

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039795**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.15

(51) Int. Cl. **C01B 3/06** (2006.01)

(21) Номер заявки
201891101

(22) Дата подачи заявки
2016.11.07

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ H₂ И СООТВЕТСТВУЮЩАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ H₂**

(31) **2015739; 2016379**(56) **US-A1-2010143240**(32) **2015.11.06; 2016.03.07****US-A1-2006196112**(33) **NL****US-A1-2004052722**(43) **2018.12.28**(86) **PCT/NL2016/050775**(87) **WO 2017/078533 2017.05.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭЙЧ2ФЬЮЭЛ-СИСТЕМЗ Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
**Люггигхейд Герардус Вильхельмус
(NL)**

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

(57) Изобретение относится к технологии получения H₂, а именно к способу получения смеси для получения H₂, содержащей боргидрид металла Me(BH₄)_n, гидроксид металла Me(OH)_n и H₂O, где Me обозначает металл, а n обозначает валентность иона металла. При этом H₂O обеспечивают в виде сверхчистой воды (СЧВ), имеющей электропроводность ниже 0,06 мкСм/см. Способ включает в себя стадии, на которых растворяют боргидрид металла и гидроксид металла в СЧВ с получением смеси для получения H₂, содержащей количество боргидридных групп BH₄ боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством NaBH₄, находящимся в интервале от 58 до 72 мас.% от смеси, количество гидроксидных OH групп гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством NaOH, находящимся в интервале от 3 до 7 мас.% от смеси, и по меньшей мере по существу СЧВ - остальное в смеси. Также изобретение относится к соответствующей смеси для получения H₂, в частности, полученной способом согласно изобретению. Технический результат состоит в снижении потерь энергии, а также самого H₂ при его получении, хранении и/или транспортировке.

B1**039795****039795****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение касается способа получения смеси для получения H_2 и соответствующей смеси.

Уровень техники изобретения

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).

В настоящее время известно три типа способов производства, в которых получается водород.

1. В качестве побочного продукта другого химического способа, для которого энергия, требуемая на выделение водорода, имеет вторичное значение.
2. Технология парового риформинга, для которой энергия, требуемая на получение водорода, составляет приблизительно 140 МДж/кг H_2 (141,1 кДж/моль).
3. Технология электролиза, для которой энергия, требуемая на получение водорода, составляет 204,5 МДж/кг H_2 (206,1 кДж/моль).

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 экологии. Использование биомассы в технологии парового риформинга рассматривается как CO_2 -нейтральное.

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

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.

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 Дьюара, и начинается немедленно в обычном изолированном контейнере. Испарившийся 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 до 700 бар, чтобы иметь достаточный транспортный диапазон, что включает потерю приблизительно 6% водорода на его хранение во время транспортировки.

Никаких практических решений не было предложено к настоящему времени, чтобы облегчить указанные недостатки.

Сущность изобретения

Целью данного изобретения является обеспечить способ для получения смеси для получения H_2 и соответствующую смесь, которые не имеют или почти не имеют недостатков известного способа и технологий.

Другой или альтернативной целью изобретения является обеспечить жидкое H_2 топливо, которое удовлетворяет требованиям Министерства энергетики США (US DoE) и консорциума StorHy (Системы хранения водорода для автомобильных приложений), вместе с любыми устройствами для смешения и выделения химически связанного H_2 .

Описанная технология предлагает способ получения H_2 , как описано в WO 2010/087698 A2, которая раскрывает, что боргидрид металла, растворенный в воде, имеющей проводимость $<0,5$ мкСм/см, обеспечивает хорошую реакцию для получения H_2 . Реакция будет продолжаться, пока доступны вода и гидриды, и продолжается до окончания. Топливо, описанное в WO 2010/087698 A2, в настоящей заявке будет называться боргидридным топливом.

По меньшей мере одна из вышеуказанных целей достигается с помощью способа получения смеси для получения H_2 , содержащей боргидрид металла $Me(BH_4)_n$, гидроксид металла $Me(OH)_n$ и H_2O , где Me обозначает металл, а n обозначает валентность иона металла, где H_2O обеспечивается в виде сверхчистой воды (СЧВ), имеющей электропроводность ниже 0,06 мкСм/см, и данный способ включает в себя растворение боргидрида металла и гидроксида металла в СЧВ с получением смеси для получения H_2 , содержащей количество боргидридных групп BH_4 боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 58 до 72 мас.% от смеси, количество гидроксидных OH групп гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством NaOH, находящимся в интервале от 3 до 7 мас.% от смеси, и по меньшей мере

по существу СЧВ - остальное в смеси.

Металл Me в настоящем описании содержит любой материал, обычно называемый металлом, включая любые щелочные металлы, переходные металлы, комплексные металлы и т.д. Примерами являются, например, литий Li, натрий Na, калий K, магний Mg и алюминий Al. В общем металлы в боргидриде металла и гидроксиде металла могут быть разными металлами, но предпочтительно они представляет собой один и тот же металл. Данная смесь обеспечивается для стабилизированной смеси, в которой боргидрид металла будет реагировать, обеспечивая величину полупревращения, заданную величиной pH смеси. Смесь, обеспеченная данным изобретением, предстает очень стабильной, может быть использована до очень низких температур и обеспечивает высокое отношение плотности энергии. Количество воды, присутствующее в смеси, является достаточно большим для получения H_2 в практических условиях из данной смеси с некоторой добавочной подаваемой водой.

В одном варианте осуществления данный способ содержит этапы растворения некоторого количества гидроксида металла в СЧВ с получением вспомогательной смеси из гидроксида металла, растворенного в СЧВ; и растворения некоторого количества боргидрида металла в данной вспомогательной смеси из гидроксида металла, растворенного в СЧВ, с получением смеси для получения H_2 .

В одном варианте осуществления смесь для получения H_2 содержит количество гидроксидных групп гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством NaOH, находящимся в интервале от 4 до 6 мас.%.
 В другом варианте осуществления смесь для получения H_2 содержит количество боргидридных групп боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 62 до 69 мас.%.
 В еще одном аспекте данное изобретение обеспечивает смесь для получения H_2 , которая содержит боргидрид металла $Me(BH_4)_n$ и гидроксид металла $Me(OH)_n$, растворенные в H_2O , где Me обозначает металл, а n обозначает валентность иона металла, где H_2O обеспечивается в виде сверхчистой воды (СЧВ), имеющей электропроводность ниже 0,06 мкСм/см, и данная смесь содержит количество боргидридных групп BH_4 боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 58 до 72 мол.%, возможно в интервале от 62 до 69 мас.% от данной смеси, количество гидроксидных групп OH гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством NaOH, находящимся в интервале от 3 до 7 мас.%, возможно в интервале от 4 до 6 мас.% от данной смеси, и по меньшей мере главным образом СЧВ остальное в смеси.
 В одном варианте осуществления данную смесь получают с помощью вышеуказанного способа.
 В одном варианте осуществления СЧВ имеет класс ASTM тип E-1 (вода для электроники и полупроводников) или лучше.
 В одном варианте осуществления данный металл представляет собой по меньшей мере один из лития Li, натрия Na и калия K, что обеспечивает, среди прочего, оптимальное отношение массы к плотности энергии.
 В еще одном варианте осуществления металл Me представляет собой натрий Na и смесь для получения H_2 содержит количество боргидрида натрия $NaBH_4$ в интервале от 58 до 72 мас.%, возможно в интервале от 62 до 69 мас.% от данной смеси, и количество гидроксида натрия NaOH в интервале от 3 до 7 мас.%, возможно в интервале от 4 до 6 мас.%, от данной смеси.
 В другом аспекте данное изобретение обеспечивает устройство для выполнения любого из вышеуказанных способов.

Краткое описание чертежей

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

фиг. 1 показывает график влияния величины pH стабилизированной смеси $NaBH_4$ и NaOH в СЧВ на величину времени полураспада $NaBH_4$;

фиг. 2 показывает график влияния количеств NaOH и $NaBH_4$, добавленных в СЧВ, на точку замерзания T_f смеси;

фиг. 3 показывает график зависимости объема, требуемого для сохранения определенного количества водорода, от концентрации $NaBH_4$ (боргидрида натрия);

фиг. 4 показывает схематичное представление реактора кислотного типа;

фиг. 5 показывает схематичное представление реактора катализаторного типа;

фиг. 6 показывает схематичное представление реактора двойного типа;

фиг. 7 показывает схематичное представление технологического маршрута реактора кислотного типа;

- фиг. 8 показывает схематичное представление технологического маршрута реактора катализаторного типа;
- фиг. 9 показывает схематичное представление технологического маршрута реактора двойного типа;
- фиг. 10 и 11 показывают схематичное представление реактора обобщенного типа;
- фиг. 12 показывает обзор различных параметров способа и их влияние на способ;
- фиг. 13 схематично изображает реакционную установку для выполнения экспериментов;
- фиг. 14, 15 и 16 показывают фотографии реакционной установки для выполнения экспериментов;
- фиг. 17, 18 и 19 показывают графики температур и давления, наблюдаемых для трех выполненных экспериментов;
- фиг. 20 показывает твердый остаток, полученный в эксперименте;
- фиг. 21 показывает газохроматографический график (ГХ) от ГХ измерения, выполненного для газа, полученного в одном эксперименте; и
- фиг. 22 показывает график рентгеновской дифракции (XRD) от XRD измерения, выполненного для остатка, показанного на фиг. 20.

