

(19)



(10) **LT 2012 026 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2012 026** (51) Int. Cl. (2013.01): **B01J 19/00**
H05H 1/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2012 04 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2013 10 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: —

(71) Pareiškėjas:

UAB „Inovatas“, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT

(72) Išradėjas:

Darius MILČIUS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

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

(54) Pavadinimas:

Vandenilio gavybos iš vandens būdas, panaudojant vandens sąveiką su plazmoje aktyvuotais metalų ar jų lydinių paviršiais

(57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio energetikos technologijoms ir konkrečiai – vandenilio gavybai, panaudojant nanokristalinių metalų ir jų lydinių sąveiką su vandeniu, kurios metu išsiskiria vandenilis ir susiformuoja metalo hidroksidas. Šio išradimo būdas besiskiria tuo, kad metalų ir jų lydinių nanomiltelius talpina į vandenį, gauna vandenilį ir metalo paviršių padengia hidroksido sluoksniu. Gautą hidroksidą patalpina į H_2 ar $Ar+H_2$ ar vandens pagrindo (H_2O garai, $Ar+H_2O$; H_2+H_2O ir t.t.) plazmą vakuume (slėgyje iki 1-5 Pa) ir išlaiko nuo 1 iki 180 min (priklausomai nuo aktyvavimo laipsnio poreikio). Procesų plazmoje pasėkoje įvyksta pilna hidroksido dekompozicija, metalų ar jų lydinių paviršius tampa metaliniu ir vėl galima kartoti vandenilio gavybos ciklą, talpinant metalus ar jų lydinį į vandenį. Šiuos vandenilio gavybos, hidroksidų dekompozicijos ciklus galima kartoti ne mažiau kaip 100 kartų. Geriausi rezultatai (didžiausias išsiskyrusio vandenilio kiekis, reakcijų kinetika) gaunami naudojant didelio efektyvaus paviršiaus ploto miltelius.

VANDENILIO GAVYBOS IŠ VANDENS BŪDAS, PANAUDOJANT VANDENS SĄVEIKĄ SU PLAZMOJE AKTYVUOTAIS METALŲ AR JŲ LYDINIŲ PAVIRŠIAIS

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas vandenilio gavybai iš vandens būdui, konkrečiau – vandenilio išskyrimui (gavybai) iš vandens, panaudojant vandens sąveiką su aktyvuotais plazmoje metalų ir jų lydinių paviršiais, kai sąveikos metu formuojasi metalų hidroksidai ir vandenilis. Šiame išradime pasiūlytas būdas kaip regeneruoti susidarantį hidroksidą atgal į metalą ir kartoti vandenilio gavybos chemines reakcijas.

TECHNIKOS LYGIS

Dabartiniu metu vandenilis pramonėje gaunamas panaudojant labai įvairias technologijas:

1. Vandenilis gaunamas iš gamtinių dujų, naftos produktų ir kitų angliavandenilių (reformingo procesas);
2. Vandenilis gaunamas kaip šalutinis produktas chloro-natrio gamyboje;
3. Vandenilis gaunamas, panaudojant vandens elektrolizę:
 - 3.1. Panaudojant energiją iš bet kurių atsinaujinančių šaltinių (vėjo, saulės, vandens ir t.t.);
 - 3.2. Panaudojant branduolinę energiją (aukštatemperatūriniai reaktoriai). Tai technologija, kuri labiausiai tinka didelio masto centralizuotai vandenilio gamybai;
4. Eksperimentiniai vandenilio gavimo metodai, esantys intensyvių tyrimų stadijoje:
 - 4.1. Vandenilio gamyba mikroorganizmų pagalba;
 - 4.2. Vandenilio gamyba, vandenį skaidant aukštatemperatūrinėje plazmoje;
 - 4.3. Fotodializės metodas.

