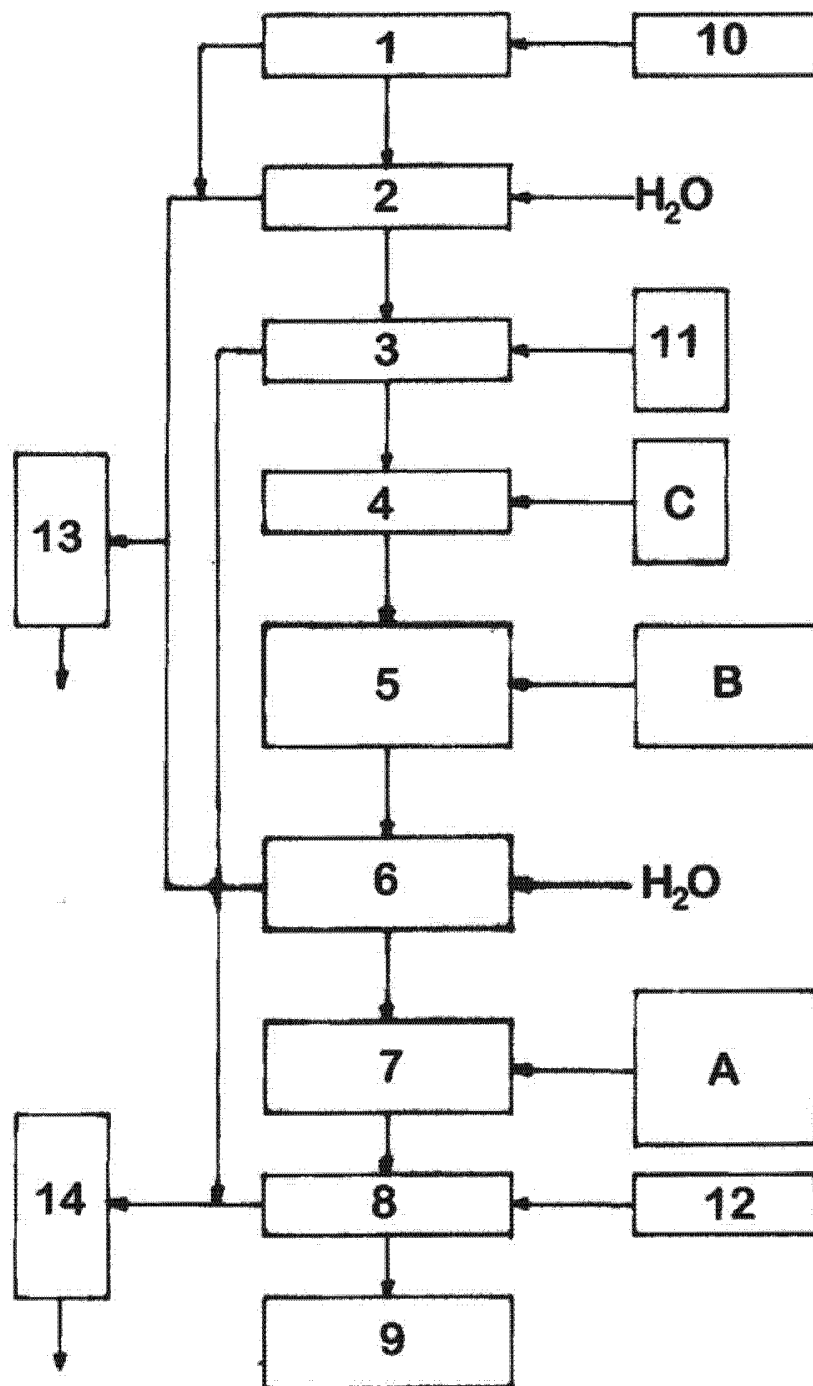


Fig. 1