Подробное описание вариантов осуществления

Настоящее описание использует технологию и устройство, описанные в WO 2010\087698 A2, которая включена сюда посредством ссылки, в качестве начальной точки. Данная международная публикация раскрывает способ получения H_2 , в котором боргидрид металла $MeBH_4$ растворяют в воде, имеющей электропроводность $<0,5$ мкСм/см. Качество воды, имеющей такую низкую электропроводность, квалифицируют как вода класса 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 классу, и/или к воде, имеющей электропроводность <1 мкСм/см, особенно $<0,5$ мкСм/см, особенно $<0,1$ мкСм/см и особенно $<0,06$ мкСм/см. Вода, имеющая электропроводность $<0,06$ мкСм/см также может характеризоваться, как имеющая удельное сопротивление 18,2 МОм/см или больше при $25^\circ C$. Кроме того, такой раствор и такое применение боргидридного топлива находится обычно в азотном окружении, чтобы избежать любой реакции с влагой и CO_2 в окружающем воздухе. Ниже будут обсуждаться некоторые важные параметры для получения H_2 с использованием топлива из боргидрида металла.

Настоящее описание относится главным образом к боргидриду натрия $NaBH_4$ в качестве боргидрида металла. Другими примерами боргидрида металла являются боргидрид лития $LiBH_4$ и боргидрид калия (KBH_4). Однако способ согласно данному изобретению применим к любому боргидриду металла, который может быть представлен в виде $Me(BH_4)_y$, где Me обозначает металл, имеющий ряд боргидридных групп BH_4 , присоединенных к нему. Металл включает в себя любой материал, обычно относимый к металлу, включая щелочные металлы, переходные металлы и комплексные металлы.

Кислотность и скорость реакции.

Скорость реакции в получении H_2 зависит от уровня кислотности (величины pH) водного раствора боргидрида. Университет штата Аризона опубликовал в 2005 г. эксперименты по скорости реакции $NaBH_4$ с водой (Don Gervasio, Michael Xu and Evan Thomas, Arizona State University, Tempe, AZ, 26 July 2005, http://fsl.npre.illinois.edu/Project%20Presentation/fuel%20cell%20project_files/July%20workshop%20presentations/uiuc-talk-25July2005.pdf), и результаты показаны на фиг. 1. Фигура была сделана на основании таблицы результатов, опубликованных университетом штата Аризона. Фиг. 1 показывает влияние величины pH стабилизированного раствора $NaBH_4$ в воде на величину времени полупревращения $t_{1/2}$ $NaBH_4$ в растворе. Гидроксид металла (гидроксид Me) использовали в качестве стабилизатора. Стабильность раствора увеличивается с увеличением величины pH и показывает логарифмическую ($^{10}\log$) зависимость величины времени полупревращения от величины pH. Вдоль вертикальной оси время полупревращения показано в секундах, хотя на графике точки измерения указаны с их величинами времени полупревращения в секундах (с), минутах (мин), часах (ч) и днях.

Эти результаты показывают, что для длительного хранения боргидрид металла предпочтительно сохранять в сухой форме, не растворенной в воде. Для применения в пределах дней или недель, жидкий боргидрид металла можно приготовить путем растворения $MeBH_4$ в воде, предпочтительно незадолго перед фактическим применением. При использовании топлива в пределах порядка секунд величина pH водного боргидрида металла должна уменьшаться, предпочтительно приблизительно до pH 7 для величины pH. Смесь, имеющую такую величину pH, можно называть как находящуюся в режиме реакции выделения RR, показанном на фиг. 1. Смесь, имеющую более высокую величину pH перед ее переносом для реакции, можно называть как находящуюся в режиме перед реакцией PR, как показано на фиг. 1. Режимы RR и PR, показанные на фиг. 1, даются только в целях иллюстрации. Реальные интервалы pH, связанные с такими режимами, будут зависеть от конкретного применения. Это можно делать в пространстве непосредственно перед тем, как топливо поступает в пространство реактора, где уже образованный H_2 может проходить к выходу.

Растворимость и температура.

Растворимость боргидрида металла, например $NaBH_4$, в сверхчистой воде СЧВ зависит, среди прочего, от температуры ([https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table_\(sodiumborohydride\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table_(sodiumborohydride))). Следующая таб-

лица показывает растворимость NaBH_4 в граммах на 100 г СЧВ.

Температура	Растворимость
0°C	25,0 грамм
20°C	55,0 грамм
40°C	88,5 грамм

Это означает для боргидридного топлива, что топливо может быть суспензией в зависимости от температуры даже при концентрации $33^{1/3}$ мас.%. Топливо всегда будет суспензией при концентрации $66^{2/3}$ мас.%.

Этот выбор $66^{2/3}$ мас.% является предпочтительным, так как топливо должно подходить для различных типов топливных элементов, имея в мыслях воду, которая образуется во время реакции в топливном элементе. H_2O , полученная с помощью топливного элемента, может смешиваться с топливом, достигая желаемого количества H_2O в топливной смеси. Требуется, чтобы топливо было приготовлено подходящим образом для приложения, например подвижного приложения, в котором его предстоит использовать.

Защита от замерзания.

Защита от замерзания водного топлива из боргидрида металла для применяемой концентрации боргидрида может быть обеспечена путем использования надлежащего отношения боргидрида металла к стабилизатору в водном топливе (в этом описании топливо также называется топливной смесью или топливным раствором). Обычно рассматривают концентрацию стабилизатора, которая выше, чем необходимо для требуемой величины pH (Progress in the catalysts for H_2 generation from NaBH_4 fuel, V.I. Simagina, https://www.google.nl/webhp?sourceid=chromeinstant&rlz=1C1CHWA_nlNL615NL615&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=Progress+in+the+catalysts+for+H2+generation+from+NaBH4+fuel+V.I.+Simagina%2C+O.V.+Netskina%2C+O.V.+Komova+and+A.M.+Ozerova). Температурный интервал, указанный Министерством энергетики США (US DoE), составляет от -40 до 60°C.

Снижение температуры точки замерзания можно вычислить, используя

$$\Delta T = K * \frac{m}{M}$$

где $K=-1,86$ для воды;

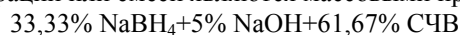
$M=39,99711$ г/моль для NaOH , растворимость NaOH при 20°C составляет 1,070 г/л;

$m=37,833$ г/моль для NaBH_4 , растворимость NaBH_4 при 20°C составляет 550 г/л.

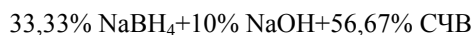
Путем по меньшей мере одного из добавления некоторого количества NaOH и регулирования массовой доли NaOH , который присутствует в смеси из-за реакции путем регулирования скорости выпуска, доля СЧВ уменьшается в таком же количестве, как увеличивается NaOH . В результате массовая доля NaBH_4 также увеличивается, что вызывает уменьшение температуры точки замерзания, как показано на фиг. 2. Фигура показывает уменьшение температуры замерзания путем добавления x мас.% количества NaOH в воду до 33,3 мас.% NaBH_4 в водном растворе и в раствор NaBH_4 в воде при сохранении 33,3 мас.% NaBH_4 в конечной смеси.

Это меняющееся количество MeOH , присутствующего в водном боргидридном топливе, означает, что реактор требует активного регулирования величины pH, чтобы поддерживать величину pH на требуемом уровне.

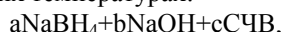
Боргидридное топливо, например топливо из боргидрида натрия, может быть использовано в 33% смеси с концентрацией приблизительно 33 мас.% NaBH_4 , что, например, может быть записано как (все проценты в отношении концентрации или смеси являются массовыми процентами (мас.%))



или может быть записано



Боргидридная топливная смесь из MeBH_4 , MeOH и СЧВ (H_2O) может быть оптимизирована так, что смесь имеет заданную точку замерзания. Отношение компонентов может быть задано следующим образом для использования при более высоких температурах:



где $30\% < a < 37\%$, $3\% < b < 7\%$, $60\% < c < 63\%$ и $a+b+c=100\%$, предпочтительно $a=33\%$, $b=5\%$ и $c=62\%$, и отношение может быть задано следующим образом для использования при более низких температурах, например до -40°C:



где $30\% < d < 37\%$, $7\% < e < 13\%$, $50\% < f < 63\%$ и $d+e+f=100\%$, предпочтительно $a=33\%$, $b=10\%$ и $c=57\%$.

Более концентрированные 67% смеси топлива представляются с концентрацией приблизительно 67%. Они могут иметь, например, следующий состав: 67% $\text{NaBH}_4 + 5\% \text{NaOH} + 28\% \text{СЧВ}$ или 67% $\text{NaBH}_4 + 10\% \text{NaOH} + 23\% \text{СЧВ}$.

Некоторые примеры 33 и 67% смесей являются следующими.

33% смеси			
NaBH ₄	NaOH	H ₂ O (СЧВ)	pH величина
33,33%	3%	63,67%	13,929
33,33%	5%	61,67%	13,693
33,33%	10%	56,67%	13,929
33,33%	15%	51,67%	13,693
67% смеси			
NaBH ₄	NaOH	H ₂ O (СЧВ)	pH величина
66,67%	3%	30,33%	13,607
66,67%	5%	28,33%	13,693
66,67%	10%	23,33%	13,607
66,67%	15%	18,33%	13,355

Величина времени полураспада $t_{1/2}$ при приблизительно pH 13 составляет приблизительно 42,6 дней согласно фиг. 1 и 2. Увеличение до pH 13,5 дает величину времени полураспада приблизительно $t_{1/2}=213$ дней, что включает следующие потери NaBH₄ из топлива в зависимости от времени, прошедшего после приготовления топлива.

