

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 753066 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **753066**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.11.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.11.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.05.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.11.1974 US 520880

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Leach, Sam L., 32653 Seagate Drive Palos Verdes, Peninsula, Cal., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Leach, Sam L., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laite vedyn kehittämiseksi

Förfarande och anordning för utveckling av väte

SAM L. LEACH, 32653 Seagate Drive, Palos Verdes, Peninsula,
California 90274, USA

Menetelmä ja laite vedyn kehittämiseksi - Förfarande och anordning
för utveckling av väte

Tämä keksintö koskee vedyn kehittämistä ja erikoisesti tämän keksinnön kohteena on menetelmä ja laite vedyn valmistamiseksi vedestä reaktion avulla.

1970-luvusta on muodostunut kriittillinen ajanjakso ihmiskunnalle. Energiankulutus on jatkuvasti lisääntynyt kautta maailman johtuen väestön räjähdysmäisestä kasvusta, kiihtyvistä teollistumisesta, taloudellisesta noususta ja sosiaalisesta kehityksestä.

Tulevaisuudennäkymänä on kaikkien energiamuotojen voimakkaan kysynnän jatkuminen kautta maailman. Suuntaus lisääntyvään teollistumiseen, koneellistumiseen ja parempaan elintasoon on omiaan kiihdyttämään kaikenlaisten polttoaineiden tarvetta, erikoisesti kehitysmaissa.

Tämä kasvu tulee yhä vaikuttamaan jo nyt pulmallisia ongelmia, joita esiintyy polttoainelähteiden kehittämisen ja niiden riittävyyden suhteen polttoaineiden saannissa, jalostamisessa ja käytössä.

Tietoisuus niistä yhteiskunnallisista ja ympäristöä koskevista ongelmista, jotka liittyvät polttoaineiden tuotantoon ja kulutukseen,

on yleisesti lisääntymässä. Tämä huolestuminen on johtanut moniin rajoituksiin energialähteiden talteenotossa, käsittelyssä ja käytössä.

Energiantuotannon hyötysuhde on eräs tämän päivän ratkaisevan tärkeistä teknisistä probleemeista. Parhaimmat ja helpommin käytettävissä olevat luonnonpolttoaineemme, hiili, öljy ja maakaasu ovat kiistattomasti kulumassa loppuun, ja niinpä on erittäin tärkeää, että kaikin tavoin pyritään käyttämään näitä luonnonvaroja mahdollisimman järjestyksellään tavalla.

Maapallon hiilen, öljyn ja maakaasun käyttö polttoaineena niitä lämpöenergiaksi muuttaen on täysin väärä. Lämpöenergiaksi muutettaessa nämä korvaamattomat luonnonvarat häviävät ikuisiksi ajoiksi. Sen sijaan muutettuna joksikin niistä tuhansista kemiallisista tuotteista, joita kipeästi tarvitsemme, nämä luonnonvarat jäävät olemaan palvelukseen paljon arvokkaammassa muodossa.

Johtopäätöksenä on, että meidän pitää aikaansaada suuremman hyötysuhteen omaavia energianmuutosprosesseja ja -laitteita, sekä myös mihin hintaan tahansa, kehittää vaihtoehtoinen polttoainelähde, nimittäin sellainen, joka ei hävitä luonnonvarojamme nykyiseen tapaan.

Teknisillä piireissä ollaan huomattavan yksimielisiä siitä, että vety tarjoaa käyttökelpoisemman ratkaisun tähän yleiseen probleemiin. Myös ympäristönsuojelun kannalta on vedyn käyttö polttoaineena suositeltavaa, koska palamistuotteet ovat täysin puhtaat.

Tämä erittäin pakottava tarve on saattanut patentinhakijan keskittämään voimansa ja resurssinsa sellaisen menetelmän ja sellaisten välineiden kehittämiseen, joilla vetyä voidaan valmistaa suurissa kaupallisissa määrissä ja lisäksi taloudellisesti.

Energian häviämättömyyden laki ja termodynamiikan ensimmäinen laki
Tunnetusti on olemassa monenlaisia energiamuotoja, kuten lämpöenergiaa, säteilyenergiaa sekä mekaanista, magneettista ja sähköenergiaa.

Lisäksi tiedetään energian häviämättömyyden lain perusteella, että myöhemmin käsiteltävissä fysikaalisissa ja kemiallisissa prosesseissa energiaa ei synny eikä myöskään häviä. Tiedetään myös, että jos tietty määrä jotain energiamuotoa katoaa, samanarvoinen määrä energiaa

näyttäytyy toisessa muodossa. Lämpöenergian katsotaan kuuluvan eri luokkaan kuin kaikki muut energiamuodot, koska kokeet ovat osoittaneet, ettei lämpöä voida (aina) täysin muuttaa yhdestä muodosta toiseen muotoon yhtä hyvin kuin lämmöksi.

Tämä väite ei ole ristiriidassa energian häviämättömyyden lain kanssa, koska laki pelkästään sisältää sen, että milloin tahansa lämpöä tosiallisesti muutetaan toiseksi energiamuodoksi, samanarvoinen määrä tätä toista muotoa tulee esille.

Koska tämä keksintö on niin läheisesti yhteydessä näihin tieteen peruslakeihin, niihin viitataan aina erikseen niiden liittyessä asiaan. Kun on asianmukaista tai merkityksellistä, patentinhakija ei vain mainitse asiaan liittyvää lakia, vaan lisäksi esittää yhtälöitä, jotka koskevat kyseessä olevaa tapausta.

Viitatessamme johonkin termodynaamiseen systeemiin, tarkoitamme, että se käsittää kaikki tarkasteltavana olevat aineet. Esimerkiksi 1 mooli tiettyä kaasua määrättyissä tilavuus-, paine- ja lämpötilaolosuhteissa voidaan katsoa systeemiksi. Tietty määrä vettä määrättyssä lämpötilassa ja paineessa voi olla systeemi, samoin kuin tunnettu määrä kiinteää rautaa yhdessä tunnetun happikaasumäärän kanssa lämpötilassa 25°C ja paineessa 1 ik.

Ympäristö käsittää kaiken, mikä on tarkasteltavan systeemin ulkopuolella. Erikoisesti tarkoitamme tällä sitä ympäristön osaa, johon systeemissä tapahtuvat muutokset jollakin tavalla vaikuttavat. Suljettu systeemi ei vaihda ainetta ympäristön kanssa, mutta voi vaihtaa energiaa jossakin muodossa - esimerkiksi lämmön muodossa. Eristetty systeemi ei vaihda ainetta eikä energiaa ympäristönsä kanssa.

Kun sanomme systeemin olevan tietyssä tilassa, tarkoitamme, että kaikki systeemille tunnusomaiset piirteet, mm. asiaankuuluvat olosuhteet ovat täysin määritellyt. Esimerkiksi, jos systeemimme on ihannekaasu, sen tilan määräävät mitkä tahansa kolme seuraavista neljästä suureesta: lämpötila T , paine P , tilavuus V ja mooliluku N . Voimme sanoa mitkä tahansa kolme, koska neljäs suure voidaan johtaa ihannekaasulaista $PV=nRT$, tai van der Waals'in yhtälöstä $(P+\frac{a}{V^2})(V-b)=RT$ yhdelle moolille kaasua.

Systeemissä, joka koostuu tietyistä moolimäärästä puhdasta nestettä tai puhdasta kiinteää ainetta, lämpötila ja paine riittävät yleensä täysin kuvaamaan stabiilin, ts. tasapainossa olevan systeemin tilan. Niinpä jos tarkastelemme 1 moolia nestemäistä vettä lämpötilassa 20°C ja 1 atm. kokonaispaineessa, voimme löytää fysikaalisten vakioitten taulukoista tiedon, että tiheys on $1,0 \text{ g/cm}^3$ ja niinpä tiedämme, että 1 moolia (18 g) nestemäistä yhdistettä H_2O on tilavuudeltaan $18,0 \text{ cm}^3$.

Kiinteiden aineiden ollessa kyseessä on mahdollista, että erilaisia kiteisiä muunnoksia voi esiintyä epämääräisesti, vaikka vain yksi muoto on stabiili. Tässä tapauksessa on myös kiteisen muodon laatu mainittava.

Lopuksi, systeemin ollessa kahden tai useamman tasapainossa olevan aineen seos, määrittelemme yhdessä lämpötilan ja paineen kanssa kunkin läsnäolevan aineen määrän.

Yhteenvetona: termodynaamisen systeemin tila tässä hakemuksessa on tunnistettavissa, kun määrittelemme:

- 1) kaikki systeemin muodostavat aineet;
- 2) aineiden määrän ja fysikaalisen tilan - kaasun, nesteen, kiinteä aine sekä sen ollessa tarkoituksenmukaista, kunkin näiden aineiden kiteisen muodon;
- 3) systeemissä vallitsevan lämpötilan ja paineen.

Systeemin muunnos merkitsee jotakin prosessia, jonka kautta systeemi siirtyy tietyistä alkuperäisestä tilastaan tiettyyn lopulliseen tilaansa. Jokainen kemiallinen reaktio merkitsee systeemin muunnosta; systeemin alkuperäisen tilan käsittäessä reagoivat aineet ja lopullisen tilan käsittäessä tuotteet.

