



MD 3488 G2 2008.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3488 (13) G2

(51) Int. Cl.: C25B 1/02 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

C25B 11/12 (2006.01)

B01J 21/02 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0009 (22) Data depozit: 2007.01.17</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.01.31, BOPI nr. 1/2008</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care poate fi utilizat în diverse domenii ale tehnicii, și anume în industria energetică, metalurgică, farmaceutică, electronică.

Procedeul se efectuează prin electroliza unei soluții alcaline în flux de electrolit cu viteza volumetrică de 5...7 l/dm²-h la densitatea curentului catodic de gabarit de 50...100 A/dm² și aplicarea concomitentă a ultrasunetului în regim precavi-tațional cu intensitatea de 2...3 W/cm², totodată în calitate de catod se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din material carbonic fibros, având coeficientul de porozitate de 0,95...0,97 și grosimea stratului de 5...6 mm, cu suprafața lui poroasă modificată cu un strat de nichel-bor.

2

Pe lângă aceasta, se utilizează catozi cu suprafața poroasă modificată prin activarea catalitică cu paladiu cu depunerea ulterioară în flux a stratului de nichel-bor dintr-o soluție, ce conține, în g/l:

5

clorură de nichel 25...30

etilendiamină 50...60

hidroxid de sodiu 35...40

10

borohidruță de sodiu 0,6...1,0

acetat de taliu 0,05...0,10,

la temperatura de 85...90°C timp de 20...30 min, iar în calitate de soluție alcalină se utilizează soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu de 15...30% în prezența a 1,5...2,5 g/l de bicromat de potasiu.

15

Revendicări: 3

MD 3488 G2 2008.01.31

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care poate fi utilizat în diverse domenii ale tehnicii, și anume în industria energetică, metalurgică, farmaceutică, electronică.

5 Este cunoscut procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care include electroliza soluției apoase bazice cu spațiul catodic separat de spațiul anodic [1]. Însă acest procedeu este foarte costisitor din cauza pierderilor de energie pentru depășirea supratensionării electrozilor la electroliză.

10 Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care include electroliza soluției alcaline de hidroxid de sodiu cu aplicarea curentului electric prin catodul, pe suprafața căruia este depus un strat electrochimic activ de nichel cu incluziuni nemetalice, separat de anod printr-o diafragmă. În calitate de material pentru confecționarea catozilor se utilizează oțel obișnuit, iar stratul electrochimic activ de nichel conține sulf pentru diminuarea supratensionării hidrogenului la suprafața catodului [2].

15 Însă acest procedeu are productivitate redusă din cauza valorii scăzute a reactivității specifice a suprafeței catodului, a rezistenței electrice mari în sistem din contul adeziunii bulelor de hidrogen la suprafața electrolitului condiționată de insuficiența schimbului și transferului de masă în volumul electrolitului.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în diminuarea cheltuielilor energetice și majorarea productivității procesului electrolitic de obținere a hidrogenului.

20 Problema se soluționează prin electroliza unei soluții alcaline în flux de electrolit cu viteza volumetrică de 5...7 l/dm²·h la densitatea curentului catodic de gabarit de 50...100 A/dm² și aplicarea concomitentă a ultrasunetului în regim precavitațional cu intensitatea de 2...3 W/cm², totodată în calitate de catod se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din material carbonic fibros, având coeficientul de porozitate de 0,95...0,97 și grosimea stratului de 5...6 mm, cu suprafața lui poroasă modificată cu un strat de nichel-bor.

25 Pe lângă aceasta, se utilizează catodi cu suprafața poroasă modificată prin activarea catalitică cu paladiu cu depunerea ulterioară în flux a stratului de nichel-bor dintr-o soluție, ce conține, în g/l:

clorură de nichel	25...30
etilendiamină	50...60
hidroxid de sodiu	35...40
borohidruură de sodiu	0,6...1,0
acetat de talii	0,05...0,10,

la temperatura de 85...90°C timp de 20...30 min, iar în calitate de soluție alcalină se utilizează soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu de 15...30% în prezența a 1,5...2,5 g/l de bicromat de potasiu.

30 Rezultatul constă în diminuarea cheltuielilor energetice și majorarea productivității procesului electrolitic de obținere a hidrogenului.

35 Rezultatul este condiționat de faptul că majorarea productivității procesului de obținere electrolitică a hidrogenului se atinge prin majorarea suprafeței catodice reactive datorită utilizării materialului carbonic fibros, modificat cu ajutorul stratului de nichel-bor, și diminuarea valorilor de supratensionare la electrozii hidrogenului datorită formării suprafeței electrocatalitice active a catodului poros. Aceasta se realizează datorită condițiilor depunerii chimico-catalitice a unei astfel de acoperiri împreună cu componenta nemetalică – borul, care apoi, în procesul funcționării se alcalinizează, condiționând formarea structurii-schelet electrocatalitice active a depunerii metalice în porii catozilor. De aceea valoarea supratensionării degajării hidrogenului pe un astfel de catod la descompunerea electrolitică a apei se micșorează cu 0,10...0,15 V în raport cu condițiile utilizării electrodului nichelat.