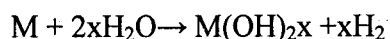
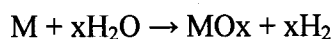
Visos išvardintos technologijos (išskyrus reformingo procesus ir vandens elektrolizę) yra dar tik fundamentinių tyrimų stadijoje. Jų energetinis efektyvumas yra gana žemas. Todėl praeis dar daug laiko, kol bus sukurta vandenilio ekonomika, galinti konkuruoti su tradicine organiniu kuru paremta ekonomika. Šios srities ekspertų nuomone, vandenilis pradės užimti ryškesnę vietą energetikoje ir transporte tik tuo atveju, jei prasidės aiškus iškastinio organinio kuro stygius ir jo kaina kelis kartus viršys dabartinę kainą. Todėl mažai tikėtina, kad šios perspektyvios technologijos paplistų per artimiausius 20 metų, išskyrus labai specifinius

atvejus ir įvairius demonstracinius projektus. Šis scenarijus gali ženkliai pasikeisti, tik atradus naujas, pigesnes ir ženkliai geresnių technologinių parametrų medžiagas šiuo metu priimtai vandenilio energetikos koncepcijai: „vandenilio gamyba“-, vandenilio saugojimas ir transportavimas“-, kuro elementai, generuojant elektrą iš vandenilio, arba vidaus degimo variklis, kuriame, deginant vandenilį, išsiskiria šiluma, kuri tiesiogiai konvertuojama į elektrą arba mechaninę energiją“, arba pasiūlius visiškai naują, pažangesnę vandenilio energetikos koncepciją.

Kaip jau buvo minėta, gamtinės dujos, nafta, anglis šiuo metu yra pagrindiniai vandenilio gamybos šaltiniai reformingo procesuose. Angliavandenilių suskaidymui dažniausiai taikomi šie trys termocheminiai būdai: katalitinis reformingas vandens garu, dalinė oksidacija ir autoterminis reformingas.

Reformingas, panaudojant garą, yra efektyviausia ir geriausiai įsisavinta technologija, pasižyminti aukštu konversijos laipsniu. Tačiau endoterminėms reformingo reakcijoms yra reikalinga papildoma energija. Dalinės oksidacijos reakcijose išsiskiria šiluma, todėl papildomos energijos vandenilio išskyrimui šiuo būdu reikia nedaug. Tačiau jo efektyvumas yra mažesnis už angliavandenilių reformingą garu. Autoterminiame reforminge siekiama sujungti abu šiuos būdus taip, kad dalinės oksidacijos šiluma būtų panaudojama reformingo garu reakcijoms palaikyti. Ši vandenilio išskyrimo technologija buvo sėkmingai išbandyta, skaidant gamtines dujas, metanolį, šviesius naftos produktus. Tačiau lieka neišspręsti svarbūs uždaviniai, pritaikant ją vandenilio gamybai iš didesnę anglies dalį turinčių ir sunkiau įsisavinamų angliavandenilių išteklių – biokuro, naftos perdirbimo atliekų – mazuto, naftos produktų atliekų – naudotos alyvos, panaudotų padangų ir pan. Angliavandenilių skaidymo procesas turi būti organizuotas taip, kad jo palaikymui reikalinga šiluma būtų gaunama kaip galima daugiau iš anglies oksidacijos, o vandenilis liktų produktuose, kurie galutinėje stadijoje yra lengviau suskaidomi ir atskiriami.

Šis išradimas yra susijęs su vandenilio gavyba, vykstant vandens reakcijai su metalais, kurie turi negatyvesnį redokso potencialą vandens atžvilgiu nei vandenilis:



kur M – metalas arba metalų lydiniai (šaltinis – Solid state hydrogen storage: Materials and chemistry, Gavin Walker, Woodhead publishing limited (2008), psl. 3-17) .

