

(19)



(10) **LT 5895 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **5895** (51) Int. Cl. (2011.01): **C01B 3/00**

(21) Paraiškos numeris: **2011 047**

(22) Paraiškos padavimo data: **2011 05 18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2012 11 26**

(45) Patento paskelbimo data: **2013 01 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:

Darius MILČIUS, LT
Liudas PRANEVIČIUS, LT

(73) Patento savininkas:

Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT
Vytauto Didžiojo universitetas, K. Donelaičio g. 58, LT-44248 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų kontora VARUL, Konstitucijos pr. 7, LT-09308 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Vandenilio gavybos iš vandens būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio energetikos technologijoms ir konkrečiai vandenilio iš vandens gavybos būdai. Šio išradimo būdas skiriasi tuo, kad vandenilis gaunamas skylant vandens molekulėms į H ir O atomus energingų vandens nanolašų įterpimo į membranas būdu. Tai pasiekama vandenį verčiant į vandens garus, o vandens garus - į vandens nanolašus, kurie toliau įelektrinami, greitinami elektriniame lauke ir įterpiami į paviršinius sluoksnius membranų, selektyviai praleidžiančių vandenilio atomus. Energingi vandens nanolašai, kurių kinetinė energija viršija bendrą ryšio energiją tarp atomų, sudarančių nanolašus, skyla į H ir O atomus membranos paviršiuje. H atomai, praėję pro membraną, formuoja H₂ dujas.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas vandenilio gavybai iš vandens būdui, konkrečiau – vandenilio išskyrimui iš vandens nanolašų (klasterių, sudarytų iš vandens molekulių), prieš tai atlikus jų jonizaciją, greitinimą elektriniame lauke ir balistinį įterpimą į membranos paviršinį sluoksnį.

TECHNIKOS LYGIS

Procesai, susiję su vandenilio gavyba, saugojimu ir jo vidinės energijos panaudojimu elektros energijai gauti, yra intensyviai tiriami jau daugelį metų, tačiau, nepaisant to, vandenilio energijos technologijos, skirtos elektrai gaminti, šiandien dar negali konkuruoti su pigiomis technologijomis, naudojančiomis angliavandenilinius junginius. Lentelėje 1 pateikiame palyginimą šiuo metu naudojamų ir tiriamų technologijų vandeniliui gauti pagal jų efektyvumą. Priminsime, kad technologijos efektyvumas skaičiuotas kaip santykis energijos, gaunamos iš pagaminto vandenilio, su energija, kuri sunaudojama jam gauti, išreikšta procentais.

1 lentelė. Skirtingų vandenilio gavybos technologijų efektyvumas

Gavybos technologija	Energijos efektyvumas
Metano dujų reformingas,	83%
Metano dalinė oksidacija	70–80%
Autotermis reformingas	71–74%
Anglies dujų ofikacija	63%
Tiesioginė biomasės dujų ofikacija	40–50%
Elektrolizė (naudojant atomines elektrines)	45–55%
Fotokatalytinis vandens skaldymas	10–14%

Daugelyje pasaulio laboratorijų plačiai tiriama žematemperatūrinė vandens elektrolizė, kurios metu vandenilio ir deguonies atomai susidaro disociacijos būdu vandens tirpale ir išsiskyrusios dujos surenkamos katodo ir anodo elektrodų srityse. Įskaičiuojant

energiją, reikalingą elektrolizei vykti, vandenilio išskyrimo iš vandens elektrolizės būdu efektyvumas svyruoja intervale 25-55 %.