время	потери	время	потери	время	потери
1 час	0,014%	25 часов	0,338%	3 дня	0,972%
4 часа	0,054%	29 часов	0,392%	4 дня	1,293%
8 часов	0,094%	33 часа	0,446%	5 дней	1,394%
24 часа	0,325%	48 часов	0,649%	7 дней	2,252%

Вышеприведенная таблица показывает, что приблизительно 2^{1/4}% количества NaBH₄ теряется из топлива приблизительно за неделю после его приготовления. Следовательно, выгодно готовить топливо перед тем, как оно будет использовано в реакторе. Небольшое количество топлива может быть приготовлено для немедленного использования. Можно приготовить смесь СЧВ и MeOH, например NaOH, заранее.

Выше приведены только некоторые примеры. Очень подходящие смеси для получения H₂ имеют количество боргидрида натрия NaBH₄ в интервале от 58 до 72 мас.%, возможно в интервале от 62 до 69 мас.%, от смеси и количество гидроксида натрия NaOH в интервале от 3 до 7 мас.%, возможно в интервале от 4 до 6 мас.% от смеси. Остальное в топливной смеси составляет сверхчистая вода. Для общего боргидрида металла это может быть записано в мольных процентах (мол.%). В общем очень подходящая смесь для получения H₂ содержит количество боргидридных групп BH₄ боргидрида металла в интервале от 45 до 55 мол.% от смеси, количество гидроксидных групп OH гидроксида металла в интервале от 2 до 5 мол.% от смеси и по меньшей мере по существу СЧВ составляет остальное в смеси.

Скорость реакции может быть увеличена путем уменьшения величины pH топливной смеси или путем прохождения топливной смеси над катализатором. Реакция может замедляться путем увеличения величины pH топливной смеси.

Объемное хранение.

Фиг. 3 показывает объем боргидрида натрия (БГН, NaBH₄), требуемый при разных концентрациях БГН, чтобы сохранять разные количества водорода, согласно результатам Ying Wu (Hydrogen Storage via Sodium Borohydride, Current status, Barriers and R&D roadmap; Ying Wu, 14 April 2005, https://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/Wu.pdf). Результаты показывают объемное отношение относительно массового отношения для боргидрида натрия. 30 Мас.% NaBH₄ смесь имеет приблизительно 63 г H₂/л. Для сравнения жидкий H₂ имеет приблизительно 71 г H₂/л, а сжатый H₂ имеет приблизительно 23 г H₂/л и 39 г H₂/л при давлениях 5000 фунт/кв. дюйм (35 МПа) и 10000 фунт/кв. дюйм (70 МПа) соответственно. Следовательно, 33,3 мас.% NaBH₄ смесь приблизительно эквивалентна жидкому H₂ по сохраненному количеству H₂. Преимущество NaBH₄ топливной смеси в том, что она не требует охлаждения и не требует высоких давлений. Вышеуказанное предполагает стехиометрическое отношение в следующей реакции:



Следует понимать, что NaBO₂ является сухим остатком, который трудно удалять во время процесса. Ускорители.

Различные ускорители могут применяться для ускорения реакции боргидрида металла с водой.

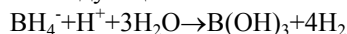
Ускоряющий катализатор.

Когда NaBH₄ растворяют в сверхчистой воде (СЧВ), СЧВ следует буферизовать, чтобы получить основной раствор перед тем, как подмешивают NaBH₄. Раствор NaBH₄ циркулирует над катализатором

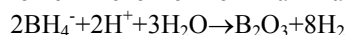
для выделения H_2 из $NaBH_4$. В этом способе $NaBH_4$ превращается в бороксид натрия NaB_xO_y путем выделения H_2 . Предпочтительно применяется катализатор, который имеет носитель, например Al_2O_3 , покрытый поверхностным слоем, содержащим платину, кобальт, рутений или их комбинацию.

Ускоряющая кислота.

Предпочтительно, кислоту применяют, чтобы ускорять реакцию гидролиза, которая протекает с СЧВ (MFTN_110805_DPElectronicS; Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 17077-17083). Соляная кислота HCl может быть использована, когда натрий является основным металлом, так как она довольно дешевая, эффективная и широко применяемая кислота. HCl , растворенная в СЧВ, дает ионы H^+ и Cl^- . Химическая реакция с боргидридом может быть следующей:



В случае стехиометрического отношения это можно читать как



Это оставляет ионы Na^+ и Cl^- в таких же количествах в растворе. Остальная СВЧ в растворе может испаряться из-за теплоты реакции, которая выделяется в химической реакции, давая $NaCl$ вместе с различными оксидами бора.

Некоторые ученые (Progress in the catalysts for H_2 generation from $NaBH_4$ fuel, V.I. Simagina, https://www.google.nl/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1CHWA_nNL615NL615&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=Progress+in+the+catalysts+for+H2+generation+from+NaBH4+fuel+V.I.+Simagina%2C+O.V.+Netskina%2C+O.V.+Komova+and+A.M.+Ozerova) указывают, что может образовываться BH_3 , который превращается в B_2H_6 . B_2H_6 реагирует с водой, выделяя H_2 и образуя борную кислоту, что дает другую причину использовать избыточное количество воды в реакции.

Величина pH смеси может быть сделана нейтральной в реакторе, в котором применяют кислоту, после чего кислоту добавляют, чтобы дополнительно уменьшить время реакции. Количество добавляемой кислоты в основном эквивалентно количеству $MeOH$ в смеси.

Сравнение применения кислоты и катализатора.

Применение кислоты дает довольно высокую скорость реакции как преимущество, тогда как недостатками являются дополнительный элемент в способе, увеличение стоимости и массы и более трудное повторное использование материалов. Применение катализатора выгодно сохраняет затраты и массу, тогда как недостатком является более медленная скорость реакции. Путем применения и катализатора, и кислоты выгода от более высокой скорости реакции может быть сбалансирована с недостатками от появления дополнительного элемента в способе, увеличения стоимости и массы и более трудного повторного использования материалов.

Перед применением делают желаемый выбор, принимая во внимание за и против. В связи с WO 2010/087698 A2 выбором будет влияние на количество сохраняемого газа.

Продукты реакции.

Продукты реакции боргидрида металла оканчиваются в так называемом использованном топливе. В случае избытка СЧВ существуют следующие продукты реакции (Don Gervasio, Michael Xu and Evan Thomas, Arizona State University, Tempe, AZ, 26 July 2005, http://fsl.npre.illinois.edu/Project%20Presentation/fuel%20cell%20project_files/July%20workshop%20presentations/uiuc-talk-25July2005.pdf).

оксид бора	моли кислорода (на $NaBH_4$) [моли]	требуемая H_2O (добавляют на 30% раствор) [моли]	объем H_2O [миллилитры]
* $NaB(OH)_4$	4	32	576
$NaBO_2 - x H_2O$ **	2+x	16	288
$Na_2B_4O_7$	7/2	28	504
$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	17/2	68	1224
$Na_2B_4O_6(OH)_{2-3} H_2O$	11/2	44	792
$Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$	12/2	48	864
$NaB_4O_5(OH)_{4-3} H_2O$	12/2	48	864
$NaB_4O_5(OH)_{4-8} H_2O$	17/2	68	1224

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

** Progress in the catalysts for H_2 generation from $NaBH_4$ fuel, V.I. Simagina (Hydrogen on Demand).

Реакционный процесс.

Максимальная реакция происходит при способе, в котором отношение H_2O к боргидридным группам BH_4 в боргидриде металла $Me(BH_4)_y$, например $NaBH_4$, составляет по меньшей мере от 5 до 2. Это было описано в датской патентной заявке, зарегистрированной 6 марта 2016 г. и заявляющей приоритет от датской патентной заявки NL 2015742. Предпочтительно большее количество воды используют, чтобы сохранять смесь после реакции в жидком состоянии. В качестве примера, 1 кг H_2 используют в $NaBH_4$. Возможный состав боргидридного топлива с 33,33 мас.% $NaBH_4$ и 5 мас.% $NaOH$ составляет

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.

Для отношения $H_2O:NaBH_4$ 2:1 достаточно 17,36 кг СЧВ. Чтобы иметь отношение $H_2O:NaBH_4$ 5:1, требуется количество 22,34 кг СЧВ. Чтобы получить такое количество, обеспечиваемая СЧВ должна пополняться 70% теоретически производимой воды из топливного элемента. В стационарном приложении это не будет составлять проблему.

Реактор.

Различные варианты осуществления реактора могут применяться для реакции боргидрида металла с получением газообразного водорода. Топливо из боргидрида металла (смесь $MeBH_4/MeOH/СЧВ$) также называется H_2 топливо в данном описании и чертежах.

Вариант осуществления реактора 1: вариант осуществления реактора, содержащий ускоряющую кислоту.

