

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2024 535**

(22) Paraiškos padavimo data: **2024-10-15**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2026-04-27**

(71) Pareiškėjas:

**Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3,
44403 Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

**Šarūnas VARNAGIRIS, LT
Marius URBONAVIČIUS, LT
Darius MILČIUS, LT
Simona TUČKUTĖ, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

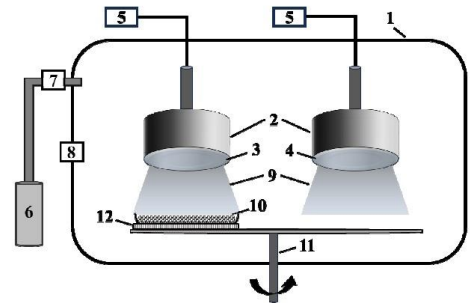
Gediminas PRANEVIČIUS, 54, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g. 30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Geležies su nikelio nanoklasteriais katalizatoriaus, skirto vandenilio gamybai metano pirolizės būdu, sintezė

(57) Referatas:

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu suformuoti geležies katalizatorių, patobulintą nikelio nanoklasteriais. Katalizatorius formuojamas dviem etapais: pradžioje nusodinant geležies dangą ant oksido pagrindo miltelių, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip $150 \text{ m}^2/\text{g}$, o sekančiu žingsniu – magnetroninio dulkinimo būdu – formuojant nikelio nanoklasterius ant jau suformuotos geležies dangos. Inovatyvus šio katalizatoriaus aspektas yra sinerginis taikomų medžiagų ir sintezės metodų derinys. Gautieji katalizatoriai toliau būtų naudojami vandenilio gavybai metano pirolizės proceso metu.



1 pav.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra skirtas kompleksinių katalizatorių, sudarytų iš porėtų oksido miltelių pagrindo, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip $150 \text{ m}^2/\text{g}$, padengtų ištisine geležies danga, kuri yra papildomai dekoruota nikelio nanoklasteriais, nesudarančiais ištisinės nikelio dangos, sintezei, panaudojant magnetroninio dulkinimo procesą. Šie katalizatoriai toliau būtų pagrinde naudojami vandenilio gavybai gamtinių dujų, metano arba biodujų pirolizės proceso metu.

TECHNIKOS LYGIS

Metano pirolizė yra perspektyvus vandenilio gavybos metodas, norint sumažinti anglies pagrindo junginių emisiją į aplinką vandenilio gamybos proceso metu. Metano pirolizės metu išskiriami du produktai: kietoji anglis ir vandenilis. Visgi, norint efektyviai įgalinti metano pirolizės procesą, yra naudojami katalizatoriai. Pagrindinės medžiagos, veikiančios metano pirolizės proceso metu kaip katalizatoriai, yra Ni, Fe, Co ir ekonomiškai neefektyvūs taurieji metalai Pt, Pd, Au ir Ir. Tarp šių medžiagų Ni našumas yra didžiausias, po to seka Co ir Fe. Visgi, Co reikėtų vengti, nes Co yra priskiriamas prie ypatingos svarbos žaliavų sąrašo Europos Sąjungoje. Tuo tarpu Ni yra linkęs deaktyvuotis, esant aukštesnei nei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, nes jo paviršių padengia kietasis anglies šalutinis produktas. Fe yra šiek tiek mažiau aktyvus ir veikia aukštesnėje temperatūroje ($700\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) nei Ni, tačiau yra daug atsparesnis deaktyvacijai. Siekiant padidinti metalinių katalizatorių ilgaamžiškumą ir katalizines savybes, skirtingi metalai gali būti maišomi tarpusavyje. Bimetalinio katalizatoriaus sukūrimas, pvz., Fe maišymas su Ni, yra vienas iš perspektyvių būdų prailginti katalizatoriaus veikimo laiką ir padidinti jo stabilumą (Sánchez-Bastardo N, Schlögl R, Ruland H. Methane Pyrolysis for CO_2 -Free H_2 Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness. *Chemie-Ingenieur-Technik* 2020;92:1596–609).

