

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

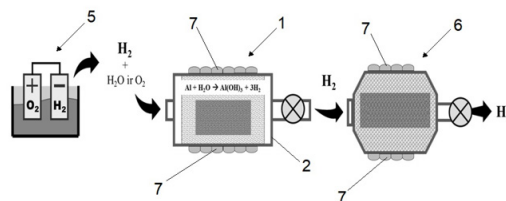
(21) Paraiškos numeris: **2024 518**
(22) Paraiškos padavimo data: **2024-04-30**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2025-11-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2025-11-25**

(73) Patento savininkas:
**Lietuvos energetikos institutas,
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, LT**
(72) Išradėjas:
**Darius MILČIUS, LT
Šarūnas VARNAGIRIS, LT
Marius URBONAVIČIUS, LT
Ainars KNOKS, LV**
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Gediminas PRANEVIČIUS, 54, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g. 30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Šarminės elektrolizės būdu gauto vandenilio iš vandens nusausinimo ir saugojimo būdas

(57) Referatas:

Išradime aprašytas būdas, skirtas šarminės elektrolizės būdu gauto drėgno vandenilio, turinčio iki 2000 ppm vandens, nusausinimui, naudojant kompleksinius vandens hidrolizės ir vandenilio saugojimo ir kompresavimo procesus, panaudojant metalų hidridus. Vandens hidrolizės metu, vandens garai, esantys vandenilio dujose, aktyviai reaguoja su aktyvuoto aliuminio ir NaOH mišiniu, skyla į vandenilį ir deguonį. Deguonis ir dalis vandenilio prisijungia prie aktyvuoto aliuminio ir sudaro aliuminio hidroksidą, o likęs vandenilis kartu su bendru vandenilio srautu patenka į metalų hidridų talpą, kur po sąveikos su magnio pagrindo milteliais susiformuoja metalų hidridai, kurie gali išsaugoti vandenilį nuo kelių minučių iki kelių metų be ženklaus vandenilio praradimo. Panaudojant aprašytą būdą, vandenilis nusausinamas nuo 2000 ppm vandens iki ne daugiau nei 5 ppm vandens. Sausas vandenilis gali sėkmingai reaguoti su magnio pagrindo metalais iki 500 ciklų, esant adsorbuoto/desorbuoto vandenilio nuostoliams ne didesniems nei 5 %. Metalų hidridų dekompozicijos metu susidaręs vandenilis yra daugiau nei 99.999 % švarumo ir išsiskiriant sukuria iki 30 bar slėgį. Pramonės procesuose generuojama atliekinė šiluma panaudojama hidrolizės ir metalų hidridų formavimo ir dekompozicijos procesų optimizavimui, taip sukuriant papildomą pridėtinę ekonominę-ekologinę vertę.



1 pav.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra skirtas šarminės elektrolizės būdu gauto vandenilio iš vandens nusausinimo ir saugojimo būdui, panaudojant hidrolizės procesus ir metalų hidridus kaip kietos būsenos vandenilio saugojimo medžiagas. Konkrečiai, išradimas skirtas sausinti vandenilį, gautą elektrolizės būdu iš vandens, panaudojant aktyvuoto aliuminio ir NaOH mišinio hidrolizės reakcijas su vandens garais, siekiant gauti sausą vandenilį ir jį saugoti metalo hidriduose. Panaudojant siūlomą technologinį sprendinį, vandens garų kiekis vandenilio dujose sumažėja nuo 2000 ppm iki ne daugiau nei 5 ppm. Vandens garų hidrolizės procesų metu gautas sausas vandenilis patenka į bendrą vandenilio srautą ir gali reaguoti su metalais cikliška (daugiau kaip 500 metalų hidridų susidarymo ir dekompozicijos ciklą), sudarydamas metalų hidridus, kurie gali būti naudojami kaip vandenilio saugojimo terpė arba vandenilio kompresijos procesuose. Deguonis dalyvauja reakcijoje su aliuminio dalelėmis ir susiformuoja aliuminio hidroksidas, kuris vėliau, panaudojant atkaitinimą aukštoje temperatūroje konvertuojamas į gama fazės aliuminio oksidą, gali būti panaudotas, pavyzdžiui, gaminant pramoninius katalizatorius.