Vandens molekulės bandoma skaldyti į H ir O atomus kitais įvairiais būdais ir metodais. Paskaičiuota, kad energija, reikalinga vandens molekulei suskaldyti į 2H ir O atomus, yra lygi maždaug 10 eV. Ji gaunama, kaitinant vandenį, generuojant vandenyje intensyvias mechanines bangas bei deformacijas, apspinduliuojant vandenį radiobangomis, fotonais, elektronais ir kitomis dalelėmis. Pagrindiniai procesai, inicijuojantys vandens molekulių skaldymą, yra šie:

- termolizė – tai vandens skaldymas naudojant aukštas temperatūras (3000 K ir daugiau), tame tarpe plazmoje temperatūrų intervale 10000-12000 K;
- termocheminiai procesai, tame tarpe fotocheminiai, fotoelektrocheminiai, fotokatalitiniai ir kiti, kurie papildomai naudoja įvairius cheminius reagentus, katalizatorius, elektromagnetines bangas ir elektroninius procesus elektrolite. Laboratorinėse sąlygose termocheminių procesų efektyvumas siekia 38-40 %.
- radiolizė – naudoja radijo bangas ir γ -spindulius inicijuoti procesų seką, kurių rezultate vandenilis atskiriamas iš vandens;
- impulsinė fotolizė – (*angl.* flash photolysis), kurios metu trumpi šviesos impulsai inicijuoja chemines reakcijas, išskiriančias vandenilį;
- akustinė liuminescencija – (*angl.* sonoluminescence), kuri atsiranda dėl akustinės kavitacijos, kai garso bangomis skystyje generuojami maži dujų burbuliukai, kurie staiga išnykimo metu formuoja aukštas lokales temperatūras ir spinduliavimą.

Visų išvardintų metodų ir būdų esmė susiveda į paiešką naujų fizikinių-cheminių poveikių, kurie atskiria vandenilį iš vandens molekulės.

Literatūroje yra daug patentų ir tyrimo darbų, kuriuose vandenilis yra išskiriamas iš vandens garų, dažniausiai iš plazmos vandens garuose:

1. J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139 tomas, leidinys 4, 2009-01-30, psl. 244-260;
2. An Introduction to Energy Sources: <http://nccr.iitm.ac.in/ebook%20final.pdf> (e-knyga);
3. Isao Yamada, Noriaki Toyoda, Nano-scale surface modification using gas cluster ion beams - A development history and review of the Japanese nano-technology program, *Surface and Coatings Technology*, 201 tomas, leidiniai 19-20, 2007-08-05, psl. 8579-8587;

4. Krull W. A. Jacobson D. C, Sekar K. , Horsky T. N., WO/2008/128039, Cluster ion implantation for defect engineering.

5. J. I. Arno W. K. Olander, R, Kaim, US2011065268, Boron Ion Implantation Using Alternative Fluorinated Boron Precursors, and Formation of Large Boron Hydrides for Implanation.

6. J. O. Borland, J. J. Hautala, W. J. Skinner, US7396745, Formation of ultra-shallow junctions by gas-cluster ion irradiation;

7. M. A. Rosen Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review, Energy, 35 tomas, leidinys 2, 2010 vasaris, psl. 1068-10763;

Išvardintuose šaltiniuose paminėti vandenilio gavybos iš vandens būdai, kuomet plazmoje vandens molekulės sąveikauja su plazmos elektronais, kurie su tam tikra tikimybe nutraukia O-H ryšius. Tačiau lieka neišspręsta problema, kaip išskirti vandenilį iš plazmos.

IŠRADIMO ESME

Šio išradimo tikslas - pasiūlyti vandenilio iš vandens gavybos būdą, kurio metu vandenilis išskiriamas iš vandens dėl balistinės sąveikos energingų vandens molekulių klasterių, sudarančių nanolašus, su membranos atomais. Energingi pagreitinti elektriniame lauke vandens nanolašai savo kinetinę energiją perduoda membranos atomams, inicijuoja jų deformaciją, kaskadinį maišymą ir kolektyvinius atomų svyravimus, kurie formuoja aukštatemperatūrinį lokalizuotą piką, į kurį įterptos vandens molekulės skyla į H ir O atomus.