Entalpia

Entalpia on termi, joka määrittelee vakinaisessa paineessa tapahtuvissa muutoksissa vaihtuvan lämpömäärän. Tämä termi esiintyy ensimmäisessä laissa, nimittäin esittäen systeemin ja sen ympäristön välillä vaihtuvan lämmön määrää.

Vakinaisessa paineessa P tapahtuva muunnos, jossa ei tehdä muuta työtä kuin välttämätön paine/tilavuus-työ, on $w = -P\Delta V$. Tällaisia

muunnoksia varten ensimmäinen laki $\Delta E = q + w$ voidaan kirjoittaa muotoon

$$\Delta E = q - P \Delta V, \text{ jossa } P \text{ on vakio.}$$

Koska P on aina positiivinen suure, termillä $P \Delta V$ on negatiivinen etumerkki, jos ympäristö tekee työn systeemiin (systeemi supistuu, kun $\Delta V = V_f - V_i$, jossa aliviitat f ja i merkitsevät tilannetta lopussa ja vastaavasti alussa, on negatiivinen), ja sillä on positiivinen etumerkki, jos systeemi tekee työn ympäristöön (systeemi laajenee, kun $\Delta V = V_f - V_i$ on positiivinen), ja vaihtunut lämpö q on yksinkertaisesti muunnoslämpö vakinaisessa paineessa; ja niinpä sitä nimitetään muunnoksen entalpianmuutokseksi ΔH . Sen vuoksi jokaista vakinaisessa paineessa tapahtuvaa ja vain paine/tilavuus-työtä käsiteltävää muunnosta varten kirjoitamme ensimmäisen lain seuraavaan muotoon:

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V \text{ ja } \Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

Termokemia

Termokemia on termi, jota käytetään kuvaamaan kemiallisiin reaktioihin liittyvien entalpian (lämmön) muutosten kvantitatiivista tutkimusta. Termokemiaa koskevat kvantitatiiviset entalpiasuhteet perustuvat energian häviämättömyyden lakiin, ja ne pätevät jokaiselle tarkasteltavana olevalle muutokselle, riippumatta siitä, miten rakenteellisesti tulkitsemme itse kemiallisen muutoksen. Termokemiallisia tietoja on käytetty jatkuvasti sen seikan toteamiseksi, mitkä tarkastelluista energiatekijöistä ovat merkityksellisempiä, sekä suorittamiemme ekstrapolaatioitten pätevyyden tarkistamiseksi.

Reaktion aikana systeemin lämpötila voi nousta tai laskea ja samoin paine, mutta nämä muutokset eivät vaikuta suureen ΔH arvoihin, suureen ΔH ollessa nimittäin reaktion entalpian muutos, kun systeemin lopullinen tila, ts. tuotteet, on palannut systeemin alkuperäisen tilan lämpötilaan ja paineeseen. On huomattava, että systeemin entalpia on termodynaaminen funktio (tilan funktio), niin että reaktioon liittyvä systeemin entalpian muutos $\Delta H = H_f - H_i$ on riippumaton kaikista välitiloista.

Ellei yhtälö muuta edellytä, termokemiallisen reaktion kunkin reagoivan aineen ja tuotteen fysikaalinen tila, lämpötila ja paine ilmoitetaan vakiotilaa vastaavana. Tällöin mitä tahansa vakiotilassaan oleviin aineisiin liittyvää entalpianmuutosta nimitetään vakioentalpianmuutokseksi, joka merkitään ΔH° .

Atomeiksihajotusentalpia (ΔH_{atomiz})

Atomeiksihajotusentalpia on energia, joka liittyy 1 ainemoolin muuntamiseen kaasuatomeiksi muuttumattomassa lämpötilassa ja paineessa. Energiaa tarvitaan aina minkä tahansa aineen, kiinteän, nestemäisen tai kaasumaisen, muuntamiseen kaasuatomeiksi, joiden atomeiksihajotusentalpia ΔH_{atomiz} on aina positiivinen (systeemi absorboi lämpöä).

Dissosiointientalpia (ΔH_{diss})

Tätä termiä käytetään merkitsemään energiaa, joka liittyy kovalenttisen kaasumolekyylin dissosiointiin erillisiksi kaasuatomeiksi samassa lämpötilassa ja paineessa kuin alkuperäinen molekyyli. Sellaisilla alkuaineilla, jotka 25°C lämpötilassa ja 1 atm. paineessa esiintyvät kaksiatomisina kaasumolekyyleinä, dissosiointientalpia on sama kuin atomeiksihajotusentalpia, joka on ilmoitettu julkaistuissa taulukoissa.

Ionointientalpia (ΔH_{ioniz})

On tunnettua, että energiaa tarvitaan aina elektronin poistamiseen kaasuatomista yksiarvoisen kaasuionin muodostamiseksi, ja että vielä suurempi määrä energiaa tarvitaan poistamaan yksi tai useampi lisäelektroni yksiarvoisesta positiivisesta kaasuionista. Niinpä elektronin poistamiseen joko neutraalista atomista tai positiivisesta ionista liittyvällä entalpianmuutoksella ΔH on aina positiivinen arvo.

Sitä ΔH -arvoa, joka liittyy kaasuatomin ionointiin positiivisen kaasuionin muodostamiseksi, nimitetään ionointienergiaksi. Käänteisesti, sellaiseen prosessiin liittyvä entalpianmuutos, jossa kaasuatomi ottaa elektronin muodostaen yksiarvoisen negatiivisen kaasuionin, on sama kuin alkuaineen elektroniaffiniteetti.

Tavallisesti alkuaineitten ionointienergioitten ja elektroniaffiniteettien arvot annetaan lämpötilassa 25°C ja paineessa 1 atm. tapahtuvaa prosessia vastaavina, vaikka tällaisia reaktioita näissä olosuhteissa ei käytännössä tapahdu.

Sulamisentalpia (ΔH_{fus}), höyrystymisentalpia (ΔH_{vap}) ja sublimoitumisentalpia (ΔH_{subl})

Nämä termit merkitsevät energioita, jotka liittyvät 1 kiinteäainemoolin muuntamiseen nesteeksi, 1 nestemoolin höyryksi ja 1 kiinteäaine-

moolin höyryksi, tässä järjestyksessä. Jälleen sekä reagoiva aine että muunnoksen tuote ovat samassa lämpötilassa ja paineessa.

Energiaa tarvitaan aina muuntamaan kiinteä aine nesteeksi tai höyryksi sekä neste höyryksi muuttumattomassa lämpötilassa, joten ΔH_{fus} , ΔH_{subl} ja ΔH_{vap} ovat aina positiivisia.

Jos tietty määrä lämpöenergiaa tarvitaan sulattamaan 1 mooli kiinteää ainetta tai höyrystämään 1 mooli nestettä, tämä sama määrä lämpöä vapautuu, kun neste jähmettyy tai kaasu nesteytyy. Niinpä aineen jähmettymislämpö on yhtä suuri kuin sen sulamislämpö, tosin varustettuna miinus-merkillä, ja vastaavasti kaasun nesteytymislämpö on yhtä suuri kuin sen höyrystymislämpö miinus-merkillä varustettuna.

Normaali muodostumisentalpia ($\Delta H^{\circ}_{\text{form}}$)

Yhdisteen normaali muodostumisentalpia määritellään sellaiseen reaktioon liittäväksi lämmöksi, jossa 1 mooli yhdistettä muodostuu alkuaineistaan, kunkin alkuaineen ollessa alussa normaalitilassaan ja samassa lämpötilassa kuin muodostunut yhdiste. Kaikkien normaalitiloissaan olevien alkuaineitten muodostumislämmölle annetaan tavanomukaisesti arvo nolla. Yhdisteiden normaalit muodostumisentalpiat $\Delta H^{\circ}_{\text{form}}$ ilmoitetaan tavallisesti lämpötilassa 25°C , ja niinpä noudatamme tätä tapaa.

Yleensä yhdisteen $\Delta H^{\circ}_{\text{form}}$ on sellainen, ettei yhdiste kykene hajoamaan alkuaineikseen eli se on stabiili alkuaineiksi hajoamista kohtaan. Toisaalta, jos suurella $\Delta H^{\circ}_{\text{form}}$ on huomattavan suuri positiivinen arvo, yhdiste pyrkii hajoamaan itsestään alkuaineikseen huoneenlämpötilassa.

Entalpiian muuttuminen lämpötilan mukana

Vakinaisessa paineessa pysyvän systeemin entalpia H suurenee aina lämpötilan mukana, kuten ilmenee seuraavista tarkasteluista. Mille tahansa systeemille, joka läpikäy muunnoksen vakinaisessa paineessa, johon muunnokseen liittyy vain paine/tilavuustyötä, pätee yhteys: $\Delta E = \Delta H - P \Delta V$. Systeemin sisäinen energia on suoraan verrannollinen sen lämpötilaan, niin että lämpötilan nousu merkitsee sitä, että ΔE on positiivinen.

Koska useimmat systeemit laajenevat lämpötilan noustessa, ja siis

$P \Delta V$ on positiivinen, voidaan tehdä se johtopäätös, että lämpötilan nousu merkitsee systeemin entalpian kasvua (ΔH on positiivinen), ts. H_f on suurempi kuin H_i (f = lopussa, i = alussa).