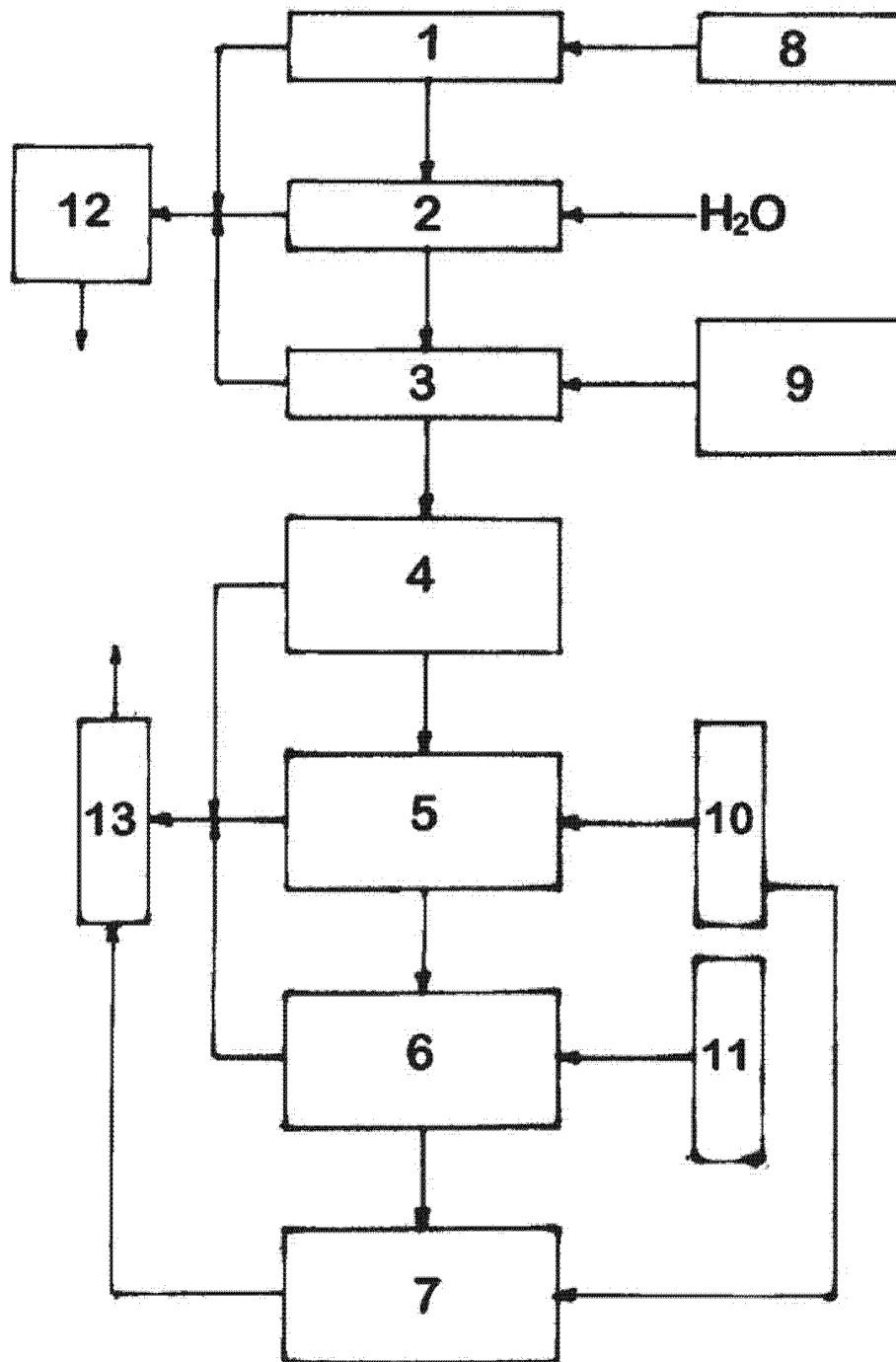


Fig. 2