Išradimo esmę sudaro procesų seka: iš vandens gaunami vandens garai, kurie staigiai atšaldomi ir susidaro vandens nanolašai (vandens molekulių klasteriai, kurių matmenys neviršija 5 nm), kurie įelektrinami ir greitinami elektriniame lauke iki įgauna kinetinę energiją, kuri kelis kartus viršija energiją, reikalingą tarpatominiams ryšiams H_2O molekulėse, sudarančioms nanolašą, nutraukti. Balistinės sąveikos su membrana metu energingi nanolašai skyla į H ir O atomus. Membranos medžiaga ir temperatūra parenkama taip, kad H atomai difuzijos būdu juda per membraną ir kitoje jos pusėje formuoja H_2 molekules, kurios surenkamos specializuotame rezervuare.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

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

Fig. 1 yra schema įrenginio, kuriame realizuojamas išradimas;

Fig. 2 yra schema fazinių virsmų ir procesų sekos, skirtos paaiškinanti vandenilio iš vandens gavybą;

Fig. 3 yra schema, paaiškinanti vandens nanolašų skilimą į H ir O atomus.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

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

1. Vanduo 1 (fig. 1) uždaramame termostate 2 kaitinamas kaitintuvu 3, kuriame sudaromas sotinančių vandens garų 4 slėgis, pavyzdžiui, 350 K vandens garų slėgis – 40 kPa.
2. Indo su sotinančiais vandens garais sienelėje padaromos diafragmos (skylutės) 5, kurių skersmuo 20-50 μm ir kurių skaičius gali būti keičiamas nuo kelių dešimčių iki kelių tūkstančių.
3. Pro skylutes vandens garai veržiasi į vakuuminę kamerą 6, kuri atsiurbiamo iki slėgio 1-0.1 Pa vakuuminiais siurbliais 7. Vandens garai 4, patekę į vakuuminę kamerą 6 pro skylutes 5, plečiasi (adiabatinis procesas), praranda dalį vidinės energijos, atvėsta iki prasideda vandens molekulių homogeninė nukleacija apie kondensacijos centrus ir jų augimas. Taip susiformuoja nanolašai 8, turintys savo sudėtyje kelias dešimtis vandens molekulių, kurių matmenys sudaro 2-5 nm.
4. Tuo pat metu besiformuojantys vandens nanolašai 8 įelektrinami nepriklausomu jonizatoriumi 9 ir tampa įelektrintais vandens nanolašais 10. Nanolašų įelektrinimui atlikti gali būti panaudotas vienas iš plačiai naudojamų metodų: fotojonizacija, elektroninė jonizacija, jonizacija plazmoje ir kiti.
5. Įelektrinti nanolašai 10 formuojami elektriniame lauke 11, kuriame jie greitunami ir nukreipiami į membranos 12 paviršių. Dalelių, pasiekusių membranos paviršių, kinetinė energija yra proporcinga potencialų skirtumui tarp taško, kuriame dalelė įgavo krūvį, ir membranos 12 paviršiaus potencialo, kuris prijungiamas prie šaltinio 13 ir yra valdomas plačiame intervale nuo kelių iki kelių dešimčių kilovoltų.
6. Energingi elektriniame lauke pagreitinti nanolašai 10 pasiekia membranos 12 paviršinių sluoksnių, kur jie skyla į H ir O atomus.

7. Atskilę H atomai kaupiasi membranos atomų tarpmazgiuose ir pernešami per membraną. Kitoje membranos pusėje susidaro H_2 molekulės 13, kurios surenkamos specializuotame rezervuare 14.

Fig. 2 pateikta fazinių virsmų ir procesų schema, paaiškinanti vandenilio iš vandens gavybą.

Virsmų seka: vanduo 1 (fig. 2) verčiamas į vandens garus 2, vandens garai - į vandens nanolašus 3, vandens nanolašai - į įelektrintus vandens lašus 4, įelektrinti vandens lašai - į energingus vandens lašus 5, energingi vandens lašai skyla į H bei O atomus 6 ir H atomai virsta į H_2 molekules 7.

