

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201891104 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28

(51) Int. Cl. C01B 3/06 (2006.01)
C01B 6/17 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.11.07

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРГИДРИДА МЕТАЛЛА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

(31) 2015742; 2016374

(32) 2015.11.06; 2016.03.07

(33) NL

(86) PCT/NL2016/050776

(87) WO 2017/078534 2017.05.11

(71) Заявитель:
Эйч2ФБЮЭЛ КЭСКЕЙД Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Люггигхейд Герардус Вильхельмус
(NL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ получения боргидрида металла и/или H_2 . Способ содержит следующие стадии: А) получение боргидрида металла в процессе синтеза, в котором H_2 является реагентом и реакция дополнительно потребляет гидроксид металла и оксид бора или дополнительно потребляет бороксид металла; В) получение H_2 в процессе химической реакции, в которой боргидрид металла, полученный на стадии А, и H_2O являются реагентами, причем количество H_2 , получаемое на стадии В, больше, чем количество H_2 , требуемое в качестве реагента на стадии А для таких же количеств боргидрида металла в качестве реагента и продукта реакции на стадиях В и А соответственно; и С) обеспечение H_2 , полученного на стадии С, на стадии А, и повтор стадий А, В и С. Часть боргидрида металла и/или H_2 , полученных на стадиях А и В соответственно, выводят, оставляя некоторое количество боргидрида металла и H_2 соответственно, чтобы позволять повтор стадий А, В и С.

A1

201891104

201891104

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-550668EA/019

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРГИДРИДА МЕТАЛЛА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[01] Данное изобретение касается способа получения, по меньшей мере, одного из боргидрида металла и H_2 . Изобретение дополнительно касается устройства для выполнения данного способа.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[02] Значительные расходы, вовлеченные в получение, хранение и транспортировку H_2 (упоминается как водород, атом водорода будет упоминаться как атомарный водород), предотвращают его быстрое и широкое внедрение. Прорыв ожидается только тогда, когда стоимость водорода понизится до уровня современной стоимости электричества, бензина, дизельного топлива, природного газа и т.д. на единицу производимой энергии, например стоимость на мегаджоуль (€/МДж).

[03] В настоящее время известно три типа способов производства, в которых получается водород (газообразный водород):

- В качестве побочного продукта другого химического способа, для которого энергия, требуемая на выделение водорода, имеет вторичное значение;

- Технология парового реформинга, для которого энергия, требуемая на получение водорода, составляет приблизительно 140 МДж/кг H_2 (141,1 кДж/моль); и

- Технология электролиза, для которой энергия, требуемая на получение водорода, составляет 204,5 МДж/кг H_2 (206.1 кДж/моль).

[04] Когда принимают во внимание след окружающего CO_2 при получении водорода, нулевой след CO_2 может быть получен только при использовании электричества, полученного с помощью таких источников, как ветер, вода, геотермальные источники и солнце. Атомная энергия может применяться в качестве альтернативы, в которой использование тория в качестве топлива сильно предпочтительно по соображениям безопасности, хранения и

экологии. Использование биомассы в технологии парового реформинга рассматривается как CO₂-нейтральное.

[05] Водород применяется в газообразном виде. Его превращение в тепло обычно выполняют, используя горение катализатора, а его превращение в электрическую энергию обычно выполняют, используя топливный элемент. Можно наблюдать следующие недостатки:

[06] Низкая удельная масса водорода означает, что газообразное водородное топливо требует много пространства на килограмм, что делает наземный или водный транспорт дорогостоящим. Центральной проблемой применения водорода для генерации энергии является потеря энергии в современных способах получения; и энергия теряется при хранении водорода, когда водород охлаждают или сжимают.

[07] Проблему транспорта на длинные расстояния пытались решить путем сжижения водорода. На практике, такая технология показала много недостатков в виде расходов и сложности. Требуется много энергии, чтобы сохранять водород достаточно холодным для его сохранения в жидком состоянии. Испарение обычно начинается после приблизительно 14 дней, когда водород хранится в сосуде Дьюра, и начнется немедленно в обычном изолированном контейнере. Испаривший водород можно использовать в качестве топлива, например, для питания корабля или автомобиля, используемого для транспортировки. На основании опыта, в практических приложениях давление сжатого водорода поднимают от 300 бар до 700 бар, чтобы иметь достаточный транспортный диапазон, что включает потерю приблизительно 6% водорода на его хранение во время транспортировки.

[08] Водород также может сохраняться в боргидриде металла, из которого его затем можно извлекать, получая H₂. Реакция выделения водорода имеет боргидрид металла, например, NaBH₄, в качестве начальной точки. Было изучено несколько путей получения для NaBH₄. Во Richter и Torben Rene Jensen из университета Орхуса в Дании, например, раскрывают в WO 2013/182208 способ, в котором натрий превращается в гидрид натрия, который затем измельчается и соединяется с BN₃, используя разбавитель при низком давлении и

температуре, с получением NaBH_4 . Также известен синтез NaBH_4 в способе типа Шлезингера. Исследования министерства энергетики США (US DoE) показали, что не требуется следовать полному пути способа Шлезингера, и что более короткий путь может приводить к синтезу NaBH_4 .

[09] Ying Wu опубликовал в 2005 способ электролитического типа (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/st12_wu.pdf: Способ регенерации бората натрия в боргидрид натрия для использования в качестве источника сохранения водорода), который является более экономичным вследствие того факта, что начинается не с NaCl , а с NaOH . Начало от NaOH также может быть выгодным для использования мировых излишков NaOH . Этот способ описан Ying Wu в 2006 в публикации министерства энергетики США (US DoE) (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iv_b_1_wu.pdf: IV.B.1 Process for Generation of Sodium Borate to Sodium Borohydride for Use as a Hydrogen Storage Source; Ying Wu; 2006), особенно в отношении фигуры 3 данной публикации.

[10] При реакции боргидрида металла с водой ряд продуктов реакции формируют отработанную топливную смесь. Некоторые из этих продуктов реакции могут повторно использоваться. Однако известные способы получения боргидрида металла и его применения в качестве топлива все еще являются неэффективными по требуемой энергии и реакционным продуктам в использованном топливе.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[11] Целью данного изобретения является обеспечить благоприятный способ получения боргидрида металла и H_2 .

[12] Другой или альтернативной целью данного изобретения является обеспечить способ получения боргидрида металла и H_2 , который дает продукты реакции, которые можно легко возвращать в данный способ.

[13] Еще одной или альтернативной целью данного изобретения является обеспечить способ получения боргидрида металла и H_2 , который дает минимум отходов.

[14] Еще одной или альтернативной целью данного изобретения является сохранять и производить H_2 при благоприятных количествах требуемой энергии.

[15] Еще одной или альтернативной целью данного изобретения является обеспечить способ обеспечения сохранения и получения энергии с минимумом потери энергии и отходов.

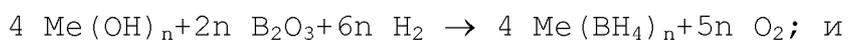
[16] Еще одной или альтернативной целью данного изобретения является обеспечить способ хранения, транспортировки и распределения энергии при низком уровне риска.

[17] Еще одной или альтернативной целью данного изобретения является обеспечить способ хранения, транспортировки, распределения и получения энергии, который может быть легко масштабирован до желаемых уровней.

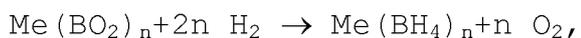
[18] По меньшей мере, одна из вышеуказанных целей достигается с помощью способа получения, по меньшей мере, одного из боргидрида металла и H_2 , включающего следующие стадии:

A. получение боргидрида металла в процессе синтеза (S, S1, S2, S3), в котором H_2 является реагентом, с помощью, по меньшей мере, одного из:

A1. обеспечения гидроксида металла, B_2O_3 и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, возможно боргидрид металла и O_2 согласно общему уравнению реакции



A2. обеспечения бороксида металла и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, особенно боргидрид металла и O_2 ; согласно общему уравнению реакции



где Me представляет собой металл, а n обозначает валентность иона металла.

B. получение H_2 в процессе химической реакции (R, R1, R2), в которой боргидрид металла и/или бороксид металла, полученный на стадии A, и H_2O являются реагентами, причем количество H_2 , получаемое на стадии B, больше, чем количество H_2 , требуемое в качестве реагента на стадиях A1 и/или A2 для таких же количеств боргидрида металла и бороксида металла соответственно в качестве реагента и продукта реакции на стадиях B и A соответственно; и

C. обеспечение H_2 , полученного на стадии C, на стадию A, и повтор стадий A, B и C, где часть, по меньшей мере, одного из

боргидрида металла и/или бороксида металла и H_2 , полученных на стадиях А и В соответственно, выводят, оставляя некоторое количество боргидрида металла и H_2 соответственно, чтобы позволять повтор стадий А, В и С. Механизмы реакции данного способа обеспечивают очень энергетически эффективные стадии получения боргидрида металла и/или H_2 . Способ может быть легко масштабирован от требований низкой энергии до требований очень высокой энергии. Стадии А и В могут выполняться в отдельных корпусах или внутри одного корпуса, и могут выполняться в последовательном способе "в одной кастрюле".

[19] В одном варианте осуществления стадия А требует энергию в форме тепла, энергия в форме тепла производится на стадии В, и тепло, производимое на стадии В, по меньшей мере, частично обеспечивается на стадию А.

[20] В одном варианте осуществления процессы стадий А и В выбирают так, что продукты реакции стадии В являются реагентами стадии А.

[21] В одном варианте осуществления процессы стадий А и В выбирают так, что продукты реакции стадии В являются реагентами стадии А согласно, по меньшей мере, одному из общих уравнений химических реакций для стадии химической реакции:



[22] В одном варианте осуществления отношение боргидрида металла и H_2O выбирают так, чтобы получать, по меньшей мере, одно из

- увеличения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой, по меньшей мере, одни из
 - реагентов стадии А и
 - реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

[23] В одном варианте осуществления отношение мольных количеств боргидридных групп BH_4 в боргидриде металла и H_2O составляет, по меньшей мере, $BH_4:H_2O=2:5$.

[24] В одном варианте осуществления, по меньшей мере, один компонент из катализатора и кислоты добавляют на стадии В, чтобы ускорять, по меньшей мере, одну химическую реакцию в процессе химической реакции, чтобы получать, по меньшей мере, одно из

- увеличения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой, по меньшей мере, одни из

- реагентов стадии А и
- реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

[25] В одном варианте осуществления гидроксид металла добавляют на стадии В, чтобы получать, по меньшей мере, одно из

- уменьшения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой, по меньшей мере, одни из

- реагентов стадии А и
- реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

[26] В одном варианте осуществления стадию А выполняют в первом устройстве, стадию В выполняют во втором устройстве, некоторое количество боргидрида металла обеспечивают из первого устройства во второе устройство, и некоторое количество H_2 обеспечивают из второго устройства в первое устройство для циклического выполнения стадий А и В в первом и втором устройствах.

[27] В одном варианте осуществления H_2O обеспечивают в виде сверхчистой воды (СЧВ).

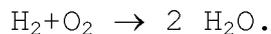
[28] В одном варианте осуществления СЧВ удовлетворяет, по меньшей мере, одному параметру из того, что имеет электропроводность ниже 1 мкСм/см, особенно ниже 0,5 мкСм/см, особенно ниже 0,1 мкСм/см, особенно ниже 0,06 мкСм/см и имеет класс ASTM тип E-1 вода для электроники и полупроводников или лучше.

[29] В другом аспекте данное изобретение обеспечивает способ получения энергии, который содержит стадии

- получения H_2 с помощью способа по любому из предыдущих

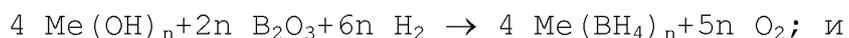
пунктов; и

- обеспечения H_2 из предыдущей стадии и O_2 , чтобы позволять химической реакции протекать и давать энергию, возможно согласно уравнению реакции

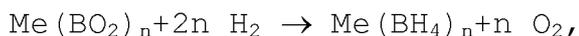


[30] В еще одном аспекте данное изобретение обеспечивает способ получения боргидрида металла, который содержит, по меньшей мере, одну из следующих стадий:

- обеспечения гидроксида металла, B_2O_3 и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, возможно боргидрид металла и O_2 , где синтез протекает согласно уравнению реакции



- обеспечения бороксида металла и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, особенно боргидрид металла и O_2 ; согласно общему уравнению реакции



где Me представляет собой металл, а n обозначает валентность иона металла.

[31] В одном варианте осуществления металл Me представляет собой, по меньшей мере, один из лития Li, натрия Na и калия K.

[32] В еще одном аспекте данное изобретение обеспечивает устройство для выполнения любого из вышеуказанных способов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[33] Дополнительные признаки и преимущества данного изобретения станут видны из описания изобретения в виде не ограничивающих и не исключающих вариантов осуществления. Эти варианты осуществления не предназначены ограничивать объем защиты. Специалист в данной области техники будет понимать, что другие альтернативы и эквивалентные варианты осуществления изобретения могут представляться и доводиться для практики без отклонения от объема настоящего изобретения. Варианты осуществления данного изобретения будут описаны со ссылкой на сопровождающие чертежи, на которых аналогичные или одинаковые обозначения означают аналогичные, одинаковые или соответствующие

части, и где

Фигура 1 показывает схематичное изображение одного варианта осуществления данного изобретения;

Фигура 2А показывает представление соотношения между уравнениями реакций, включенных в один вариант осуществления данного изобретения;

Фигура 2В показывает представление соотношения между уравнениями реакций, включенных в другой вариант осуществления данного изобретения;

Фигура 2С показывает схематичный способ синтеза топлива;

Фигура 2D показывает схематичный способ получения энергии;

Фигура 3 показывает энергетические уровни для стадий синтеза боргидрида металла в одном варианте осуществления данного изобретения;

Фигура 4 показывает схематичное представление одного варианта осуществления данного изобретения, использующего способ синтеза, предложенный Ying Wu;

Фигура 5 показывает схематичное представление одного варианта осуществления данного изобретения, использующего способ синтеза, предложенный Рихтером и Дженсенем;

Фигура 6 показывает схематичное представление еще одного варианта осуществления данного изобретения;

Фигура 7 показывает схематичное представление еще одного варианта осуществления данного изобретения;

Фигура 8 схематично изображает реакционную установку для выполнения экспериментов;

Фигуры 9, 10 и 11 показывают изображения реакционной установки для выполнения экспериментов;

Фигуры 12, 13 и 14 показывают графики температуры давления, записанные для трех выполненных экспериментов;

Фигура 15 показывает твердый остаток, полученный в одном эксперименте;

Фигура 16 показывает график газовой хроматографии (ГХ) из ГХ измерения, выполненного для газа, полученного в одном эксперименте; и

Фигура 17 показывает график рентгеновской дифракции (XRD)

из XRD измерения, выполненного для остатка, показанного на фигуре 15.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[34] Схематичное представление одного варианта осуществления способа данного изобретения показано на фигуре 1. Боргидрид металла, в данном варианте осуществления показан NaBH_4 , получают из H_2 и некоторых других реагентов в процессе синтеза S. Процесс синтеза требует подвода энергии. В зависимости от конкретных частичных процессов, включенных в процесс синтеза, энергия может требоваться, например, в виде давления и/или тепла для подъема температуры реагентов или может вводиться в процесс электролиза. Другие типы процессов также могут вовлекать другие типы энергии.