Aineen moolilämpö vakinaisessa paineessa C_p on se tietty määrä lämpöä, joka tarvitaan 1 moolin suuruisen ainemäärän lämpötilaa 1 asteella. Niinpä pelkästään tästä aineesta koostuvassa systeemissä ΔH -arvon yhteyden moolilämpöön ilmaisee yhtälö $\Delta H = C_p \times \Delta T$, jossa $\Delta T = T_f - T_i$. Tässä yhtälössä moolilämmön C_p oletetaan omaavan vakioarvon kyseessä olevalla lämpötila-alueella $T_i - T_f$. Itse asiassa moolilämpö vakinaisessa paineessa C_p on melkein riippumaton kiinteiden ja nestemäisten aineiden lämpötilasta, edellyttäen ettei lämpötila-alue ole hyvin laaja; kaasuilla se kuitenkin voi vaihdella huomattavasti. Moolilämmön C_p arvo on tunnettu monille aineille.

Kaikkien aineiden entalpian kasvu lämpötilan noustessa noudattaa samanlaista kaavaa kuin H_2O , vaikka tietysti eri aineiden suhteelliset entalpiat samassa lämpötilassa voivat vaihdella huomattavasti, erikoisesti koska eri aineiden sulamis- ja kiehumispisteet voivat erota toisistaan 1000 asteen verran tai enemmänkin.

Systeemin entropia

Koska tiedämme, että systeemin jokainen ominaisuus, jonka muutos reaktion aikana riippuu vain alussa ja lopussa vallitsevista tiloista, on termodynaaminen funktio, voimme määritellä uuden funktion, nimittäin systeemin entropian. Entropia merkitään symbolilla S , ja sen muutos jokaisessa muuttumattomassa lämpötilassa T tapahtuvassa reaktiossa on:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Koska lämpötilalla T on positiivinen arvo, ΔS on positiivinen (systeemin entropia S kasvaa) systeemin absorboidessa lämpöä ympäristössä (q on positiivinen); ja päinvastoin systeemin entropia S pienenee (ΔS on negatiivinen), kun systeemi luovuttaa lämpöä ympäristöön (q on negatiivinen). Yllä olevasta määritelmästä seuraa, että systeemin entropia ilmoitetaan energiayksikköinä jaettuna absoluuttisella lämpötila-arvolla.

Koska termodynaamiset laskelmat tavallisesti käyttävät moolia ainemäärän yksikkönä, ΔS on ilmoitettu yksikössä cal/mooli $\times$ K.

Tätä yksikköä nimitetään entropiayksiköksi (e.u.). Selittääksemme symbolista yhtälöämme $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, jokaisessa muuttumattomassa lämpötilassa tapahtuvassa muunnoksessa entropian muutos ΔS on yhtä suuri kuin systeemin ympäristön kanssa vaihtama lämpö reversiibeileissä olosuhteissa, q_{rev} , jaettuna sillä absoluuttisen lämpötilan arvolla, jossa lämmönvaihto suoritetaan. Tästä seuraa, että q_{rev} -arvon ollessa sama, suureen ΔS arvo on kääntäen verrannollinen absoluuttiseen lämpötilaan T .

Yhteenvedona voidaan sanoa: entropia on termodynaaminen funktio, joka on systeemin epäjärjestyksen mitta - epäjärjestyksen, jonka voidaan katsoa omaavan kaksiosaisen luonteen, nimittäin asemallisen molekyylijärjestelmän epäjärjestyksen ja energeettisen epäjärjestyksen, joka on niiden energiajakautumien epäjärjestys, jotka liittyvät systeemin kaikkien molekyylien joukossa esiintyviin mahdollisiin energianjakautumiin.

Lämpötilan aletessa jokaisen systeemin entropia pienenee, koska sekä asemallinen että energeettinen epäjärjestys vähenee; itse asiassa alimmassa mahdollisessa lämpötilassa, absoluuttisessa nollapisteesä, jokainen täysin virheettömän kiteen muodossa olevan aineen entropialle annetaan arvo nolla.

Systeemin vapaa energia

Jos $W_{\text{usefulmax}}$ on negatiivinen (systeemin tekemä työ), muunnos voi tapahtua itsestään; jos $W_{\text{usefulmax}}$ on positiivinen (systeemiin tehty työ), muunnos ei ole itsestään tapahtuva, ja itse asiassa työtä on tehtävä muunnoksen suorittamiseksi,

$$\begin{aligned} W_{\text{usefulmax}} &= \Delta H - q_{\text{rev}} \quad \text{ja} \\ q_{\text{rev}} &= T \Delta S \quad \text{ja} \\ W_{\text{usefulmax}} &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned}$$

$W_{\text{usefulmax}}$ edustaa systeemin hyödyllistä työtä tekevää muutosta, systeemin siirtyessä vakinaisessa lämpötilassa ja paineessa tietyistä alkutilasta tiettyyn lopulliseen tilaan. Tätä systeemin kykyä tehdä hyödyllistä työtä, sen ollessa tietyssä tilassa, nimitetään Gibbs'in vapaaksi energiaksi, ja se merkitään symbolilla G .

Niinpä

$$\begin{aligned} W_{\text{usefulmax}} &= G_f - G_i = \Delta G \quad \text{ja} \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned}$$

Nämä lausekkeet ilmaisevat, että systeemin siirtyessä vakinaisessa lämpötilassa ja paineessa tietystä alkutilasta tiettyyn lopulliseen tilaan, systeemin vapaan energian muutos

$$\Delta G = G_f - G_i$$

on yhtä suuri kuin muunnokseen liittyvä suurin mahdollinen hyödyllinen työ. Niinpä jos $W_{\text{usefulmax}}$ on positiivinen (systeemin tehtyä työtä), systeemin vapaa energia kasvaa muunnoksessa (ΔG on positiivinen). Päinvastoin, jos $W_{\text{usefulmax}}$ on negatiivinen (systeemin tekemää työtä), systeemin vapaa energia vähenee (ΔG on negatiivinen).

Myöskin, vakinaisessa lämpötilassa ja paineessa, vapaan energian muutos ΔG on yhtä suuri kuin entalpian muutos ΔH , josta on vähennetty absoluuttisen lämpötilan T ja entropiamuutoksen ΔS tulo.

Yhtälön $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ yksiköitten suhteen voidaan todeta, että jos ΔH ilmoitetaan yksiköissä cal/mooli, T yksikössä K ja ΔS yksikössä cal/mooli $\times$ K, silloin ΔG tulee ilmoitetuksi yksikössä cal/mooli. Niinpä ΔG esittää sitä energiamäärää moolia kohti, joka on vapaa tekemään hyödyllistä työtä systeemin siirtyessä tietystä alkutilasta tiettyyn lopulliseen tilaan.

Eräitten tiettyjen prosessien ΔG -arvoja merkitään usein sijoittamalla prosessin nimilyhennys symbolin ΔG aliviitaksi, siis samoin kuin teimme ΔH -arvojen suhteen. Esimerkiksi kirjoitamme ΔG_{fus} , ΔG_{vap} ja ΔG_{diss} merkitsemään tässä järjestyksessä vapaan energian muutosta sulamis- ja höyrystymisprosesseissa sekä molekyylien muodossa olevan aineen dissosioituessa eristetyiksi atomeiksi.

Yhdistyksen vapaan muodostumisenergian normaaliarvo ($\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$)

Tätä termiä käytetään merkitsemään sellaisen reaktion vapaan energian muutosta, jossa tietty yhdiste, tietyissä lämpötilassa ja paineessa, muodostuu normaalitilassa olevista alkuaineistaan tässä samassa lämpötilassa. Yleisen tavan mukaan kaikkien alkuaineitten $\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$ -suurelle annetaan niiden normaalitilassa arvo nolla.

Lämpötilan vaikutus reaktion ΔG -arvoon

Määritetyn reaktion vapaan energian muutoksen ΔG arvo ja siis myös reaktion kyky tapahtua itsestään riippuvat suuressa määrin siitä lämpötilasta, missä reaktio tapahtuu. Toisin sanoen reaktio, joka on termodynaamisesti mahdoton (ΔG = positiivinen) tietyissä lämpötilassa

ja paineessa, voi korkeammassa lämpötilassa olla termodynaamisesti mahdollinen (ΔG = negatiivinen). Itse asiassa termodynaamisesti mahdottoman reaktion muuttuminen mahdolliseksi johtuu pääasiallisesti absoluuttisen lämpötilan T vaikutuksesta energiatermiin $T \Delta S$ arvoon.

Seuraava pätee yleensä mille tahansa reaktiolle, jossa systeemin entropia kasvaa (epäjärjestävä reaktio):

Jos reaktio ei voi tapahtua itsestään tietyssä lämpötilassa epäsuotoisan suuren ΔH -arvon vuoksi (voimakkaasti endoterminen reaktio), lämpötilan nousu on ominaan tekemään suotuisan $T \Delta S$ -tekijän suhteellisesti merkitsevämmäksi.

Niinpä on aina olemassa tietty lämpötila, vaikkakin se joskus voi olla hyvin korkea, jossa suotuisa $T \Delta S$ -termi lopulta tulee itseisarvoltaan suuremmaksi kuin epäsuotuisa ΔH -termi, niin että reaktio muuttuu termodynaamisesti mahdolliseksi. Eräs laji endotermisiä reaktioita, jotka aina voidaan saattaa itsestään tapahtuviksi, edellyttäen, että lämpötila on riittävän korkea, on reaktiot, joissa aineet (alkuaineet tai yhdisteet) dissosioituvat atomeikseen.