45 Realizarea procesului de electroliză a apei în flux majorează schimbul și transferul de masă la suprafața catodului în timpul descărcării electrochimice a hidrogenului, ceea ce la rândul său micșorează polarizarea de concentrație a electrodului în regiunea stratului electrolit dublu la suprafața electrodului și favorizează majorarea productivității hidrogenului gazos raportat la curent. În afară de aceasta, un flux intensiv de soluție bazică majorează viteza emisiei bulelor de hidrogen la suprafața de descărcare a apei, diminuând astfel rezistența electrolitică în sistem și supratensionarea la electrozi.

50 Procesul de regenerare a hidrogenului la electrod, legat de descărcarea ionilor, decurge printr-un șir de reacții concurente: $H^+ + e \rightarrow H_{ads}$, care mai departe au loc conform reacției de recombinare: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$, sau la absorbția electrochimică conform reacției $H_2O + H_{ads} + e \rightarrow H_2 + H_2O$.

Un rol pozitiv în acest proces îl are acțiunea ultrasonoră asupra procesului de electroliză, care favorizează accelerarea formării moleculelor de hidrogen și, respectiv, fărâmițarea lui în microbule și accelerarea emiterii acestora din zona stratului electric dublu al suprafeței electrodului în volumul

MD 3488 G2 2008.01.31

4

soluției, favorizând diminuarea supratensionării la suprafața electrodului, precum și a rezistenței electrice, condiționând prezența fazei gazoase în electrolit.

5 Utilizarea electrodului poros, care posedă un caracter tridimensional, cu o suprafață specifică dezvoltată, care depășește cu 2...3 ordine suprafața electrodului utilizat în aceste scopuri, permite majorarea productivității procesului de electroliză. Aceasta, la rândul său, permite elaborarea instalațiilor de dimensiuni mici.

10 Materialele electrodice carbonice fibroase sunt produse pe scară industrială și reprezintă produsul carbonizării materialelor fibroase, realizată prin încălzire în atmosferă neutră. Procesul obținerii acestora include două etape: carbonizarea, realizată la temperatura de 900...1500°C și grafitizarea la temperatura de 2600...2800°C. Ca rezultat se obține scheletul carbonic ce conține 99% carbon și repetă forma materialului inițial – fire de pânză. Din această cauză ele posedă o electroconductibilitate înaltă, valori mari ale suprafeței specifice, porozitate, un schimb și un transfer de masă intensiv în condiții de flux a lichidului.

15 Pentru aplicarea acestora în calitate de electrozi și asigurarea contactului electric cu conductorul ele sunt utilizate în stare presată de 2...3 ori. Aceste materiale au o electroconductibilitate destul de înaltă, de aceea se utilizează în calitate de electrozi poroși, fiind unul dintre tipurile de electrozi tridimensionali. Mărimea admisibilă a suprafeței electrozilor carbonici fibroși este determinată de distribuția polarizării în grosimea lor. Polarizarea maximă a acestor electrozi este atinsă pe părțile frontală și din spate, micșorându-se în centrul volumului lor. Grosimea optimă a straturilor de material electrodic carbonic fibros, care ar asigura funcționarea lor la valoarea limită a curentului de difuziune pentru obținerea hidrogenului este de 3...6 mm. Majorarea grosimii lor mai mult decât valoarea admisibilă conduce la deplasarea polarizării în interiorul electrozilor în partea negativă, înrăutățind funcționarea lor.

25 În aceste scopuri pot fi utilizate materiale electrodice carbonice fibroase de tipul BHT-50-2, ВИНН-250, HTM-200, BBII-66-95, KHM, care posedă, conform datelor din îndrumare, următoarele caracteristici: raza monofibrei 4,5...6,0 μm, suprafața de reacție specifică 1900...3000 cm²/g, electroconductibilitatea în stare liberă 0,1...1,3 S/cm, iar în stare presată de 2 ori de la 0,4 până la 2,6 S/cm, porozitatea lor este în limitele 0,92...0,98. În calitate de materiale electrodice carbonice fibroase în formă de pânză pot fi utilizate cele de tipul TBIII, TTH cu mărimea monofirului de 4,3...4,6 μm, adunate în funii cu diametrul de 0,04...0,06 mm. Suprafața reactivă specifică este de circa 2900...3100 cm²/g, electroconductibilitatea de 0,13...0,40 S/cm, iar porozitatea de 0,83...0,91.