TECHNIKOS LYGIS

Vandenilio, kaip švaraus ir universalios energijos nešėjo, svarba sparčiai auga, sprendžiant darnumo ir perėjimo link tvarios energetikos iššūkius. Vienas iš pagrindinių būdų gaminti žaliąjį vandenilį yra vandens elektrolizė, kuri yra aplinkai draugiškas metodas, naudojant elektros energiją skaidyti vandenį į vandenilį ir deguonį. Tačiau elektrolizės proceso metu kartu su vandeniliu visada susidaro ir vandens garai, keliantys potencialius iššūkius, užtikrinant vandenilio srauto švarumą ir sausumą. Pavyzdžiui, kuro elementams tiekiamas vandenilis negali turėti daugiau nei 5 ppm vandens garų kiekio (pagal vandenilio kuro kokybės tarptautinį standartą ISO 14687:2019). Elektrolizės būdu gaminamame vandenilio dujų sraute paprastai stebima iki 2000 ppm vandens. Kadangi vandens garai neperneša energijos, norint efektyviai transportuoti, saugoti ir naudoti elektrolizės metu pagamintą vandenilį būtinas vandenilio dujų sausinimas.

Metalo hidridai pasirodė esą tinkami vandenilio saugojimo sprendiniai dėl jų didelio vandenilio saugojimo tankio ir santykinai žemo darbinio slėgio. Tačiau metalo

hidridai yra labai jautrūs drėgmei, ir net menkiausias vandens garų kiekis gali reikšmingai paveikti jų veikimą ir patikimumą. Drėgmės buvimas vandenilio tiekime gali prisidėti prie metalo hidridų spartėjančios degradacijos proceso, dėl ko sumažėja jų ilgaamžiškumas bei saugomo vandenilio talpa.

Todėl būtina atsižvelgti į priemaišų įtaką ir pašalinti vandenį iš vandenilio, kai vandenilis yra saugomas ir suspaudžiamas, naudojant metalų hidridus. Dėl vandenilio, turinčio drėgmės, sukelia metalų hidridų degradacija. Labiausiai veikiami AB ir AB₂ tipo metalų hidridai. Drėgmės kaip priemaišos sukelta metalo hidrido degradacija gali būti skirstoma į tris tipus (Zohra, F.T.; Webb, C.J.; Lamb, K.E.; Gray, E.M.A. *Degradation of metal hydrides in hydrogen-based thermodynamic machines: A review. Int. J. Hydrogen Energy* 2024, 64, 417–438):

1. *Paviršiaus užteršimas*. Tai yra lokalizuotas reiškinys, kuomet vandens molekulės adsorbuojamos ant metalo paviršiaus. Vandens garų buvimas turi neigiamos įtakos vandenilio adsorbcijos ir desorbcijos procesui metalo hidride. Drėgmė reaguoja su metalu ir ant paviršiaus susidaro metalų oksidai arba hidroksidai – paviršių pasyvinantis sluoksnis. Šie oksido arba hidroksido sluoksniai trukdo tiesioginei vandenilio ir metalo paviršiaus sąveikai: deaktyvuojamos vietos, kuriose vandenilio molekulės skyla į atomus, ir trukdoma vandenilio įsiskverbimui į metalo gardelę.

2. *Stabdymas* – degradacija, dėl kurios sulėtėja absorbcijos kinetika. Drėgmė gali destabilizuoti metalo hidrido fazę. Naudojamų metalo hidrido vandenilio saugojimo savybių pablogėjimas lemia jų ciklo trukmę bei turi įtakos vandenilio saugojimo talpos sumažėjimui.

3. *Reakcija*. Tai yra viso lydinio skilimas į negrįžtamus junginius per priemaišų chemisorbciją. Vandens molekulės gali reaguoti su metalo hidridu, todėl susidaro kitos stabilios fazės arba skatinamas hidrido fazės skilimas. Susidarę stabilūs nauji junginiai negali tapti reversiniais hidridais, dėl ko nuolat prarandama vandenilio talpa.