[35] Боргидрид металла затем подается, как показано стрелкой 10, в процесс R химической реакции боргидрида металла, который дополнительно включает H_2O в виде реагента. Боргидрид металла химически реагирует с H_2O и разлагается на продукты реакции, включая H_2 . Количество H_2 , получаемое в процессе реакции R боргидрида металла и H_2O , больше, чем количество H_2 , использованное в процессе синтеза S, чтобы синтезировать такое же количество боргидрида металла, какое разлагается в процессе реакции R с получением H_2 . Боргидрид металла и H_2O могут рассматриваться в качестве топлива для получения H_2 , а получаемые продукты реакции, иные чем H_2 , могут называться использованным топливом ИТ.

[36] H_2 , полученный в процессе R, подается в качестве реагента в процесс S, как показано стрелкой 30, снова производя боргидрид металла, который снова используется для получения H_2 в процессе R, и так далее. Кроме H_2 , полученного в процессе R, продукты реакции в использованном топливе ИС также могут подаваться обратно в процесс синтеза S, как показано стрелкой 20. Реакционные продукты в использованном топливе ИТ из процесса реакции R боргидрида металла и H_2O могут возвращаться сначала в отдельный процесс рециркуляции RP или могут непосредственно использоваться в процессе синтеза S, что также показано на фигуре 1. Кроме того, процесс реакции R обычно дает энергию в

форме полученного тепла. Энергия из процесса реакции R также может подаваться обратно в процесс синтеза S, как показано стрелкой 40. Боргидрид металла и/или H_2 может отводиться из данного способа для использования в ином месте. Однако часть боргидрида металла и H_2 должны оставаться, чтобы позволять продолжаться способу получения.

[37] Кислота и/или катализатор могут подаваться в реакционный процесс R для получения H_2 , а также, чтобы ускорять, по меньшей мере, одну химическую реакцию в химическом реакционном процессе. Кислота и/или катализатор могут выбираться так, чтобы получать увеличение скорости получения H_2 и/или получать реакционные продукты, которые являются реагентами на стадии A и/или реагентами процесса рециркуляции, дающими реакционные продукты, которые являются реагентами на стадии A. Кроме того, гидроксид металла может добавляться в реакционный процесс R для снижения скорости получения H_2 и/или выхода реакционных продуктов, которые являются реагентами на стадии A и/или реагентами процесса рециркуляции, дающими реакционные продукты, которые являются реагентами на стадии A. Другим параметром, который может выбираться, является отношение боргидрида металла и H_2O . Данное отношение можно выбирать так, чтобы получить увеличение скорости получения H_2 и/или получать реакционные продукты, которые являются реагентами на стадии A и/или реагентами процесса рециркуляции, дающими реакционные продукты, которые являются реагентами на стадии A. В одном варианте осуществления отношение мольных количеств боргидридных групп (BH_4) в боргидриде металла ($Me(BH_4)_n$) и H_2O составляет, по меньшей мере, $BH_4:H_2O=2:5$. Следовательно, различные параметры доступны для подстройки механизмов химической реакции в процессе реакции боргидрида металла и H_2O для увеличения или уменьшения скорости получения H_2 и выбора благоприятных продуктов реакции. Такой способ более подробно описан в двух датских патентных заявках, зарегистрированных 7 марта 2016 и ссылающихся на приоритет датской патентной заявки NL 2015742, зарегистрированной 6 ноября 2015, содержание которых включено сюда посредством ссылки.

[38] Качество подаваемой воды H_2O очень важно для получения H_2 , как было показано в WO 2010/087698 A2, которая включена сюда посредством ссылки. Международная публикация, в общем, раскрывает способ получения H_2 , в котором боргидрид металла растворяют в воде, имеющей проводимость $<0,5$ мкСм/см. Качество воды, имеющей такую низкую проводимость, оценивают как вода сорта ASTM тип E-1 (вода для электроники и полупроводников), которая в данном описании называется сверхчистой водой (СЧВ). СЧВ в данном описании относится к воде, удовлетворяющей вышеуказанному качеству, и/или воде, имеющей проводимость <1 мкСм/см, особенно $<0,5$ мкСм/см, особенно $<0,1$ мкСм/см и особенно $<0,06$ мкСм/см. Вода, имеющая проводимость $<0,06$ мкСм/см, также конкретизируется как имеющая сопротивление $18,2$ МОм или больше при $25^\circ C$. Кроме того, такое растворение и такое применение боргидридного топлива обычно происходит в среде азота, чтобы избежать любых реакций с CO_2 и H_2O в окружающем воздухе.

[39] Боргидрид металла очень эффективно реагирует с H_2O , обеспеченной в воде, имеющей низкую величину проводимости, описанную выше. Гидроксид металла, такой как $MeOH$, также может растворяться в смеси, обеспечивая стабильную топливную смесь. Предпочтительно, гидроксид металла первым растворяют в СЧВ, после чего растворяют боргидрид металла, получая топливную смесь, которая может обеспечиваться в реакционный процесс R. Две датских патентных заявки, заявляющие приоритет от NL 2015739 и упомянутые ранее, раскрывают топливную смесь из боргидрида металла, гидроксида металла и сверхчистой воды, и способ генерации H_2 из такой топливной смеси. Описание, формула изобретения и чертежи этих заявок включены посредством ссылки в настоящую заявку. Чтобы ускорить реакцию генерации H_2 , величина pH смеси может быть снижена до величины приблизительно $pH=7$ путем добавления кислоты. Например, HCl предпочтительно используют в качестве кислоты, хотя другой тип кислоты также может быть использован, такой как, например, лимонная кислота. Это особенно выгодно в подвижных приложениях топливной смеси. В стационарных приложениях может применяться топливная смесь,

имеющая более высокую величину рН. Катализатор может использоваться дополнительно или альтернативно использованию кислоты для ускорения реакции боргидрида металла с H₂O.

[40] H₂ из реакции топливной смеси затем используют для получения энергии. Другие реакционные продукты могут собираться в использованной топливной смеси ИТ. Различные способы рециркуляции известны и применялись и тестировались для NaOH и для любых реакционных продуктов в использованном топливе, из которых можно выбрать подходящие.

[41] Было показано, что боргидрид металла реагирует с H₂O, образуя H₂, для которого стехиометрическое отношение дает следующее уравнение базовой химической реакции:



Катализатор

Это уравнение базовой реакции представляет только один маршрут реакции боргидрида металла с H₂O. Ряд реакционных продуктов может получаться из различных маршрутов химических реакций согласно различным реакционным уравнениям, которые могут протекать на месте положения пользователя в разных случаях. Реакционные продукты в использованном топливе, которые получают из топливной смеси после генерации H₂ в избытке СЧВ (ASTM тип E-1), показаны в таблице ниже.

	моли кислорода (на моль NaBH₄) [моли]	требуемая H₂O (добавка на 30% раствор) [моли]	объем H₂O [миллилитры]
* NaB(OH) ₄	4	32	576
NaBO ₂ - x H ₂ O **	2+x	16	288
Na ₂ B ₄ O ₇	7/2	28	504
Na ₂ B ₄ O ₇ -10 H ₂ O	17/2	68	1224
Na ₂ B ₄ O ₆ (OH) ₂₋₃ H ₂ O	11/2	44	792
Na ₂ B ₄ O ₇ -5 H ₂ O	12/2	48	864
NaB ₄ O ₅ (OH) ₄₋₃ H ₂ O	12/2	48	864

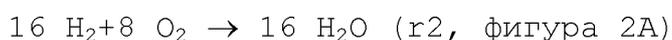
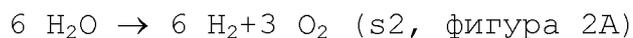
$\text{NaB}_4\text{O}_5(\text{OH})_{4-8} \text{H}_2\text{O}$	17/2	68	1224
--	------	----	------

* Данные рентгеновской дифракции из университета штата Аризона показывают, что $\text{NaB}(\text{OH})_4$ является побочным продуктом реакции гидролиза (Don Gervasio, Michael Xu and Evan Thomas; Arizona State University; Tempe, AZ; 26 July 2005).

** Получается в катализаторах генерации H_2 из NaBH_4 топлива; V.I. Simagina (4-3-36) (Hydrogen on Demand)

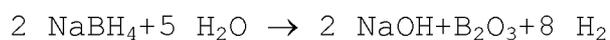
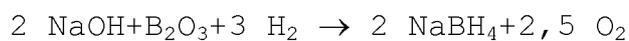
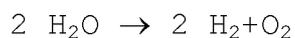
[42] Настоящее описание относится, главным образом, к боргидриду натрия (NaBH_4) в качестве боргидрида металла. Другие примеры боргидрида металла представляют собой боргидрид лития (LiBH_4) и боргидрид калия (KBH_4). Однако способ согласно данному изобретению применим к любому боргидриду металла, который может быть записан как $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$, где Me обозначает металл, имеющий валентность n и, таким образом, число n боргидридных групп BH_4 , присоединенных к нему. Металл включает в себя любой материал, обычно называемый как металл, включая щелочные металлы, переходные металлы и комплексные металлы.

[43] Разные механизмы химической реакции могут быть применимы для процесса синтеза S и реакционного процесса R. Один пример приведен на фигуре 2A. Фигура 2A дополнительно показывает уравнения химических реакций для получения H_2 путем электролиза H_2O и для реакции H_2 и O_2 для получения энергии. Механизмы реакций на левой стороне требуют подачи энергии, тогда как механизмы реакций на правой стороне производят энергию. Данные механизмы реакций вместе обеспечивают общий круговой способ, в котором все реакционные продукты индивидуальных механизмов реакций могут быть использованы снова как реагенты в индивидуальных механизмах реакций, как показано на фигуре 2A. (Мольные) количества, используемые в уравнениях индивидуальных реакций, сочетаются друг с другом:

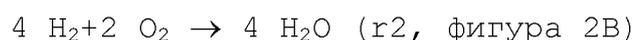
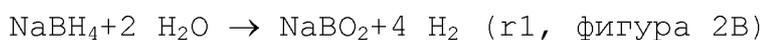
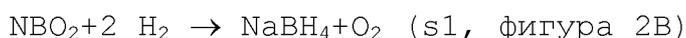


Альтернативно, уравнения реакций, в которых (мольные)

количества, используемые в уравнениях индивидуальных реакций, не сочетаются друг с другом, могут быть записаны следующим образом соответственно:



[44] Другой набор возможных механизмов реакций показан на фигуре 2В, на которой также (мольные) количества, используемые в уравнениях индивидуальных реакций, сочетаются друг с другом:



Таким же образом, как и выше, эти уравнения реакций могут быть также переписаны в уравнения индивидуальных реакций, которые не сочетаются друг с другом.

[45] Вышеприведенные уравнения реакций энергетически очень выгодны и сбалансированы, и поэтому являются исключительно оптимальными уравнениями реакций. Уравнения реакций s2 и r2 известны. Уравнения реакций s1 и r1 подтверждаются инструментом для вычисления баланса для стехиометрических уравнений с вебсайта WebOC.org (<http://nl.webqc.org/balance.php>).

[46] Базовые величины энергий Гиббса и мольные массы материалов в уравнениях реакций такие, как показано в таблице ниже.

	Энергия Гиббса [кДж/моль]	Мольная масса [г/моль]	Энергия Гиббса [кДж/кг]
O_2 *	0	32,0	0,0
H_2 *	0	2,0	0,0
H_2O **	- 237,1	18,0	- 13160,5
NaOH **	- 379,5	40,0	- 9488,0
NaBO_2 ***	- 906,5	65,08	- 13776,6

NaBH ₄ **	- 123,9	37,8	- 3275,9
B ₂ O ₃ **	- 1194,3	69,6	- 17159,5

*

https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_standard_Gibbs_free_energies_of_formation

** Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition

*** www.citration.com

[47] Сначала обсуждаются уравнения реакций в отношении фигуры 2А. Следующие таблицы показывают энергию Гиббса на моль и изменение (Δ) энергии Гиббса на число молекул в молях соответственно уравнениям реакций, например, 6 молей H₂O, 6 молей H₂ и 3 моля O₂ в уравнении s2. Уравнение реакции s2 является известным базовым реакционным процессом для получения водорода из воды. Химическая реакция потребляет энергию на разрыв молекулы H₂O, причем никакая энергия (Гиббса) не выделяется при образовании H₂ и O₂, как показано в таблице ниже.

Фигура 2А, Реакция s2: Начальное получение H₂			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
H ₂ O	- 237,1	6	1422,6
H ₂	0	6	0
O ₂	0	3	0
Реакция s2:			1422,6

[48] Уравнение реакции s1 показывает реакцию получения NaBH₄ из H₂, полученного согласно механизму реакции s2 или механизму реакции r1, и из NaOH и B₂O₃. NaOH широко применяется. В конечном результате химическая реакция по уравнению s1 расходует энергию, как показывает таблица ниже.

Фигура 2А, Реакция s1: NaBH ₄ синтез			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
NaOH	- 379,5	4	1518,0
B ₂ O ₃	- 1194,4	2	2388,8
H ₂	0	6	0
NaBH ₄	- 123,9	4	- 495,6
O ₂	0	5	0
Реакция s1:			3411,2

[49] Оба процесса s2 и s1 согласно уравнениям реакций потребляют энергию. Эти процессы могут выполняться, например, в местах, где доступна энергия, получаемая без кислорода (нулевой углеродный след), подобная энергии ветра, гидроэнергии, солнечной энергии и атомной энергии. Механизм реакции s2 нет необходимости выполнять, или его выполняют только в фазе запуска, обеспечивая H₂. В последней стадии H₂ поступает из реакционного механизма r1. Уравнение реакции r1 показывает, что полученный NaBH₄ используют для получения H₂ в химической реакции с H₂O, предпочтительно подаваемой в виде сверхчистой воды (СЧВ), и чтобы генерировать энергию, которая показана в таблице ниже. Перенос NaBH₄, боргидрида металла, обычно от стороны синтеза NaBH₄, показан стрелкой 10. Реакционные продукты из уравнения реакции r1 представляют собой NaOH, B₂O₃ и H₂.

Фигура 2А, Реакция r1: получение H ₂			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
NaBH ₄	-123,9	4	495,6
H ₂ O	-237,1	10	2371,0
NaOH	-379,5	4	- 1518,0
B ₂ O ₃	-1194,4	2	- 2388,8
H ₂	0	16	0

Реакция r1:	- 1040,2
-------------	----------

[50] NaOH и B_2O_3 можно собирать и возвращать в использованном топливе ИТ для использования снова в механизме реакции s1 для нового получения $NaBH_4$, как показано стрелкой 20. H_2 , полученный в процессе уравнения r1, по меньшей мере, частично возвращают обратно в процесс по уравнению s1, как показано стрелкой 30. Энергия, выделившаяся в процессе r1, может также повторно применяться в процессе реакции s1, так что количество энергии, которое необходимо подавать из внешних источников, в идеальной ситуации снижается до $3411,2 - 1040,2 = 2371,0$ кДж. Реакционный процесс s1 требует введения энергии из внешних источников.

[51] Способ получения энергии согласно уравнению реакции r2 генерирует H_2O , которая может выпускаться в виде чистого реакционного продукта. Способ по уравнению r2 генерирует большое количество энергии, как показано в таблице ниже.

фигура А, реакция r2: Получение энергии			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
H_2	0	16	0
O_2	0	8	0
H_2O	-237,1	16	- 3793,6
Реакция r2:			- 3793,6

[52] Циклический способ на фигуре 2 в комбинации с соответствующими таблицами выше показывают, что энергия, предпочтительно энергия, которая получается с нулевым углеродным следом (безуглеродная), может быть использована для получения в механизме синтеза s1 боргидрида металла, например $NaBH_4$, который затем используется в реакционном процессе r1 для получения H_2 , который может превращаться обратно в боргидрид металла в синтетическом процессе s1. Механизмы реакций s1 и r1 соответствуют процессу синтеза S и реакционному процессу R соответственно на фигуре 1.