Aineen atomeiksihajotusprosessissa tuotteilla on aina suurempi entropia kuin reagoivalla aineella, ja prosessin tuloksena on aina entropian kasvu. (ΔS on positiivinen).

Tietystikin yleensä tarvitaan suuri määrä energiaa atomeiksihajotusreaktion suorittamiseen, tai suureella ΔH_{atomiz} on suuri positiivinen arvo, koska atomeiksihajotukseen liittyy niiden vahvojen kemiallisten siteitten murtaminen, jotka pitävät yhdessä reagoivan aineen atomeja molekyylissä, ionikiteessä tai metallisessa tilassa.

Tunnettuja menetelmiä vedyn valmistamiseksi vedestä

Tavallisessa lämpötilassa vety voidaan poistaa vedestä voimakkaasti sähköpositiivisten metallien vaikutuksesta tai elektrolyysiä avulla. Vetyä voidaan myös valmistaa voimakkaasti sähköpositiivisten metallien hydridien, kuten yhdisteiden LiH ja CaH_2 avulla, käyttäen vettä tavallisissa lämpötiloissa.

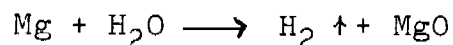
Korkeammissa lämpötiloissa vety voidaan syrjäyttää vedestä eräitten vähemmän sähköpositiivisten metallien sekä joidenkin epämetallien avulla. Vaikka jotkut näistä reaktioista soveltuvat laboratoriossa

käytettäväksi, vain yhtä tai kahta niistä on käytetty kaupallisesti suuressa mittakaavassa.

Metallit, joita voidaan käyttää korkeammissa lämpötiloissa, nimittäin magnesium, mangaani, sinkki ja rauta eivät syrjäytä vetyä vedestä huoneenlämpötilassa, mutta tekevät niin, jos metallit on kuumennettu ja vesi on höyryn muodossa. Näiden metallien reaktio vesihöyryn kanssa korkeissa lämpötiloissa tuottaa vetykaasua ja oksidia pikemminkin kuin metallin hydroksidia.

Esimerkiksi jos vesihöyryä johdetaan kuumennetun magnesiumin ylitse, magnesium palaa kirkkaasti tuottaen kiinteätä magnesiumoksidia ja vetykaasua:

(kuumennettu) (höyry)



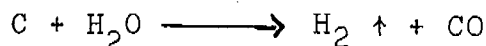
jolloin $\Delta H = - 86,0$ kcal/mooliyhtälö,

Sinkki, rauta ja mangaani reagoivat myös kuumennettuina vesihöyryn kanssa, tosin vähemmän halukkaasti kuin magnesium, tuottaen vetykaasua ja vastaavassa järjestyksessä sinkkioksidia, rautaoksidia ja mangaanioksidia.

Kaikki yllämainitut reaktiot ovat eksotermisiä, niin että kun ne ovat päässeet alkuun, ne luovuttavat riittävästi lämpöä niiden korkeitten lämpötilojen säilyttämiseksi, jotka tarvitaan reaktion ylläpitämiseksi halutussa nopeudessa.

Tietyt epämetallit, kuten esim. hiili, voivat myös syrjäyttää vedyn vedestä korkeissa lämpötiloissa, tuottaen epämetallin oksidia ja vetykaasua:

(kuumennettu) (höyry)



jolloin $\Delta H = + 31,4$ kcal/mooliyhtälö.

Tämä reaktio on endoterminen, niin että siihen on vietävä lämpöä reaktion ylläpitämiseksi.

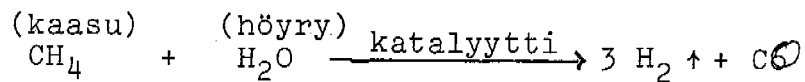
Bosch'in prosessi

Vesihöyryä johdetaan hehkuvan koksen ylitse likimain lämpötilassa 1000°C , vedyn ja hiilimonoksidin seoksen tuottamiseksi, jota seosta nimitetään vesikaasuksi. Tämä on endoterminen reaktio, ja koksia lisätään jatkuvasti sitä mukaa kuin sitä kuluu lämpötilan säilyttämiseksi reaktiolle edullisena.

Kuuma hiili toimii pelkistimenä poistaen hapen vesihöyrystä. Koska reaktio absorboi lämpöä, koksen lämpötila laskee reaktion edetessä ja niinpä reaktio hidastuu lopulta pysähtyen. Sen vuoksi koksia on lämmitettävä, jos vesikaasun muodostusta halutaan jatkaa.

Käytännössä tämä suoritetaan vuorottelemalla endotermistä vaihetta eli vesikaasun valmistusta eksotermisen vaiheen, ts. koksen kuumennuksen kanssa. Koksen kuumennuksen aikana sitä jatkuvasti kuluu, ja tietystikin jäännös on poistettava ja korvattava uudella koksilla, joka on kuumennettava. Koksia poltettaessa kehittyy riittävästi lämpöä sen lämpötilan kohottamiseksi punahehkuun, minkä jälkeen koksi voi reagoida vesihöyryn kanssa tuottaen vedyn ja hiilimonoksidin seosta.

Eräs Bosch-prosessin muunnelma käyttää öljyhiilivetyä koksen sijasta. Reforming-reaktiot hiilivetyjen ja vesihöyryn kesken korkeissa lämpötiloissa (1100°C) sopivien katalyyttien läsnäollessa tuottavat vedyn ja hiilimonoksidin seoksen. Esim. metaani-hiilivety reagoi vesihöyryn kanssa seuraavasti:



jolloin $\Delta H = + 49,3 \text{ kcal/mooliyhtälö}$.

Tätä H_2 -kaasun ja CO -kaasun seosta voidaan käyttää polttoaineena. Kuitenkin, jos vety on haluttu tuote, nämä kaksi kaasua on erotettava toisistaan saattamalla hiilimonoksidikaasu reagoimaan edelleen vesihöyryn kanssa alemmassa lämpötilassa (500°C) katalyytin läsnäollessa suuremman vetykaasumäärän ja hiilidioksidimäärän tuottamiseksi. Nämä kaasut voidaan erottaa toisistaan johtamalla seos kylmän veden lävitse suuren paineen alaisena. Hiilidioksidikaasu liukenee veteen ja vetykaasu kerääntyy vedenpinnan yläpuolelle.

Jokaisessa tunnetussa menetelmässä vedyn tai vetyä sisältävän poltto-kaasun valmistamiseksi esiintyy yhteinen puutteellisuus eli heikkous. Jokaisessa näistä menetelmistä tarvitaan veden lisäksi toinen kulutettava aine vedyn valmistamiseksi. Tämän toisen kulutettavan aineen aiheuttamat kustannukset sekä sen hankinta ovat aina esteenä näiden menetelmien kaupalliselle käytölle.

Lisäksi ne menetelmät, joita mahdollisesti voitaisi soveltaa suuressa mittakaavassa, ovat kaikki jaksollisia luonteeltaan eikä jatkuvasti.

ti toimivia, mikä tekee ne vähemmän tehokkaiksi laajoissa kaupallisissa operaatioissa.

Näin ollen on tämän keksinnön ensisijaisena tarkoituksena aikaansaada sellainen menetelmä vedyn valmistamiseksi vedestä reaktion avulla, joka on vapaa aikaisempiin menetelmiin liittyvistä epäkohdista.

Tämän keksinnön toisena tarkoituksena on aikaansaada sellainen menetelmä vedyn valmistamiseksi vedestä, jossa ainoana kulutettavana aineena on vesi.

Vielä tämän keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada sellainen menetelmä vedyn valmistamiseksi vedestä, jolla on suuri hyötysuhde.

Lisäksi on tämän keksinnön eräänä tarkoituksena aikaansaada menetelmä vedyn valmistamiseksi vedestä pääasiassa kestotoimimisesti.

Edelleen on tämän keksinnön eräänä tarkoituksena aikaansaada laite vedyn kehittämistä varten vedestä.

Edellä mainittujen tarkoitusten mukaisesti tämä keksintö käsittää menetelmän vedyn valmistamiseksi johtamalla vesihöyryä sen kanssa reagoivan aineen, esimerkiksi kuumennetun raudan ylitse, raudan muuttuessa rautaoksidiksi vedynvalmistuksen aikana. Aikaisempi menetelmä rautaoksidin muuntamiseksi takaisin alkuperäiseen tilaansa /palauttaminen (reconstitution) on aina ollut ja on edelleen rautaoksidin pelkistäminen jossakin muodossa olevan hiilen avulla.

Tämä hiili voi olla kivihiilen, ligniitin, koksen, hiilivedyn ym. muodossa, ja pelkistys vaatii suuria lämpöääriä sekä paineita, jotta rauta voitaisi uudelleen käyttää vedyn valmistukseen samoin kuin edellä.