Tradiciniai metodai, sausinant vandenilį, gautą vandens elektrolizės būdu, dažnai yra sudėtingi ir energiją naudojantys procesai bei sukeliantys papildomus vandenilio nuostolius. Pramonėje įprastai vandenilis sausinamas, naudojant vieną ar kelis iš šių metodų (Amin, M.; Butt, A.S.; Ahmad, J.; Lee, C.; Azam, S.U.; Mannan, H.A.; Naveed, A.B.; Farooqi, Z.U.R.; Chung, E.; Iqbal, A. *Issues and challenges in*

hydrogen separation technologies. Energy Reports 2023, 9, 894–911; Ligen, Y.; Vrabel, H.; Girault, H. Energy efficient hydrogen drying and purification for fuel cell vehicles. Int. J. Hydrogen Energy 2020, 45, 10639–10647):

1. *Kondensacija (šaldymas).* Vandenilio dujos atšaldomos, kad būtų kondensuojami pertekliniai vandens garai, taip sumažinant jų kiekį. Toliau kondensatas surenkamas ir atskiriamas drėgmės gaudyklėmis. Taip pat galima dar labiau atvėsinti vandenilio dujas, kad vandens garai tiesiogiai virstų ledu, kuris būtų atskiriamas nuo dujų.

2. *Adsorbcinis sausinimas.* Šis metodas naudoja kietus sausiklius, tokius kaip silikagelis, aktyvintas aliuminio oksidas arba molekuliniai sietai. Drėgnos vandenilio dujos teka per sausiklio sluoksnį, kuris adsorbuoja vandens garus. Nors šis metodas yra veiksmingas, dažnai reikia regeneruoti arba pakeisti prisotintą adsorbento medžiagą. Sausinimo įrenginiai paprastai apima temperatūros svyravimo adsorbcijos (TSA) arba slėgio svyravimo adsorbcijos (PSA) sistemas, skirtas adsorbento regeneravimui. Vienu atveju vanduo išgarinamas, didinant temperatūrą (TSA), kitu atveju – mažinant slėgį (PSA).

3. *Absorbcinis sausinimas.* Skirtingai nuo adsorbcijos, kai vandenį adsorbuoja kietas reagentas, absorbciją sudaro skysčiai, kurie sugeria vandenį iš garų fazės. Tam naudojami tokie absorbentai kaip dietilenglikolis arba trietilenglikolis. Tačiau absorbcija tampa efektyvesnė, esant didesniai vandenilio dujų srautui, taip pat absorbento garavimas gali sukelti papildomą vandenilio dujų užterštumą.

4. *Membranų atskyrimo metodas.* Šis metodas remiasi pusiau pralaidžiomis membranomis, kad būtų selektyviai atskiriami vandens garai, leidžiant praeiti tik vandeniliui. Įprastai naudojamos polimerinės arba neorganinės tipo membranos. Tačiau membranų sistemos yra linkusios užsikimšti ir degraduoti laikui bėgant, reikaujant priežiūros ir pakeitimo, kad būtų išlaikytas efektyvumas.