[53] Следующая таблица показывает мольный баланс и

энергетический баланс для атомов, участвующих в уравнениях реакций s2, s1, r1 и r2 на фигуре 2А, на моль H₂, произведенный согласно уравнению реакции r2 в реакторе для получения энергии, таком как, например, топливный элемент или горелка для генерации пара.

	Н	О	Na	В	Энергия [кДж]
	вход и выход	вход и выход	вход и выход	вход и выход	
Реакция s2: начальное получение H ₂	0,750	0,375	0,000	0,000	88,91
Реакция s1: получение NaBH ₄	1,000	0,625	0,250	0,250	213,19
Реакция r1: получение H ₂	2,250	0,625	0,250	0,250	- 65,0
Реакция r2: получение энергии	2,000	1,000	0,000	0,000	- 237,10
Всего:					0, 00

[54] Энергетический и мольный баланс в таблице показывают, что процесс получения NaBH₄ согласно реакции s1 требует H₂ и 213,19 кДж энергии на моль H₂, получаемой в реакции получения энергии r2. Реакция синтеза NaBH₄ s1 (S) требует 2 моля NaOH, 1 моль В₂О₃ и 3 моля H₂ для получения 2 молей NaBH₄. Процесс по уравнению реакции r1 (R) генерирует 8 молей H₂ из 2 молей NaBH₄ и 5 молей H₂O. Механизмы реакций s1 (S) и r1 (R) вместе предполагают эффективность увеличения водорода 3:8 или 1:2,67 из 3 молей H₂, используемого в реакции синтеза боргидрида металла s1, в 8 молей H₂, генерируемых при реакции разложения боргидрида и получения H₂ r1.

[55] Оптимальным будет реакционный способ, в котором, по меньшей мере, 5 молей H₂O используются для 2 молей NaBH₄ в реакционном процессе r1. Предпочтительно, большее количество воды используют для сохранения продуктов реакции в жидком состоянии. Ниже даются два примера, в которых используется количество NaBH₄, которое имеет содержание водорода, эквивалентное 1 кг H₂. В первом примере используется топливная

смесь (боргидридное топливо), имеющая 33,33 масс.% NaBH_4 , 5 масс.% NaOH и остальное сверхчистая вода (СЧВ):

- 9,38 кг NaBH_4 , что составляет 248,05 молей;
- 1,41 кг NaOH , что составляет 35,19 молей;
- 17,36 кг СЧВ, что составляет 936,69 молей.

Это дает полную массу 28,15 кг, и 1 кг H_2 составляет 2,6 масс.% от такого количества. Отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$ 2:1, что требуется базовым уравнением Rb, потребует 8,937 кг СЧВ и, следовательно, 17,36 кг СЧВ в смеси является достаточным. Отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$ 5:2, что требуется уравнением реакции 3, потребует 11,172 кг СЧВ и, следовательно, 17,36 кг СЧВ в смеси также является достаточным.

[56] Во втором примере используется топливная смесь (боргидридное топливо), имеющая 66,66 масс.% NaBH_4 , 5 масс.% NaOH и остальное СЧВ:

- 9,38 кг NaBH_4 , что составляет 248,05 молей;
- 0,70 кг NaOH , что составляет 17,60 молей;
- 3,98 кг СЧВ, что составляет 221,35 молей.

Это дает полную массу 14,06 кг, и 1 кг H_2 составляет 7,1 масс.% от такого количества. Отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$ 2:1, что требуется базовым уравнением Rb, потребует 8,937 кг СЧВ и, следовательно, 3,98 кг СЧВ в смеси является недостаточным. Отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4$ 5:2, что требуется уравнением реакции r1, потребует 11,172 кг СЧВ и, следовательно, 3,98 кг СЧВ в смеси также является недостаточным. Базовое уравнение реакции Rb и уравнение реакции r1 требуют дополнительно 4,96 кг и 7,19 кг СЧВ соответственно, которые могут быть получены из воды, произведенной в топливном элементе согласно уравнению реакции r2, как показано стрелкой 50 на правой стороне фигуры 2.

[57] Фигура 2В показывает другие реакционные маршруты для блоков s1 и r1, тогда как мольные количества в реакционных механизмах блоков s2 и R2 приспособлены соответствовать мольным количествам всех блоков на фигуре 2В. Соответствующие таблицы, показывающие энергии Гиббса и количество участвующих молекул, показаны ниже.

Фигура 2В, реакция s2: начальное получение H ₂			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
H ₂ O	- 237,1	2	474,2
H ₂	0	2	0
O ₂	0	1	0
Реакция s2:			474,2
Фигура 2В, реакция s1: синтез NaBH ₄			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
NaBO ₂	- 906,5	1	906,5
H ₂	0	2	0
NaBH ₄	- 123,9	1	- 123,9
O ₂	0	5	0
Реакция s1:			782,6
Фигура 2В, реакция r1: получение H ₂			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
NaBH ₄	-123,9	1	123,9
H ₂ O	-237,1	2	474,2
NaBO ₂	- 906,5	1	- 906,5
H ₂	0	4	0
Реакция r1:			- 308,4
Фигура 2В, реакция r2: получение энергии			
	Энергия Гиббса [кДж/моль]	# молекул [моль]	Δ энергии Гиббса [кДж]
H ₂	0	4	0
O ₂	0	2	0

H ₂ O	-237,1	4	- 948,4
Реакция r2:			- 948,4

[58] Механизмы реакций s2 и r2 на фигуре 2В еще более предпочтительны по сравнению с механизмами реакций S2 и r2 на фигуре 2А, так как значительно меньше энергии требуется на моль NaBH₄. В₂O₃ в качестве реакционного остатка требует 3411,2 кДж на 4 моля NaBH₄. Это дает 22,56 МДж/кг NaBH₄, что можно выразить как 211,5 МДж/кг H₂. Использование NaBO₂ в качестве реакционного остатка требует 7826 кДж на моль NaBH₄. Это дает 20,79 МДж/кг NaBH₄, что можно выразить как 194,1 МДж/кг H₂. 308,4 кДж энергии выделяется на моль NaBH₄, превратившегося в NaBO₂ вместе с 4 молями H₂. В результате, другой килограмм H₂ выделяется в добавление к килограмму H₂ в NaBH₄ вместе с 76,5 МДж тепла.

[59] Фигура 2С показывает общий вид способа синтеза топлива FS1, FS2. Блок механизма реакции FS1 содержит блоки механизма реакции s1 и r1 с фигуры 2А или фигуры 2В. Использованное топливо ИС может возвращаться в процесс FS2 или дополнительно обеспечиваться. Чистые реагенты также могут обеспечиваться в данный способ. Часть H₂, полученного в процессе синтеза, может быть использована для поддержания протекания способа синтеза. Альтернативно, H₂ может обеспечиваться извне. Способ синтеза FS1, FS2 дает топливо из боргидрида металла, представляющее собой NaBH₄ в этом примере.

[60] Топливо из боргидрида металла может быть использовано в способе получения энергии EP1, EP2, как показано на фигуре 2D. Блок механизма реакций EP1 содержит блоки механизмов реакций r1 и r2 с фигуры 2А или фигуры 2В. Часть или вся полученная вода может возвращаться на получение энергии. Топливо из боргидрида металла обычно может обеспечиваться в виде раствора боргидрида металла в сверхчистой воде вместе с гидроксидом металла, чтобы стабилизировать топливную смесь, так как боргидрид металла имеет тенденцию довольно быстро реагировать со сверхчистой водой.

[61] Два других примера представлены в связи с фигурой 3. Фигура 3 показывает энергетические уровни, вовлеченные в два

маршрута синтеза NaBH_4 на основе электролиза. Фигура показывает, что выбор NaOH в качестве исходного материала требует значительно меньше энергии по сравнению с выбором NaCl в качестве исходного материала. Требуемые энергии составляют 500 кДж и 3200 кДж соответственно. Способ с выбором NaH в качестве начальной точки был описан Brown и Schlesinger в US 2534533. Затем Ying Wu предложил заменить обычно применяемый NaCl на NaOH в способе электролиза в публикации, указанной в разделе уровня техники изобретения. Фигура 4 представляет схематичный вид реакционных стадий, включенных в способ, применяющий электролиз NaOH согласно схеме Ying Wu для синтеза NaBH_4 на левой стороне фигуры, и реакционный способ R с NaBH_4 и H_2O на правой стороне фигуры.

[62] Еще один пример объединения процесса синтеза S и реакционного процесса R показан на фигуре 5, которая показывает способ, который был предложен Richter и Jensen и который раскрывается в WO 2013/182208 A1. Способ основан на активации металла путем шарового измельчения и затем получения гидрида активированного металла, который растворяется в растворителе при низком давлении. Минкина раскрывает еще один пример в EP 1 787 952.

[63] Выше было описано, что несколько химических процессов может применяться в рабочем цикле данного изобретения, как показано на фигуре 1. Реакционный процесс R дает большее количество H_2 , чем процесс синтеза боргидрида металла S для такого же количества боргидрида металла, получаемого из процесса синтеза S, и ввода в реакционный процесс R. Поэтому, количество полученного боргидрида металла и H_2 будет увеличиваться со временем. Таким образом, данный способ представляет собой способ получения боргидрида металла и/или H_2 . Полученные боргидрид металла и H_2 могут выводиться из способа для применения в ином месте. Не весь боргидрид металла или H_2 следует отбирать из способа, иначе способ завершится. Поэтому следует контролировать или гарантировать иным образом, что минимальное количество боргидрида металла и H_2 сохраняется в способе. Этого можно достигать разными путями, например, путем компьютерного

контроля, путем сохранения запаса в отдельных контейнерах для хранения для запуска способа и для отвода из способа. В последнем примере контейнер для хранения для поддержания запуска способа поддерживают заполненным до желаемого уровня.

[64] Один вариант осуществления данного изобретения, в котором боргидрид металла выпускают из производственного цикла, показан на фигуре 6. Блок R-S представляет последовательные процессы R разложения боргидрида металла и получения H_2 и S синтеза боргидрида металла, как обсуждалось в отношении фигур 1-5. Полученный боргидрид металла подают в контейнер или бак T1. Боргидрид металла отбирают из этого бака T1 для следующего цикла реакции и процессов синтеза R-S. Бак T1 имеет заданную емкость, которая считается требуемой для поддержания запуска производственного цикла R-S. Любой избыточный боргидрид металла, который превышает емкость бака T1, перетекает в бак T2. Боргидрид металла, который отводится из производственного цикла, отбирается из этого бака T2. Показано, что $NaBH_4$ отбирают из бака T2 и обеспечивают на процесс (реактор) R разложения боргидрида металла и получения H_2 в комбинации с топливным элементом ТЭ потребителя. H_2O , полученную в топливном элементе ТЭ, подают обратно в реактор R потребителя, а реакционные продукты из реактора R потребителя подают обратно в цикл получения боргидрида металла R-S.

[65] Фигура 7 показывает другой вариант осуществления данного изобретения. Фигура показывает два производственных цикла R1-S1 и R2-S2. $NaBH_4$ смешивают с H_2O в смесителе M и подают в реакционные процессы R1 и R2. Показан только один смеситель M, но каждый производственный цикл также может быть оборудован своим собственным смесителем. Дополнительно, и кислота, и NaOH могут подаваться в смесь для регулирования реакционного процесса. Регулирование реакционного процесса путем добавления кислоты и/или боргидрида металла было описано в датской патентной заявке, требующей приоритет от NL 2015742 и упоминаемой ранее, содержания которых включены сюда посредством ссылки. Продукты реакции в использованном топливе ИТ и часть полученного H_2 подают на процессы синтеза S1, S2 вместе с теплом,

полученным в реакционном процессе R1, R2. Использованное топливо ИТ может возвращаться первым, если требуется. Часть H_2 , полученного в производственном цикле R2-S2, подают в топливный элемент ТЭ для получения электрической энергии. Топливный элемент может производить приблизительно 83 МДж/кг H_2 энергии. H_2 также может использоваться в угольной электростанции, которая была преобразована для использования H_2 в качестве топлива, и в этом случае количество полученной энергии составляет приблизительно 85 МДж/кг H_2 . Эксплуатационные расходы имеют тенденцию быть выше для топливного элемента по сравнению с преобразованной угольной электростанцией. Часть H_2 , полученного в производственном цикле R1-S2, подают в процесс синтеза S3 для получения $NaBH_4$ для использования в ином месте. Полученный $NaBH_4$ сохраняют в баке Т. Боргидрид металла может растворяться в воде, предпочтительно сверхчистой воде (СЧВ), которую модифицируют гидроксидом металла, чтобы получить стабильную топливную смесь, как было описано в датской патентной заявке, требующей приоритет от NL 2015742 и упомянутой ранее, содержание которых включено сюда посредством ссылки. Использованное топливо ИТ, возвращенное, если требуется, из одного или нескольких реакционных процессов разложения $NaBH_4$ и получения H_2 в ином месте, может возвращаться в процесс синтеза S3 или в другой процесс синтеза.

Эксперименты

[66] Нижеприведенные эксперименты и экспериментальные результаты обсуждаются в отношении приготовления топливной смеси для получения H_2 и получения H_2 из топливной смеси. Приводятся подробности об использованных материалах, реакционном оборудовании, экспериментах и их результатах.

Материалы

[67] Все химикаты заказывали от Sigma-Aldrich кроме сверхчистой воды (СЧВ), которую получали из Pure Water Group. Следующие химикаты использовали для приготовления растворов топлива и активатора.

Химикат	Сорт	Чистота	Порядковый №	№ партии.
боргидрид натрия	гранулированный, 10-40 меш	98%	452874	MKBR3579 V
гидроксид натрия	реактивный сорт, гранулы	≥98%	S5881	SZBF0550 V
концентрированная соляная кислота	на 1 л стандартного раствора 0,5 М HCl (0,5 Н)		38285	SZBF0560 V
сверхчистая вода (СЧВ)	ASTM тип E-1			

[68] Щелочной раствор готовили, отбирая 30,837 грамм СЧВ в стакан и добавляя 2,505 грамм NaOH, и перемешивая полученную смесь до полного растворения всех гранул NaOH.

[69] Раствор активатора готовили путем смешения концентрированной соляной кислоты с таким же количеством сверхчистой воды. 75,637 грамм концентрированной соляной кислоты взвешивали в стакане. 75,637 грамм СЧВ взвешивали в другом стакане, и соляную кислоту добавляли в СЧВ. Оба стакана омывали данным раствором, обеспечивая гомогенный раствор.

[70] 5 граммов топлива (также называется топливной смесью или топливным раствором) готовили путем смешения 3,331 грамм щелочного раствора с 1,666 грамм боргидрида натрия. Смесь перемешивали, пока в растворе не оставалось твердых веществ. Короткий нагрев смеси (несколько секунд на нагревательной плитке) помогал растворению твердого вещества. Величину pH топливного раствора определяли как pH=13,5. Окончательный состав топлива для генерации H₂, использованного в экспериментах, дается ниже.

Соединение	Количество (грамм)	масс. %
NaBH ₄	1,666	33,34
NaOH	0,250	5,00
UPW	3,081	61,66
Всего:	4,997	100,00

Реакционная установка

[71] Реакционная установка показана на фигурах 8-11. Реакционная установка содержит реакционный сосуд 1 из нержавеющей стали (имеющий объем 182,4±1,5 мл) с тефлоновой вставкой 2. Тефлоновая вставка 2 представляет собой реальный контейнер для реакционной смеси и заменялась новой в каждой реакции. Сверху реакционного сосуда обеспечены датчик давления 3, датчики температуры 4, 5 (термопары) для газовой и жидкой фазы соответственно, перегородка 6 и вентиль 7. Датчики 3, 4 и 5 присоединяли к компьютеру для сбора данных.

