

(19)



(10) **LT 5852 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **5852**

(51) Int. Cl. (2011.01): **C01B 3/00**
B01J 19/00

(21) Paraiškos numeris: **2010 100**

(22) Paraiškos padavimo data: **2010 11 12**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2012 05 25**

(45) Patento paskelbimo data: **2012 07 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Liudvikas PRANEVIČIUS, LT
Liudas PRANEVIČIUS, LT
Darius MILČIUS, LT

(73) Patento savininkas:

Vytauto Didžiojo universitetas, K. Donelaičio g. 58, LT-44248 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Laura BIERONTIENĖ, Advokatų kontora Varul Vilgerts Smaliukas,
Konstitucijos pr. 7, LT-09308 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Vandenilio išskyrimo iš vandens garų būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio energetikos technologijoms ir konkrečiai, vandenilio gavybos iš vandens būdui. Šio išradimo būdas skiriasi tuo, kad vandens molekulių skaldymas vyksta plazminės joninės implantacijos būdu. Tai pasiekama formuojant plazmą vandens garų ir inertinių dujų (Ar ar He) mišinyje prie 1-5 Pa slėgio, iš kurios, suteikiant membranai impulsinį neigiamą potencialą (500-1000 eV) plazmos potencialo atžvilgiu, ištraukiami, greitinami ir nukreipiami į membraną molekuliniai jonai, savo sudėtyje turintys vandenilio atomus. Molekuliniai jonai skyla membranos paviršiniame sluoksnyje, kurio storis neviršija 10 nm, į juos sudarančius atomus ir lokalizuojasi gardelės tarpmazgiuose. Dėl skirtingų vandenilio ir deguonies atomų difuzijos koeficientų membranos medžiagoje vyksta jų erdvinis atskyrimas, deguonies atomai kaupiasi membranos paviršiuje, o vandenilio atomai juda išilgai visos membranos ir ją palieka kitoje jos pusėje, sudarydami vandenilio molekules.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas vandenilio išskyrimo iš vandens būdui, konkrečiau - vandens skaldymui į jį sudarančius atomus, naudojant plazminės joninės implantacijos procesą.

TECHNIKOS LYGIS

Vandenilio ekonomikos tikslas - atsisakyti aplinką teršiančio iškastinio kuro ir sušvelninti įtaką spartėjančiai biosferos kaitai, taip pat sumažinti ekonominę ir politinę priklausomybę nuo energetiniais resursais turtingų valstybių ir tokiu būdu subalansuoti tam tikrų regionų geopolitinę nelygybę. Energijos kaupimui ir pernešimui naudojamos vandenilio dujos. Tačiau vandenilis, dažniausiai planetoje sutinkamas elementas, visais atvejais gamtoje randamas cheminių junginių sudėtyje. Todėl laisvo vandenilio gavimas yra aktuali mokslo ir technikos problema.

Šiandien vandenilis dažniausiai išgaunamas cheminiu būdu iš junginių, sudarančių iškastinį kurą - anglį ir naftą, kurių metu išsiskiria aplinką teršiančios medžiagos. Vandenilio gavimas iš vandens sprendžia resursų ir ekologines problemas.

Dabartiniu metu vandenilis iš vandens gaunamas šiais pagrindiniais būdais:

- (i) vandens elektrolizės būdu, kai elektros srovė leidžiama per vandenį, kuris skaidosi į deguonies ir vandenilio atomus. Įskaičiuojant energiją, sunaudojamą elektros gamybai vandenilio gavybos iš vandens elektrolizės būdu, efektyvumas siekia apie 25–45%;
- (ii) termocheminiai vandenilio iš vandens gavybos būdai, tokie kaip sieros ir jodo ciklas, kurių metu vandens molekulės disocijuoja į vandenilį ir deguonį, nenaudojant elektros energijos. Termocheminiai procesai yra aukštatemperatūriniai (apie 1000 K), jų efektyvumas siekia 38-40%. Šiuo metu termocheminiai būdai yra laboratorinių bandymų stadijoje;
- (iii) radiaciniai vandenilio iš vandens gavybos būdai (radiolizė), kurių metu vanduo yra švitinamas α , β ir γ dalelėmis, kurios skaldo vandens molekulės vandenyje ir išskiria vandenilį. Dėl greitos vandenilio atomų rekombinacijos vandenyje šių procesų efektyvumas tesiekia tik kelis procentus;
- (iv) biologiniai būdai, kai vandenilį išskiria mikroorganizmai ar augalai;

- (v) naudojant plazmos šaltinius. Šie vandenilio gavimo iš vandens būdai aprašyti US2009308729, US7384619 patentiniuose dokumentuose.