30 Modificarea suprafeței poroase a materialelor carbonice fibroase poroase conform condițiilor invenției asigură acoperirea firelor și fibrelor carbonice cu grosimea de 10...20 μm. De rând cu nichelul, are loc regenerarea componentelor nemetalice – a borului în cantitate situată în limitele 2...7% de volum, care se concentrează pe muchiile rețelei metalice cristaline.

35 După formarea acoperirii fibroase structura materialului carbonic fibros în timpul inițierii procesului de funcționare a electrozilor are loc alcalinizarea selectivă a borului, ceea ce asigură formarea unei suprafețe volumice pasive cu proprietăți electrocatalitice active.

40 Astfel, în urma prelucrării se obține o suprafață, care posedă supratensionare joasă de degajare a hidrogenului la electroliza apei și care permite producerea electrolitică a hidrogenului la tensiuni mici aplicate la electrozi și emisia sporită a hidrogenului, raportată la curentul aplicat. În calitate de electrolit alcalin, care este lăsat să treacă prin catodul poros, sunt utilizate soluțiile de hidroxid de sodiu sau de potasiu cu adăugarea în apa demineralizată a bicromatului de potasiu în cantitate de 1,5...2,5 g/l. Electroconductibilitatea soluțiilor crește până la 0,5...1,0 S/cm, valoarea căreia atinge maximul la valoarea concentrației KOH de 15...18% și NaOH de 25...30%, respectiv. Teoretic pentru obținerea 1 m³ de hidrogen și 1 m³ de oxigen la electroliza apei este necesară o cantitate de 805 g de apă, dar real această cantitate este cu 10...15% mai mare din cauza antrenării unei părți a ei în formă de aburi, care sunt emiși odată cu gazele.

50 Cheltuielile energetice pentru procesul de electroliză a apei depinde de tensiunea în vas. Teoretic tensiunea necesară pentru descompunerea apei este egală cu tensiunea unui element hidrogen-oxigen ideal la un electrod de nichel, adică de 1,23 V la temperatura normală și scade până la 1,18 V la temperatura de 80°C. În aceste condiții pentru degajarea 1 m³ de hidrogen la electroliza apei se cheltuie 2,95 kW/oră. Utilizarea aliajului catalitic activ de paladiu-nichel la electrozii poroși diminuează supratensionarea descărcării hidrogenului cu 0,10...0,15 V comparativ cu condițiile de utilizare a electrodului de nichel, care se folosește de obicei în aceste cazuri. Din contul acestui factor are loc diminuarea atât teoretică, cât și practică a cheltuielilor energetice cu 9...13%.

55 Conform condițiilor propuse, procesul de electroliză a apei la aplicarea ultrasunetului are loc în regim precavitațional cu intensitatea de 2...3 W/cm², pentru asigurarea stabilității acoperirii și a materialului poros al electrozilor. Influența favorabilă a ultrasunetului asupra procesului de electroliză a apei se explică prin următorii factori:

60

MD 3488 G2 2008.01.31

5

1) are loc diminuarea polarizării de concentrație, care condiționează micșorarea valorii polarizării și supratensionarea degajării hidrogenului cu 0,04...0,10 V;

2) se intensifică deplasarea în câmp ultrasonor în legătură cu apariția "efectului sunetului" ca rezultat al deplasării permanente a particulelor lichidului. Grosimea stratului de difuziune în regim precavitațional se micșorează de 2...3 ori, ceea ce asigură o viteză mărită a transferului de substanță prin difuziune la suprafața electrodului și, prin urmare, majorarea densității admisibile a curentului la electroliză;

3) sub acțiunea ultrasunetului se majorează viteza de rupere a bulelor de hidrogen, iar dimensiunile acestora se micșorează, ceea ce diminuează degazarea electrolitului și, respectiv, a rezistenței electrice în sistem. Aceasta, la rândul său, de asemenea favorizează micșorarea cheltuielilor energetice pentru procesul de electroliză a apei la obținerea hidrogenului.

Astfel, aplicarea prezentei invenții asigură diminuarea cheltuielilor energetice și majorarea productivității procesului de obținere electrolitică a hidrogenului.