[72] Параметры для использованных датчика давления и датчиков температуры даются ниже.

Назначение	Тип датчика	Диапазон	Калиброванный диапазон	Точность
Давление	АЕ датчики ATM 2,5 бар абс	0-2,5 бар	0-2,4 бар	0,0125 бар
Температура реакционной среды	Omega engineering Type T	-250-350°C	0-100°C	1.4°C
Температура газовой среды	Omega engineering Type T	-250-350°C	0-100°C	1.4°C

[73] Датчики калибровали и протоколы калибровки даны в таблицах ниже.

Датчик давления			
Результаты полиномиальной аппроксимации набора входных данных. Аппроксимация функцией: $Y=a+b \cdot X$			
a=-3,33977748360518E+0001		CC=0,999993998801983	
b= 2,51274942241271E+0004		Линейность : +0,169% ; - 0,185%	
СТАТИСТИКА			
ввод :	10 точек	вывод:	10 точек
минимальная	7,69999E-01	максимальная	0,44010720
величина X:		ошибка LSO:	‰
максимальная	9,5990000	средняя ошибка	0,16192703
величина X:		LSO:	‰
минимальная	1,92600E+04	максимальная	0,18505821
величина Y:		ошибка FSO:	‰
максимальная	2,40960E+05	средняя ошибка	0,07577616
величина Y:		FSO:	‰
		стандартное	261,389619
		отклонение:	04
Сигнал усилителя термодпары температуры жидкой реакционной среды (T_{liq})			
Результаты полиномиальной аппроксимации набора входных данных. Аппроксимация функцией: $Y=a+b \cdot X$			
a= 2,73696307682517E+0002		CC=0,999978525273946	
b= 1,50113170585922E+0001		Линейность : +0,047% ; - 0,146%	
СТАТИСТИКА			
ввод :	11 точек	вывод:	11 точек
минимальная	0,00000E+00	максимальная	0,19960360
величина X:		ошибка LSO:	‰
максимальная	6,6420000	средняя ошибка	0,04954811
величина X:		LSO:	‰
минимальная	273,1500000	максимальная	0,14630571
величина Y:		ошибка FSO:	‰

максимальная величина Y:	373,1500000	средняя ошибка FSO:	0,04024681 %
		стандартное отклонение:	0,22911342
Сигнал усилителя термопары температуры газовой реакционной среды (T_{gas})			
Результаты полиномной аппроксимации набора входных данных. Аппроксимация функцией: $Y=a+b \cdot X$			
a=	2,72150413620245E+0002	СС=	0,999999761705112
b=	1,50265967609884E+0001	Линейность :	+0,012% ; - 0,006%
СТАТИСТИКА			
ввод :	11 точек	вывод:	11 точек
минимальная величина X:	6,55000E-02	максимальная ошибка LSO:	0,01282300 %
максимальная величина X:	6,7220000	средняя ошибка LSO:	0,00551510 %
минимальная величина Y:	273,1500000	максимальная ошибка FSO:	0,01179027 %
максимальная величина Y:	373,1500000	средняя ошибка FSO:	0,00469818 %
		стандартное отклонение:	0,02412944

[74] Вентиль 7 присоединяли к четверному соединителю 8. Две газохроматографических (ГХ) ампулы 9, 10, каждая по 50 мл, присоединяли к четверному соединителю 8 с соответствующими вентилями между ампулой и соединителем. Дополнительно, другой вентиль 11 присоединяли к четверному соединителю 8, позволяя добавление газов в реакционный сосуд 1 и вакуумирование из него.

[75] Перед началом экспериментов трубы и ГХ ампулы были под вакуумом. Как только вставку с топливом помещали в реакционный сосуд 1, трубы и реакционный сосуд заполняли азотом (класс чистоты N50, Air Liquid) при атмосферном давлении. Воздух удаляли попеременным добавлением азота (5 бар) и применением

вакуума три раза последовательно, затем вводили азот (5 бар) и, в конце, открывали вентиль вакуумирования газа, пока давление внутри сосуда не уравнивалось с окружающим давлением. Когда реакционная установка содержала топливо и была заполнена азотом, установка была готова для впрыскивания активатора с помощью шприца 12, проходящего сквозь перегородку 6, во вставку 2 внутри реакционного сосуда 1.

Проведение экспериментов

[76] Эксперименты по генерации H_2 выполняли три раза 29 октября 2015, следуя протоколу 15EM/0678 института TNO в Нидерландах. Топливо вводили во вставку 2, и реактор 1 заполняли азотом, как описано выше. Чтобы добавить раствор активатора, выполняли следующие стадии. Сначала чистый одноразовый шприц 12 (имеющий объем 2 мл) оборудовали одноразовой иглой из нержавеющей стали (имеющей внутренний диаметр 0,9 мм). Шприц промывали раствором активатора, не оставляя воздуха в шприце или игле. Определяли массы промытого шприца. Скидывали баланс со шприцом, и шприц заполняли требуемым количеством активатора (также называется раствором активатора или активирующей смесью). Определяли массу шприца плюс активатор. Затем шприц медленно опустошали (на протяжении 20–40 секунд) в тефлоновую вставку 2 путем впрыскивания через перегородку 6, не позволяя газу проникать в шприц или иглу. Когда добавление активатора завершали, шприц удаляли и взвешивали. Точное количество добавленного активатора определяли путем вычитания массы опустошенного шприца из объединенной массы шприца и активатора. Точные количества топлива и активатора, добавленных в экспериментах, даны ниже.

Название эксперимента	Топливо [грамм]	Активатор [грамм]
YREvG119	0,2008	0,3352
YREvG120	0,1993	0,3331
YREvG121	0,2001	0,3554

[77] ГХ ампулы заполняли газовой смесью из реакционного сосуда приблизительно через 30 минут после того, как давление в

сосуде считали стабильным (обычно приблизительно 15 минут после завершения добавления активатора). Эксперимент YREvG119 был закончен раньше из-за неисправного срабатывания программы сбора данных. Полное время сбора данных от момента добавления активатора было 1610 секунд (26,7 минут). Эксперимент показал стабильное давление в реакционном сосуде и, следовательно, эксперимент посчитали успешным. ГХ ампулы заполняли, открывая вентили, подсоединяющие ампулы к четверному соединителю и реакционному сосуду. Вследствие вакуума, сохраняющегося в ампулах, они быстро заполнялись газовой фазой, когда открывали их соответствующие вентили. Заполненным ампулам позволяли уравниваться в течение 5 минут, затем их соответствующие вентили закрывали, и ампулы посылали на анализ с помощью газовой хроматографии (ГХ).

[78] После заполнения ГХ ампул любое избыточное давление в реакционном сосуде выпускали и сосуд открывали. Удаляли тефлоновую вставку. Твердый остаток во вставке 2 сушили в вакуумной печи при 30°C.

Профили температуры и давления

[79] Профили температуры и давления экспериментов YREvG119, YREvG120 и YREvG121 даны на фигурах 12-14 соответственно. Реакция начиналась, когда добавляли активатор, что показано буквой S вместе со временем в секундах после начала проведения экспериментов на фигурах 12-14. За этим следовал быстрый рост температуры жидкости (T_{liq}), которая достигала пика при 75-77°C. Одновременно, давление газа показывало быстрый рост, указывая на получение газа. Полученное стабильное давление и соответствующая температура, а также начальное давление и температура даны ниже.

Название эксперимента	P_{start} [бар]	T_{start}^1 [°C]	P_{end} [бар]	T_{end} [°C]
YREvG119	1,03	25,3	1,92	24,8
YREvG120	1,03	26,2	1,96	25,0
YREvG121	1,04	25,8	1,97	25,1

¹ T_{start} была выше из-за предварительной промывки азотом и применения вакуума

[80] Увеличение температуры газа (T_{gas}) продолжалось гораздо меньше из-за быстрого охлаждения посредством взаимодействия со стенками реакционного сосуда.

Результаты газовой хроматографии (ГХ)

[81] Кривая газохроматографического анализа (ГХ) для эксперимента YPEvG121 приведена на фигуре 16 в качестве примера. Анализ приведен в отчете 15EM/0712 института TNO в Нидерландах. Следующая таблица показывает результаты анализа кривой на фигуре 16.

Время зад. [мин]	Тип	Площадь [25 мкВ с]	Колич/Площадь	Количество [об. %]	Название
2,932		-			диоксид углерода (CO ₂)
4,527		-			аммиак (NH ₃)
22,217	ВВ	1319,35925	3,44871e-2	45,50090	водород (H ₂)
23,572	ВВ	652,65613	8,44455e-4	5,51139e-1	кислород (O ₂)
26,146	ВВ	6,81704e4	7,76071e-4	52,90504	азот (N ₂)
28,397		-			метан (NH ₄)
31,683		-			монооксид углерода (CO)
Всего:				98,95708	

[82] Концентрации водорода (H₂) и азота (N₂), полученные из газохроматографических измерений, приведены в таблице ниже.

Название эксперимента	H ₂ газ [об. %]	N ₂ газ [об. %]	Другие [об. %]
YPEvG119	45,3	53,2	1,5
YPEvG120	45,2	52,9	1,9
YPEvG121	45,5	52,8	1,7

[83] Так как установку промывали азотом перед каждым тестом, другие газы в анализах происходили, главным образом, от реакции внутри сосуда. Как можно видеть из вышеприведенной

таблицы, ГХ измерение детектировало почти исключительно газообразный водород и газообразный азот. Небольшие количества воды и кислорода также детектировали. Кислород и, в потенциально меньше степени, вода уже присутствовали перед объединением топлива и раствора активатора и, следовательно, включены в начальное давление.

Результаты рентгеновской дифракции (XRD)

[84] Остаток от реакции перед сушкой представлял собой серое вещество. После сушки в вакууме получали белое вещество. Твердое вещество, полученное из эксперимента YPEvG119, показано на фигуре 15. Этот белый остаток из эксперимента YPEvG119 анализировали, используя рентгеновскую дифракцию (XRD).

[85] Твердые остатки экспериментов качественно оценивали с помощью XRD. XRD ограничивалось идентификацией кристаллических соединений. Ни одна из дифрактограмм не показывала больших количеств аморфных соединений. XRD дифрактограммы даны на фигуре 17. Было обнаружено, что три библиотечных спектра хорошо перекрываются с измеренным спектром. Кристаллические вещества, соответствующие этим идентифицированным табличным спектрам, даны в таблице ниже.

	Название эксперимента	Химическая формула	Имя вещества
	PDF 00-007-0277	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	тинкалкконит, син
	PDF 00-005-0628	NaCl	галит, син
	PDF 01-075-2259	$\text{Na}_2\text{ClB}(\text{OH})_4$	типлеит, син

Целое число в первом столбце таблицы выше использовали, чтобы идентифицировать пики соответствующего спектра на фигуре 17. Таким образом, пики, обозначенные '2', соответствуют спектру PDF 00-005-0628, соответствующему NaCl . Аналитический отчет XRD анализа также представлен в отчете 15EM/0712 института TNO в Нидерландах.

Обсуждение

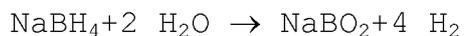
[86] ГХ результаты показывают, что полученный газ почти полностью представляет собой газообразный водород во всех экспериментах. Следовательно, увеличение давления может быть

использовано для определения абсолютной величины полученного газообразного водорода (применяя закон идеального газа, который применим из-за низких давлений). Вычисляли мольные количества газообразного водорода, а также начальные мольные количества газообразного азота. Обе величины переводили в соответствующие объемные проценты и сравнивали с ГХ результатами. Эти вычисленные мольные количества и объемные проценты водорода и азота даны в таблице ниже.

Название эксперимента	На основании давления [моль]		На основании давления [об. %]		Результаты ГХ [об. %]	
	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂
YPEvG119	0,0076	0,0066	53	47	53	45
YPEvG120	0,0075	0,0069	52	48	53	45
YPEvG121	0,0076	0,0069	53	47	53	46

[87] Вычисленные объемные проценты согласуются с измеренными объемными процентами ГХ экспериментов. ГХ результаты по водороду показывают меньшую концентрацию газообразного водорода. Следовательно, количества водорода, вычисленные из величин давления, следует рассматривать как максимальные значения.

[88] В таблице ниже вычисленные количества водорода сравниваются с теоретическими максимальными количествами водорода, которые могут быть получены из боргидрида натрия согласно уравнению реакции, используя массу NaBH₄, использованного в топливе (данное отношение называется выходом):



Это идеальное уравнение реакции разложения боргидрида натрия. Реальная реакция может отличаться (также показано результатами XRD). Однако для сравнения с теоретическим максимумом это уравнение реакции является подходящим. Таблица ниже также дает отношение массы полученного газообразного водорода и полной массы топлива и использованного раствора активатора (называется эффективностью):

Название эксперимента	H ₂ [моль]	теоретический H ₂ [моль]	Выход [мол. %]	Топливо [грамм]	Активатор р [грамм]	Эффективность [масс. %]
YREvG119	0,0066	0,0071	93	0,2008	0,3352	2,5
YREvG120	0,0069	0,0070	98	0,1993	0,3331	2,6
YREvG121	0,0069	0,0071	98	0,2001	0,3554	2,5
Среднее ::	-	-	96	-	-	2,5

[89] Полученные выходы близки к теоретическому максимуму 100%. Эксперимент YREvG119 имел меньший выход, чем два других эксперимента. Не было обнаружено никакой прямой причины, но кажется вероятной утечка части H₂. Вряд ли это связано с более коротким временем измерения, так как давление было уже постоянным (и реакция завершилась) в течение значительного количества времени, как можно видеть также на фигуре 12.

Выводы

[90] Целью данных экспериментов было подтвердить, производит ли данная топливная смесь газообразный водород, когда приводится в контакт с активирующим раствором.

[91] ГХ анализ показывает, что получается преимущественно газообразный водород. Детектировали газообразный азот и водород с небольшими количествами кислорода и воды. Увеличение давления можно было приписать получению H₂, и его использовали для определения количества полученного H₂. Полученные величины следует рассматривать как максимальные величины.

[92] Топливо в реакции с активирующим раствором производит газообразный водород со средним выходом 96 мол.% от теоретического максимума, причем практический максимум составляет 98 мол.% из-за особенностей использованного NaBH₄, и эффективность 2,5 масс.% относительно полной массы объединенного топлива и активирующего раствора. В этом случае обеспечивают передозировку кислоты и воды, чтобы получить максимальную конверсию водорода за самый короткий возможный период времени после впрыскивания.

[93] XRD анализ показывает, что никакого боргидрида натрия или других кристаллических боргидридов не оставалось после

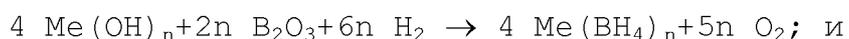
реакции. Обнаруженные минералы предпочтительно представляли собой поваренную соль и бораты натрия. Это показывает, что реакция достигла завершения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

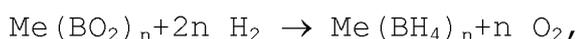
1. Способ получения, по меньшей мере, одного из боргидрида металла и H_2 , включающий следующие стадии:

А. получают боргидрид металла в процессе синтеза (S, S1, S2, S3), в котором H_2 является реагентом, с помощью, по меньшей мере, одной из стадий, на которых:

A1. обеспечивают гидроксид металла, B_2O_3 и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, необязательно боргидрид металла и O_2 согласно общему уравнению реакции



A2. обеспечивают бороксид металла и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, особенно боргидрид металла и O_2 , согласно общему уравнению реакции



где Me представляет собой металл, а n обозначает валентность иона металла;

В. получают H_2 в процессе химической реакции (R, R1, R2), в которой боргидрид металла и/или бороксид металла, полученный на стадии А, и H_2O являются реагентами, причем количество H_2 , получаемое на стадии В, больше, чем количество H_2 , требуемое в качестве реагента на стадиях А1 и/или А2 для таких же количеств боргидрида металла и бороксида металла соответственно в качестве реагента и продукта реакции на стадиях В и А соответственно; и

С. обеспечивают H_2 , полученный на стадии С, на стадию А, и повторяют стадии А, В и С,

при этом часть, по меньшей мере, одного из боргидрида металла и/или бороксида металла и H_2 , полученных на стадиях А и В соответственно, выводят, оставляя некоторое количество боргидрида металла и H_2 соответственно, чтобы позволять повтор стадий А, В и С.