Egzistuoja visa eilė, darbų, kuriuose parodoma, kad šios reakcijos puikiai tinka vandenilio gavybai ir šiuose reakcijoje pagrinde yra naudojamas aliuminis, nanokristalinis aliuminis ir aliuminio-galio ir kiti aliuminio junginiai (JAV patentas Nr. 4358291; Kravchenco O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M. ir Kalmykov K.B. (2005), J. Alloys and Compounds, 404, psl. 637-642; Lluís Soler, Jorge Macanas, Maria Munoz, Juan Casado, Journal of Power Sources 169 (2007) psl. 144–149; Masao Watanabe, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) psl. 1251–1258). Deja, nėra siūloma pigaus ir technologiškai paprasto būdo redukuoti susidarančius metalų oksidus ar metalų hidroksidus atgal į metalus ir kartoti vandenilio gavybos reakcijas daugiau nei 100 kartų. Šiame išradime yra siūlomas naujas metalų oksidų ar hidroksidų redukavimo atgal į metalus būdas, panaudojant plazmines technologijas ir vandenilio gavybos reakcijų kartojimas daugiau nei 100 ciklų. Siūlomas būdas yra susijęs su nauja vandenilio energetikos koncepcija: „nanomiltelių gamyba“ – „cheminės reakcijos: vanduo + nanomilteliai, kurių pasėkoje išsiskiria vandenilis ir metalų hidroksidai“ – „vandenilio panaudojimas kuro elementuose ar vidaus degimo varikliuose“ – „metalų hidridų regeneracija plazmoje“ – ir ciklo kartojimas ne mažiau kaip 100 kartų. Panaudojant šį būdą, yra galima išvengti vandenilio saugojimo ir transportavimo poreikio. Vietoje vandenilio šioje technologijoje saugomi aktyvuoti metalai. Automobilių transporte ši technologija gali būti panaudota sekančiai: automobilyje yra talpa, kurioje talpinami metalų ar jų lydinių nanomilteliai. Į kitą talpą yra pripilama vandens. Esant vandenilio poreikiui, milteliai ir vanduo paduodami į reakcijos zoną, išsiskiria vandenilis ir metalų hidroksidai. Metalų hidroksidus galima redukuoti į grynus metalus automobilyje arba išėjus, panaudojant plazmines technologijas, ir vėl paduoti į reakcijos zoną su vandeniu, kartojant vandenilio gamybos ciklą.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują vandenilio gavybos technologiją, panaudojant metalų ir jų lydinių reakciją su vandeniu, kurios metu susidaro metalų hidroksidai ir vandenilis. Šiame išradime metalų hidroksidų dekompozicijai yra siūloma panaudoti plazmines technologijas, kurios leidžia atlikti hidroksidų skaidymą ir metalų ir jų lydinių paviršiuje hidroksidai skyla į metalus ir OH grupes, kurios yra rezorbuojamos nuo paviršiaus. Susiformavęs, aktyvintas metalinis paviršius vėl gali būti sėkmingai panaudotas vandenilio

gavybos tikslams. Šiame išradime pasiūlytu būdu vandenilio gavyba gali būti realizuota ne mažiau nei 100 kartų reakcijose: reakcija: metalai + vanduo $\rightarrow$ gaunamas vandenilis ir hidroksidai; hidroksidų dekompozicija; reakcija: metalai + vanduo $\rightarrow$ gaunamas vandenilis ir hidroksidai. Vandenilio gavybos metu galima panaudoti metalų drožles, metalo miltelius ir nanomiltelius. Geriausi vandenilio gavybos rezultatai (pagaminto vandenilio kiekis ir reakcijų kinetika) bus gauti, naudojant didžiausio efektyvaus paviršiaus ploto nanomiltelius.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

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

Fig. 1 pateikta šio išradimo proceso schematinė eiga;

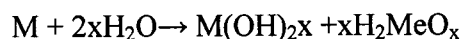
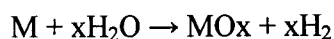
Fig. 2 yra hidroksido dekompozicijos kamera;