Procesų seka: vandens garinimas 8, vandens garų adiabatinis plėtimas ir vandens nanolašų kondensacija 9, nanolašų įelektrinimas 10, nanolašų greitinimas 11, nanolašų skilimas 12 ir H_2 surinkimas 13.

Fig. 3 pateikta schema, paaiškinanti energingų vandens nanolašų skilimą į H ir O atomus. Krintantis energingas nanolašas 1 (fig. 3) sąveikauja su membrana 2, perduoda dalį savo kinetinės energijos membranos atomams, inicijuoja jų svyravimus ir lokalinę deformaciją, dėl ko membranoje formuojasi lokalinis aukštatemperatūrinis pikas, į kurį įterptos vandens molekulės disocijuoja į vandenilio 3 ir deguonies 4 atomus. Nanolašas pilnai skyla į jų sudarančius atomus, praėjus maždaug 20-30 fs.

Siūlomas vandenilio gavybos būdas suteikia naujas galimybes vandeniliui iš vandens gauti, nenaudojant brangių katalizatorių, ir garantuoja 100% ekologiškai švarią technologiją.

Procesas kontroliuojamas ir lengvai automatizuojamas.

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

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vandenilio gavybos iš vandens būdas, apimantis vandens garinimą, vandens molekulių klasterizaciją (nanolašų formavimą), jų įelektrinimą, greitinimą elektriniame lauke ir įterpimą į membranas, besiskiriantis tuo, kad
 - a) uždaramame termostate su 2-5 μm dydžio skylutėmis vienoje iš jo sienelių sudaro vandens sotinančių garų slėgį vandens temperatūros intervale 340-360 K,
 - b) pro skylutes rezervuaro sienelėje vandens garus paduoda į vakuuminę kamerą, kurioje vakuuminiais siurbliais palaiko stacionarų slėgį 1 - 0.1 Pa, kurioje vandens garai greitai atvėsunami (adiabatinis plėtimasis) ir suformuojami vandens nanolašai, kurių skersmuo neviršija 5 nm,
 - c) vakuuminės kameros zonoje, kurioje formuojasi nanolašai, įelektrina nanolašus, panaudojant išorinius nepriklausomus jonizacijos šaltinius (Rentgeno spindulius, elektronus, plazmą ar kitus), dėl ko nanolašai tampa įelektrintomis nanodalelėmis,
 - d) vakuuminės kameros zonoje, kurioje formuojami nanolašai ir vyksta jų įelektrinimas, sukuria elektrinį lauką, suformavus 20 – 60 kV potencialų skirtumą tarp sienelės, pro kurią garai patenka į vakuuminę kamerą, ir membranos, naudojamos vandeniliui atskirti, paviršiaus,
 - e) įelektrintus nanolašus elektriniame lauke greitina ir suteikia kinetinę energiją,
 - f) energingus nanolašus su energija, kurios pakanka suskaldyti nanolašus į juos sudarančius H ir O atomus, sąveikoje su membranos atomais suskaldo į H ir O atomus,
 - g) H atomus perneša per membraną, kurie kitoje membranos pusėje sudaro H₂ molekules.