IŠRADIMO ESME

Šio išradimo tikslas - pasiūlyti vandenilio išskyrimo iš vandens garų būdą, kurio metu energingi molekuliniai jonai, kurių sudėtyje yra vandenilis, skaldomi į vandenilio ir deguonies atomus medžiagų paviršiniuose sluoksniuose, nenaudojant papildomų katalizatorių. Be to, toje pat medžiagoje realizuojamas vandenilio ir deguonies atomų atskyrimas ir švaraus vandenilio išskyrimas. Šiame išradime vanduo skaldomas į jį sudarančius atomus, naudojant plazminės joninės implantacijos procesą.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

Fig. 1 yra schema, paaiškinanti vandenilio išskyrimą iš vandens;

Fig. 2 yra schema įrenginio, kuriame realizuojamas išradimas; ir

Fig. 3 yra schema, paaiškinanti vandens molekulių skaldymą molekulinės joninės implantacijos būdu.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Šiame išradime pateiktasis vandenilio gavybos iš vandens garų būdas realizuojamas šiais etapais:

I. Formuojama nanostruktūrinė medžiaga, kurioje vyksta vandens molekulių skaldymas į deguonies ir vandenilio atomus ir vandenilio atskyrimas. Ją sudaro plona (2-5 μm) storio danga 1 (fig. 1), toliau vadinama membrana, kuri užnešama ant porėto (200-500 μm) storio padėklo 2, atliekančio dangos mechaninio laikiklio funkciją. Membranų suformavimui ant porėtos (porų dydis - iki 100 nm) medžiagos paviršiaus gali būti panaudoti visi žinomi, pavyzdžiui, PVD - fizinio garų nusodinimo - ar CVD - cheminio garų nusodinimo, nanomedžiagų sintezės būdai. Membrana, metalinė arba keramikinė (Al_2O_3), turi tankią nanokristalinę (kristalitų dydis – 15-50 nm) struktūrą su tarpkristaliniais kanalais, kurių matmenys neviršija 1 nm.

LT 5852 B

II. Membrana 1, suformuota ant porėto membranos laikiklio 2, talpinama į vakuuminę kamerą 3 (fig. 2). Kamera atsiurbiamą vakuuminiais siurbliais 4 iki aukšto vakuumo (10^{-2} Pa ir geresnio), tada dujų maišytuve 5 formuojamas darbinių dujų mišinys, kurį sudaro vandens garai, pridedant 2-5 atominių procentų inertinių dujų (Ar ar He), kurios reikalingos palaikyti aukštą jonizacijos laipsnį ir stabilų plazmos funkcionavimą, ir jomis užpildomas vakuuminis įrenginys, kol pasiekiamas 1-10 Pa slėgis. Suformavus darbinių dujų mišinį, atliekama darbinių dujų jonizacija. Priklausomai nuo naudojamo maitinimo šaltinio 6, generatoriaus rūšies ir išsklaidomos darbinės dujos energijos dydžio, pasiekiamas jonizacijos laipsnis sudaro 5-10 atominių procentų. Plazmai 7 generuoti gali būti panaudoti įvairūs būdai - pastovios srovės ir impulsiniai srovės šaltiniai, aukšto dažnumo generatoriai, indukciniai ar talpuminiai metodai. Jonizuotose dujose susidaro vandens, OH, O, H ir kiti teigiami ir neigiami jonai.