Фиг. 4 и 7 показывают схематичный вид первой типичной реакции, в которой подается кислота Ас, например HCl . Кислота может подаваться вместе с водой. Топливо смешивается в реакторе Ра с ускорителем, содержащим кислоту Ас (HCl в данном примере) и СЧВ. Максимальное отношение смешения, обеспечивающее быстрый отклик, Na_x -содержащей молекулы к $1Cl+H^++OH^-$; $3H_2O$ дает низкий общий массовый процент H_2 . Это не будет недостатком в стационарном приложении, но увеличит расходы. Минимальное отношение смешения, обеспечивающее отклик, равный времени полураспада при величине рН смеси, составляет $NaOH:HCl=1:1$, и выделяется по меньшей мере $2,5H_2O$.

Чтобы позволить правильно дозировать количество добавляемой воды, часть воды возвращают из жидкости из топливного элемента ТЭ. Смешение выполняют в смесительной камере, получая надлежащее смешивание и получая выход тепла в концентрированном месте, так что тепло может лучше отводиться. Тепло выделяется в реакторе в количестве 53,8 МДж на кг H_2 , которое отводится охлаждающей текучей средой. Отведенное тепло может использоваться в другом приложении или в синтезе. Оксид бора отводят вместе с другими продуктами реакции в смеси использованного топлива ИТ1.

Фиг. 4 и 7 показывают схематичное изображение одного варианта осуществления способа с кислотным реактором. Фиг. 7 показывает запас смеси кислота/СЧВ 10 (смесь кислоты Ас и СЧВ); запас сухого $MeBH_4$ 20; запас $MeOH$ 30; запас смеси $MeOH/СЧВ$ 40; первую смесительную камеру М1 для обеспечения смеси $MeOH$ и СЧВ; вторую смесительную камеру М2 для обеспечения смеси $MeBH_4$, $MeOH$ и СЧВ из разных источников сухого $MeBH_4$ и смеси $MeOH/СЧВ$ во вторую смесительную камеру М2, чтобы обеспечивать топливную смесь $MeBH_4/MeOH/СЧВ$, имеющую выбранные проценты (массовые) $MeBH_4$ и $MeOH$; и камеру кислотного реактора Ра, имеющую соответствующие буферные камеры для газообразного H_2 и использованного топлива ИТ1; бак для хранения 51 для использованного топлива ИТ1; и топливный элемент ТЭ. Альтернативно все отдельные запасы СЧВ, кислоты и гидроксида металла также могут применяться и смешиваться во время использования с достижением желаемых отношений смешения.

В полупрямом использовании смесь $MeOH$, СЧВ и $MeBH_4$ также может иметь место на "газовой" (топливной) станции. Фиг. 4 в общем показывает, что в реактор Ра подают кислоту Ас, боргидрид металла ($NaBH_4$ в данном примере), H_2O и гидроксид металла ($NaOH$ в данном примере), которые могут обеспечиваться в реакционный процесс по требованию. Кислота может подаваться, чтобы промотировать и ускорять процесс получения H_2 , а гидроксид металла может подаваться, чтобы замедлять или останавливать данный процесс. Они также могут подаваться для получения других желаемых продуктов реакции. Вариант обеспечения способа с кислотным реактором на фиг. 7 обеспечен реакторной камерой Ра, в которой смесь кислота/СЧВ смешивается с топливной смесью $MeBH_4/MeOH/СЧВ$ H_2 топливо. Полученная смесь циркулирует внутри камеры реактора. Величина рН топливной смеси $MeBH_4/MeOH/СЧВ$ снижается путем смешения со смесью кислота/СЧВ до величины рН, например рН 6-7, так что времена реакции для генерации H_2 существенно быстрее в ряду с применимыми величинами времени полураспада, как описано выше.

Полученный H_2 проходит в топливный элемент ТЭ для получения электрической энергии по реакции с O_2 в H_2O . H_2O , полученная из химической реакции в топливном элементе, квалифицируется как сверхчистая вода (СЧВ) и проходит в первую смесительную камеру М1 для обеспечения смеси $MeOH/СЧВ$, имеющей выбранный процент (массовый) $MeOH$. В случае, когда полученная СЧВ не будет СЧВ, ее можно фильтровать или очищать иным образом, получая СЧВ. При использовании H_2O из топливного элемента не требуется хранить отдельный запас СЧВ, что сберегает массу, пространство и расходы.

Использованное топливо ИТ1 проходит из камеры реактора Ra в бак хранения использованного топлива 51, который может быть частью большего бака 50. Использованное топливо может быть возвращено.

Вариант осуществления реактора 2: вариант осуществления реактора, имеющий ускоряющий катализатор.

Фиг. 5 и 8 показывают схематичное изображение второго типичного реакционного способа, в котором катализатор применяют в качестве ускорителя. Реактор содержит реакционную камеру Rc, в которой протекает фактическая реакция. Реакция протекает над катализатором, который выделяет газообразный водород из боргидрида металла. Чтобы увеличить скорость реакции предпочтительно, когда величину рН топливной смеси H₂топливо снижают согласно фиг. 1. Каждый компонент выпускают собственным надлежащим образом. Следовательно, допустима подача кислоты Ac.

Непрерывное смешение происходит над катализатором в реакционной камере путем циркуляции H₂топлива. Снижение давления к открытому выпуску использованного топлива ИТ2 в принимающую камеру измеряют, приводят в действие и контролируют. Каждая часть может иметь собственное измерение и контроль. Выпуск газообразного водорода выполняют на другом, более высоком уровне, как обсуждается в WO 2010/087698 A2.

Фиг. 8 показывает схематичное изображение варианта осуществления способа с каталитическим реактором. Вариант осуществления способа с каталитическим реактором разделяет несколько элементов с вариантом осуществления способа с кислотным реактором на фиг. 7, как видно из фигур, где функционирование реакторов является каким же. Способ с каталитическим реактором содержит камеру каталитического реактора Re. Топливная смесь MeBH₄/MeOH/СЧВ смешивается в потоке в смесителе M3 со смесью кислота/СЧВ для получения желаемой величины рН, например рН 7-9, предпочтительно 7, топливной смеси и затем подается в камеру каталитической реакции Rc. Смесь MeOH/СЧВ также подается (относительно медленно) в камеру каталитической реакции Rc, позволяя замедлять скорость реакции путем добавления дополнительного гидроксида металла. Вариант осуществления способа с каталитическим реактором на фиг. 8 обеспечен камерой каталитической реакции Rc, содержащей катализатор на основе носителя с, например, кобальтом. Топливная смесь с MeBH₄ должна циркулировать достаточное количество времени над катализатором, например, путем прохождения топливной смеси несколько раз над катализатором для получения H₂. Путем уменьшения величины рН топливной смеси, например, до рН 7 полное время способа снижается. Другой состав использованного топлива ИТ2 будет получаться по сравнению с использованным топливом из реактора кислотного типа. Использованное топливо ИТ2 из каталитического реактора Rc собирают в бак для хранения использованного топлива 52, который может быть частью большего бака 50.

Вариант осуществления реактора 3: вариант осуществления реактора, имеющий комбинацию кислоты и катализатора в качестве ускорителей.

Фиг. 6 и 9 показывают схематичное изображение объединенного или двойного типа реактора Rd, который является комбинацией вариантов осуществления реактора 1 и 2 выше. 3-й Вариант осуществления способа с реактором содержит два отдельных смесителя на входах, что не показано в действительности. Выходы газообразного водорода обоих смесителей выходят в общее хранилище газа, имеющее один выход. Использованное топливо обоих смесителей может направляться в две отдельные камеры для хранения использованного топлива 51, 52, каждая со своим выходом, или в одну общую камеру для хранения использованного топлива 50.

Фиг. 9 изображает схематичное представление реактора двойного типа, содержащего двойной реактор Rd, имеющий две реакционные камеры, кислотную реакционную камеру и каталитическую реакционную камеру. Такой реактор двойного типа может иметь в качестве преимущества компенсацию медленного времени отклика каталитического реактора по сравнению с кислотным реактором. Вариант осуществления с реактором двойного типа опять разделяет несколько элементов с вариантом осуществления реактора кислотного типа на фиг. 7 и вариантом осуществления реактора каталитического типа на фиг. 8, как видно из фигур, функционирование которых аналогично уже описанным.

Относительно медленное время отклика может быть компенсировано с помощью большего хранилища газообразного H₂ между реактором Rc и его применением, например, в топливном элементе. Медленный отклик также может компенсироваться применением двойной реакторной системы Rd, как показано на фиг. 9. В каталитическом процессе в каталитическом реакторе атом водорода заменяется гидроксидом из H₂O, что вызывает увеличение величины рН топливной смеси. Это будет вызывать увеличение времени полураспада реакционной скорости (см. фиг. 1), приводя к замедлению реакции. Кроме того, величина рН будет увеличиваться из-за реакции между H₂O и MeBH₄, что может приводить к увеличению величины рН от приблизительно рН 7 до приблизительно рН 11. Таким образом, оба механизма вызывают увеличение величины рН топливной смеси H₂топливо, замедляя скорость реакции. Скорость реакции может сохраняться на постоянном уровне или регулироваться до желаемой реакции путем добавления некоторого количества кислоты для снижения величины рН опять до уровня для получения желаемой скорости реакции. Снижение величины рН, например от рН 11 до рН 9 уже будет иметь большое влияние на скорость реакции. Кислота может также применяться для увеличения времени отклика

реактора, когда требуется внезапное увеличение генерации H_2 .