Efektyvus ir ekonomišką būdas sausinti vandenilį, gautą elektrolizės būdu, leistų sklandžiai integruoti vandenilio saugojimo sistemas, pagrįstas metalų hidridais. Aprašyta inovatyvi technologija, apjungianti vandenilio hidrolizę, skirtą vandenilio dujų sausinimui, ir sauso vandenilio suspaudimą bei saugojimą metalo hidriduose, sumažina vandenilio nuostolius ir apsaugo nuo metalo hidrido degradacijos.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo tikslas yra pasiūlyti naują, klimatui draugišką šarminės elektrolizės būdu gauto vandenilio sausinimo metodą, siekiant sumažinti vandens garų kiekį nuo 2000 ppm iki ne daugiau nei 5 ppm. Panaudojant šį metodą, ne tik sumažinama vandens garų koncentracija vandenilio dujose, bet ir gaunamas švarus aliuminio hidroksidas, kuris gali būti vėliau konvertuotas į pramonei vertingą produktą – gama aliuminio oksidą. Pagrindinis metodo naujumas ir privalumas: vandenilio sausinimui panaudojamas aplinkai draugiškas aktyvuotas aliuminis, kurio gavimas yra aprašytas patente EP3768640B1. Aktyvuotas aliuminis yra sumaišomas su NaOH santykiu 1:1 ir patalpinamas į hidrolizės reaktorių, kuriame drėgnas vandenilis, išėjęs iš elektrolizatoriaus, patenka tiesiai į hidrolizės reaktorių, kur yra nusausinamas, ir po to patenka į talpą, užpildytą magnio (gryno magnio, magnio-nikelio, magnio-titano, magnio-aliuminio) pagrindo metalų milteliais, kur temperatūroje 200-300 °C vyksta vandenilio absorbcijos procesai ir metalai yra transformuojami į metalų hidridus. Vandens hidrolizės procesams, metalų hidridų reakcijų iniciavimui ir dekompozicijai reikalinga šiluma gali būti pramonės atliekinė, kuri kitais atvejais niekaip nepanaudojama ir patenka į atmosferą. Siūlomas technologinis sprendinys turi keletą svarbių privalumų, pavyzdžiui, procesas yra ekonomiškai ir energetiškai efektyvus, nes kaip šilumos šaltinis panaudojama atliekinė šiluma, kuri kitais atvejais patenka į atmosferą. Taip pat procesas yra aplinkai draugiškas, nes vandens nusausinimo metu į aplinką neišskiriamos klimato kaitai įtakos turinčios dujos. Sausas, švarus vandenilis, patekęs į metalų talpą, yra absorbuojamas, ir suformuoti metalų hidridai jį gali išlaikyti be nuostolių nuo kelių minučių iki kelių metų. Metalų hidridų skaidymas atliekamas, panaudojant atliekinę šilumą ir pakeliant talpos temperatūrą iki 350 °C magnio pagrindo medžiagoms. Išsiskyręs vandenilis sudaro iki 30 bar slėgį, todėl toks įrenginys gali būti pilnai panaudojamas kaip vandenilio kompresorius. Kadangi į metalų hidridų kamerą paduodamas vandenilis yra sausas (vandens garų kiekis iki 5 ppm), vandenilio absorbcijos ir metalų hidridų formavimo bei dekompozicijos ciklus galima kartoti daugiau nei 500 kartų, esant minimaliems (iki 5 %) vandenilio nuostoliams, atsirandantiems dėl medžiagų senėjimo. Vandenilio švarumas po saugojimo ir/ar kompresavimo technologinių žingsnių siekia daugiau nei 99,999 %. Metalų hidridų medžiagos, praradusios efektyvias vandenilio absorbcijos ir dekompozicijos savybes, gali būti nesunkiai regeneruojamos, panaudojant atkaitinimą inertinėje ar vakuumo

aplinkoje, be papildomų medžiagų gryninimo procesų, nes siūlomos technologijos metu metalai nėra užteršiami priemaišomis.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

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

1 pav. pateikta bendra įrenginio schema, susidedanti iš vandens elektrolizės įrenginio, vandens hidrolizės reaktoriaus ir vandenilio saugojimo talpos, kuri yra užpildyta magnio pagrindo metalais, kurie po vandenilio absorbcijos transformuojami į metalų hidridus.