III. Plazma atlieka jonų šaltinio 8 funkcijas, iš kurio išgaunami teigiami jonai, tame tarpe molekuliniai vandens, OH ir kiti, į kurių sudėtį įeina vandenilis, o taip pat teigiami vandenilio jonai. Plazmos kamera atskiriama nuo implantacijos kameros pereinamąja sklende 9. Teigiamiems jonams pagreitinti ir nukreipti į membranos 1 paviršių membranos laikikliui suteikiamas, naudojant specialios paskirties maitinimo šaltinį 10, impulsinis (20-50 μ s trukmės) neigiamas 500-1000 V potencialas plazmos potencialo atžvilgiu. Kryptingą jonų srautą 11 formuoja specialios konstrukcijos elektrodai 12 ir nukreipia į membraną 1. Molekuliniai jonai sąveikoje su membranos 1 paviršiniais atomais skyla į deguonies ir vandenilio atomus jos paviršiniame sluoksnyje. Atskilę vandenilio atomai difunduoja nanokristalitų briaunomis per membraną 1 bei molekulinėje formoje pro porėtą padėklą 2 ir pereina į vandenilio dujų surinkimo kamerą 13. Molekulių skilimas į jas sudarančius atomus vyksta, kaip parodyta fig. 3. Į membraną 1 krinta teigiami molekuliniai jonai 11 su energijomis, didesnėmis nei 100 eV, ir skyla membranos 1 paviršiniame sluoksnyje (iki 10 nm) į juos sudarančius atomus - vandenilį 14 ir deguonį 15. Energija, kuri reikalinga suskaldyti vandens molekulę į atomus, neviršija 10 eV. Atskilę laisvi deguonies ir vandenilio atomai 14, 15 lokalizuojasi gardelės tarpmazgiuose ir sąveikauja su juos supančiais atomais, iš kurių sudaryta membrana. Toliau, kadangi deguonies atomai yra chemiškai aktyvūs, jie sudaro cheminius junginius su metalo atomais (oksidus) ir, tokiu būdu, kaupiasi pačiame paviršiniame sluoksnyje 16 (fig. 1), kurio storis neviršija deguonies jonų prasiskverbimo gylio duotoje medžiagoje (10 nm). Tuo metu vandenilio atomai juda tarpkristalinėmis ribomis, kuriomis difuzijos koeficientas yra 2-3 eilėmis didesnis už difuzijos koeficientą

LT 5852 B

kristalo tūryje, per nanostruktūrinę membraną 1. Todėl pakanka temperatūrų 500-600 K, kad vandenilis judėtų iš implantuoto paviršinio sluoksnio 16 per membraną 1 ir pereitų į porėtą padėklą 2, iš kurio - į vandenilio surinkimo kamerą 13. Tuo metu deguonies atomai lieka surišti cheminiuose junginiuose paviršiniame sluoksnyje 16. Taip vyksta vandenilio atomų, suskilus vandens molekulei, atskyrimas nuo deguonies atomų.

Siūlomas vandenilio gavybos būdas suteikia naujas galimybes vandeniliui iš vandens gauti, nenaudojant brangių katalizatorių ir neekologiškų cheminių technologijų. Vandens molekulių skaldymo joninės implantacijos būdu efektyvumas siekia 100 procentų, vandenilio atskyrimo membranose nuo deguonies ir kitų priemaišinių dujų efektyvumas artimas 100 procentų.

Procesas kontroliuojamas ir lengvai automatizuojamas.

Vartotojai turės naują vandenilio iš vandens gavybos technologiją, kuri leis spręsti aktualias vandenilio ekonomikos problemas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vandenilio išskyrimo iš vandens garų būdas, apimantis molekulinį teigiamų jonų implantaciją į nanostruktūrines membranas, kurios talpinamos į vandens garų plazmą ir kurioms suteikiamas neigiamas impulsinis potencialas, besiskiriantis tuo, kad
 - a) suformuoja nanostruktūrinę membraną ant paviršiaus porėto padėklo,
 - b) patalpina membraną į vakuuminę kamerą,
 - c) atsiurbia kamerą iki aukšto vakuumo,
 - d) suformuoja kameroje darbinių dujų mišinį, susidedantį iš vandens garų ir inertinių (Ar ar He) dujų,
 - e) jonizuoja darbinės dujas ir taip suformuoja plazmą, kuri susideda iš teigiamų ir neigiamų molekulinį jonų bei atomų ir elektronų,
 - f) į padėklą su membrana paduoda impulsinį neigiamą potencialą plazmos potencialo atžvilgiu ir taip suformuoja srautą teigiamų molekulinį jonų, krintančių į membranos paviršių su energijomis, kurias apibrėžia suteikto potencialo dydis,
 - g) suskaldo molekulinis jonus membranos paviršiniame sluoksnyje į juos sudarančius vandenilio ir deguonies atomus, kurie lokalizuojasi membranos medžiagos tarpmazgiuose,
 - h) sukaupia deguonies atomus paviršiniame sluoksnyje, kur jie formuoja cheminius junginius su metalo atomais ir yra surišami, o vandenilio atomus, kurių difuzijos koeficientas yra žymiai didesnis už deguonies atomų difuzijos koeficientą membranos medžiagoje prie fiksuotos temperatūros, perneša iš paviršinio sluoksnio išilgai visos membranos į porėtą laikiklį,
 - i) surenka vandenilį, laisvai praėjusį pro porėtą laikiklį, surenkamajame inde.
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (a) stadijoje suformuoja ploną (2-5 mikronų storio) nanostruktūrinę (kristalitų dydis – 15-50 nm) membraną bet kuriuo žinomu plonų nanokristalinių dangų nusodinimo būdu.
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (c) stadijoje kamerą atsiurbia iki 10^{-2} Pa ir aukštesnio vakuumo.

4. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (d) stadijoje formuoja vandens garų ir inertinių (Ar ar He) dujų, kurių koncentracija neviršija 2-5 atominių procentų, mišinį, kol pasiekia 1-10 Pa slėgį.
5. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (f) stadijoje teigiamus jonus ištraukia iš plazmos, jiems suteikia kinetinę energiją ir nukreipia į membranos paviršių, suteikus membranai 20-50 μ s trukmės impulsinį neigiamą 500-1000V potencialą plazmos potencialo atžvilgiu.
6. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (g) stadijoje implantuojamų molekulinų jonų skaldymą atlieka membranos paviršiniame sluoksnyje sąveikos su membranos atomais metu ir pasiekia 100% molekulinų jonų disociaciją.
7. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (h) stadijoje laisvus vandenilio ir deguonies atomus membranoje atskiria, deguonies atomus palieka membranos paviršiniame sluoksnyje, o vandenilio atomus perneša iš paviršinio sluoksnio išilgai visos membranos.

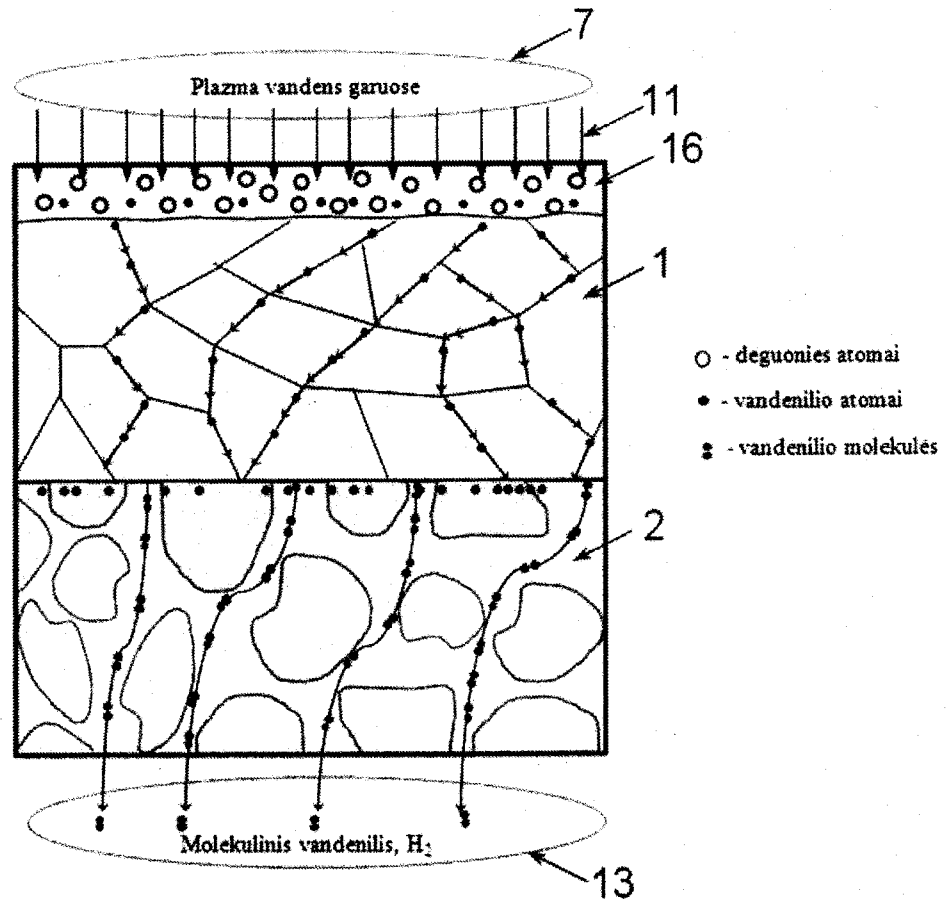


Fig. 1

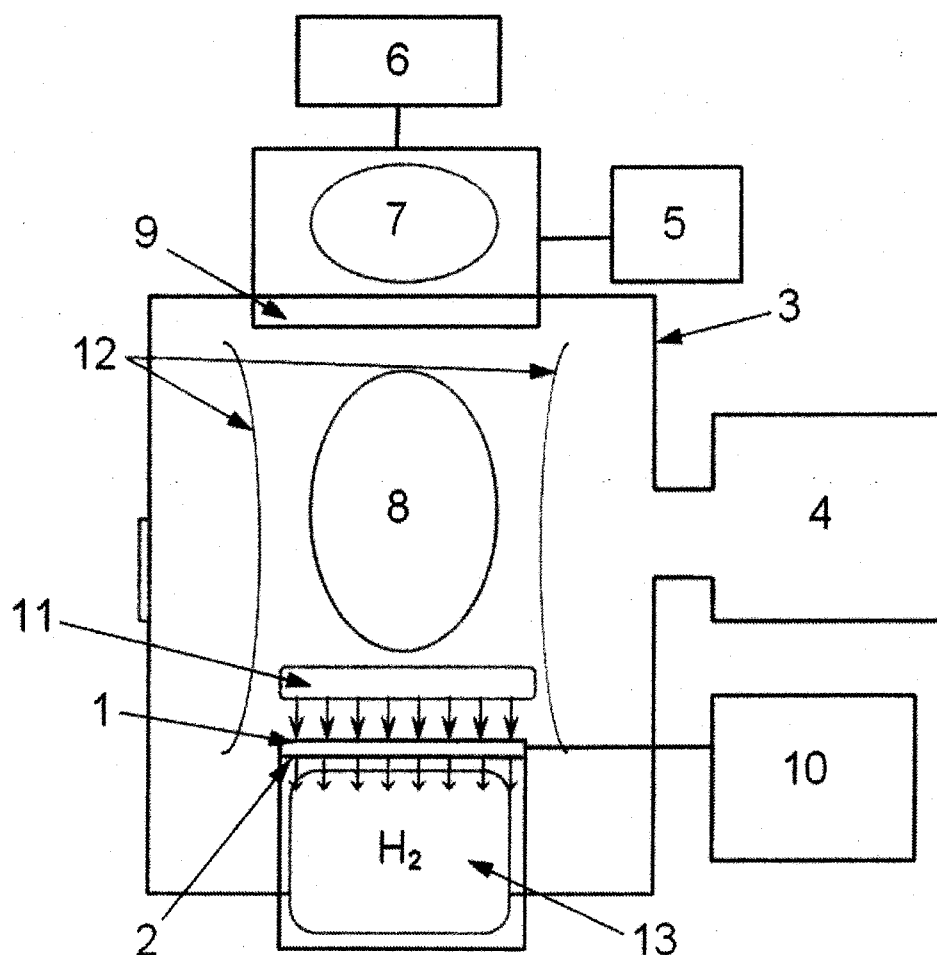


Fig. 2

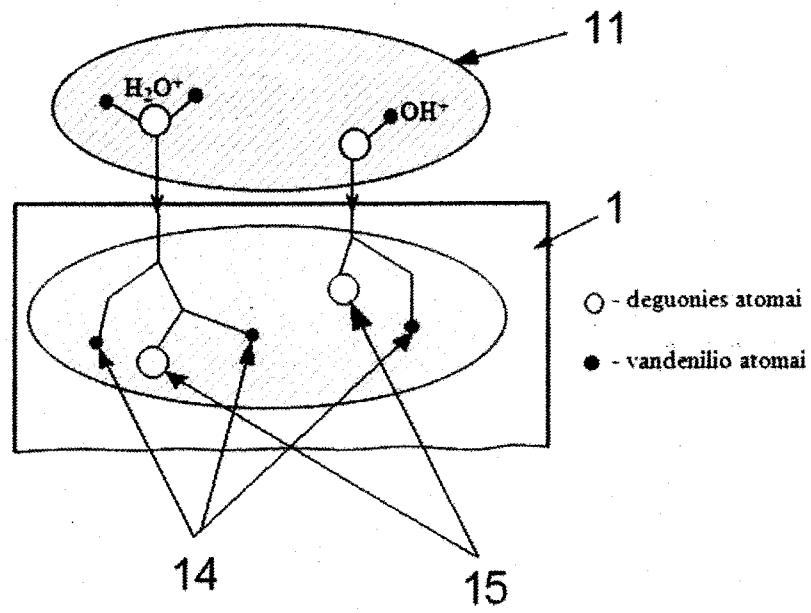


Fig. 3