Разные катализаторы могут применяться в реакторах каталитического и двойного типа. Некоторые примеры представляют индантрен золотой-оранжевый, периллен TCDA, перилендиимид, Со порошок, индантрен желтый, фталоцианин Zn, индантрен черный, хинакридон, пирантрондион, изовиолантрон, индиго, индантрен, фталоцианин Ni, No катализатор, фталоцианин Cu, дитридецил-3,4,9,10-перилентетракарбоксилдиимид, диметоксивиолантрон, полиметилметакрилат, 1,4-ди-кето-пиррол (3,4-С)пиррол, 3,4,9,10-перилентетракарбоксилдиангидрид, перилентетракарбоксилдиимид и фосфатный буфер pH 11. Однако этот список далек от завершения.

Двойной реактор может иметь соответствующие буферные камеры для газообразного водорода и использованного топлива. Бак 50 для хранения использованного топлива ИТ1, ИТ2 реактора двойного типа может иметь отдельные баки 51, 52 или общий бак 50 для хранения использованного топлива из кислотной и каталитической реакций соответственно.

Фиг. 10 и 11 показывают более обобщенные реакторы и подачу реагентов. Реактор R может быть реактором кислотного типа Ra, реактором каталитического типа Rc или реактором двойного типа Rd. Боргидрид металла $NaBH_4$ в качестве примера на фиг. 10 может подаваться, как показано на фиг. 10, но может также подаваться в смеси, показанной как H_2 топливо на фиг. 11. H_2 топливо может быть любой подходящей смесью боргидрида металла, например, в смеси боргидрида металла и H_2O , стабилизированной гидроксидом металла, такой как топливная смесь $NaBH_4/NaOH/H_2O$. Кислота AC и гидроксид металла, NaOH на фиг. 10 и 11, также могут подаваться в смеси, например, с H_2O .

Приготовление топливной смеси.

Фиг. 12 показывает общий вид разных параметров, которые влияют на реакцию получения H_2 из боргидрида металла. Сухое хранение $MeBH_4$ предпочтительно в течение длительного времени, так как он может храниться в сухом виде годами, хотя никакого ухудшения не будет, в случае когда он хранится во влажных условиях. Кроме того, в сухом состоянии он может легко поставляться на место фактического использования. В месте фактического использования топливную смесь можно готовить согласно желаемым требованиям.

Принимая сухой боргидрид металла в качестве начальной точки, первым этапом будет смешение сверхчистой воды СЧВ с гидроксидом металла с получением смеси с желаемой величиной pH. Уровень чистоты воды играет важную роль, как было описано в WO 2010/087698 A2, в выделении H_2 в реакции атома водорода в гидриде и атома водорода в воде. Желаемую величину pH смеси выбирают в зависимости среди прочего от желаемой реакции RR и времени реакции, времени хранения перед использованием в реакции, температуры при применении и хранении и/или стационарном или подвижном использовании топливной смеси. Гидроксид металла следует добавлять и смешивать с СЧВ таким образом, что раствор не содержит каких-либо частиц или хлопьев. Выбор формы гидроксид металла также будет зависеть от его стоимости.

Гидроксид металла выступает как стабилизатор боргидрида металла, который добавляют в смесь в последний момент. Количество гидроксида металла и боргидрида металла, добавленных в СЧВ, определяют точку замерзания топливной смеси и поэтому ее пригодность к применению в летних, зимних или других условиях. Количество добавленного боргидрида металла также определяется на основании его растворимости S.

Величина pH (уровень кислотности) может меняться путем добавления надлежащей кислоты. HCl может быть хорошим выбором, но любая другая подходящая кислота может применяться. Можно хранить все компоненты топливной смеси отдельно и готовить топливную смесь из отдельных компонентов боргидрида металла, гидроксида металла, кислоты и СЧВ по требованию. Когда используют катализатор, предпочтительно не использовать кислоту в стационарном состоянии, так как это увеличивает затраты и может ухудшать катализатор. Фиг. 12 дополнительно показывает параметры, которые оказывают влияние в реакторе. Температура T_R в реакторе, при которой протекает реакция, оказывает влияние на скорость реакции. Температура T также показана как параметр для реакции в зависимости от уровня pH и растворимости S.

Металл Me в боргидриде металла и гидроксиде металла наиболее предпочтительно является одним и тем же металлом. Данное описание главным образом относится к $NaBH_4$, NaOH и NaCl. Однако Na может быть заменен любым другим металлом, который обычно обозначают Me в химических формулах в данном описании. Металл Me относится к любому материалу, обычно относимому к металлам, включая щелочные металлы, переходные металлы, комплексные металлы и т.д. Дополнительные примеры таких металлов представляют собой, например, литий Li, калий K, магний Mg и алюминий Al.

Эксперименты.

Ниже обсуждаются эксперименты и экспериментальные результаты по приготовлению топливной смеси для получения H_2 и получению H_2 из данной топливной смеси. Приведены подробности об использованных материалах, реакционном оборудовании, экспериментах и их результатах.

Материалы.

Все химические реагенты заказывали от Sigma-Aldrich за исключением сверхчистой воды (СЧВ), которую получали от Pure Water Group. Следующие реагенты использовали для приготовления раство-

ров топлива и активатора.

Соединение	Сорт	Чистота	Порядковый №	№ партии
боргидрид натрия	гранулиро- ванный, 10-40 меш	98%	452874	MKBR3579V
гидроксид натрия	реактивного сорта, гранулы	≥98%	55881	SZBF0550V
концентриро- ванная соляная кислота	для 1 л стандартного раствора, 0.5 М HCl (0.5N)		38285	SZBF0560V
сверхчистая вода (СЧВ)	ASTM тип E-1			

Щелочной раствор готовили, помещая 30,837 г СЧВ в стакан, добавляя 2,505 г NaOH и перемешивая полученную смесь до полного растворения гранул NaOH.

Раствор активатора готовили путем смешения концентрированной соляной кислоты с таким же количеством сверхчистой воды. 75,637 г концентрированной соляной кислоты взвешивали в стакане. 75,633 г СЧВ взвешивали в другом стакане, и соляную кислоту добавляли в СЧВ. Оба стакана промывали данным раствором, обеспечивая гомогенный раствор.

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

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

Реакционная установка.

Реакционная установка показана на фиг. 13-16. 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 заменяется 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.

Параметры для использованных датчика давления и датчиков температуры даны ниже.

Назначение	Тип датчика	Диапазон	Калиброванный диапазон	Точность
Давление	АЕ датчики АТМ 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

Датчики калибровали, и протоколы калибровки даны в таблицах ниже.

Датчик давления	
Результаты полиномной аппроксимации набора входных данных. Аппроксимация функцией: $Y=a+b \cdot X$	
a=-3,33977748360518E+0001 СС=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 261,38961904
	отклонение:
Сигнал усилителя термопары температуры жидкой реакционной среды (T_{liq})	
Результаты полиномной аппроксимации набора входных данных. Аппроксимация функцией: $Y=a+b \cdot X$	
a= 2,73696307682517E+0002 СС=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 373,1500000	средняя ошибка 0,04024681 %
величина Y:	FSO:
	стандартное 0,22911342
	отклонение:
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=0,99999761705112	
b= 1,50265967609884E+0001 Линейность : +0,012% ; -0,006%	
СТАТИСТИКА	
ввод : 11 точек	вывод: 11 точек
минимальная 6,55000E-02	максимальная 0,01282300 %
величина X:	ошибка LSO:
максимальная 6,7220000	средняя ошибка 0,00551510 %
величина X:	LSO:
минимальная 273,1500000	максимальная 0,01179027 %
величина Y:	ошибка FSO:
максимальная 373,1500000	средняя ошибка 0,00469818 %
величина Y:	FSO:
	стандартное 0,02412944
	отклонение:

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.

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.

Эксперименты по генерации H_2 выполняли три раза 29 октября 2015 г., 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 этапы. 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 с) 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]
YPEvG119	0,2008	0,3352
YPEvG120	0,1993	0,3331
YPEvG121	0,2001	0,3554

ГХ ампулы заполняли газовой смесью из реакционного сосуда приблизительно через 30 мин после того, как давление в сосуде считали стабильным (обычно приблизительно 15 мин после завершения добавления активатора). Эксперимент YPEvG119 был закончен раньше из-за неисправного срабатывания программы сбора данных. Полное время сбора данных от момента добавления активатора было 1610 с (26,7 мин). 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 мин, затем их соответствующие вентили закрывали и ампулы посылали на анализ с помощью газовой хроматографии (ГХ).

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.

Профили температуры и давления экспериментов YPEvG119, YPEvG120 и YPEvG121 даны на фиг. 17-19 соответственно. Реакция начиналась, когда добавляли активатор, что показано буквой S вместе со временем в секундах после начала проведения экспериментов на фиг. 17-19. 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]
YPEvG119	1,03	25,3	1,92	24,8
YPEvG120	1,03	26,2	1,96	25,0
YPEvG121	1,04	25,8	1,97	25,1

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

Увеличение температуры газа (T_{gas}) продолжалось гораздо меньше из-за быстрого охлаждения по-

средством взаимодействия со стенками реакционного сосуда.

Результаты газовой хроматографии (ГХ).

Кривая газохроматографического анализа (ГХ) для эксперимента YPEvG121 приведена на фиг. 21 в качестве примера. Анализ приведен в отчете 15EM/0712 института TNO в Нидерландах. Следующая таблица показывает результаты анализа кривой на фиг. 21.