2 pav. pavaizduotas hidrolizės reaktorius, kurio viduje yra išdėstytos nerūdijančio plieno plokštelės, suformuojant labirinto tipo konfigūraciją, į kurių tarpus yra pripilta aktyvuoto aliuminio ir NaOH mišinio, siekiant, kad drėgnos vandenilio dujos nueitų kuo ilgesnį kelią, sąveikaudamos su aktyvuoto aliuminio ir NaOH mišiniu, ir hidrolizės proceso metu vanduo būtų pilnai suskaidytas į vandenilį ir deguonį.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Hidrolizės reaktorius 1 turi viršutinį dangtelį 2, kuris pritvirtinamas prie korpuso varžtais 3. 2 pav. pavaizduotas hidrolizės reaktorius su nuimtu dangteliu. Prieš vandenilio sausinimo procesus dangtelis 2 yra nuimamas ir aktyvuoti aliuminio milteliai, sumaišyti su NaOH kristalais santykiu 1:1, tolygiai paskirstomi tarp labirinto struktūrą sudarančių nerūdijančio plieno plokštelių 4. Viršutinis dangtelis 2 uždaromas ir hidrolizės reaktorius prijungiamas prie vandens elektrolizės įrenginio – elektrolizatoriaus 5 iš vienos pusės ir Mg pagrindo miltelių talpos 6 iš kitos pusės. Hidrolizės reaktorius 1 ir metalų hidridų talpa 6 taip pat prijungiami prie atliekinės šilumos šaltinių, kas gali būti kontūrai 7, apjuosiantys tiek hidrolizės reaktorių 1, tiek metalų hidridų talpą 6. Kontūrais 7 teka šilumnešis, tinkantis pernešti šilumą iki 350 °C temperatūros ir turintis tiesioginę sąlytį su atliekine šiluma.

Siekiant kuo geresnės hidrolizės reakcijos kinetikos, prieš paduodant drėgną vandenilį, hidrolizės reaktorius 1 yra pakaitinamas iki 200 °C temperatūros. Metalų hidridų talpa 6 taip pat pakaitinama iki 200-300 °C, priklausomai nuo naudojamų

magnio pagrindo miltelių (magnis-nikelis, magnis-aliuminis, magnis-titanas) vandenilio absorcijai ir hidridų suformavimui.

Prasidėjus vandenilio generavimo procesams šarminiame elektrolizatoriuje 5, drėgnas vandenilis patenka į hidrolizės reaktorių 1, kurio labirintinė konstrukcija lemia, kad vandenilio dujų kelias labirinto viduje tarp plokštelių 4 yra dirbtinai prailgintas ir tikimybė sureaguoti vandens garų molekulėms su aktyvuoto aliuminio dalelėmis, kurios yra NaOH apsuptyje, išauga maksimaliai.

Vykstant hidrolizės reakcijai, vandens molekulės skyla į vandenilį ir deguonį, deguonis ir dalis vandenilio prisijungia prie aliuminio atomų ir susiformuoja aliuminio hidroksidas, kuris nebedalyvauja tolimesnėse vandens skaidymo reakcijose. Atsilaisvinęs vandenilis su bendru vandenilio srautu toliau keliauja į metalų/metалų hidridų miltelių talpą 6.

Pasiekęs metalų miltelių talpą 6, esant temperatūrai iki 300 °C, vandenilis reaguoja su metalais, iš pradžių sudarydamas vandenilio ir metalų kietuosius tirpalus, vėliau, padidėjus vandenilio kiekiui, formuojasi metalų hidridai.

Susiformavę metalų hidridai gali būti naudojami kaip kietos būsenos vandenilio saugojimo medžiagos, iš kurių vandenilis yra išgaunamas, pakaitinus medžiagas iki 350 °C. Vandenilio atsipalaidavimo iš metalų hidridų slėgis gali pasiekti iki 30 bar, todėl metalų hidridų talpa 6 taip pat gali būti naudojama kaip vandenilio kompresorius.

Pilnai suskilus metalų hidridams, visas ciklas gali būti kartojamas iš naujo, paduodant drėgną vandenilį iš šarminio elektrolizatoriaus 5 į hidrolizės reaktorių 1 ir vėliau į metalo miltelių talpą 6. Kadangi paduodamas vandenilis savyje neša tik iki 5 ppm vandens garų, paviršiniai metalų hidridų pasyvacijos reiškiniai nevyksta ir vandenilio saugojimo medžiagos nesensta, taip garantuojant daugiau nei 500 vandenilio adsorbcijos ir desorbcijos ciklų.