Exemplu de realizare a invenției

Obținerea electrolitică a hidrogenului s-a efectuat într-o celulă electrolitică cu spațiile catodic și anodic separate ca ajutorul unei membrane pentru schimbul de ioni de tipul MK-40JI, unde în calitate de catod și anod a fost utilizat material carbonic fibros poros de tipul KHM cu coeficientul de porozitate de 0,95...0,97 și grosimea stratului de 5...6 mm, dimensiunile de gabarit constituind 1 dm². Modificarea porozității suprafeței acestora s-a realizat prin depunerea chimico-catalitică preliminară a stratului de nichel-bor pe suprafața lui. Pentru aceasta preliminar a fost efectuată sensibilizarea suprafeței lui în soluție acidă de staniu bivalent cu prelucrarea ulterioară în soluție de clorură de paladiu de 0,1% conform metodei standard pentru formarea stratului catalitic-activ, care în continuare va iniția depunerea chimico-catalitică a stratului compact din aliaj de nichel-bor din soluție cu următorul conținut, în g/l:

clorură de nichel	25...30
etilendiamină	50...60
hidroxid de sodiu	35...40
borohidruură de sodiu	0,6...1,0
acetat de talu	0,05...0,10,

în flux la temperatura de 85...90°C timp de 20...30 min.

Obținerea electrolitică a hidrogenului a fost efectuată în flux de soluție de NaOH de 25...30% în apă demineralizată cu introducerea a 1,5...2,5 g/l de bicromat de potasiu. Viteza fluxului este de 5...7 l/dm²·h, densitatea curentului este egală cu 50...100 A/dm² la o acțiune concomitentă a ultrasunetului în regim precavitațional cu intensitatea de 2...3 W/cm².

Cheltuielile energetice (W) pentru obținerea hidrogenului au fost estimate conform tensiunii electrozilor (V) și cantității electricității (U), necesare pentru degajarea 1 m³ de hidrogen după formula: W=V·U. Productivitatea procesului a fost estimată conform vitezei de degajare a cantității specifice de hidrogen (l m³/h), obținută în condiții normale (20°C și 760 mm a coloanei de Hg), raportată la 1 m² de suprafață a catodului.

Datele obținute conform invenției au fost comparate cu rezultatele celei mai apropiate soluții.

Datele experimentelor sunt reflectate în tabel.

Tabel

Condițiile		Parametrii procesului			Productivitatea procesului (suprafața catodului 1dm ²), cm ³ H ₂ /h	Cheltuieli energetice specifice pentru degajarea 1 m ³ H ₂ , kW/h
		Viteza fluxului, l/dm ² ·h	Densitatea curentului de gabarit, A/dm ²	Intensitatea ultrasunetului, W/cm ²		
Conform invenției	Electrod volumic cu strat de Ni-B	5	50	2	11,2	4,8
		6	100	2,5	11,3	4,4
		7	75	3	11,8	4,1
Conform celei mai apropiate soluții	Electrod plan cu strat de Ni-S	-	3,7	-	0,42	5,2

MD 3488 G2 2008.01.31

6

5 Rezultatele obținute demonstrează că productivitatea procesului de electroliză la obținerea hidrogenului conform condițiilor prezentei invenții cu utilizarea materialelor carbonice fibroase modificate este de 25...30 ori mai mare decât conform celei mai apropiate soluții, iar cheltuielile energetice specifice s-au micșorat cu 10...25% în comparație cu cea mai apropiată soluție, ceea ce atestă o majorare a eficacității în cazul invenției propuse.

10 (57) Revendicări:

15 1. Procedeu de obținere electrolitică a hidrogenului, care se efectuează prin electroliza unei soluții alcaline în flux de electrolit cu viteza volumetrică de 5...7 l/dm²·h la densitatea curentului catodic de gabarit de 50...100 A/dm² și aplicarea concomitentă a ultrasunetului în regim precavitațional cu intensitatea de 2...3 W/cm², totodată în calitate de catod se utilizează un electrod volumic poros penetrabil din material carbonic fibros, având coeficientul de porozitate de 0,95...0,97 și grosimea stratului de 5...6 mm, cu suprafața poroasă modificată cu un strat de nichel-bor.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează catozi cu suprafața poroasă modificată prin activarea catalitică cu paladiu cu depunerea ulterioară în flux a unui strat de nichel-bor dintr-o soluție, ce conține, în g/l:

clorură de nichel	25...30
etilendiamină	50...60
hidroxid de sodiu	35...40
borohidruură de sodiu	0,6...1,0
acetat de taliu	0,05...0,10,

20 la temperatura de 85...90°C timp de 20...30 min.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de soluție alcalină se utilizează soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu de 15...30% în prezența a 1,5...2,5 g/l de bicromat de potasiu.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Вольфкович С.И., Егоров А.П., Эпштейн Д.Ф. Общая химическая технология. Москва, Госхимиздат, том 1, 1953, с. 562-563
2. Томилина А.П. Прикладная электрохимия. Москва, 1984, с. 135-140

Șef Secție: GROSU Petru

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: LOZOVANU Maria