



(10) **LT 6111 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **6111** (51) Int. Cl. (2014.01): **C01B 3/00**
B01J 16/00
- (21) Paraiškos numeris: **2013 012**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2013 02 13**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 09 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2015 01 26**
- (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:
Liudas PRANEVIČIUS, 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 gavybos iš vandens būdas

- (57) Referatas:

Išradimas skirtas vandenilio gavybos technologijoms ir konkrečiai – vandenilio iš vandens gavybos būdui. Šio išradimo būdas skiriasi tuo, kad vandenilis gaunamas skaldant vandens molekules fotoelektrocheminiu būdu, naudojant fotoelektrocheminį elementą, kuris formuojamas plonoje Ti dangoje, užneštoje ant porėto metalinio elektrodo, ją patalpinus į jonizuotų vandens garų aplinką. Proceso metu inicijuojamas fotoelektrocheminis vandens molekulių skaldymas, kurių atskilę vandenilio jonai difunduoja per kietą elektrolitą (TiO₂). Vandens oksidacijos reakcijos metu išlaisvinti elektronai per išorinę grandinę, kurią sudaro plazma ir metalinio reaktoriaus korpusas ir porėtas metalinis TiO₂ padėklas, dalyvauja vandenilio redukcijos reakcijoje.

LT 6111 B

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas skirtas vandenilio gavybos iš vandens būdui, konkrečiau - vandenilio gavybai iš vandens, panaudojant puslaidininkines TiO_2 dangas vandens garų plazmos aplinkoje.

TECHNIKOS LYGIS

Procesai, susiję su vandenilio gavyba, saugojimu ir jo cheminės energijos panaudojimu elektros energijai gauti, yra intensyviai tiriami jau daugelį metų. Vandenilio energijos šaltiniai šiandien negali konkuruoti su iškastinio kuro ir gamtinių angliavandenilinių dujų energijos šaltiniais pagal ekonominius rodiklius. Viena iš pagrindinių priežasčių - gamtoje vandenilis yra tik cheminiuose junginiuose, išskyrimas iš kurių reikalauja papildomų energijos sąnaudų. Minėtai problemai spręsti skirtas šis patentas.

1 lentelėje pateikiame sąrašą pagrindinių technologijų, naudojamų vandeniliui gauti, ir jų energetinį efektyvumą. Priminsime, kad technologijos efektyvumas skaičiuotas kaip santykis energijos, gaunamos iš pagaminto vandenilio, su energija, kuri sunaudojama jam gauti, išreikšta procentais.

1 lentelė. Vandenilio gavybos technologijos ir jų energetinis efektyvumas

Gavybos technologija	Efektyvumas
Metano dujų reformingas	83 %
Metano dalinė oksidacija	70-80 %
Autotermis reformingas	71-74 %
Anglies dujų oksidacija	63 %
Tiesioginė biomasės dujų oksidacija	40-50 %
Vandens elektrolizė (naudojant atomines elektrines)	45-55 %
Fotokatalitinis vandens skaldymas	10-14 %

Visos išvardintos technologijos, išskyrus vandens elektrolizę ir fotokatalitinį vandens skaldymą, ir jų daugybė modifikacijų vandenilį gauna, skaldant angliavandenilinius junginius. Jos pasižymi aukštu energetiniu efektyvumu ir žema kaina, tačiau reakcijos produktai yra kenksmingi aplinkai. Būtent paieškai naujų, ekologiškai švarių, efektyvių ir pigių technologijų, konkurencingų dabartinėms technologijoms, yra skirtas šis patentas.

Daugelyje pasaulio laboratorijų plačiai tiriama žematemperatūrinė vandens

elektrolizė, kurios metu vandens molekulės disocijuoja vandens tirpale, o susidarę vandenilio ir deguonies atomai surenkami katodo ir anodo elektrodų srityse. Vandenilio išskyrimo iš vandens elektrolizės būdu efektyvumas, įskaičiuojant energiją, reikalingą elektrolizei vykti, 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 įvairiais būdais: kaitinant vandenį, generuojant vandenyje intensyvias mechanines bangas bei deformacijas, apspinduliuojant vandenį radijo bangomis, fotonais, elektronais ir kitomis dalelėmis. Pagrindiniai procesai, inicijuojantys vandens molekulių skaldymą, yra šie:

- termolizė - tai vandens skaldymas aukštose temperatūrose (3000 K ir daugiau), tame tarpe plazmoje temperatūrų intervale 10000-12000 K;
- radiolizė - naudoja radijo bangas ir γ -spindulius, kurie 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 staigus išnykimo metu formuoja aukštas lokales temperatūras ir spinduliavimą.