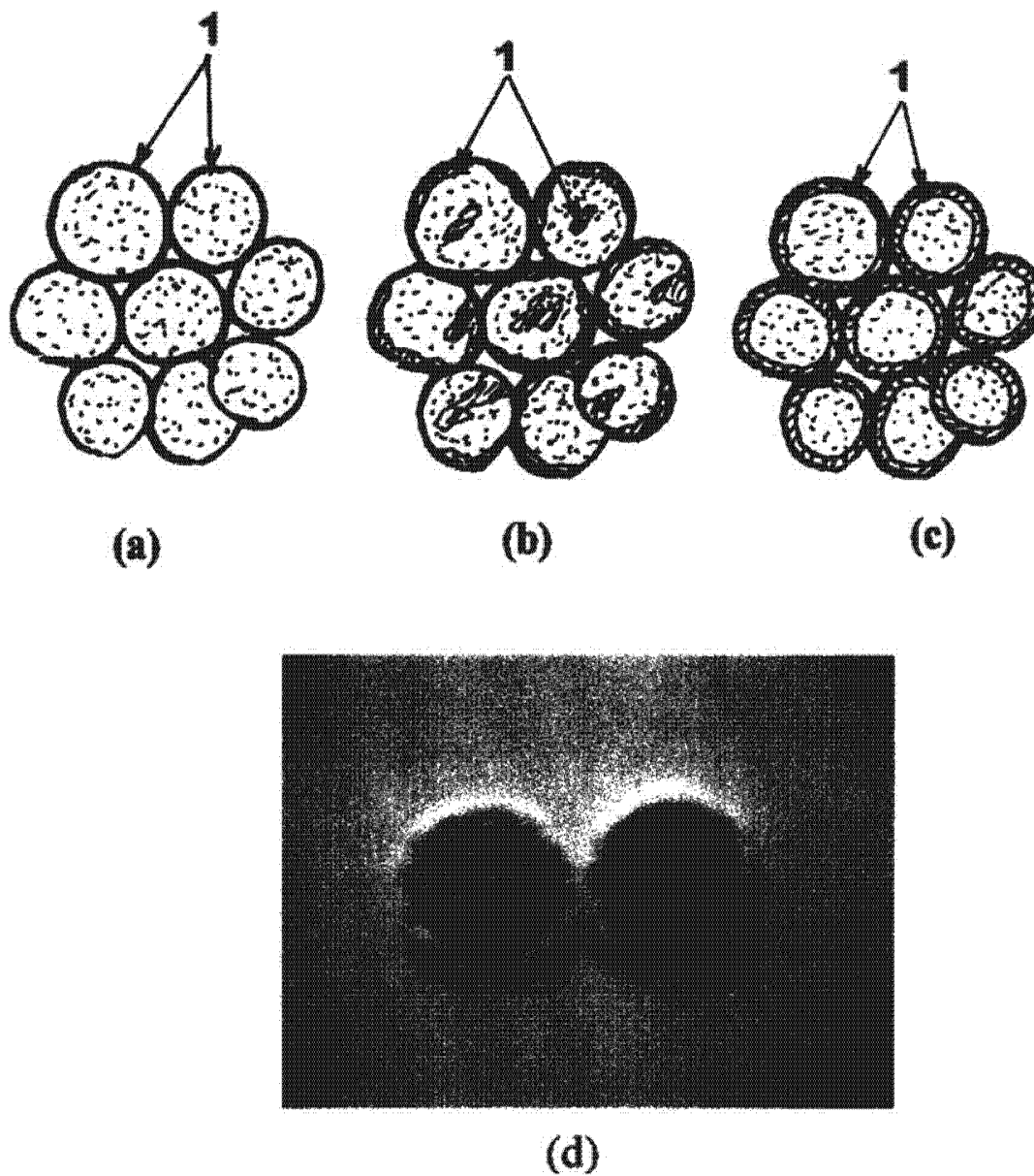


Fig. 3