Время зад. [мин]	Тип	Площадь [25 мкВс]	Колич/Площадь	Количество [об. %]	Название
2,932		-			диоксид углерода (CO ₂)
4,527		-			аммиак (NH ₃)
22,217	ВВ	1319,3592 5	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		-			моноксид углерода (CO)
Всего:				98,95708	

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

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).

Остаток от реакции перед сушкой представлял собой серое вещество. После сушки в вакууме получили белое вещество. Твердое вещество, полученное из эксперимента YPEvG119, показано на фиг. 20. Этот белый остаток из эксперимента YPEvG119 анализировали, используя рентгеновскую дифракцию (XRD).

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 фиг. 22. 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
1	PDF 00-007-0277	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O	тинкалкони́т, син
2	PDF 00-005-0628	NaCl	галит, син
3	PDF 01-075-2259	Na ₂ ClB(OH) ₄	типлеит, син

Целое число в первом столбце таблицы выше использовали, чтобы идентифицировать пики соответствующего спектра на фиг. 22. 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.

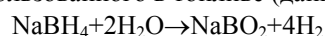
ГХ результаты показывают, что полученный газ почти полностью представляет собой газообразный водород во всех экспериментах. Следовательно, увеличение давления может быть использовано для определения абсолютной величины полученного газообразного водорода (применяя закон идеального газа, который применим 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
	УРЕvG119	0,0076	0,0066	53	47	53
УРЕvG120	0,0075	0,0069	52	48	53	45
УРЕvG121	0,0076	0,0069	53	47	53	46

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.

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 [грамм]	Эффективность [мас. %]
УРЕvG119	0,0066	0,0071	93	0,2008	0,3352	2,5
УРЕvG120	0,0069	0,0070	98	0,1993	0,3331	2,6
УРЕvG121	0,0069	0,0071	98	0,2001	0,3554	2,5
Среднее:	-	-	96	-	-	2,5

Полученные выходы близки к теоретическому максимуму 100%. Эксперимент УРЕvG119 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 фиг. 14.

Выводы.

Целью данных экспериментов было подтвердить, производит ли топливная смесь H₂топливо газообразный водород, когда приводится в контакт с активирующим раствором.

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.

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 мас.% 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.

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 смеси для получения H₂, содержащей боргидрид металла Me(BH₄)_n, гидроксид металла Me(OH)_n и H₂O, где Me обозначает металл, а n обозначает валентность иона металла, где H₂O обеспечивают в виде сверхчистой воды (СЧВ), имеющей электропроводность ниже 0,06 мкСм/см, включающий стадии, на которых

растворяют боргидрид металла и гидроксид металла в СЧВ с получением смеси для получения H_2 , содержащей количество боргидридных групп BH_4 боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 58 до 72 мас.% от смеси, количество гидроксидных OH групп гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством $NaOH$, находящимся в интервале от 3 до 7 мас.% от смеси, и по меньшей мере по существу СЧВ - остальное в смеси.

2. Способ по п.1, в котором растворение боргидрида металла и гидроксида металла в СЧВ с получением смеси для получения H_2 включает стадии, на которых

растворяют некоторое количество гидроксида металла в СЧВ, получая вспомогательную смесь из гидроксида металла, растворенного в СЧВ; и

растворяют некоторое количество боргидрида металла в данной вспомогательной смеси из гидроксида металла, растворенного в СЧВ, получая смесь для получения H_2 .

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь для получения H_2 содержит количество гидроксидных групп гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством $NaOH$, находящимся в интервале от 4 до 6 мас.%.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь для получения H_2 содержит количество боргидридных групп боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 62 до 69 мас.%.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором СЧВ имеет класс ASTM тип E-1 (вода для электроники и полупроводников) или лучше.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором металл Me представляет собой по меньшей мере один из лития Li, натрия Na и калия K.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором металл Me представляет собой натрий и смесь для получения H_2 содержит количество боргидрида натрия $NaBH_4$ в интервале от 58 до 72 мас.%, необязательно в интервале от 62 до 69 мас.%, от данной смеси и количество гидроксида натрия $NaOH$ в интервале от 3 до 7 мас.%, необязательно в интервале от 4 до 6 мас.%, от данной смеси.

8. Смесь для получения H_2 , которая содержит боргидрид металла $Me(BH_4)_n$ и гидроксид металла $Me(OH)_n$, растворенные в H_2O , где Me обозначает металл, а n обозначает валентность иона металла, где H_2O обеспечивают в виде сверхчистой воды (СЧВ), имеющей электропроводность ниже 0,06 мкСм/см, и данная смесь содержит количество боргидридных групп BH_4 боргидрида металла, равное количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 58 до 72 мас.% от данной смеси, количество гидроксидных групп OH гидроксида металла, равное количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством $NaOH$, находящимся в интервале от 3 до 7 мас.% от данной смеси, и по меньшей мере по существу СЧВ - остальное в смеси.

9. Смесь для получения H_2 по п.8, в которой количество боргидридных групп BH_4 боргидрида металла равно количеству боргидридных групп, обеспечиваемому количеством $NaBH_4$, находящимся в интервале от 62 до 69 мас.% от данной смеси.

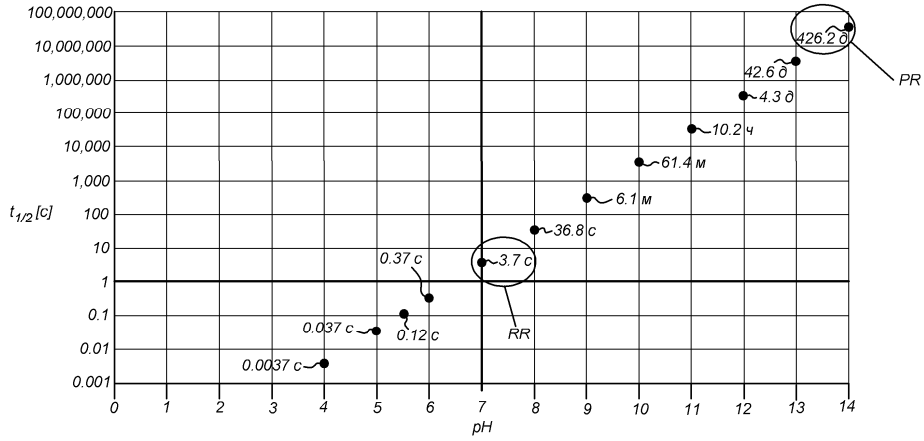
10. Смесь для получения H_2 по п.8 или 9, в которой количество гидроксидных групп OH гидроксида металла равно количеству гидроксидных групп, обеспечиваемому количеством $NaOH$, находящимся в интервале от 4 до 6 мас.% от данной смеси.

11. Смесь по любому из пп.8-10, в которой СЧВ имеет класс ASTM тип E-1 (вода для электроники и полупроводников) или лучше.

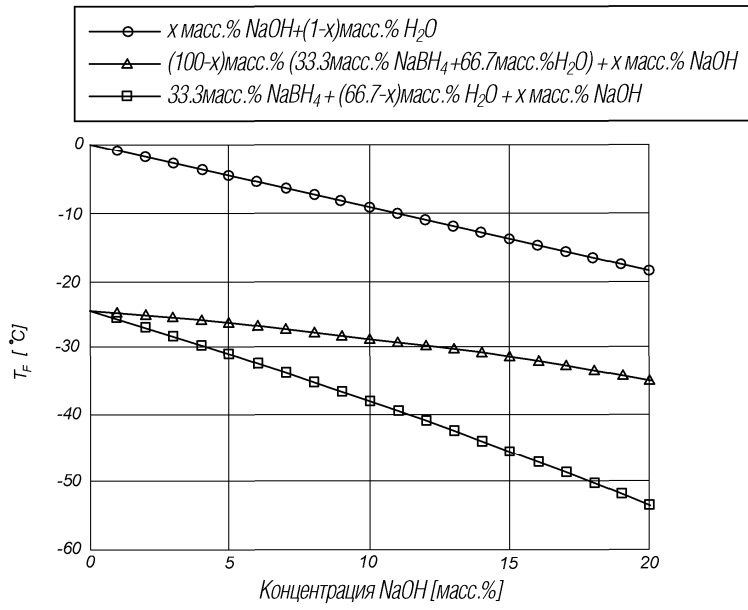
12. Смесь по любому из пп.8-11, в которой металл Me представляет собой по меньшей мере один из лития Li, натрия Na и калия K.

13. Смесь по любому из пп.8-12, в которой металл Me представляет собой натрий и смесь для получения H_2 содержит количество боргидрида натрия $NaBH_4$ в интервале от 58 до 72 мас.%, необязательно в интервале от 62 до 69 мас.%, от данной смеси, и количество гидроксида натрия $NaOH$ в интервале от 3 до 7 мас.%, необязательно в интервале от 4 до 6 мас.%, от данной смеси.