Visų išvardintų metodų esmė susiveda į panaudojimą fizikinių-cheminių poveikių, kurių metu vandenilis atskiriamas iš vandens molekulės.

Literatūros šaltiniuose aprašyta kaip vandenilis yra išskiriamas iš vandens garų. Tam tikslui naudojama plazma vandens garuose (J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today, T. 139, leidinys 4, 2009-01-30, psl. 244-260). 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.

Literatūroje plačiai aprašyti elektrocheminiai procesai vandeniliui gauti (A. Rosen, Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review, Energy, T. 35, leidinys 2, 2010 m. vasaris, psl. 1068-1076;

<http://nccr.iitm.ac.in/ebook%20final.pdt>), tame tarpe fotocheminiai, fotoelektrocheminiai, fotokatalitiniai ir kiti, kurie papildomai naudoja įvairius cheminius reagentus, katalizatorius, elektromagnetines bangas ir elektroninius procesus puslaidininkuose ir elektrolituose. Laboratorinėse sąlygose termocheminių procesų efektyvumas siekia 38-40 %.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas - pasiūlyti vandenilio gavybos iš vandens būdą, kurio metu vandenilis gaunamas, skaldant vandens molekules, adsorbuotas ant hidrofilinės TiO_2 dangos, kurios paviršius aktyvinamas spinduliuote, ateinančia iš vandens garų plazmos, generuojamos vandens garų aplinkoje. Hidrofilinė TiO_2 danga, kurios vienas paviršius kontaktuoja su plazma vandens garuose, o kitas - su metaliniu porėtu elektrodu, funkcionuoja kaip fotoelektrocheminis elementas, pagrįstas šiais oksidacijos - redukcijos procesais. Iš plazmos krintantys fotonai ($h\nu$) generuoja puslaidininkinės TiO_2 dangos paviršiniame (kelių dešimties nanometrų storio) sluoksnyje elektronus (e) ir skyles (h^+) pagal reakciją: $\text{TiO}_2(\text{k.k.}) + 2h\nu (\text{k.k.}) = 2h^+ (\text{k.k.}) + 2e (\text{k.k.})$, kur k.k. - kietas kūnas. Vandens oksidacijos reakcija vyksta taip: skylės (h^+) sąveikauja su vandens molekulėmis, adsorbuotomis ant TiO_2 paviršiaus, ir jas skaldo į deguonį ir vandenilį. Reakcija aprašoma lygtimi: $\text{H}_2\text{O}(\text{TiO}_2 \text{ paviršius}) + 2h^+(\text{k.k.}) \rightarrow 1/2\text{O}_2(\text{dujos}) + 2\text{H}^+(\text{k.k.})$. Redukcijos reakcija vyksta taip: vandenilio teigiami jonai H^+ difunduoja pro kietą elektrolitą (TiO_2 danga) ir kitame jos paviršiuje, tai yra skiriamajoje TiO_2 danga/porėtas metalinis padėklas riboje, redukuojasi: $2\text{H}^+ (\text{k.k.}) + 2e (\text{k.k.}) \rightarrow 2\text{H} (\text{k.k.})$. Vandenilio atomai rekombinuoja ir formuoja H_2 dujas. Redukcijos reakcijai vykti reikalingi elektronai ($2e$) pasiekia redukcijos reakcijos zoną išoriniu elektriniu kontūru, kurį sudaro vandens molekulių oksidacijos reakcijos zona - plazma - metalinis įrenginio korpusas - dangos padėklas - vandenilio redukcijos reakcijos zona.

Susidariusios H_2 molekulės, praėjusios pro porėtą padėklą, surenkamos vandenilio kameroje.

BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

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

Fig. 1 pateikta schema įrenginio, kuriame realizuojamas išradimas;

Fig. 2 pateiktos Ti dangų paviršiaus nuotraukos, gautos elektroniniu skenuojančiu mikroskopu, patvirtinančios H_2 dujų susidarymą riboje TiO_2 /padėklas jonizuotų vandens garų ir nanolašų aplinkoje;

Fig. 3 pateikta schema procesų, paaiškinanti vandenilio gavybą iš vandens.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Fig. 1 pateikta bendra schema reaktoriaus vandeniliui iš vandens gauti. Reaktorius susideda iš trijų kamerų: kameros 1, kurioje formuojami vandens garai, kameros 2, kurioje generuojama plazma vandens garuose, ir kameros 3, kurioje kaupiamos vandenilio molekulės.

Kamerą 1 sudaro vandens rezervuaras 4, kurio temperatūra reguliuojama kaitintuvu 5 taip, kad jame sudaromas pageidaujamas sotinančių vandens garų slėgis, pavyzdžiui, esant virimo temperatūrai 373 K, sotinančių garų slėgis lygus atmosferiniam, t.y. 101,325 kPa. Vandens molekulės iš kameros 1 pro diafragmas (skylutes) 6, kurių skersmuo lygus 20-50 μm ir kurių skaičius gali būti keičiamas nuo kelių šimtų iki kelių tūkstančių, patenka į vakuuminę kamerą 2. Kameroje 2 vakuuminiais siurbliais 7 palaikomas stacionarus vandens garų slėgis intervale 0,5-10 Pa.

Sienelė, skirianti kamerą 2 nuo kameros 3, padaryta iš porėtų metalinių folijos lakštų 8, kurios praleidžia vandenilį, pavyzdžiui, nerūdijančio plieno 0,2-0,5 mm storio folijų, kurios padengiamos 0,3-0,6 μm storio metalinio titano danga 9. Titano danga ant folijos paviršiaus nusodinama vienu iš pramonėje naudojamų dangų nusodinimo būdu, pavyzdžiui, elektroniniu vakuuminiu garinimu, plazminiu magnetroniniu nusodinimu, ar kitaip.

Kameros 2 darbiname tūryje, užpildytame vandens garais, sužadinama plazma 10, panaudojant pastovios srovės (arba aukšto dažnio) elektros šaltinį 11. Titano danga vandens garų plazmoje transformuojasi į TiO_2 su pagerintomis fotokatalitinėmis savybėmis. Taip suformuotos puslaidininkinės TiO_2 dangos yra legiruotos vandenilio atomais ($H-TiO_2$), kurios pasižymi dideliu kvantiniu efektyvumu plačiame, tame tarpe - baltos šviesos, elektromagnetinių bangų diapazone ir pagerintomis fotokatalitinėmis savybėmis.

Titano dangų 9 paviršius, oksiduotas vandens garų plazmos aplinkoje, įgauna hidrofilines savybes. Vandens molekulės, pasiekusios hidrofilinį TiO_2 paviršių, veikiamos stiprių poliarizacinių sąveikos jėgų, pasklinda ant jo ir formuoja metastabilų pereinamąjį sluoksnį su didele chemiškai aktyvių OH radikalų koncentracija jame, kurie efektyviai skaldo vandens molekules, ateinančias iš aplinkos. Taip realizuojamos sąlygos, prie kurių vyksta vandens molekulių skaldymas: (i) iš plazmos ateinanti spinduliuotė aktyvina TiO_2 paviršių ir (ii) formuoja OH radikalus (aktyvius oksidatorius), kurie reikalingi oksidacijos reakcijai vykti.