Tämä menetelmä on itsensätuhoava, koska hiilen saattaminen kosketukseen raudan kanssa mainituissa olosuhteissa panee itse asiassa alulle toisen reaktion, joka aiheuttaa puhtaan raudan muuttumisen hiiliteräs-lejeeringiksi, mikä ei täysin tyydyttävästi sovellu vedynvalmistukseen. Jokainen vedynvalmistus-palautus-jakso lisää hiiltä teräkseen, kunnes lopulta rautamassa on muuttunut pilaantuneeksi, suuren hiilipitoisuuden omaavaksi teräkseksi, joka ei kelpaa reagoivaksi

aineeksi vedyn valmistukseen vesi/rauta-menetelmällä.

Hiilen vienti kivihiilen, ligniitin, koksen tai hiilivedyn muodossa tuo mukanaan muita lisäaineita, jotka ovat haitallisia.

Niinpä tämän keksinnön toisena ensisijaisena tarkoituksena on aikaansaada sellainen menetelmä vedyn valmistamiseksi vedestä, jossa reagoiva aine palautetaan alkuperäiseen tilaansa sen saastumatta.

Edelleen on tämän keksinnön tarkoituksena aikaansaada menetelmä vedyn valmistamiseen vedestä käytettävän reagoivan aineen palauttamiseksi alkuperäiseen tilaansa sen saastumatta.

Vielä on tämän keksinnön eräänä tarkoituksena aikaansaada laite vedyn valmistukseen vedestä käytettävän reagoivan aineen regeneroimista varten.

Lisäksi on tämän keksinnön tarkoituksena aikaansaada menetelmä ja laite metallioksidin muuttamiseksi vastaavaksi metalliksi tai alemmaksi oksidiksi käyttämättä saastuttavia materiaaleja.

Yhdenmukaisesti edellä mainittujen tarkoitusten kanssa on aikaansaatava menetelmä vedyn kehittämiseksi reaktion avulla vedestä syrjäyttämällä ja reagoivan aineen regeneroimiseksi sen jälkeen, menetelmän käsittäessä sellaisesta metallista tehdyn reagoivan aineen käytön, joka kykenee poistamaan vedyn vedestä muodostaen metallin oksidin, tämän metallioksidin kyetessä itsestään dissosioitumaan tai hajoamaan erilaisiksi molekyyleiksi vapaan hapen poissaollessa, reagoivan aineen kuumentamisen lämpötilaan, jossa se voi syrjäyttää vedyn vedestä, vesihöyryn jatkuvan johtamisen reagoivan aineen ylitse, jolloin metallioksidi ja vety muodostuvat eksotermisesti, vedyn jatkuvan poistamisen, sekä reagoivan aineen tarkkailun sen hetken toteamiseksi, jolloin metallioksidiksi muuttuneen reagoivan aineen määrä saavuttaa ennaltamäärätyn pitoisuuden. Vedyn kehittäminen lopetetaan ja reagoivan aineen lämpötila kohotetaan arvoon, jossa metallioksidi dissosioituu tai hajoaa erilaisiksi molekyyleiksi, samalla poistaen happi jatkuvasti atmosfääristä sekä tarkkaillen reagoivaa ainetta sen hetken toteamiseksi, jolloin metallioksidi on täydellään muuttunut takaisin metalliksi. Hapen poisto voi tapahtua vesihöyry- tai osittaisen vetyvirran avulla. Vedynkehitys- ja reagoivan aineen palautusvaiheet toistetaan sen jälkeen vuorotellen. Reagoiva metal-

linen aine on sopivimmin rauta, mangaani, raudan ja mangaanin seos tai näiden metallien alempi oksidi. Reagoiva aine on edullisimmin palasten, lastujen, helmien tai jatkuvan langan tai nauhan muodossa, vaikkakin se voi olla myös jauheen tai ohuesta langasta kudotun verkon muodossa. Kun lankaa tai nauhaa käytetään, reagoivan aineen lämpötila kohotetaan aluksi sopivimmin sähkövastuskuumennuksen avulla. Kun pienikokoista muotoa käytetään, minkä tahansa tunnetun kuumennusmenettelyn avulla lämpötila aluksi kohotetaan haluttuun arvoon. Esimerkiksi voidaan reagoivan aineen massaun upottaa sähkökuumennuselementti. Reagoivan aineen tarkkailu voidaan suorittaa mittaamalla sähkövastus ja vertaamalla lukemaa puhtaan metallin, metallioksidin sekä metallin ja metallioksidin yhdistelmien tunnettuun sähkövastukseen. Tämä mittaus tehdään tunnettujen mekaanisten ja/tai elektronisten mittaus- ja laskuvälineitten avulla.

Tämän keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa vedynkehitys ja reagoivan aineen palautus suoritetaan olennaisesti jatkuvasti järjestämällä joukko reaktiokammioita, kunkin kammion sisältäessä reagoivaa ainetta, sekä suorittamalla vedynkehitysvaiheet puolesta reaktiokammioista, kun taas reagoivan aineen regenerointi suoritetaan reaktiokammioitten toisessa puoliskossa. Niinpä kun vedynkehitys ja reagoivan aineen palautus suoritetaan vuorotellen, puolta reaktiokammioista käytetään vedyn kehitykseen ja toista puolta reagoivan aineen regenerointiin. Järjestämällä sopivat jakoputkistot sekä sopivat säätövälineet, menetelmän ja laitteen yhteistuloksena tulee olemaan vedyn jatkuva kehitys.

Tämä keksintö tulee paremmin käsitettäväksi ja muutkin tavoitteet kuin edellä mainitut selviävät keksinnön seuraavasta yksityiskohdistaisesta selityksestä. Tässä selityksessä viitataan oheisiin piirustuksiin, joissa:

kuvio 1 on entalpiakaavio raudan reaktiosta vesihöyryn kanssa, jossa reaktiossa muodostuu vetyä ja ferrioksidia;

kuvio 2 on perspektiivikuva keksinnön mukaisen laitteen eräästä sovellutusmuodosta osiinsa hajotettuna sekä osittain selvyiden vuoksi leikattuna;

kuvio 3 on kaaviomainen esitys vetyvirtauksesta kuvion 2 mukaisen laitteen lävitse;

kuvio 4 on kaaviomainen esitys kuvion 2 mukaisen laitteen vesihöyryjärjestelmästä;

kuvio 5 on vaakasuora poikkileikkaus keksinnön toisen sovellutusmuodon mukaisesta laitteesta, selvyiden vuoksi osittain leikattuna;

kuvio 6 on perspektiivinen kuva kuvion 5 mukaisen laitteen sähköjärjestelmästä osiinsa hajotettuna;

kuvio 7 on perspektiivikuva keksinnön erään toisen sovellutusmuodon mukaisesta laitteesta osiinsa hajotettuna sekä osittain leikattuna selvyiden vuoksi;

kuvio 8 on perspektiivikuva kuvion 7 mukaisesta laitteesta. osittain läpinäkyväksi tehtynä;

kuvio 9 on kaaviomainen esitys virtauksesta kuvion 7 mukaisen laitteen lävitse ensimmäisessä valmistusvaiheessa;

kuvio 10 on kaaviomainen esitys virtauksesta kuvion 7 mukaisen laitteen lävitse toisessa valmistusvaiheessa;

kuvio 11 on kaaviomainen esitys virtauksesta kuvion 7 mukaisen laitteen lävitse, kun laitetta käytetään eräällä toisenlaisella syöttötavalla;

kuvio 12 on kuva ylhäältäpäin jakoventtiilistä, jota käytetään kuvion 7 mukaisen laitteen yhteydessä, piilossa olevien osien ollessa esitettynä katkoviivoilla selvyiden vuoksi;

kuvio 13 on kuva edestäpäin kuvion 12 venttiilistä, piilossa olevien osien ollessa esitettynä katkoviivoilla selvyiden vuoksi;

kuvio 14 on kuva edestäpäin kuvion 12 venttiilin kiertoelimestä;

kuvio 15 on kuva päältäpäin kuvion 14 kiertoelimestä;

kuvio 16 on sivukuva kuvion 7 mukaisessa laitteessa käytetystä säätöventtiilistä, osittain leikattuna selvyiden vuoksi;

kuvio 17 on kuva edestäpäin kuvion 16 venttiilistä, piilossa olevien osien ollessa esitettynä katkoviivoilla selvyiden vuoksi;

kuvio 18 on vaakasuora poikkileikkaus säätöventtiilistä pitkin kuvion 17 viivaa 18-18; ja

kuvio 19 on vaakasuora poikkileikkaus säätöventtiilistä pitkin kuvion 16 viivaa 19-19.