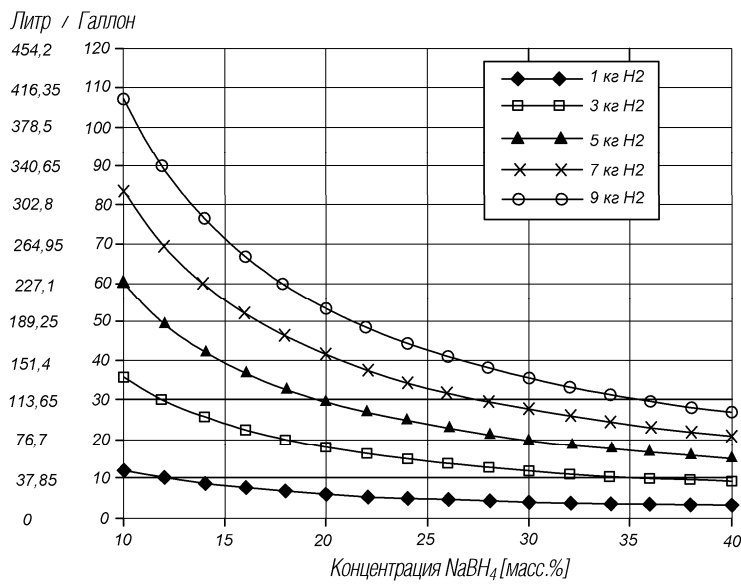
14. Смесь для получения H_2 , полученная с помощью способа по любому из пп.1-4.



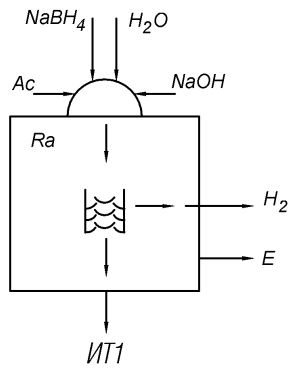
Фиг. 1



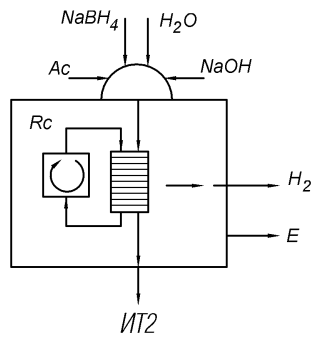
Фиг. 2



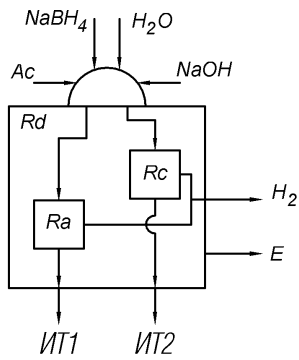
Фиг. 3



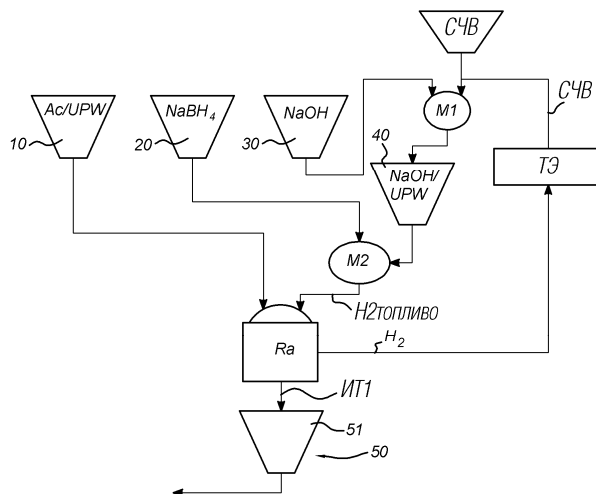
Фиг. 4



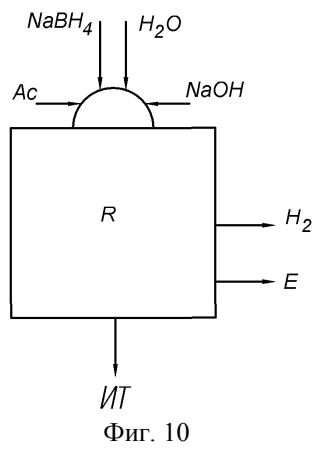
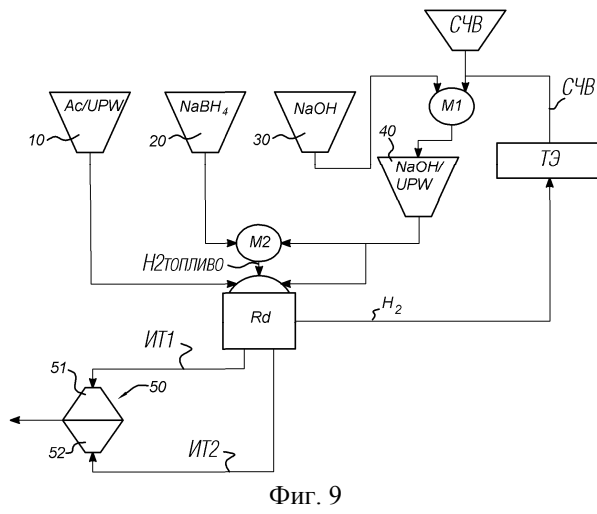
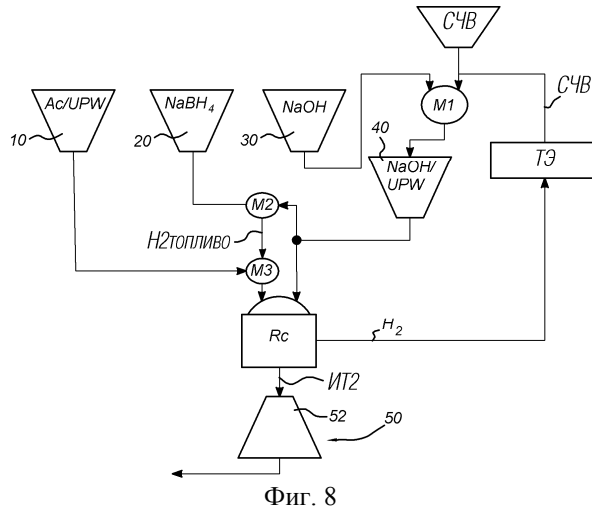
Фиг. 5