2. Способ по предыдущим пунктам, в котором стадия А требует энергию в форме тепла, при этом энергию в форме тепла получают на стадии В, и тепло, производимое на стадии В, по меньшей мере, частично обеспечивают на стадию А.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором процессы стадий А и В выбирают так, что продукты реакции стадии В являются реагентами стадии А.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором процессы стадий А и В выбирают так, что продукты реакции стадии В являются реагентами стадии А согласно, по меньшей мере, одному из общих уравнений химических реакций для стадии химической реакции:



5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором отношение боргидрида металла и H_2O выбирают так, чтобы получать, по меньшей мере, одно из

- увеличения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой,

по меньшей мере, один из

- реагентов стадии А и
- реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором отношение мольных количеств боргидридных групп BH_4 в боргидриде металла и H_2O составляет, по меньшей мере, $BH_4:H_2O=2:5$.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором, по меньшей мере, один компонент из катализатора и кислоты добавляют на стадии В, чтобы ускорять, по меньшей мере, одну химическую реакцию в процессе химической реакции, чтобы получать, по меньшей мере, одно из

- увеличения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой,

по меньшей мере, один из

- реагентов стадии А и
- реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором гидроксид металла добавляют на стадии В, чтобы получать, по

меньшей мере, одно из

- уменьшения скорости получения H_2 и
- получения продуктов реакции, которые представляют собой,

по меньшей мере, один из

-- реагентов стадии А и

-- реагентов процесса рециркуляции, дающего реакционные продукты, которые являются реагентами стадии А.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором стадию А выполняют в первом устройстве, стадию В выполняют во втором устройстве, некоторое количество боргидрида металла обеспечивают из первого устройства во второе устройство, и некоторое количество H_2 обеспечивают из второго устройства в первое устройство для циклического выполнения стадий А и В в первом и втором устройствах.

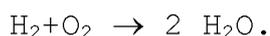
10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором H_2O обеспечивают в виде сверхчистой воды СЧВ.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором СЧВ удовлетворяет, по меньшей мере, одному из следующего: имеет электропроводность ниже 1 мкСм/см, особенно ниже 0,5 мкСм/см, особенно ниже 0,1 мкСм/см, особенно ниже 0,06 мкСм/см; и имеет класс ASTM тип E-1 вода для электроники и полупроводников или лучше.

12. Способ получения энергии, включающий стадии на которых:

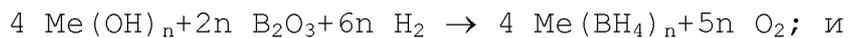
- получают H_2 с помощью способа по любому из предыдущих пунктов; и

- обеспечивают H_2 из предыдущей стадии и O_2 , чтобы позволять химической реакции протекать и давать энергию, необязательно согласно уравнению реакции

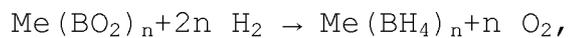


13. Способ получения боргидрида металла, включающий, по меньшей мере, одну из стадий, где

- обеспечивают гидроксид металла, B_2O_3 и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, необязательно боргидрид металла и O_2 , где синтез протекает согласно уравнению реакции



- обеспечивают бороксид металла и H_2 так, чтобы позволять протекать процессу синтеза и давать боргидрид металла, особенно боргидрид металла и O_2 ; согласно общему уравнению реакции



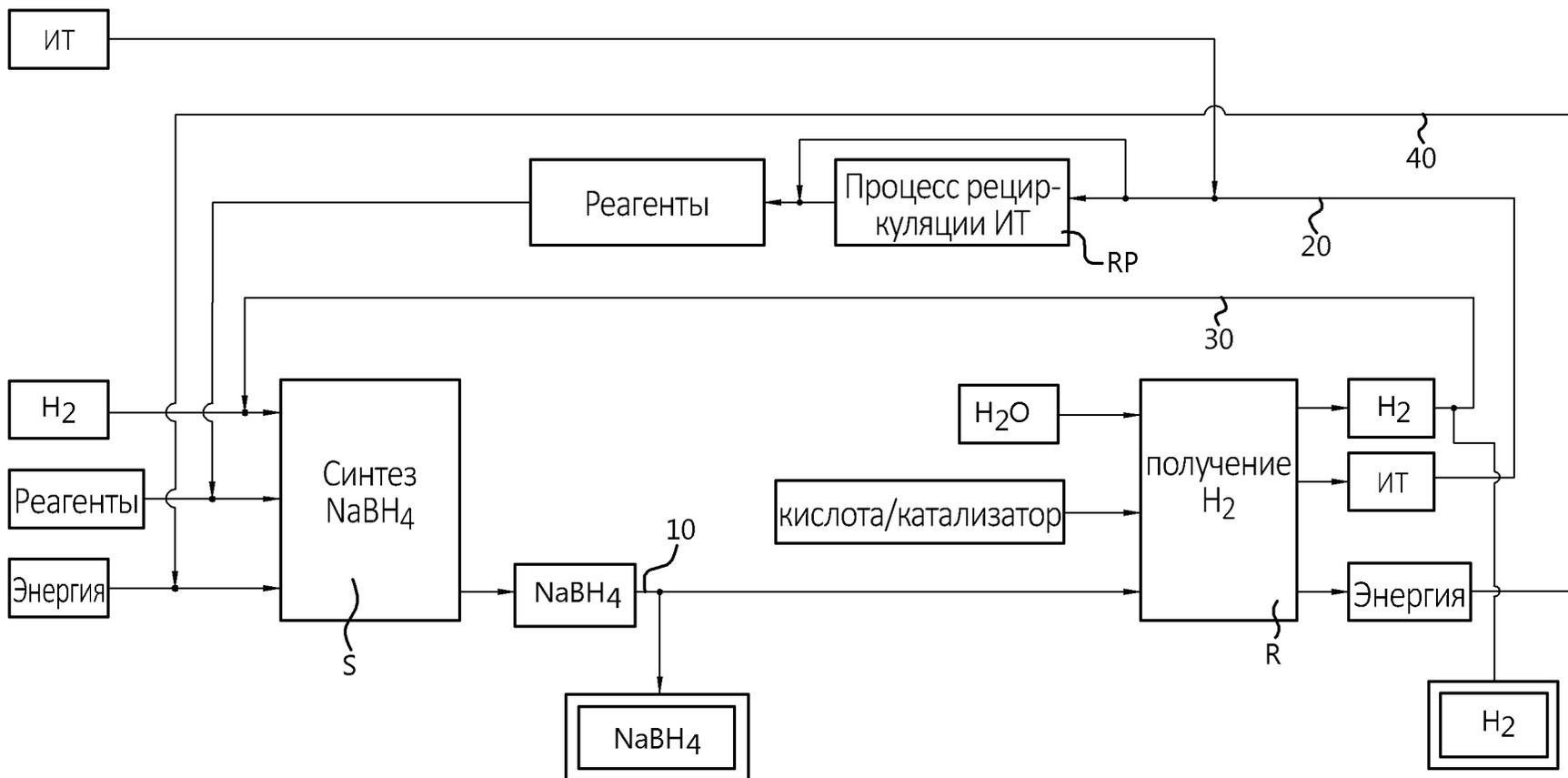
где Me представляет собой металл, а n обозначает валентность иона металла.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором металл Me представляет собой, по меньшей мере, один металл из лития Li , натрия Na и калия K .

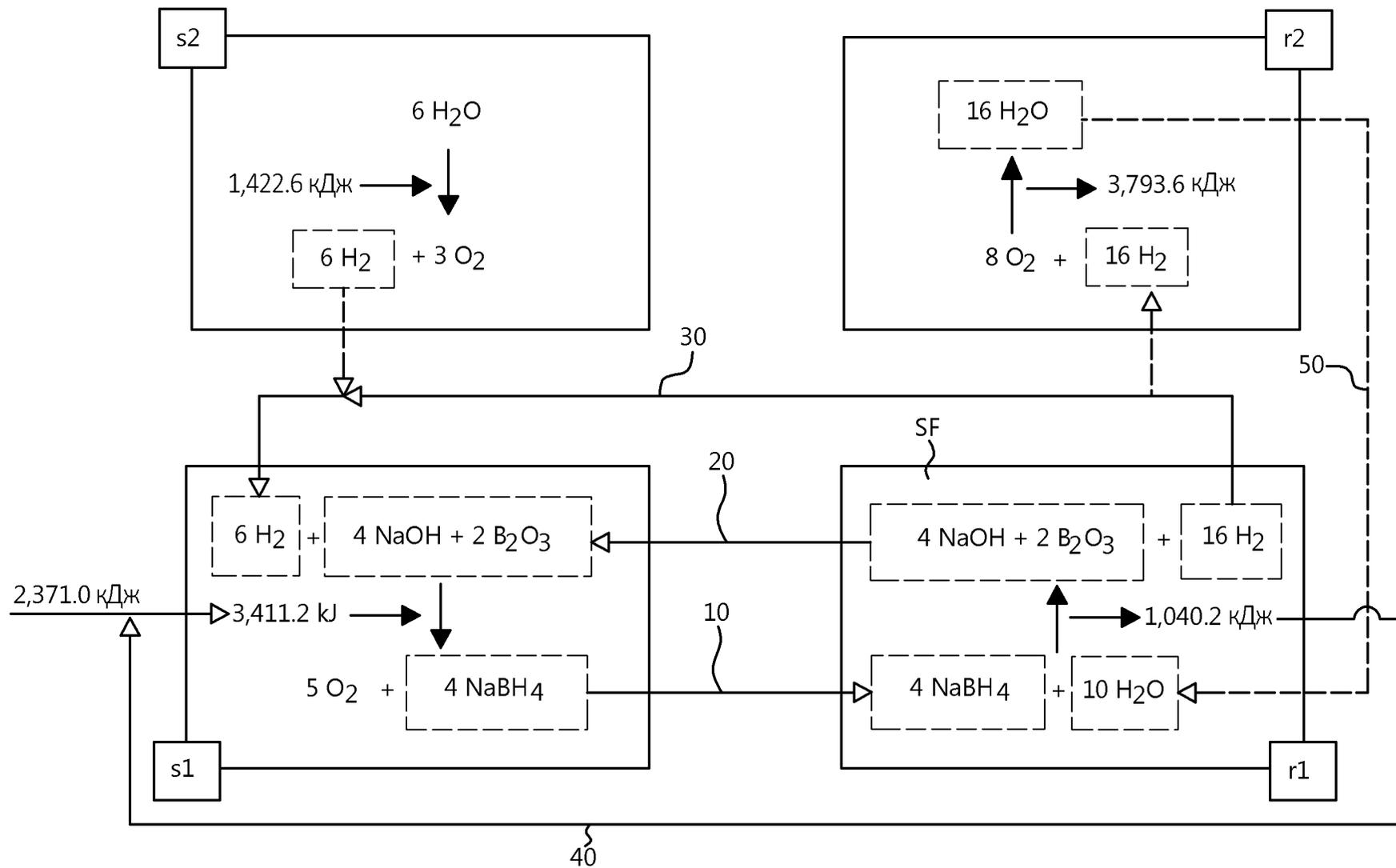
15. Устройство для выполнения способа по любому из предыдущих пунктов.