Ennen kuin aletaan yksityiskohtaisesti selittää tämän keksinnön mukaista menetelmää ja laitetta, on paikallaan selostaa menetelmän ja laitteen toimintaperiaatteet. Edellä on jo mainittu, että reagoivana aineena tässä keksinnössä on metalli, joka kykenee syrjäyttämään vedyn vedestä eksotermisesti muodostaen metallin oksidin ja jonka oksidi kykenee välittömästi dissosioitumaan tai hajoamaan kahdeksi erilaiseksi molekyyliksi, kun vapaata happea ei ole läsnä. On huomattava, että tämä reagoivan aineen yleisemääritys ei suinkaan merkitse sitä, että näiden reaktioitten olisi tapahduttava huoneenlämpötilassa,

vaan sen sijaan sitä, että niiden on mahdollista tapahtua jossakin lämpötilassa, joka on käytännössä saavutettavissa. Niinpä vedynkehitysprosessin aloittamiseksi reagoiva metalli kuumennetaan sellaiseen lämpötilaan, jossa se pystyy syrjäyttämään vedyn vedestä eksotermisesti, ja vesihöyryä johdetaan metallin ylitse. Koska reaktio on eksoterminen, se ylläpitää itse itsensä. Tämän keksinnön mukaan tämä alkukuumennus voidaan suorittaa sähkövastuksen avulla. Edellytyksenä metallin soveltuvuudelle käytettäväksi tässä keksinnössä on tietystikin se, että lämpötilan, jossa metalli syrjäyttää vedyn vedestä eksotermiseksi, sekä lämpötilan, jossa metallin oksidi itsestään dissosioituu tai hajoaa erilaisiksi molekyyleiksi, pitäisi yleensä olla metallin sulamispisteen alapuolella, jotta ne käytännön ongelmat, jotka liittyvät reagoivan metallin ja reaktion hallintaan, voidaan helposti ratkaista. Tämä ei merkitse kuitenkaan sitä, etteikö sulaa reaktioainetta joskus tulevaisuudessa voida käyttää tätä keksintöä sovellettaessa.

Pitäen nämä vaatimukset mielessä, on yllättävästi todettu, että on olemassa kaksi metallia, jotka itse metallien tai alempien oksidien muodossa omaavat ne tärkeät ominaisuudet, jotka reaktioaineelta vaaditaan tämän keksinnön soveltamisessa, ja tästä syystä nämä kaksi metallia ovat ensisijaiset reaktioaineet. Nämä kaksi metallia ovat mangaani ja rauta sekä tietystikin niiden yhdistelmät.

Mangaani

Mangaania esiintyy monissa oksidimalmeissa, joista tärkein on pyrolusiitti MnO_2 , musta mineraali. Vähemmän tärkeitä malmeja ovat brauniitti Mn_2O_3 ; manganiitti $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ja hausmanniitti $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. Mangaania on myös läsnä varsin runsaana epäpuhtautena monissa savi- lajeissa ja liuskeissa sekä useimmissa rautamalmeissa. Metallista magnaania sellaisenaan ei huomattavassa määrin käytetä teollisuudessa.

Kuitenkin ferromangaaniksi nimitettyä rautamangaanilejeerinkiä, joka sisältää 75-80 % mangaania, käytetään runsaasti erikoisterästen valmistuksessa. Pienien ferromagnaanimäärien lisäys parantaa teräksen laatua poistamalla happi- ja rikkijätteet yhdisteiden MnO_2 ja MnS muodostuessa, jotka erotetaan teräksestä kuonan mukana. Suurien ferromagnaanimäärien lisääminen aikaansaa suuren sitkeyden omaavaa terästä.

Rauta

Rauta on neljänneksi runsaimmin esiintyvä alkuaine maankuoressa ja alumiinin jälkeen toiseksi runsaimmin esiintyvä metalli. Luonnossa rauta esiintyy vain kemiallisesti yhtyneenä, pääasiassa oksidina tai karbonaattina, harvemmin sulfidina. Tärkeimmät malmit ovat hematitiitti Fe_2O_3 ; magnetiitti $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; ja rautaoksidihydraatti, nimeltään limoniitti $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. Tärkein karbonaattimalmi on sideriitti FeCO_3 ja tärkein sulfidimalmi rautapyriitti FeS_2 . Puhdasta metallista rautaa käytetään harvoin teollisuudessa, mutta terästä - joka on raudan lejeerinki muiden metallien kanssa ja joilla on hyvin pieni hiilipitoisuus - käytetään suunnattomissa määrissä.

Nämä kaksi metallia, mangaani ja rauta, ovat niiden kahdeksan alkuaineen joukossa, jotka muodostavat alkuaineitten ensimmäisen siirtymäsarjan.

Ensimmäinen siirtymäsarja, siirtymämetallit, fysikaaliset ominaisuudet:

Tavallisessa ympäristössä kaikki siirtymäalkuaineet ovat kiinteitä metalleja, väriittään yleensä valkoisia tai vaaleanharmaita, ja ne voidaan kiillottaa välkehtiviksi. Monet siirtymäalkuaineet esiintyvät useammassa kuin yhdessä kiteisessä muodossa; rauta esimerkiksi voi esiintyä tiiviissä kuutiomaisessa tai runkokeskeisessä kuutiomaisessa muodossa, riippuen niistä lämpöolosuhteista, joiden alaisena rauta oli kiteytymisen aikana, sekä epäpuhtauksien läsnäolosta. Siirtymämetallit ovat kovia, taottavia ja muovattavia omaten erinomaiset mekaaniset ominaisuudet.

Siirtymäalkuaineilla on suhteellisen suuret tiheydet sekä hyvin korkeat sulamis- ja kiehumislämpötilat atomeiksinhajotuslämmön ollessa suuri.

Nämä ominaisuudet osoittavat, että näiden alkuaineiden atomeja pitävät koossa erittäin vahvat metallisidokset, jotka säilyvät vielä metallin ollessa sulassa tilassa. Metalliatomien välisen sidoksen vahvuus riippuu atomien uloimmassa kuoressa olevien elektronien keskinäisestä vuorovaikutuksesta. Jos valenssielektroneja on käytettävissä sidontaa varten, ja kuta suurempi on käytettävissä olevien valenssielektronien määrä, sitä vahvempi on tuloksena oleva sidos. Siirtymäalkuaineitten atomeilla on kolme tai useampia elektroneja käytettävissä keskinäistä vuorovaikutusta varten, ja ainakin yksi

näistä elektroneista on d-elektroni, ja niinpä atomien keskinäinen sidos on erittäin luja.

Koska ensimmäisen siirtymäsarjan peräkkäisten alkuaineiden elektronikonfiguraatiot eroavat toisistaan vain yhden kolmannella kehällä olevan elektronin suhteen, vierekkäisten alkuaineitten ionoitumisenergioitten välillä esiintyy vain pieniä eroja, jotka eivät ole läheskään niin suuria kuin muiden sarjojen peräkkäisten alkuaineitten välillä esiintyvät erot.

Kemialliset ominaisuudet - hapetustilat

Kaikissa siirtymäalkuaineissa paitsi skandiumissa ja ryhmän III A raskaimmissa alkuaineissa (yttrium ja lantani) esiintyy erilaisia hapetustiloja.

Skandiumissa esiintyy vain yksi hapetustila, +3, mutta kullakin muulla ensimmäisen siirtymäsarjan alkuaineista on kaksi tai useampi hapetustila, jotka ulottuvat alkuaineen positiivisesta arvosta, joka vastaa alkuaineen periodista ryhmänumeroa, alempiin positiivisiin arvoihin, ja lopuksi nolnaan tai jopa negatiivisiin arvoihin -1 ja -2.

Korkeimmissa hapetustiloissaan, +5, +6 ja +7, siirtymäalkuaineet muodostavat kompleksianioneja, oksidi-ionien O^{2-} ollessa ligandeina (ligands).

Kompleksi-oksoanioneissa metallihapposidoksella on varsin kovalenttinen luonne, niin että siirtymämetallit korkeammassa hapetustiloi-
saan ovat vastaavien B-ryhmien epämetallisten alkuaineitten kaltaisia.

Hapetustiloissa +2 ja +3 siirtymäalkuaineet muodostavat olennaisesti ioniyhdisteitä useimpien sähkönegatiivisten alkuaineitten kanssa; oksidit MO esimerkiksi ovat olennaisesti kiinteitä ioniyhdisteitä.

Sähköpositiivinen luonne ja reaktiokyky

Kuten aikaisemmin on mainittu, kukin alkuaine omaa tavallisesti useita mahdollisia hapetustiloja, ja tietyssä hapetustilassa olevalle alkuaineelle on luonteenomaista muista eroava fysikaalisten ominaisuuksien yhdistelmä - tietty varaus/säde-suhteen arvo, tietty ensisijainen koordinaatioluku ja stereokemia, tietty hapetuspelkistys-potentiaali ja niin edelleen.

Kuitenkin kaikki siirtymäalkuaineitten välillä niiden monissa mahdollisissa tiloissa esiintyvät vaihtelevat luonteenomaiset piirteet voidaan loogisesti asettaa yhteyteen kahden pääasiallisen tekijän kanssa, jotka tekijät yleensä määräävät kaikkien aineiden käyttäytymisen - nimittäin aineen termodynaamiset ja kineettiset ominaisuudet.

On huomattava, että siirtymäalkuaineitten positiivisesti varatuilla ioneilla on voimakas pyrkimys muodostaa koordinaatioyhdisteitä itse asiassa kaikkien elektoniparin luovuttajien kanssa, niin että niiden kemia aina käsittää kompleksiyhdisteiden reaktioita. Kaikki ensimmäisen siirtymäsarjan alkuaineet ovat sähköpositiivisia, kuten ilmenee niiden positiivisistahapetuspotentiaaleista (esitetty standarditaulukoissa), ja ne muodostavat erittäin pysyviä oksideja.

Tavanmukaisissa lämpötiloissa ja erikoisesti tiivistetyssä muodossa nämä metallit ovat kuitenkin kineettisesti reaktiokyvyttömiä, johon suuren aktivoimisenergiasta, joka osaksi on yhteydessä niiden suuriin atomeiksidihajotuslämpöihin.