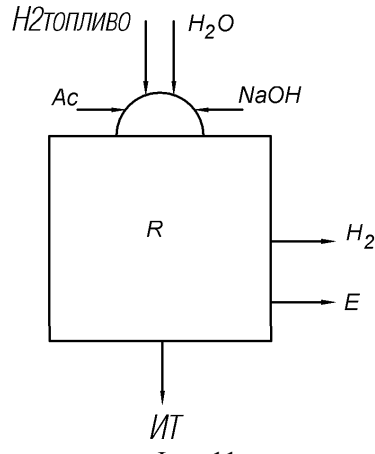


Фиг. 6

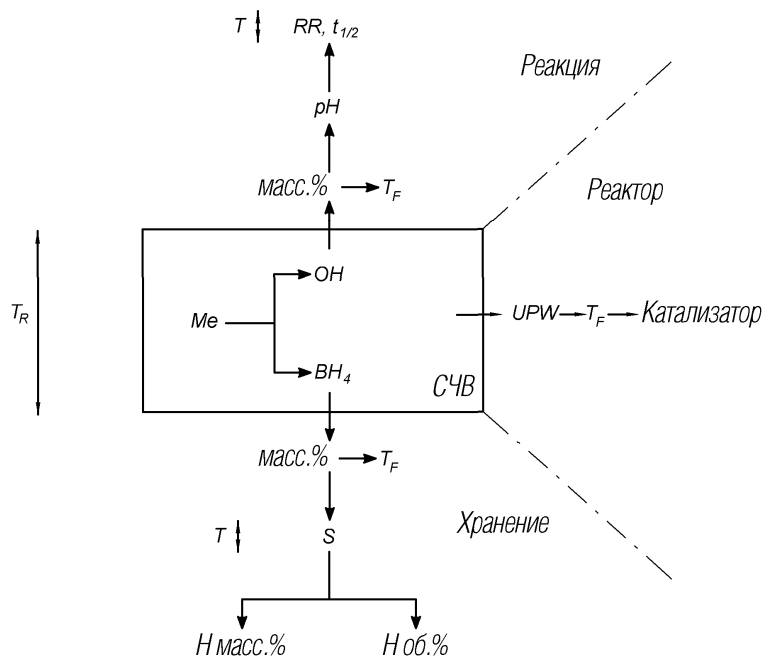


Фиг. 7

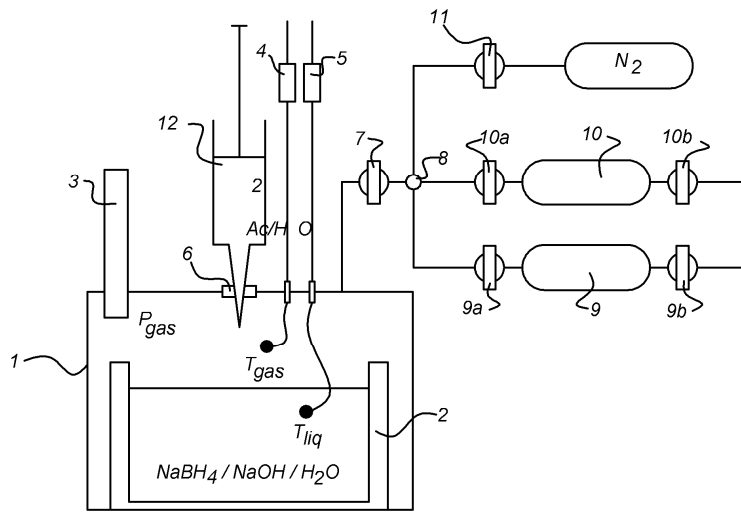




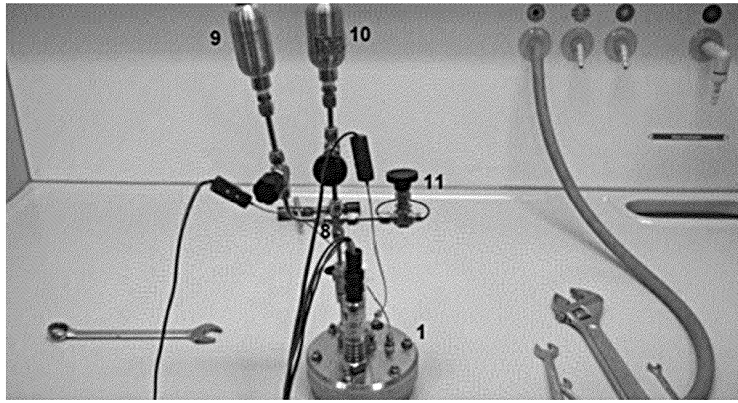
Фиг. 11



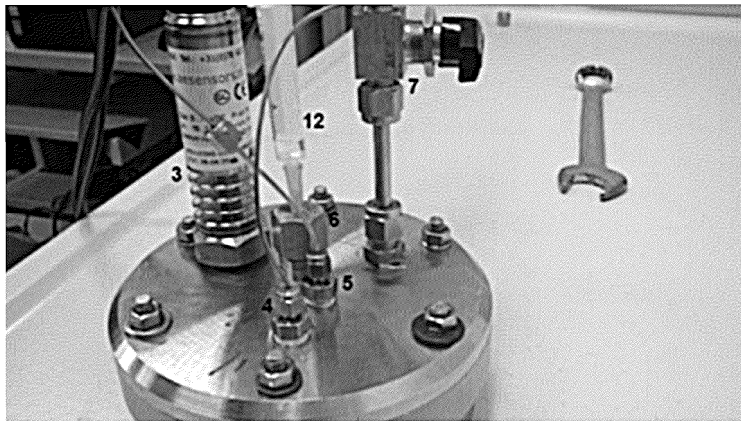
Фиг. 12



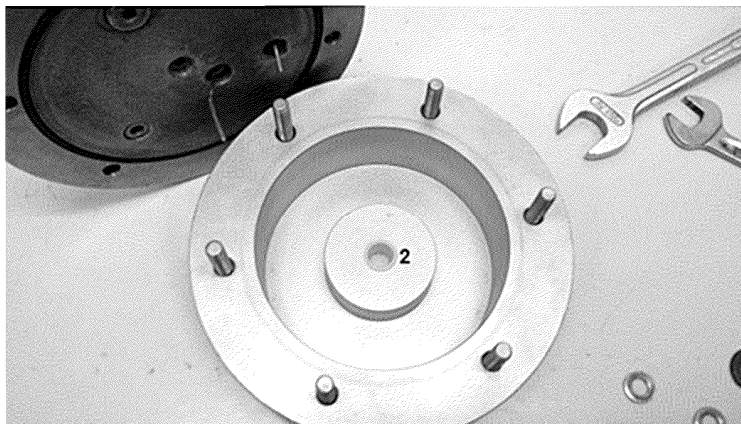
Фиг. 13



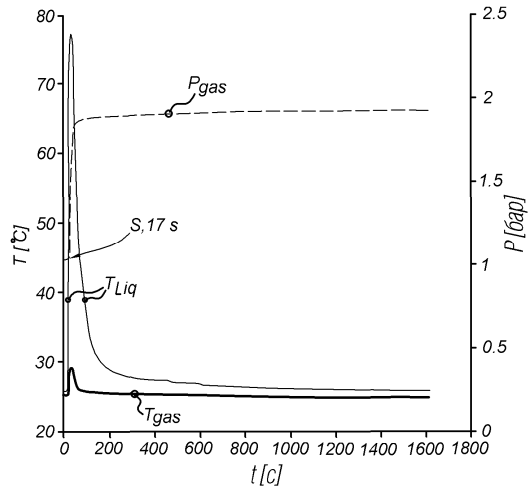
Фиг. 14



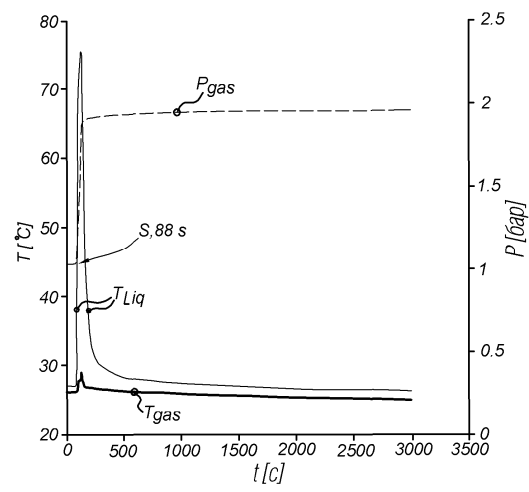
Фиг. 15



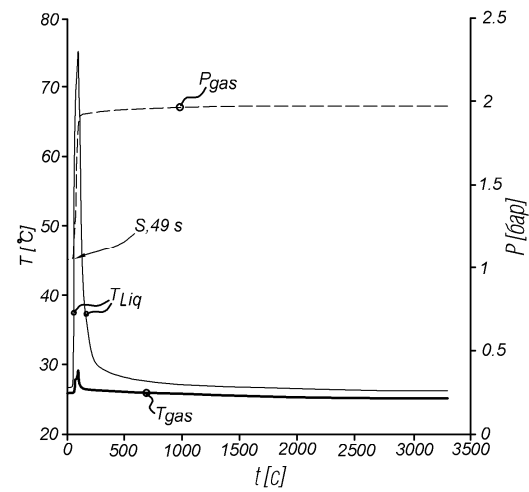
Фиг. 16



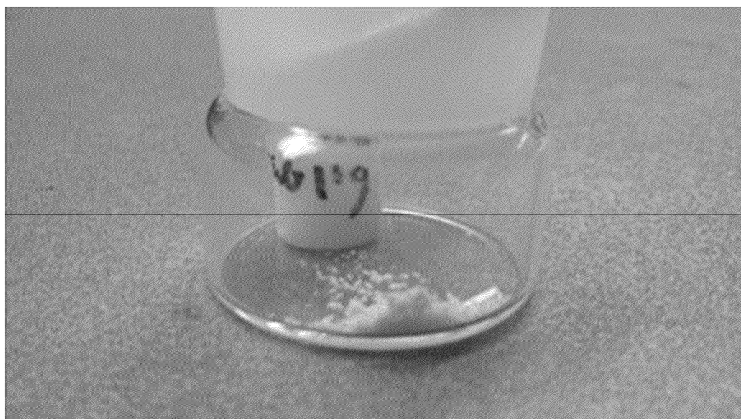
Фиг. 17



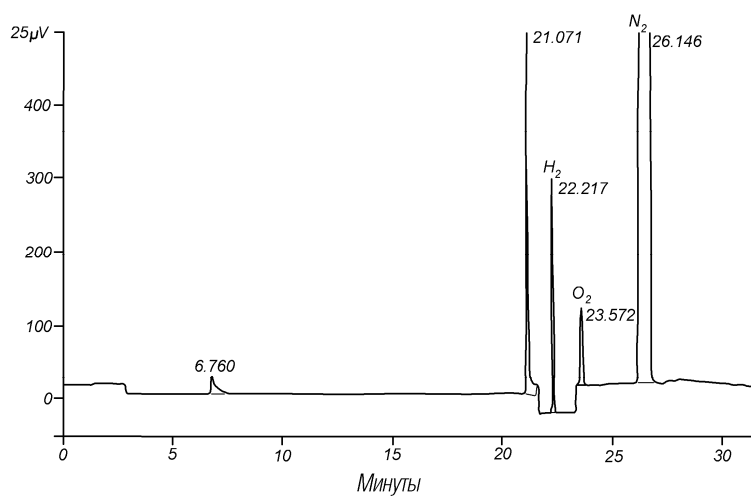
Фиг. 18



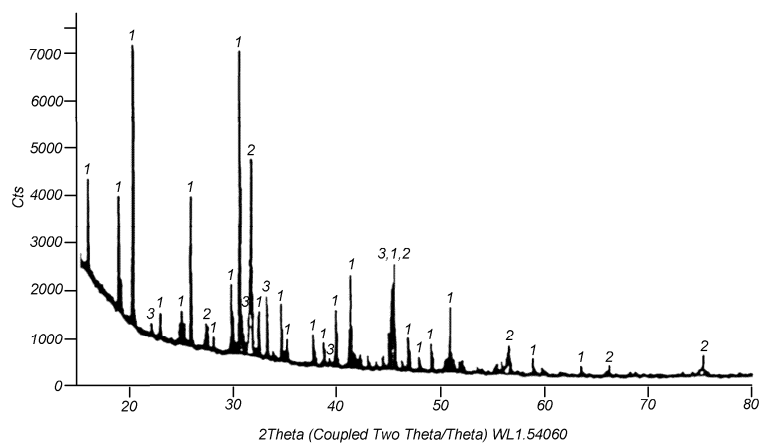
Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2