Kita katalizatoriaus dedamoji – nešiklis, ant kurio formuojamas pats katalizatorius. Be nešiklio naudojami katalizatoriai yra linkę į greitą aglomeraciją ir deaktyvaciją, kurią sukelia kietosios anglies šalutiniai produktai. Siekiant pagerinti katalizatoriaus veikimą, stabilumą ir sulėtinti deaktyvaciją, metaliniai katalizatoriai formuojami ant įvairių inertinių nešiklių, tokių kaip Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CeO_2 , TiO_2 ir zeolitai. Be to, nešiklio savybės, pvz., paviršiaus plotas, porų struktūra, dalelių dydis, ir katalizinės medžiagos bei nešiklio sąveika turi didelę reikšmę kataliziniam veikimui. Didelė dalis mokslinių darbų parodė, jog Al_2O_3 pagrindo nešiklis gali būti viena iš efektyviausių opcijų, norint pagerinti geležies pagrindo katalizatorių savybes metano pirolizės metu (Fakheha AH, Ibrahim AA, Khan WU, Seshan K, Al Otaibi RL, Al-Fatesh AS. Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst. *Arab J Chem* 2018;11:405–14).

Katalizatoriaus savybes taip pat lemia sintezės procesas. Dabartiniu metu, sintetinant katalizatorius metano pirolizės procesui, naudojami cheminės sintezės metodai, tokie kaip impregnavimas ar zolių-gelių metodas, kurie dažnai užima daug laiko, reikalauja papildomų priemonių, priklauso nuo temperatūros ir yra sudėtingi. Be to, dažnu atveju vietoje geležies yra naudojamas geležies oksidas, kur pirolizės proceso metu gaunama kietoji anglis jungiasi su geležyje esančiu deguonimi, taip inicijuodama CO_x pagrindo junginių emisijas. Taigi, norint veiksmingai kontroliuoti metalinių katalizatorių sudėtį ir kiekį, reikalingas ekologiškas, vieno etapo gamybos metodas (Hasnan NSN, Timmiati SN, Lim KL, Yaakob Z, Kamaruddin NHN, Teh LP. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview. *Mater Renew Sustain Energy* 2020;9:1–18).

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo idėja yra inovatyvus Fe su Ni nanoklasterių katalizatoriaus sintezė ant oksido pagrindo miltelių, formuojant katalizatorių magnetroninio dulkinimo būdu. Šiuo atveju tikimasi sinergetinio poveikio: Fe užnešamas kaip vientisa danga ant Al_2O_3 pagrindo ir tai turėtų užtikrinti katalizatoriaus stabilumą ir ilgaamžiškumą aukštesnėje temperatūroje, o Ni nanoklasteriai, kurie išsidėsto kaip įvairaus dydžio struktūros, nesudarančios ištisinės dangos, turėtų pagerinti katalizatoriaus veikimo efektyvumą.

Šio išradimo tikslas – pasiūlyti naują technologinį sprendimą, siekiant magnetroniniu dulkinimu suformuoti geležies katalizatorių, patobulintą nikelio nanoklasteriais, skirtą vandenilio gamybai iš gamtinių dujų, metano ar biodujų pirolizės būdu. Šis katalizatorius susintetintas, naudojant magnetroninio dulkinimo metodą. Šiame išradime katalizatorius formuojamas dviem etapais: pradžioje nusodinant geležies dangą ant oksido pagrindo miltelių, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip $150 \text{ m}^2/\text{g}$, o sekančiu žingsniu – magnetroninio dulkinimo būdu – formuojant nikelio nanoklasterius ant jau suformuotos geležies dangos. Inovatyvus šio katalizatoriaus aspektas yra sinerginis taikomų medžiagų ir sintezės metodų derinys.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

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

1 pav. pateikta magnetroninio dulkinimo proceso, įskaitant pagrindinius naudojamus komponentus, principinė schema, sintetinant katalizatorius;

2 pav. pateikta principinė katalizatoriaus su geležies sluoksniu ir nikelio nanoklasteriais, padengtais ant oksido miltelių, naudojamų kaip pagrindas, schema, taikant magnetroninio dulkinimo procesą.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Siekiant sintetinti geležies katalizatorių, patobulintą nikelio nanoklasteriais, vakuomo kameroje 1 sumontuojami du magnetronai 2, kurie kaip dulkinamąją medžiagą naudoja geležies taikinį 3 ir nikelio taikinį 4, atitinkamai. Aprašytame būde vietoj dviejų magnetronų galima naudoti vieną magnetroną su keičiamais taikiniais 3 ir 4. Prie magnetronų prijungiami pasirinkto tipo – nuolatinės srovės DC, impulsinės nuolatinės srovės impulsinis-DC ar RF – maitinimo šaltiniai 5. Magnetroninio dulkinimo procesui vykdyti reikalingos argono dujos iš šaltinio 6 į vakuomo kamerą 1 tiekiamos valdomo dujų įleidėjo 7 pagalba. Bendrasis dujų slėgis vakuomo kameroje 1 matuojamas vakuumetru 8. Pasiekus reikiamą dujų slėgį, magnetroninio dulkinimo metu uždegama argono dujų plazma 9. Proceso metu taikinio medžiaga nusodinama ant oksido miltelių 10, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip $150 \text{ m}^2/\text{g}$, patalpintų ant pasukamo laikiklio 11. Oksido milteliai 10 gali būti Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , zeolitai ir kiti oksido pagrindo milteliai. Tam, kad magnetroninio dulkinimo metu oksido miltelių 10 paviršius būtų padengiamas homogeniškai iš visų pusių, oksido milteliai 10 yra nuolat purtomi vibraciniu padėklu 12.