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

1. Vanduo 4 uždaramame termostate 1 kaitinamas kaitintuvu 5, kuriame sudaromas sotinančių vandens garų slėgis, pavyzdžiui, esant vandens temperatūrai 350 K vandens garų slėgis - 40 kPa;

2. Kameros 1 sienelėje padaromos diafragmos (skylutės) 6, kurių skersmuo 20-50 μm , ir kurių skaičius gali būti keičiamas nuo kelių šimtų iki kelių tūkstančių;

3. Pro skylutes 6 vandens garai veržiasi į vakuuminę kamerą 2, kuri atsiurbiamą vakuuminiais siurbliais 7. Nusistovėjus stacionariam dujų padavimo ir atsiurbimo režimui vandens garų slėgis palaikomas intervale 1-10 Pa;

4. Darbinės dujos vienu iš plačiai praktikoje naudojamų būdų, panaudojant pastoviosios srovės ar aukšto dažnio energijos šaltinį 11, jonizuojamos. Darbinių dujų jonizacijos laipsnis sudaro 1-10 %. Vandens garų plazmoje titano danga transformuojasi į TiO_2 ;

5. Ti danga 9 sąveikauja su plazmos 10 spinduliuote ir keičia paviršiaus hidrofobines savybes į hidrofilines;

6. Vandens molekulės, adsorbuotos ant hidrofilinio TiO_2 paviršiaus, padengia jį monomolekuliniu sluoksniu su didele OH radikalų koncentracija jame, kurie efektyviai skaldo adsorbuotas vandens molekules;

7. Pagrindiniai procesai, inicijuojantys vandens molekulių skaldymą ant paviršiaus TiO_2 dangų, patalpintų vandens garų plazmos aplinkoje: (i) plazmos spinduliuotė aktyvina TiO_2 paviršinį sluoksnį, kuriame generuojamos elektroninės-skylinės poros:

$\text{TiO}_2 + 2h\nu = 2h^+ + 2e^-$; (ii) skylutės (h^+) difunduoja link TiO_2 paviršiaus, padengto adsorbuotomis vandens molekulėmis, ir inicijuoja vandens oksidacijos reakciją: $\text{H}_2\text{O} + 2h^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2H^+$; (iii) atskilę H^+ difunduoja per TiO_2 (kietą elektrolitą) ir prisijungia reikiamus elektronus (redukcijos reakcija): $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$; (iii) atominis vandenilis rekombinuoja: $H + H \rightarrow H_2$ ir formuoja vandenilio molekules. Suminė reakcija: $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$.

Fig. 2 pateiktos Ti dangų paviršiaus nuotraukos, gautos elektroniniu skenuojančiu mikroskopu, patvirtinančios vandenilio atskyrimą iš vandens. Nejonizuotų vandens garų aplinkoje titanas pasidengia plona 5-10 nm storio TiO_2 apsaugine plėvele. Kambario temperatūroje apsauginė plėvelė praktiškai pilnai sustabdo paskesnę titano dangos oksidaciją. Dangos paviršius išlieka lygus ir vienalytis (a pav.). Atlikti tyrimai parodė, kad jonizuotų vandens garų aplinkoje metalinio titano 0,2 μm storio danga transformuojasi į TiO_2 per 5-10 min, priklausomai nuo plazmos generatoriaus galingumo. Taip suformuota TiO_2 danga atlieka funkcijas kieto elektrolito elektrocheminiame elemente, kuriame vyksta plazmos spinduliuote inicijuotos vandens oksidacijos ir vandenilio redukcijos reakcijos. Oksidacijos reakcija vyksta ant TiO_2 paviršiaus, kontaktuojančio su vandens garų plazma, o redukcijos - skiriamoje TiO_2 riboje, kontaktuojančioje su metaline folija, ant kurios formuojama titano danga. Jei metalinė folija yra ne skaidri vandeniliui, H_2 molekulės kaupiasi riboje ir sudaro vandenilio burbulus, kurie atplėšia dangą nuo folijos. b ir c pav. stebime titano dangų paviršių vaizdus ant Si padėklų (neskaidrių vandeniliui), registruotus skenuojančiame elektroniniame mikroskope, po jų ekspozicijos vandens garų plazmoje. Matome, kaip vandenilio sankaupos riboje TiO_2 padėklas formuoja burbulus (b pav.), kurie atkelia dangą nuo padėkliuko (c pav.).