Aste, johon metalli on jaettu, osasten pinnan laatu ja lämpökäsittely, jonka alaisena metalli on ollut sen valmistuksen aikana, ovat tavalisia tekijöitä, jotka määräävät ja säätelevät näiden metallien kineettisen reaktiokyvyn.

Siirtymäalkuaineitten oksidit, kaavat ja kiderakenne

Ensimmäisen siirtymäsarjan alkuaineet muodostavat joukon oksideja, jotka voidaan merkitä seuraavasti: MO , M_2O_3 , M_3O_4 tai $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$, MO_2 , M_2O_5 ja MO_3 .

Hapetustilan +2 omaavat oksidit ovat tunnettuja sarjan kaikilla muilla alkuaineilla paitsi metalleilla Sc ja Cr; kaksiarvoisten oksidien MO omatessa NaCl-tyyppisen kidehilan, kunkin M^{++} -ionin ollessa kahdeksanvalenssisesti ympäröitynä kuudella O^{--} -ionilla ja kunkin O^{--} -ionin ollessa kahdeksanvalenssisesti ympäröitynä kuudella M^{++} -ionilla.

Hapetustilan +3 omaavat oksidit M_2O_3 ovat tunnettuja sarjan kaikilla muilla alkuaineilla paitsi metalleilla Co ja Ni; näillä oksideilla on ionihilat, joissa kukin M^{+3} -ioni on myös kahdeksanvalenssisesti ympäröity kuudella O^{--} -ionilla, kun sen sijaan kukin O^{--} -ioni on neljävalenssisesti ympäröity neljällä M^{+3} -ionilla.

Hapetustilan +4 omaavia oksideja MO_2 tunnetaan metalleilla Ti, V ja Mn; miillä on rutiili-rakenne kidekordinaation kationi/anioni-suhteen ollessa 6:3.

Kaavan M_3O_4 eli kaavan $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ mukaiset oksidit sisältävät kolmannoksen metalliatomeista hapetustilassa +2 ja kaksi kolmannesta niistä hapetustilassa +3. Nämä oksidit koostuvat kidehiloista, joissa M^{++} -, M^{+3} - ja O^- -ionit vuorottelevat muodostaen erilaisia säännöllisiä rakenteita.

Alkuaineitten ja oksidien termodynaamisia ominaisuuksia

Termodynaamisia laskelmia laajalla lämpötila-alueella tehdään yleensä sellaisten algebrallisten yhtälöiden avulla, jotka kuvaavat tarkasteltavien aineitten tyypillisiä ominaisuuksia. Tarpeelliset integroinnit ja differentoinnit tai muut matemaattiset käsittelyt ovat silloin helpommin suoritettavissa. Sopivin lähtökohta tällaisia laskelmia tietylle aineelle tehtäessä on lämpökapasiteetti vakinaisessa paineessa. Lähtien tästä suureesta ja tuntien kaikkien vaihesiirtymien ominaisuudet, muut termodynaamiset ominaisuudet voidaan laskea yleisessä termodynamiikassa tunnettujen yhtälöiden avulla.

Empiiriset lämpökapasiteettiyhtälöt ovat yleensä riippumattoman muuttujan potenssisarjan muodossa.

$$\text{Cp} = a' + (b' \times 10^{-3}) T + (c' \times 10^{-6}) T^2$$

tai;

$$\text{Cp} = a'' + (b'' \times 10^{-3}) T + \frac{d \times 10^5}{T^2}$$

Siinä tapauksessa, että molempia muotoja käytetään, on

$$(1) \quad \text{Cp} = a + (b \times 10^{-3}) T + (c \times 10^{-6}) T^2 + \frac{d \times 10^{-5}}{T^2}$$

Vakiot a, b, c ja d on määrättävä kokeellisesti tai jollakin pätevällä teoreettisella tai puoliempiirisellä lähestymismenetelmällä. Lämpösisältö eli entalpia H lasketaan lämpökapasiteetista suorittamalla yksinkertainen integrointi sillä lämpötila-alueella, jolla yhtälö (1) on voimassa.

Niinpä, jos $298,0^\circ\text{K}$ otetaan vertauslämpötilaksi,

$$(2) \quad H_t - H_{298} = \int_{298}^T \text{Cp} dt$$

$$= a (T - 298) + 1/2 (b \times 10^{-3}) (T^2 - 298^2) + 1/3 (c \times 10^{-6})$$

$$(T^3 - 298^3) - (d \times 10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$= aT + 1/2 (b \times 10^{-3}) T^2 + 1/3 (c \times 10^{-6}) T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A$$

jossa kaikki yhtälön oikeanpuolisessa osassa olevat vakiot on sisällytetty termiin -A.

Yleensä entalpia saadaan yhtälön (2) mukaisten termien summana kyseessä olevan aineen kullekin faasille tarkastelun alaisena olevalla lämpötila-alueella, lisättynä termeillä, jotka esittävät siirtymislämpöarvoja:

$$H_T - H_{298} = \sum \int_{T_1}^{T_2} C_p dt + \sum \Delta H_{tr}.$$

Samalla tavalla entropia S saadaan yhtälöstä (1) suorittamalla integrointi.

$$(3) \quad S_T - S_{298} = \int_{298}^T \left(C_p / T \right) dT$$

$$= a \ln(T/298) + (b \times 10^{-3})(T-298) + 1/2(c \times 10^{-6})(T^2-298^2) -$$

$$1/2(d \times 10^5) \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$= a \ln T + (b \times 10^{-3})T + 1/2(c \times 10^{-6}) T^2 - \frac{1/2(d \times 10^5)}{T} - B'$$

tai

$$(4) \quad S = a \cdot 2.303a \log T + (b \times 10^{-3}) T + 1/2 (c \times 10^{-6})$$

$$T - \frac{1/2(d \times 10^5)}{T^2} - B$$

jossa

$$(5) \quad B = B' - S_{298}$$

vapaan energian G määritelmästä:

$$G = H - TS$$

suureen

$$G_T - H_{298} = (H_T - H_{298}) - T S_T$$

arvo saadaan yhtälöistä (2) ja (4):

$$(6) \quad G_T - H_{298} = -2.303a T \log T - 1/2(b \times 10^{-3})T^2 - 1/6(c \times 10^{-6})T^3 -$$

$$1/2 \left(\frac{d \times 10^5}{T} \right) + (B + a) T + A$$

sekä myöskin vapaan energian funktio

$$(7) \quad \frac{G - H_{298}}{T} = -2.303a \log T - 1/2(b \times 10^{-3})T - 1/6(c \times 10^{-6})T^2 -$$

$$1/2 \left(\frac{d \times 10^5}{T} \right) + (B + a) - \frac{A}{T}$$

Taulukko 1

Mangaani- ja rautaoksidien muodostumislämpö yksiköissä kcal/mooli

	M_n	F_e
MO	-92	-64
M_2O_3	-229	-197
M_3O_4	-331	-268
MO_2	-124	-

TAULUKKO 2

MUODOSTUMISLÄMPÖ (kertoimet vapaan energian yhtälöistä)

- A. ΔH_o -arvot on ilmoitettu yksiköissä grammakaloria moolia kohti
- B. Tässä lueteltuja a-, b- ja I-arvoja voidaan käyttää AG- ja ΔS -arvojen laskemiseen seuraavien yhtälöiden avulla:

$$\Delta G_t = \Delta H_o + 2,303_a T \log T + b \times 10^{-3} T^2 + c \times 10^5 T^{-1} + I T$$

$$\Delta S_t = -a - 2,303a \log T - 2b \times 10^{-3} T \times 10^5 T^{-2} - I$$

Viite: Bulletin 542
Bureau of Mines
U.S.A.

Reaktio ja lämpötila-arue, jossa arvot pätevät	ΔH_o	2,303a	b	c	I
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(l) (298,16^\circ-373,16^\circ K)$	-70,600	-18,26	-0,64	-0,08	-8,74
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(g) (298,16^\circ-2,000^\circ K)$	-56,930	+ 6,75			+93,59
$0,947 F_e(\alpha) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (298,16^\circ-1,033^\circ K)$	-65,320	-11,26	+2,61	+0,44	+48,60
$0,947 F_e(\beta) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (1,033^\circ-1,179^\circ K)$	-62,380	+ 4,08	-0,75	+0,235	+ 3,00
$0,947 F_e(\gamma) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (1,179^\circ-1,650^\circ K)$	-66,750	- 8,04	+0,67	-0,10	+42,28
$0,947 F_e(\gamma) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (1,650^\circ-1,674^\circ K)$	-64,200	-18,72	+1,67	-0,10	+73,45
$0,947 F_e(\delta) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (1,674^\circ-1,803^\circ K)$	-59,650	- 6,84	+0,25	-0,10	+34,81
$0,947 F_e(l) + 1/2 O_2(g) = FeO(c) (1,803^\circ-2,300^\circ K)$	-63,660	- 7,48	+0,25	-0,10	+39,12