Pirmuoju žingsniu nusodinamas geležies sluoksnis iš taikinio 3, tuomet laikiklis 11 pasukamas taip, jog oksido pagrindo milteliai 10 atsidurtų po magnetronu 2 su nikelio 4 taikiniu. Antruoju žingsniu nusodinami nikelio nanoklasteriai ant geležies sluoksnio, suformuoto ant oksido pagrindo miltelių 10. Optimalus atstumas tarp oksido pagrindo miltelių 10 ir magnetrono 3 arba 4 gali būti pasirenkamas tarp 3-20 cm.

Magnetroninio dulkinimo procesu metu argono dujų tiekimas į vakuomo kamerą 1 realiu laiku valdomas taip, kad bendras dujų slėgis, matuojamas vakuumetru 8, būtų stabilus. Optimalus darbinis argono dujų slėgis kameroje 1 gali būti pasirenkamas slėgių intervale 1×10^{-3} - 1×10^{-2} mbar. Stabilizavus darbinių dujų slėgį,

norimu srovės dydžiu įjungiamas magnetrono 2 maitinimo šaltinis 5. Srovės stipris, tiekiamas į magnetronus 2 su geležies 3 ir nikelio 4 taikiniais, gali būti pasirenkamas iš intervalo 0,1-1,0 A. Pirmame žingsnyje, formuojant geležies dangą ant oksido pagrindo miltelių 10, magnetroninio dulkinimo proceso laikas pasirenkamas intervale 1-30 min. Antrame žingsnyje, formuojant nikelio nanoklasterius ant geležies sluoksnio, suformuoto ant oksido pagrindo miltelių 10, magnetroninio dulkinimo proceso laikas pasirenkamas intervale 3-60 s. Abiem atvejais proceso laiko pasirinkimas priklauso nuo pasirinkto srovės stiprio iš maitinimo šaltinio 5. Kuo didesnis srovės stipris, tuo proceso laikas trumpesnis. Todėl, norint formuoti nikelio nanoklasterius, pasirinkus 1 A srovės stiprį, proceso laikas neturėtų būti ilgesnis nei 10 s, kitu atveju bus gaunama danga vietoj nanoklasterių salelių.

Atlikus anksčiau išvardintus veiksmus, gaunamas katalizatorius, pavaizduotas 2 pav. Geležies danga 13 nusodinta ant oksido pagrindo miltelių 10, o ant geležies dangos 13 suformuotos nikelio nanoklasterių salelės 14 išradimo būdu gautasis katalizatorius, patobulintas nikelio nanoklasteriais, gali būti panaudotas vandenilio gamybai iš gamtinių dujų, metano ar biodujų pirolizės būdu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Geležies su nikelio nanoklasteriais katalizatoriaus, skirto vandenilio gamybai metano pirolizės būdu, sintezės būdas, apimantis metalinio katalizatoriaus formavimą ant inertinio nešiklio, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:

- nusodina vientisą geležies sluoksnį (13) ant oksido miltelių (10), naudojamų kaip katalizatoriaus pagrindas, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip 150 m²/g, naudojant magnetroninį dulkinimo procesą su argono dujomis;

- magnetroninio dulkinimo būdu suformuoja nikelio nanoklasterių (14) nevientisas struktūras ant geležies sluoksnio (13) paviršiaus, gaunant kompleksinę struktūrą – porėtą oksido miltelių (10) pagrindo paviršių, padengtą ištisine geležies danga (13), papildomai dekoruotą nikelio nanoklasteriais (14), nesudaranciais ištisine dangos.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oksido pagrindo milteliai (10) gali būti Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂, zeolitai ir kiti oksido pagrindo milteliai, kurių paviršiaus plotas didesnis kaip 150 m²/g.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnetroninio dulkinimo proceso metu oksido pagrindo milteliai (10) nuolat purtomi vibraciniu padėklu (12), gaunant homogenišką geležies dangos ant porėto padėklo ir nikelio nanoklasterių ant homogeniškos geležies dangos padengimą.