Fig. 3 pateiktas eksperimentinis XRD rezultatas, įrodantis, kad sąveikoje vanduo + Mg pagrindo nanomilteliai formuojasi $Mg(OH)_2$, ir, patalpinus hidroksido turinčius miltelius į plazmą, plazmoje vyksta hidroksido dekompozicija.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Išradimo koncepcijos algoritmas yra pateiktas fig. 1. Detalus proceso eigos aprašas:

1. Imame bent kokius metalus ir jų lydinius (pvz. Mg, Mg-Ni, Mg-Al, Ti ir t.t.) drožlių ar miltelių ar nanomiltelių pavidalu ir talpiname į H_2 ar $Ar+H_2$ ar vandens pagrindo (H_2O garai, $Ar+H_2O$; H_2+H_2O ir t.t.) plazmą vakuume (slėgyje iki 1-5 Pa) ir išlaikome nuo 1 min. iki 180 min. (priklausomai nuo aktyvavimo laipsnio poreikio);
2. Įmerkiame gautas aktyvuotas nanomedžiagas į vandenį. Vyksta cheminė reakcija, kurios metu metalo paviršius oksiduojasi arba susiformuoja hidroksidai ir reakcijos metu išsiskiria vandenilis:



3. Miltelius išimame iš vandens ir nusausiname. Gautą medžiagą su pasyviu hidroksiduotu paviršiumi talpiname į H_2 ar $Ar+H_2$ ar vandens pagrindo (H_2O garai, $Ar+H_2O$; H_2+H_2O ir t.t.) plazmą vakuume (slėgyje iki 1-5 Pa) ir išlaikome nuo 1 min. iki 180 min (priklausomai nuo aktyvavimo laipsnio poreikio). Eksperimentinė schema pateikta fig. 2;

4. Išimame gautą medžiagą iš plazmos į orą arba išlaikome inertinėje aplinkoje ir įmerkiamo į vandenį. Kartojasi 1 punkte aprašyta reakcija ir išsiskiria vandenilis. Miltelius išlaikome vandenyje tol, kol jie būna aktyvūs (stebimas vandenilio išsiskyrimas burbuliukų formoje);
5. Po pilno medžiagų paviršiaus pasyvinimo vandenyje, miltelius nusausiname ir vėl talpiname į 3 punkte aprašytas sąlygas plazmoje;
6. Po atliktos aktyvacijos plazmoje miltelius vėl pilame į vandenį ir stebime vandenilio išsiskyrimo reakciją;
7. Procesą galima pakartoti ne mažiau kaip 100 kartų. Geriausi rezultatai – didžiausias išsiskiriančio vandenilio kiekis ir reakcijų kinetika – gaunami, naudojant nanomiltelius. Hidroksidų redukcijos patvirtinimas pateiktas fig. 3, kur pateikti rentgeno difrakcijos eksperimentai, naudojant Bruker D8 Discover difraktometrą, esant 2θ kampui tarp 20° – 70° , naudojant Cu katodo $K\alpha$ spinduliavimą ir matavimų žingsnį $0,01^\circ$. Pikų identifikavimas atliktas, panaudojant PDF-2 duomenų bazę iš International Centre for Diffraction Data (ICDD). Analizuojant matome, kad išeities nanomilteliai (Mg_BM_4h) yra sudaryti iš gryno Mg ir MgO, nes rutulinis malimas buvo atliktas oro aplinkoje. NanoMg2_2 bandinys išlaikytas vandenyje iki stadijos, kada vandenilio išsiskirimas praktiškai nebevyko. Stebime aiškiai susiformavusius $Mg(OH)_2$ pikus ties 38° , 51° , $58,5^\circ$, kurie išnyksta po poveikio plazmoje – bandinys nanoMg2_3.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vandenilio gavybos iš vandens būdas, panaudojant vandens sąveiką su plazmoje aktyvuotais metalų ar jų lydinių paviršiais, besiskiriantis tuo, kad
 - (a) plazmoje aktyvuotus metalų ar jų lydinių drožles ar miltelius ar nanomiltelius patalpina į vandenį ir cheminių reakcijų metu suformuoja vandenilį ir metalų ar jų lydinių hidroksidus;
 - (b) pasibaigus cheminėms reakcijoms (vandenilio išsiskyrimui), metalų ar jų lydinių drožles ar miltelius ar nanomiltelius ištraukia iš vandens, nusausina ir patalpina į H_2 ar $Ar+H_2$ ar vandens pagrindo plazmą vakuume (slėgyje iki 1-5 Pa) ir išlaiko nuo 1 min. iki 180 min. (priklausomai nuo aktyvavimo laipsnio poreikio);
 - (c) procesą plazmoje metu metalų ar jų lydinių paviršius intensyviai bombarduoja iš plazmos atlekiančiais jonais, suskaido hidroksidus į metalus ir OH grupes, kurias vėliau rezorbuoja nuo metalo paviršiaus;
 - (d) aktyvuotus metalus ar jų lydinius vėl patalpina į vandenį ir ne mažiau kaip 100 kartų kartoja vandenilio gavybos ciklą pagal a-c etapus.
2. Vandenilio gavybos iš vandens būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad etape (a) naudoja Mg, Mg-Ni, Mg-Al ar Ti drožles ar miltelius ar nanomiltelius.