Po daugiau nei 500 ciklų galimas vandenilio saugojimo medžiagų senėjimas, t.y. absorbuotas vandenilio kiekis sumažėja daugiau nei 5 %. Paprastai tai yra susiję su metalų struktūros kolapsu (medžiagos iš kristalinių tampa amorfinėmis). Esant tokiai situacijai, metalų hidridai/metaliniai milteliai gali būti išimami iš metalų hidridų talpos 6 ir atkaitinami vakuume ar inertinių dujų aplinkoje, esant temperatūrai iki 600-800 °C, ir šio atkaitinimo metu metalai vėl įgyja kristalinę struktūrą. Kadangi vandenilio saugojimo/kompresavimo metu papildomos priemonės nebuvo įvestos į metalų

struktūras, rekristalizuoti milteliai gali būti gražinami į metalų hidridų talpą 6 ir sauso vandenilio saugojimo ir kompresavimo ciklai gali būti kartojami.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Šarminės elektrolizės būdu gauto vandenilio iš vandens nusausinimo ir saugojimo būdas, panaudojant hidrolizės procesus ir metalų hidridus kaip kietos būsenos vandenilio saugojimo medžiagas, besiskiriantis tuo, kad apima šias stadijas:

šarminės elektrolizės būdu elektrolizatoriuje (5) gautą drėgną vandenilį, turintį iki 2000 ppm vandens garų, paduoda į pakaitintą iki 200 °C temperatūros hidrolizės reaktorių (1), turintį labirintinę struktūrą, kuris yra užpildytas aktyvuoto aliuminio ir NaOH mišiniu santykiu 1:1;

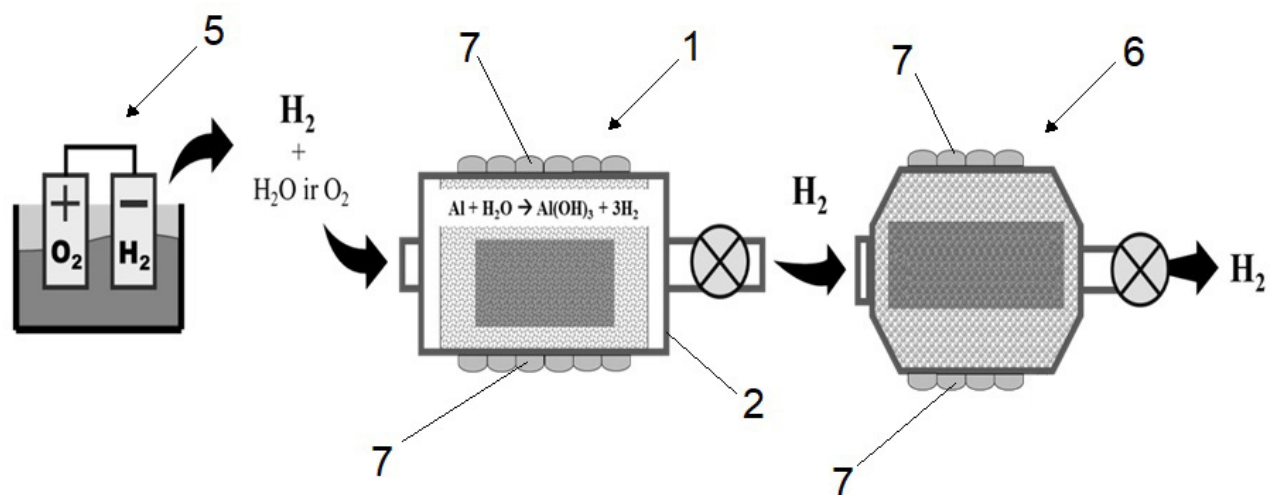
hidrolizės reaktoriuje (1) vykdo vandens garų hidrolizės reakciją su aktyvuotu aliuminiu, kurios metu, deguoniui ir daliai vandenilio jungiantis su aliuminiu, susiformuoja aliuminio hidroksidas, o likusį vandenilį, nusausintą iki ne daugiau 5 ppm, paduoda į pakaitintą iki 200-300 °C temperatūros metalų hidridų talpą (6), užpildytą magnio pagrindo milteliais;

nusausinto vandenilio sąveikos su magnio pagrindo milteliais metu suformuoja metalų hidridus ir naudoja juos kaip kietos būsenos vandenilio saugojimo medžiagas.