По доверенности

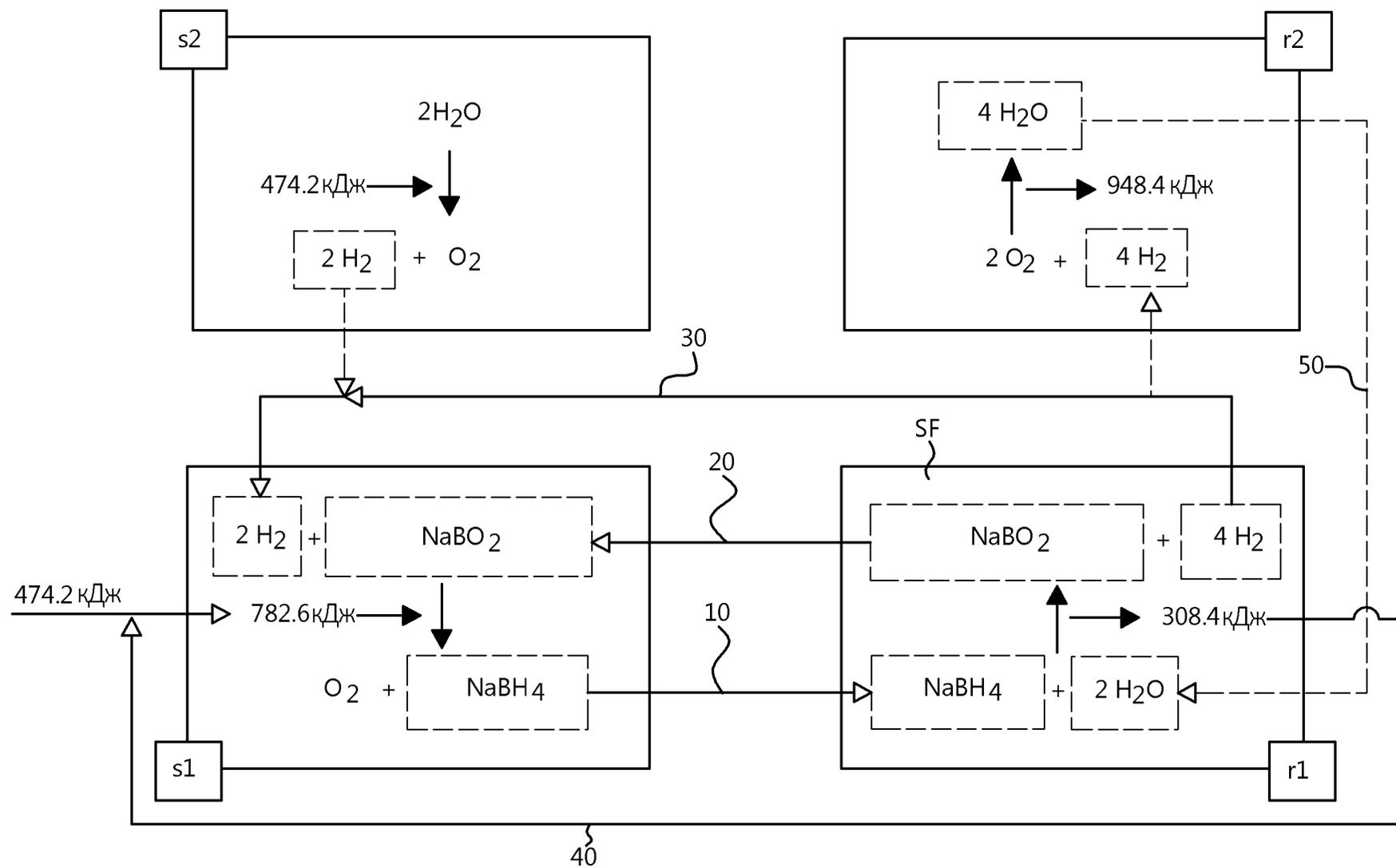
ФИГ. 1



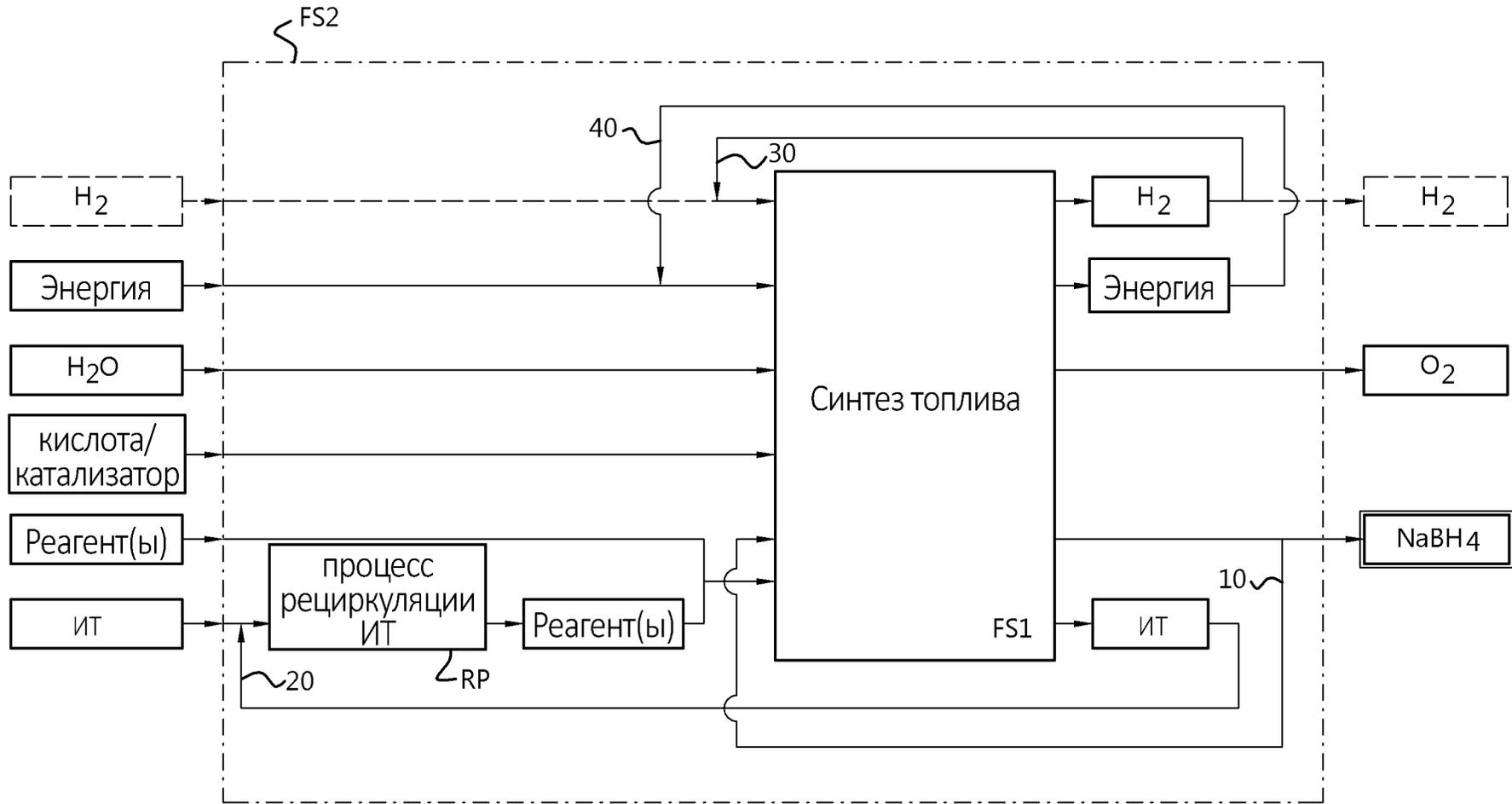
ФИГ. 2А



ФИГ. 2В



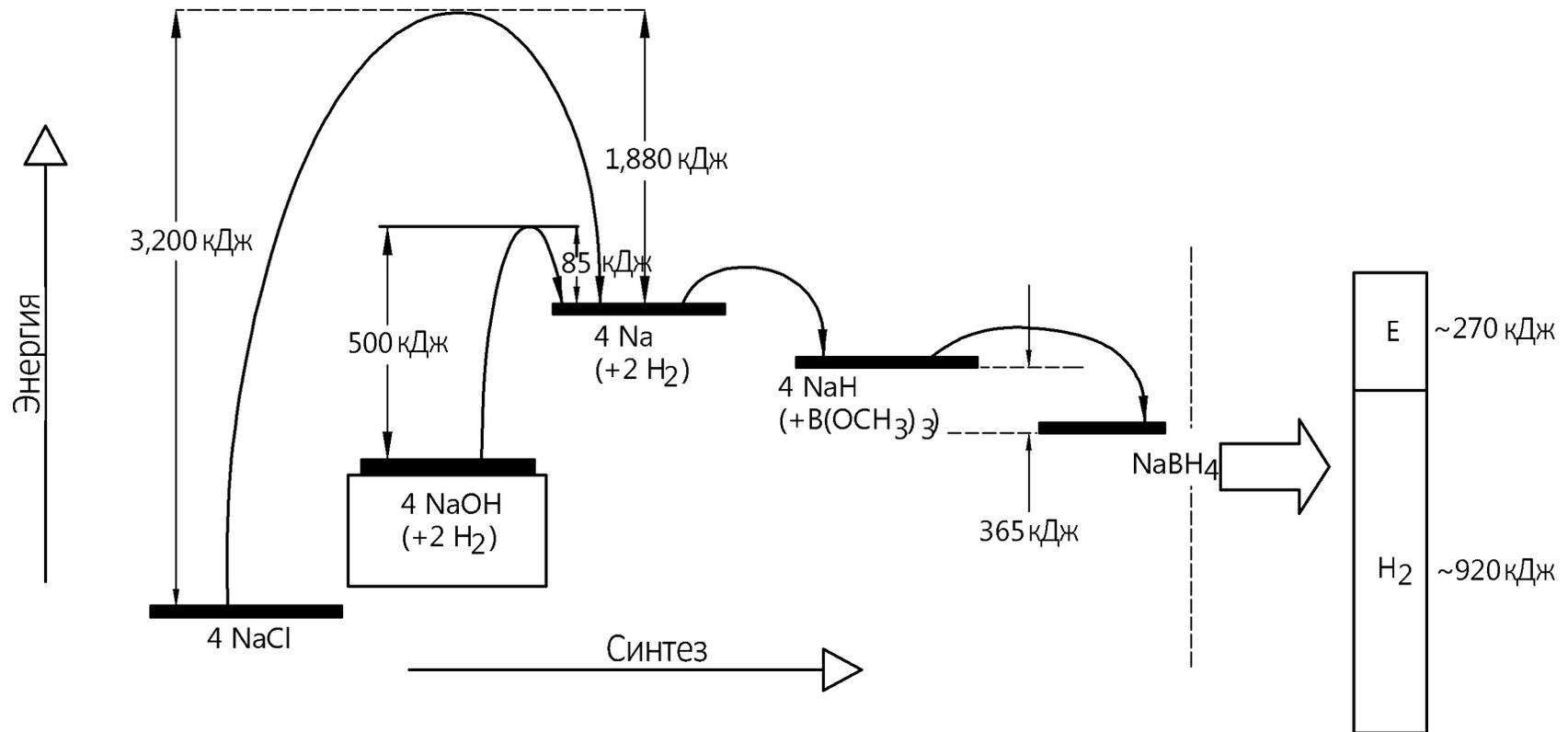
ФИГ. 2С



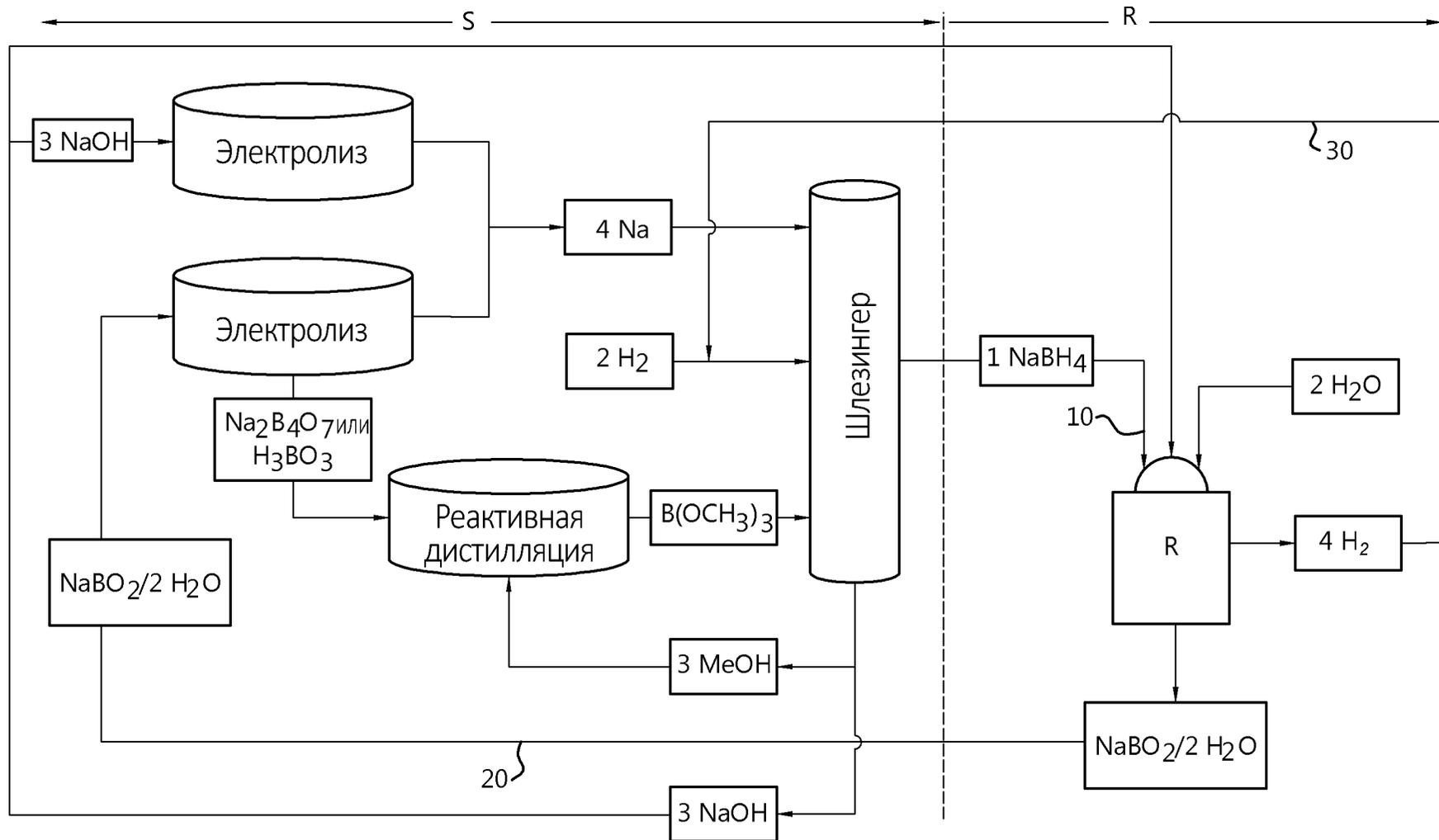
ФИГ. 2D



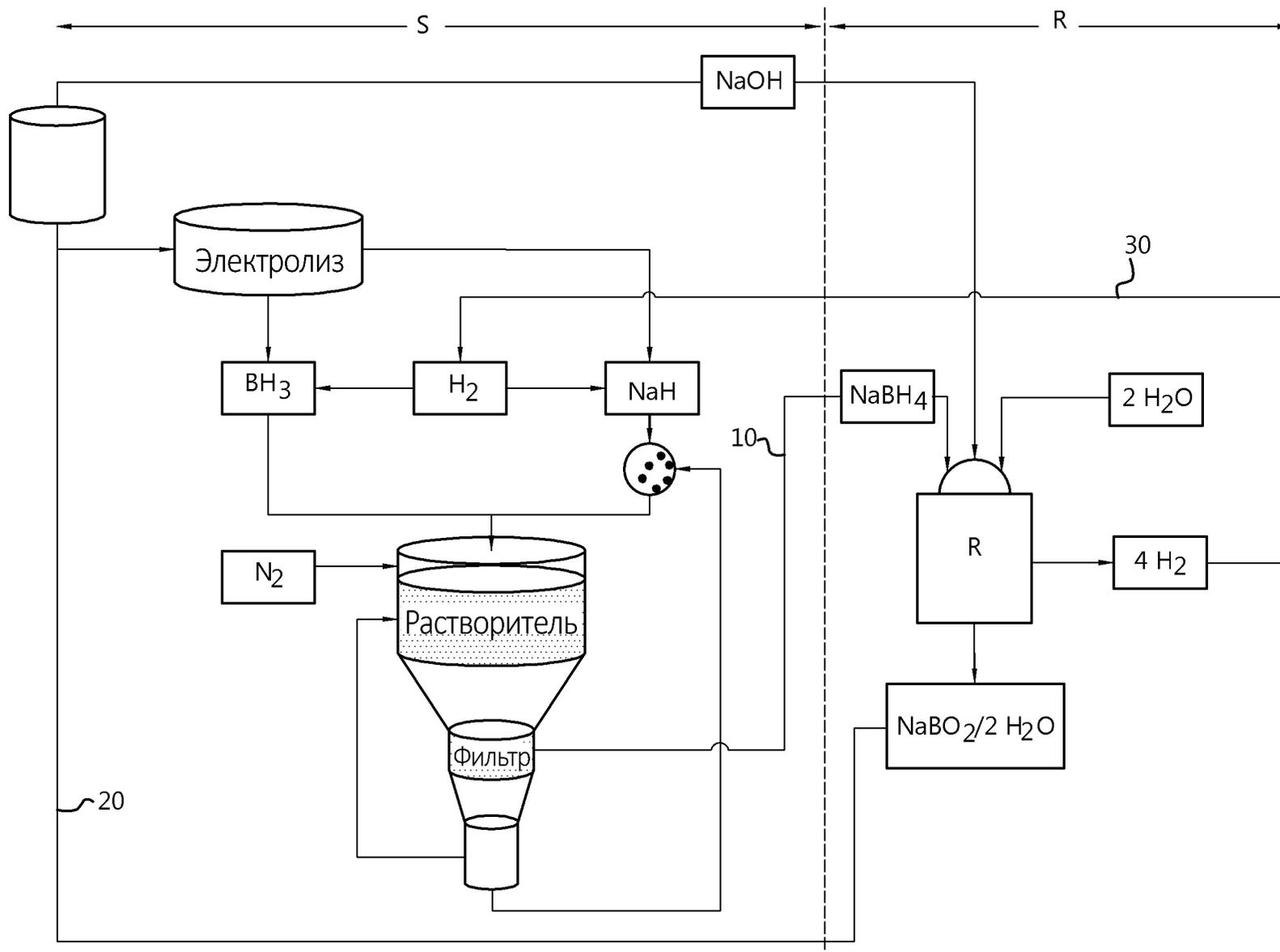
ФИГ. 3