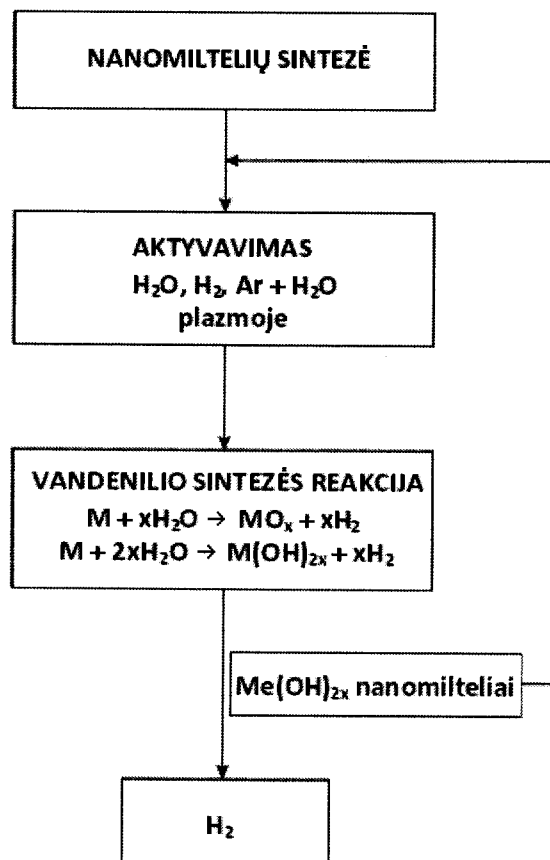


Fig. 1

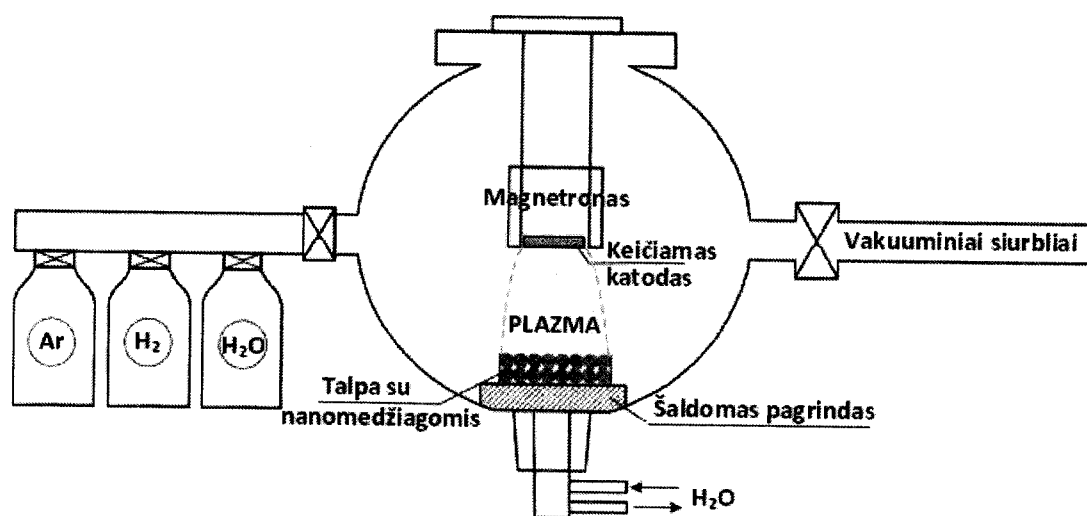