Fig. 3 iliustruoja procesus, vykstančius fotoelektrocheminiame elemente. Spinduliuotė $h\nu$, ateinanti iš plazmos, TiO_2 paviršiniame sluoksnyje generuoja elektronines-skylines poras: $\text{TiO}_2(\text{k.k.}) + 2h\nu = 2h^+(\text{k.k.}) + 2e^-(\text{k.k.})$. Skylės (h^+), esant monomolekulinei vandens plėvelei ant hidrofilinio TiO_2 paviršiaus, vandens oksidacijos metu formuoja $H^+(\text{k.k.})$ ir O_2 (dujos): $\text{H}_2 + 2h^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2(\text{d.}) + 2H^+(\text{k.k.})$. Vandenilio jonai H^+ , kuriems TiO_2 danga yra kietas elektrolitas, difunduoja pro ją, o nespėję rekombinuoti fotoelektronai ($2e^-$) patenka į dvigubo krūvio sluoksnį riboje hidrofilinis $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, ir išoriniu kontūru, kurį sudaro plazmos reaktoriaus metalinė sienelė - TiO_2 danga - porėtas metalinis padėklas, pasiekia skiriamąjį $\text{TiO}_2/\text{padėklas}$

ribą, kur įvyksta vandenilio jonų redukcija ir rekombinacija. Porėtas padėklas praleidžia H_2 molekules, kuris surenkamas vandenilio kameroje 3.

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 plonų titano dangų nusodinimą ant metalinių vandeniliui skaidrių folijų, jų paskesnę oksidavimą vandens garų plazmoje ir fotokatalitinį vandens molekulių skaldymą, pagrįstą vandens molekulių oksidacijos ir vandenilio redukcijos procesais ant hidrofilinių TiO_2 paviršių, aktyvinamų plazmos spinduliuote, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

a) uždaramame termostate 1 sudaro vandens sotinančių garų slėgį, palaikant vandens temperatūrą intervale 300-370 K;

b) vandens garus pro skylutes (6), padarytas kameros (1) sienelėje, paduoda į vakuuminę kamerą (2), kurios kita sienelė pagaminta iš metalinės folijos lakštų (8), skaidrių vandenilio molekulėms, padengtų 0,2-0,6 μm storio Ti danga (9);

c) kameroje (2) palaiko stacionarų vandens garų slėgį 0,5-10 Pa;

d) vandens garus vakuuminėje kameroje (2) dalinai jonizuoja (jonizacijos laipsnis 1-10 %), panaudojant išorinius energijos šaltinius;

e) jonizuotų dujų aplinkoje Ti dangą oksiduoja, suteikiant TiO_2 paviršiui hidrofilinių savybių ir padengiant metastabilia vandens plėvele;

f) oksiduoja vandens molekules, adsorbuotas ant hidrofilinio plazmos spinduliuote aktyvuoto TiO_2 paviršiaus: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$;

g) desorbuoja molekulinį O_2 į supančią aplinką, o H^+ perneša per kietą elektrolitą (TiO_2) ir pasiekia skiriamąją ribą TiO_2 /metalinė folija;

h) riboje TiO_2 /metalinė folija vykdo vandenilio redukcijos ir rekombinacijos reakcijas: $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (dujos);

i) H_2 molekules perneša per porėtą elektrodą (8) į vandenilio surinkimo kamerą (3).

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad (a) stadijoje kameroje (1) su 2-5 μm dydžio skylutėmis (6) jos sienelėse sudaro vandens sotinančių garų slėgį reguliuojant vandens temperatūrą intervale 300-370 K.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (b) stadijoje kamerą (2), į kurią pro skylutes patenka vandens garai, atsiurbia iki 1-0,1 Pa.

4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (c) stadijoje

vandens garus dalinai jonizuoja (jonizacijos laipsnis 1-10 %).

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (d) stadijoje TiO_2 dangos paviršių padaro hidrofiliniu (vandens drėkinimo kampas lygus nuliui).

6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (d) stadijoje hidrofilinę TiO_2 dangą padengia vandens monosluoksniu su didele OH radikalų koncentracija ant TiO_2 paviršiaus.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (e) stadijoje TiO_2 dangos paviršinį sluoksnį aktyvina plazmos spinduliuote, kuri inicijuoja vandens oksidacijos reakciją, kurios metu skaldomos vandens molekulės.

8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (f) stadijoje atskilusius H teigiamus jonus difunduoja per kietą elektrolitą ir riboje TiO_2 danga/padėklas redukuoja ir formuoja H_2 molekules, kurias surenka vandenilio surinkimo kameroje (3).