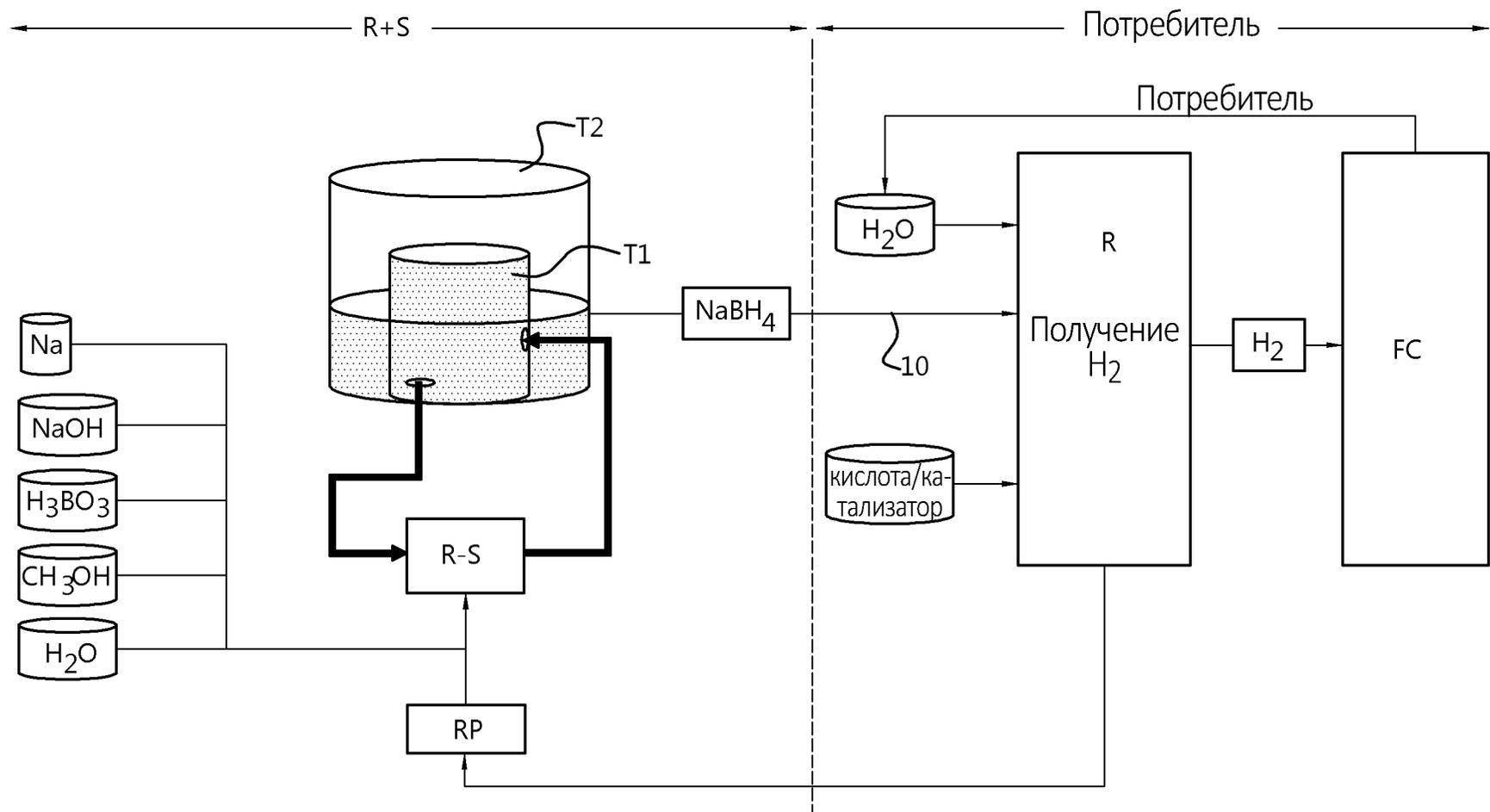
ФИГ. 4



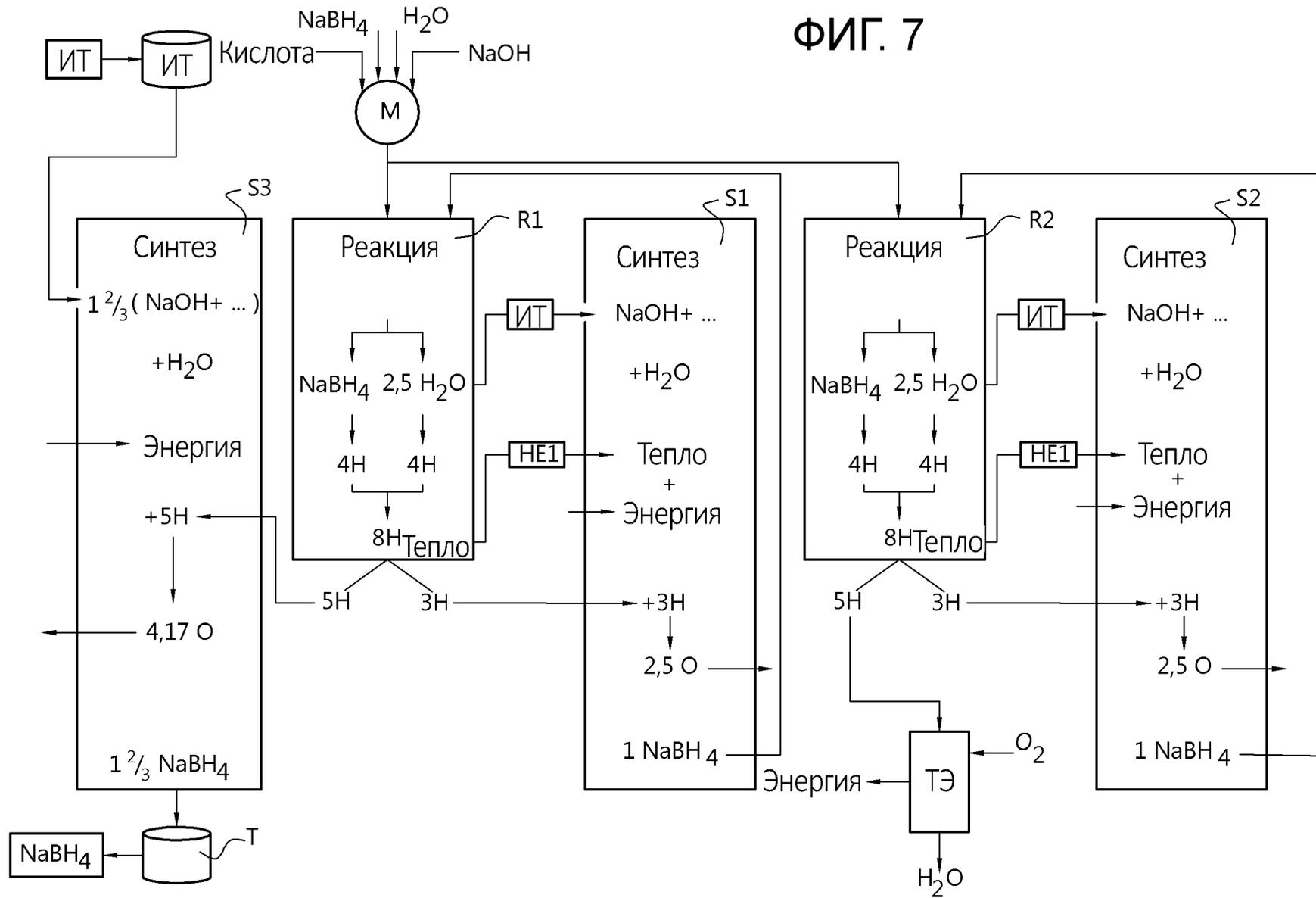
ФИГ. 5



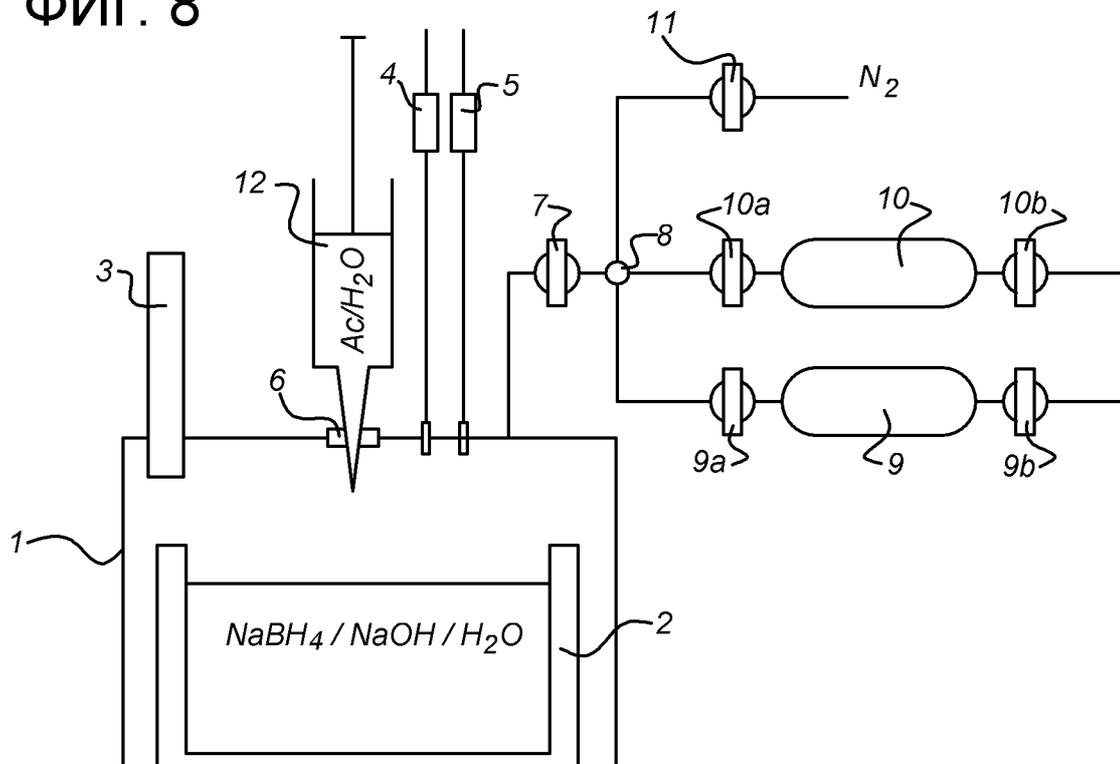
ФИГ. 6



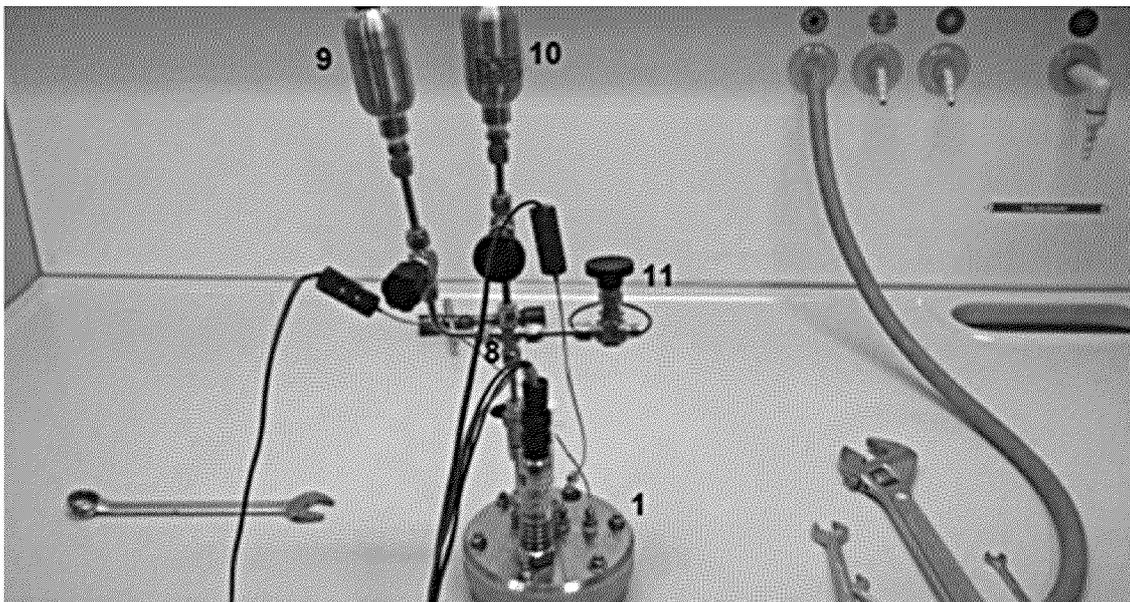
ФИГ. 7



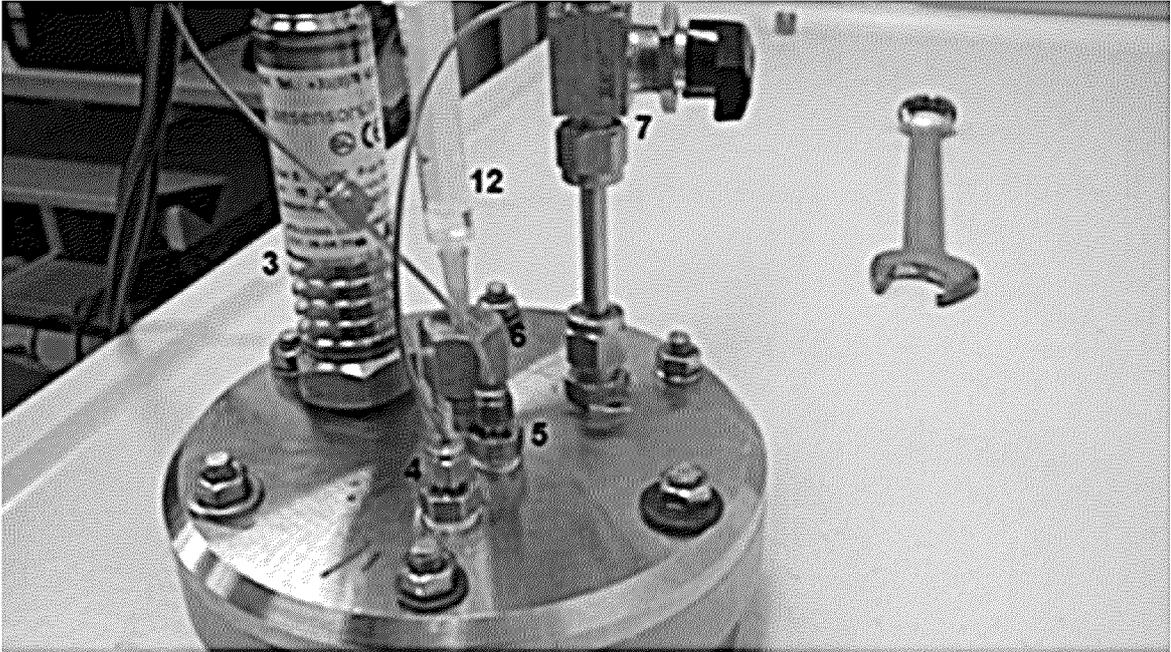
ФИГ. 8



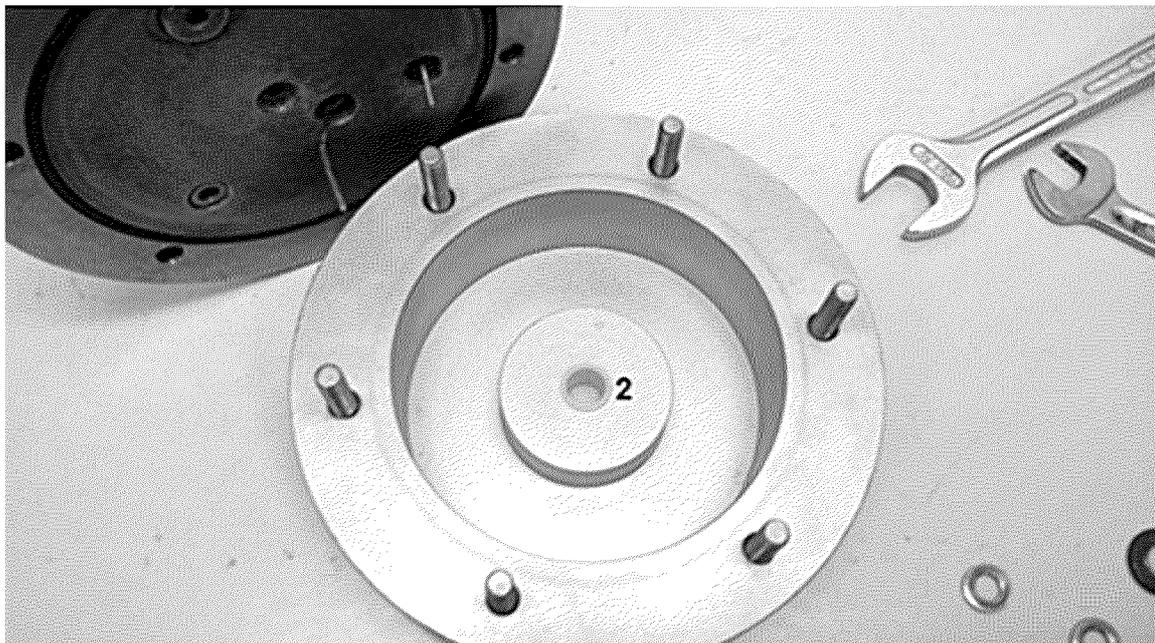
ФИГ. 9