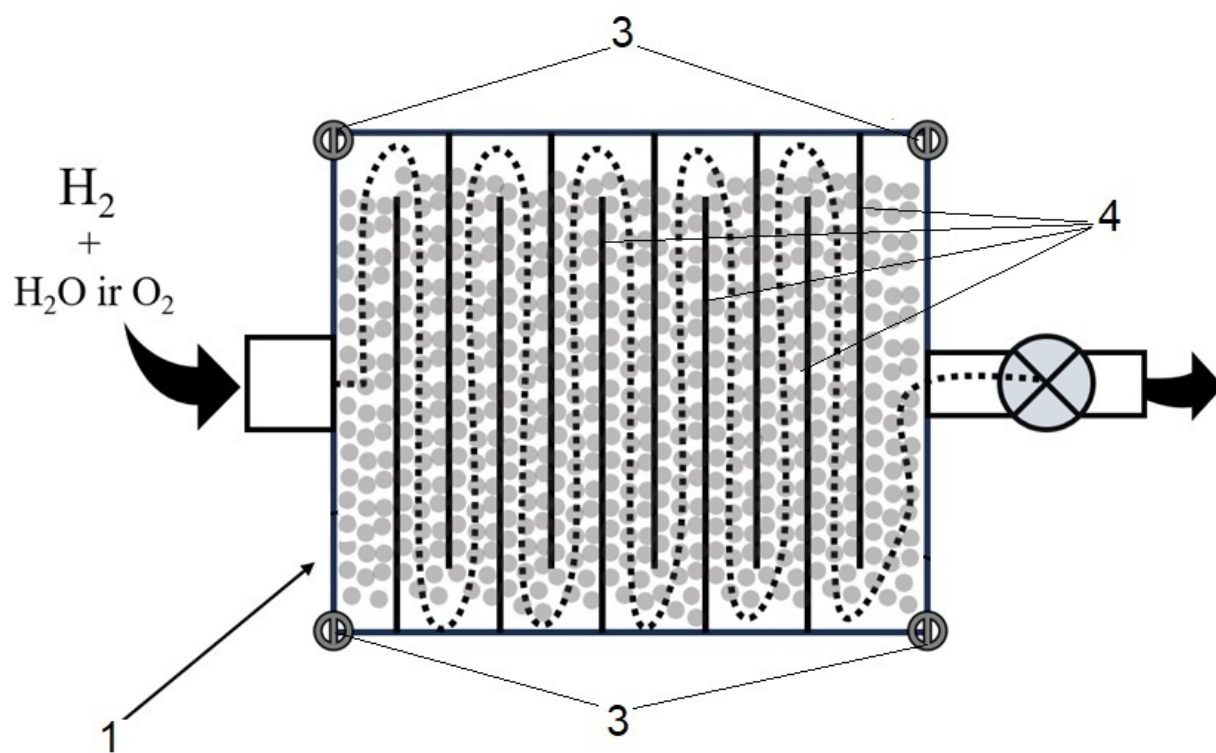
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad magnio pagrindo milteliai gali būti gryno magnio, magnio-nikelio, magnio-titano, magnio-aliuminio milteliai.

3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad apima papildomą stadiją, kuomet, esant vandenilio poreikiui, pakaitina metalų hidridų talpą (6) iki 350 °C ir atpalaiduoja vandenilį iš metalų hidridų.

4. Būdas pagal 1-5 punktus, besiskiriantis tuo, kad metalų hidridų sudarymo ir dekompozicijos ciklus kartoja iki 500 kartų, išlaikant ne didesnius nei 5 % išsaugoto vandenilio nuostolius.



1 pav.



2 pav.