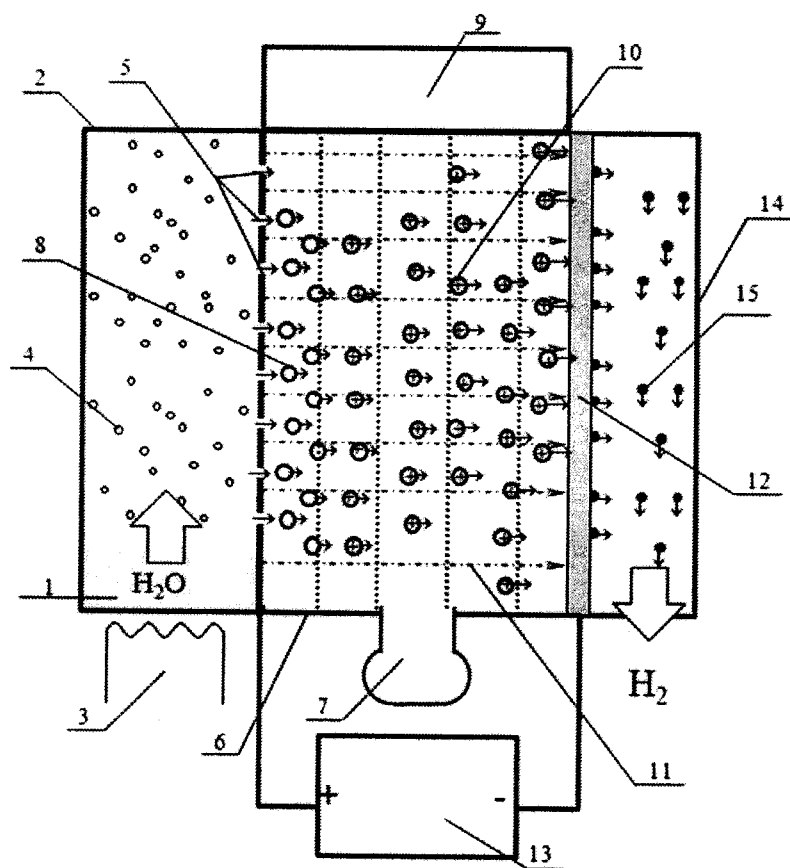


Fig. 1

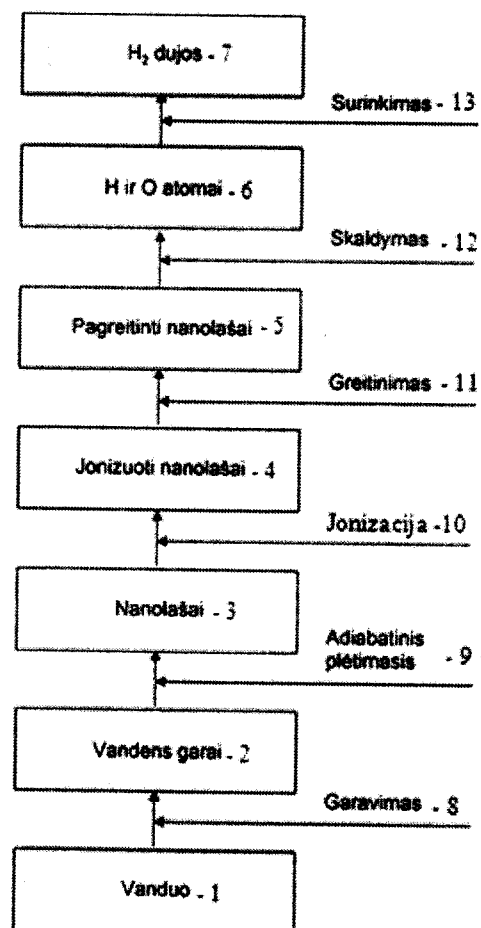


Fig. 2

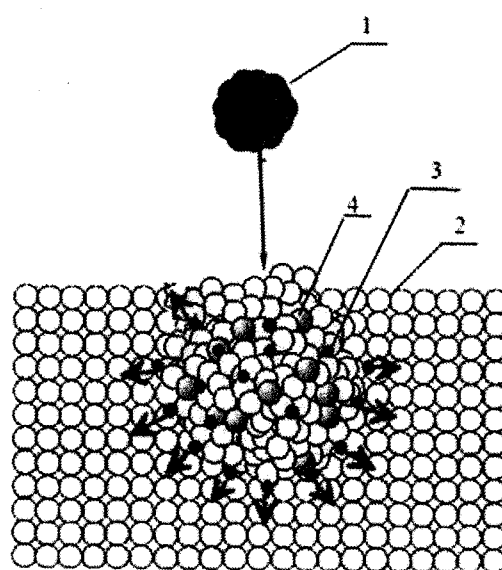


Fig. 3