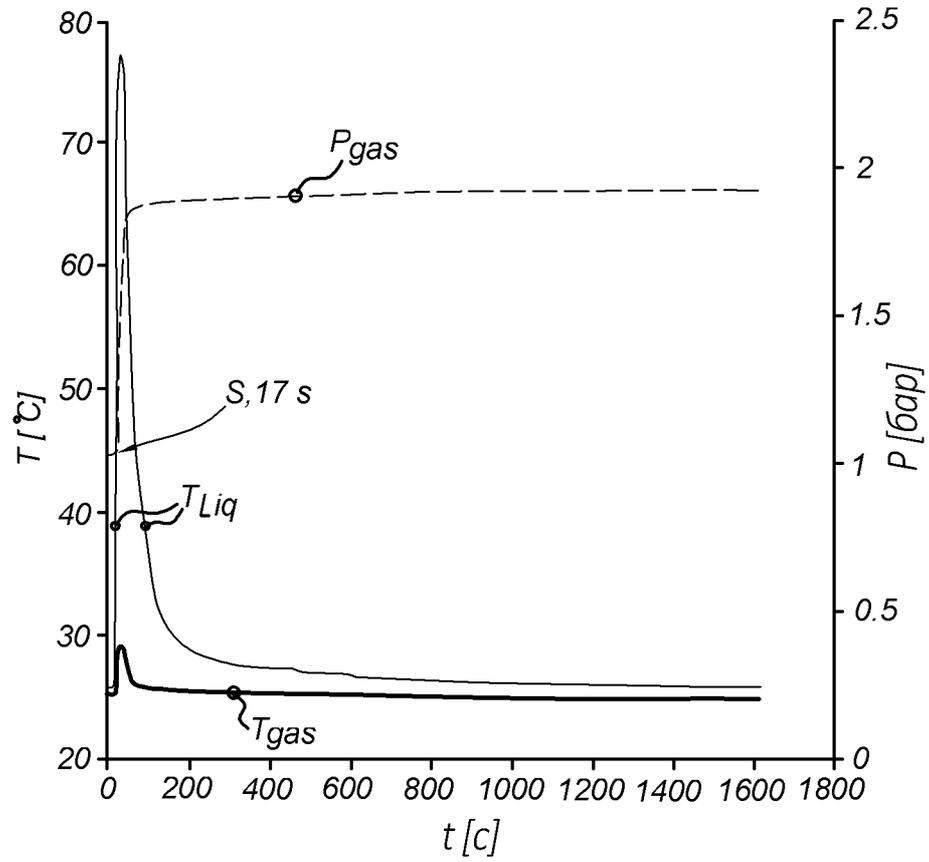
ФИГ. 10



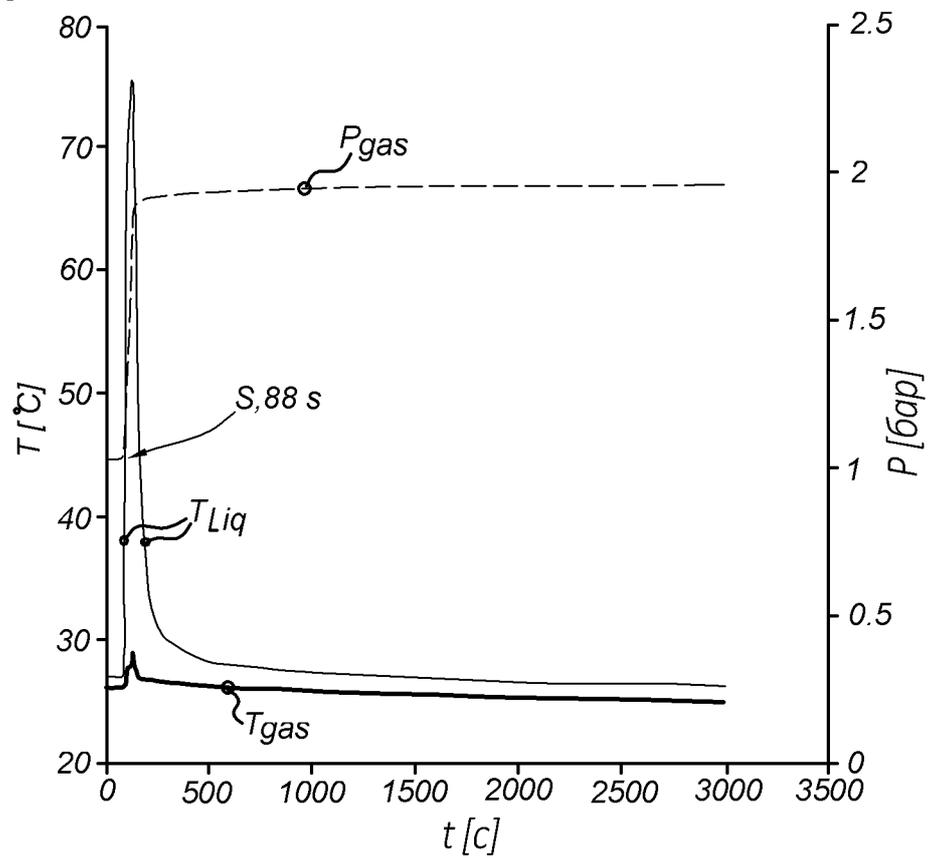
ФИГ. 11



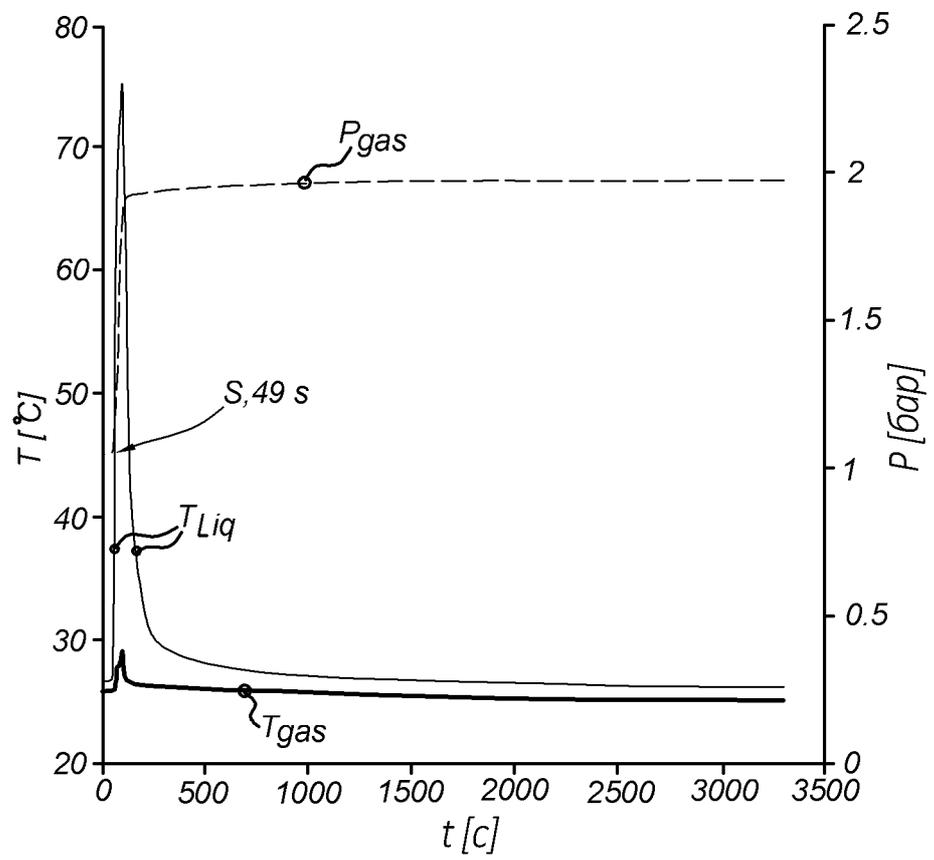
ФИГ. 12



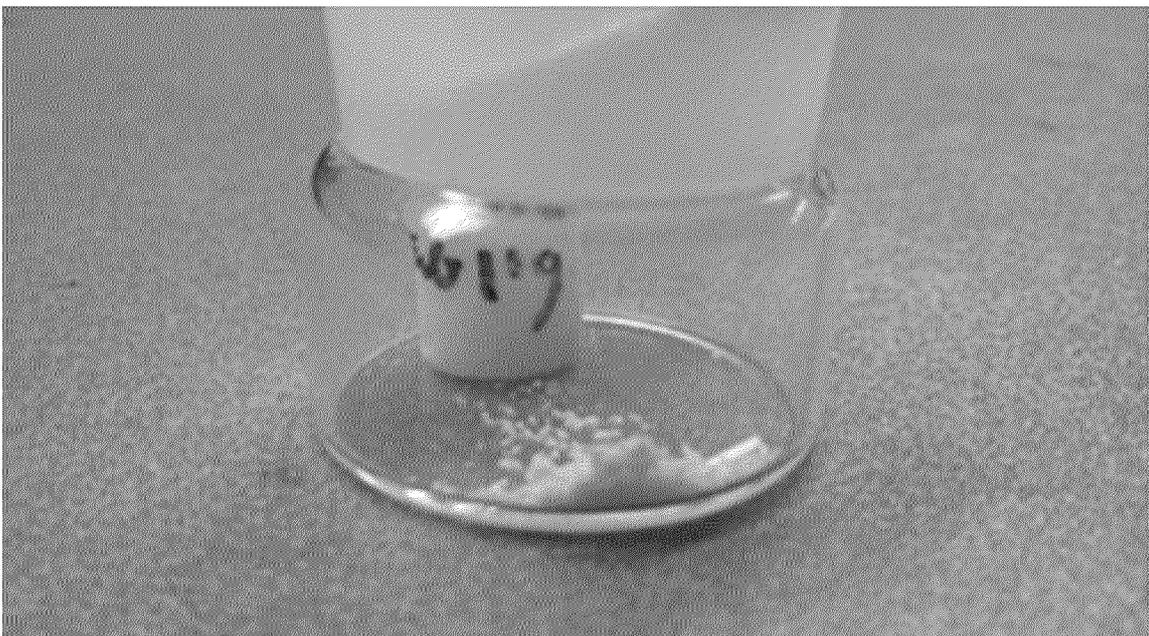
ФИГ. 13



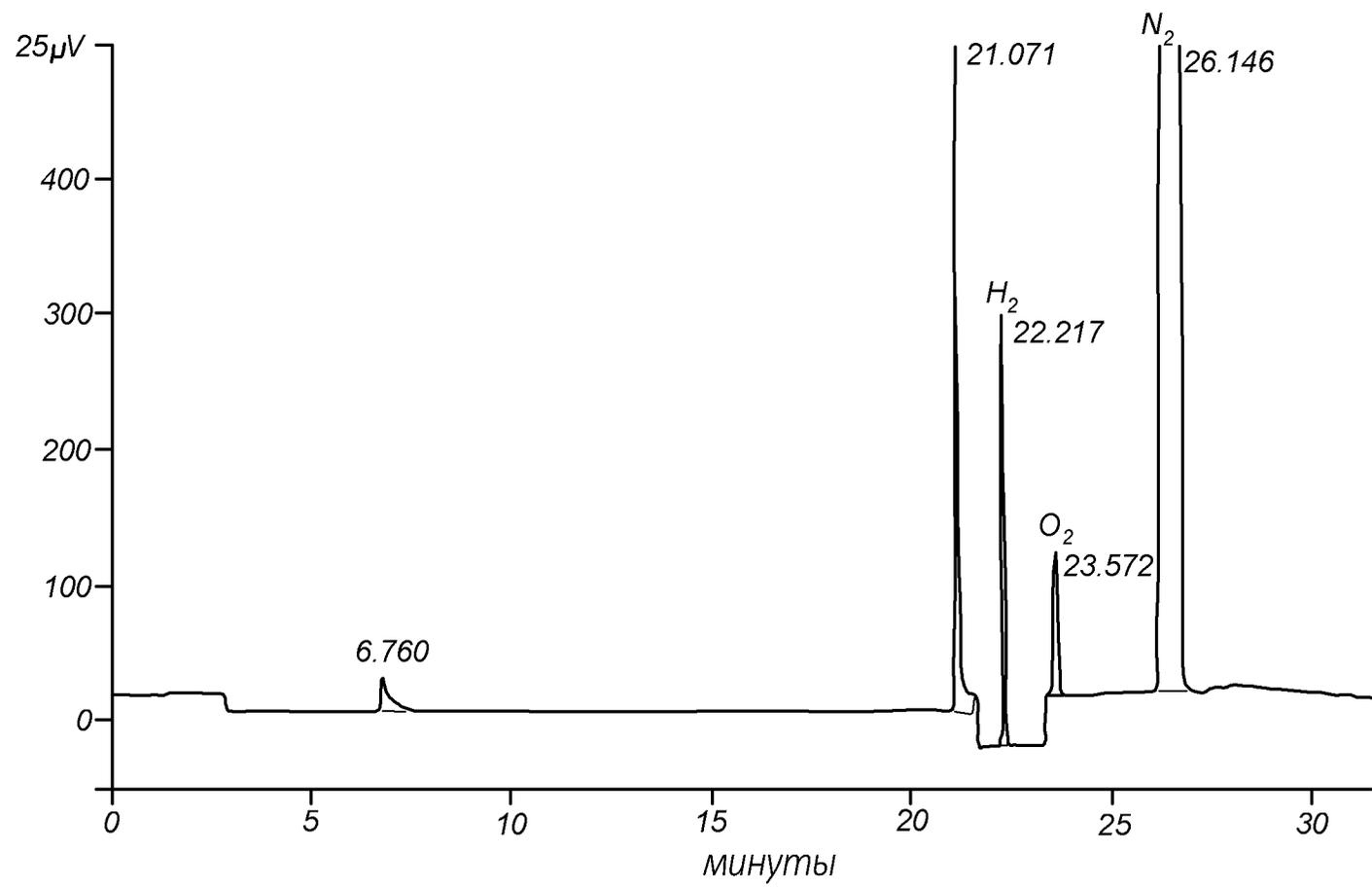
ФИГ. 14



ФИГ. 15



ФИГ. 16



ФИГ. 17