Fig. 2

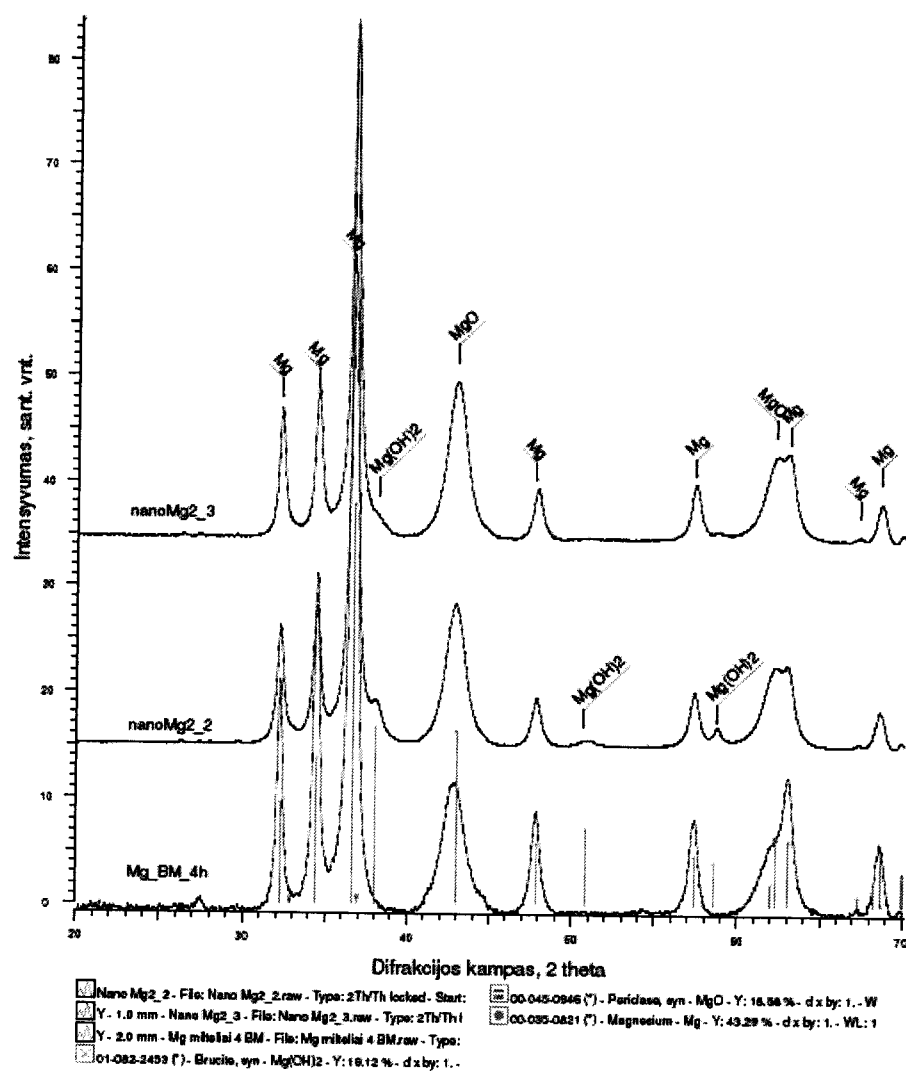


Fig. 3