4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnetroninio dulkinimo proceso metu argono dujų slėgis vakuuminėje kameroje (1) pasirenkamas iš 1×10⁻³ iki 1×10⁻² mbar slėgių intervalo.

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad geležies dangos ir nikelio nanoklasterių formavimas atliekamas, pasirenkant magnetronų (2) šaltinių (5) srovės stiprį iš intervalo nuo 0,1 iki 1 A.

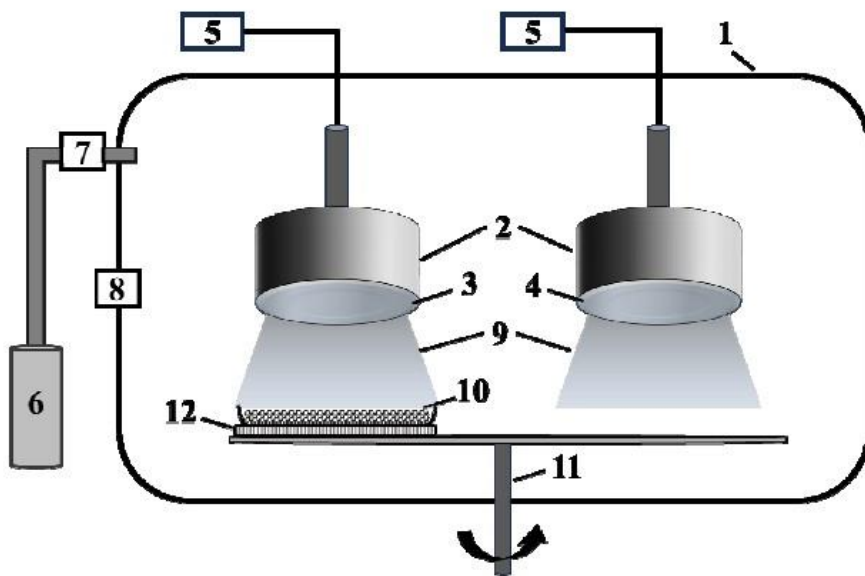
6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atstumas tarp oksido pagrindo miltelių (10) ir magnetrono (2) pasirenkamas intervale nuo 3 iki 20 cm.

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad geležies nusodinimo ant oksido pagrindo miltelių (10) laikas pasirenkamas iš intervalo nuo 1 iki 30 min, o nikelio nusodinimo ant geležies sluoksnio, suformuoto ant oksido pagrindo miltelių (10), laikas pasirenkamas iš intervalo nuo 3 iki 60 s.

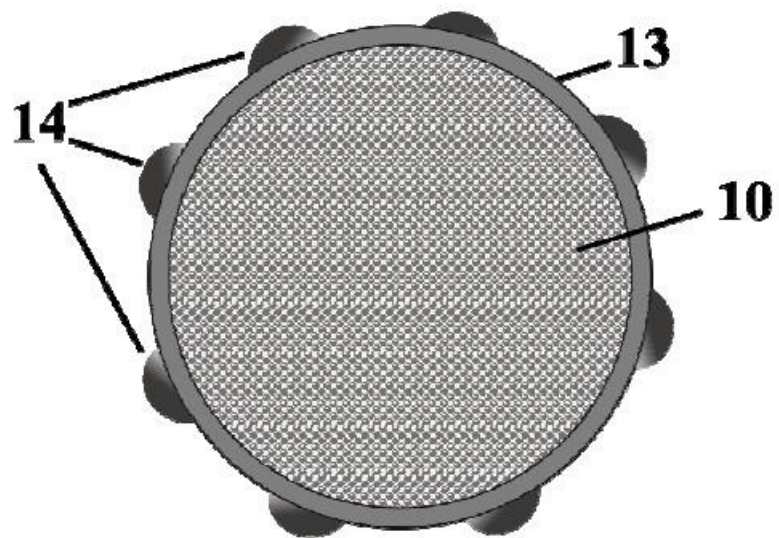
8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnetroninio dulkinimo procesas gali būti atliekamas, naudojant du magnetronus (2) ir pasukamą laikiklį (11).

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad magnetroninio dulkinimo procesas gali būti atliekamas, naudojant vieną magnetroną (2) su keičiamais magnetrono taikiniais (3) ir (4).

10. Katalizatoriaus, gauto būdu pagal 1-9 punktus, panaudojimas vandenilio gamybai gamtinių dujų, metano arba biodujų pirolizės būdu.



1 pav.



2 pav.