Reaktio ja lämpötila-alue, jossa arvot pätevät	ΔH_0	2,303a	b	c	I
MAGNETIITTI (rauta)					
$3Fe(\alpha)+2O_2(g) = Fe_3O_4(\beta)$ (900° — 1,033°K)	-272,300	-54.27	+11.65	+0.245	+233.52
$3Fe(\beta)+2O_2(g) = Fe_3O_4(\beta)$ (1,033° — 1,179°K)	-262,990	-5.71	+1.00	-0.40	+89.19
$3Fe(\gamma)+2O_2(g) = Fe_3O_4(\beta)$ (1,179° — 1,674°K)	-276,990	-44.05	+5.50	-0.40	+213.52
$3Fe(\delta)+2O_2(g) = Fe_3O_4(\beta)$ (1,674° — 1,803°K)	-262,560	-6.40	+1.00	-0.40	+91.05
RAUTA					
$3Fe(l)+2O_2(g) = Fe_3O_4(\beta)$ (1,803° — 1,874°K)	-275,280	-8.74	+1.00	-0.4	+104.84
$3Fe(l)+2O_2(g) = Fe_3O_4(l)$ (1,874° — 2,000°K)	-257,240	-26.89	+1.00	-0.4	+155.46
HEMATIITTI					
$2Fe(\alpha)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\beta)$ (298.16° — 950°K)	-200,000	-13.84	-1.45	-1.905	+108.26
$2Fe(\alpha)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\beta)$ (950° — 1,033°K)	-202,960	-42.64	+7.85	-0.13	+188.48
$2Fe(\beta)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\beta)$ (1,033° — 1,050°K)	-196,740	-10.27	+0.75	-0.30	+92.26
$2Fe(\beta)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\gamma)$ (1,050° — 1,179°K)	-193,200	-0.39	-0.13	-0.30	+59.96
$2Fe(\gamma)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\gamma)$ (1,179° — 1,674°K)	-202,540	-25.95	+2.87	-0.30	+142.85
$2Fe(\delta)+3/2O_2(g) = Fe_2O_3(\gamma)$ (1,674° — 1,800°K)	-192,920	-0.85	-0.13	-0.30	+61.21
MANGAANI					
$Mn(\alpha)+1/2O_2(g) = MnO(c)$ (298.16° — 1,000°K)	-92,600	-4.21	+0.97	+0.155	+29.66
$Mn(\beta)+1/2O_2(g) = MnO(c)$ (1,000° — 1,374°K)	-91,900	+1.84	-0.39	+0.34	+12.15
$Mn(\gamma)+1/2O_2(g) = MnO(c)$ (1,374° — 1,410°K)	-89,810	+7.30	-0.72	+0.34	-6.05

MANGAANI

$M_n(S) + 1/2O_2(g) = M_nO(c) (1,410^\circ - 1,517^\circ K) :$	$- 89,390 :$	$+ 8.68 :$	$- 0.72 :$	$+ 0.34 :$	$- 10.70$
$M_n(L) + 1/2O_2(g) = M_nO(c) (1,517^\circ - 2,000^\circ K) :$	$- 93,350 :$	$+ 7.99 :$	$- 0.72 :$	$+ 0.34 :$	$- 5.90$
$3M_n(\alpha) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\alpha) (298.16^\circ - 1,000^\circ K) :$	$- 332,400 :$	$- 7.41 :$	$+ 0.66 :$	$+ 0.145 :$	$+ 106.62$
$3M_n(\beta) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\alpha) (1,000^\circ - 1,374^\circ K) :$	$- 330,310 :$	$+ 10.75 :$	$- 3.42 :$	$+ 0.70 :$	$+ 54.07$
$3M_n(\gamma) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\alpha) (1,374^\circ - 1,410^\circ K) :$	$- 324,000 :$	$+ 27.12 :$	$- 4.41 :$	$+ 0.70 :$	$- 0.50$
$3M_n(\delta) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\alpha) (1,410^\circ - 1,445^\circ K) :$	$- 322,800 :$	$+ 31.27 :$	$- 4.41 :$	$+ 0.70 :$	$- 14.46$
$3M_n(\delta) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\beta) (1,445^\circ - 1,517^\circ K) :$	$- 328,870 :$	$- 4.56 :$	$+ 1.00 :$	$+ 0.40 :$	$+ 95.20$
$3M_n(L) + 2O_2(g) = M_n3O_4(\beta) (1,517^\circ - 1,800^\circ K) :$	$- 340,730 :$	$- 6.63 :$	$+ 1.00 :$	$- 0.40 :$	$+ 109.60$
$2M_n(\alpha) + 3/2O_2(g) = M_n2O_3(c) (298.16^\circ - 1,000^\circ K) :$	$- 230,610 :$	$- 5.96 :$	$- 0.06 :$	$+ 0.945 :$	$+ 80.74$
$2M_n(\beta) + 3/2O_2(g) = M_n2O_3(c) (1,000^\circ - 1,374^\circ K) :$	$- 229,210 :$	$+ 6.15 :$	$- 2.78 :$	$+ 0.315 :$	$+ 45.70$
$2M_n(\gamma) + 3/2O_2(g) = M_n2O_3(c) (1,374^\circ - 1,410^\circ K) :$	$- 225,030 :$	$+ 17.06 :$	$- 3.44 :$	$+ 1.315 :$	$+ 9.33$
$2M_n(\delta) + 3/2O_2(g) = M_n2O_3(c) (1,410^\circ - 1,517^\circ K) :$	$- 224,200 :$	$+ 19.82 :$	$- 3.44 :$	$+ 1.315 :$	$+ 0.05$
$2M_n(L) + 3/2O_2(g) = M_n2O_3(c) (1,517^\circ - 1,700^\circ K) :$	$- 232,110 :$	$+ 18.44 :$	$- 3.44 :$	$+ 1.315 :$	$+ 9.65$
$M_n(\alpha) + O_2(g) = M_nO_2(c) (298.16^\circ - 1,000^\circ K) :$	$- 126,400 :$	$- 8.61 :$	$+ 0.97 :$	$+ 1.555 :$	$+ 70.14$

TAULUKKO 3

TERMODYNAAMISET OMINAISUUDET - VALITUT ALKUAINET JA OKSIDIT

Viite: U.S. Atomic Energy Commission

Report: ANL-5750

A. Ensimmäisessä sarakkeessa on lueteltu alkuaineet tai oksidit, toisessa sarakkeessa faasi, johon seuraavat arvot ovat sovellettavissa. Kolmas, neljäs ja viides sarake määrittelevät termodynaamiset ominaisuudet lähinnä seuraavaan faasiin siirtymistä varten. Kuudennessa sarakkeessa ilmoitetaan entropian arvo vertauslämpötilassa 289,16°K. Loput sarakkeista ilmoittavat vakioitten a, b, c, d, A ja B arvot, joita tarvitaan termodynaamisessa yhtälössä,

B. Kaikki taulukon arvot, jotka on arvioitu, ovat sulkuumerkeissä.

C. Lämpökapasiteetit kokeellisen määrityksen alueen alapuolella olevissa lämpötiloissa arvioitiin ekstrapoloimalla.

Alku- aine tai oksidi	Faasi	Siirty- misläm- pötila (°K)	Siirty- misläm- pötila (°K)	Entro- pian muutos (e.u.)	Entro- pian muutos (e.u.)	a	b	c	d	A kcal/ mooli	B kcal/ mooli
H ₂ O(g)	kaasu	373,16	9,770	26,18	45,11	11,2	7,17			(3,658)	(53,5)
H ₂ O(l)	neste				16,716	8,2	(0,4)		-(0,2)	-(49,67)	-(20,2)
Fe (s)	kiin- teä										
aine α		1,033	0,41	0,397	6,491	3,37	7,10		0,43	1,176	14,59
Fe (s)	kiin- teä										
aine β		1,180	0,217	0,184		10,40				4,281	55,66
Fe (s)	kiin- teä										
aine γ		1,673	0,15	0,084		4,85	3,00			0,396	19,76
Fe (s)	kiin- teä										
aine δ		1,808	3,86	2,14		10,30				4,382	55,11
Fe O (s)	kiin- teä										
aine		1,641	7,5	4,6	12,9	9,27	4,80			(2,977)	(43,8)
Fe ₂ O ₄ (s)	kiin- teä	900			35,0	12,38	1,62			-0,38	(3,826)
Fe ₂ O ₃ (s)	kiin- teä	950	0,16	0,17	21,5						(58,3)
aine α											

Alku- aine tai oksidi	Faasi	Siirty- misläm- pötila (°K)	Siirty- misläm- pö (kcal/ mooli)	Entro- pian muutos (e.u.)	Entro- pia 298°K (e.u.)	a	b	c	d	A kcal/ mooli	B kcal/ mooli
Fe ₂ O ₃	(s) kiinteä aine, β	1,050				21,88	48,20			8,666 (104,0)	
M _n	(s) kiinteä aine, α	1,000	0,535	0,535	7,59	5,70	3,38		-0,37	1,974	26,11
M _n	(s) kiinteä aine, β	1,374	0,545	0,397		8,33	0,66			2,672	41,02
M _n	(s) kiinteä aine, γ	1,410	0,430	0,305		10,70				4,76	56,84
M _n	(s) kiinteä aine, δ	1,517	3,5	2,31		11,30				5,176	60,88
M _n O	(s) kiinteä aine	2,058	13,0	6,32	14,27	11,11	1,94		-0,88	3,689	50,10
M _n 3O ₄	(s) kiinteä aine, α	1,445	4,97	3,44	35,5	34,64	10,82		-2,20	11,312	166,30
M _n 3O ₄	(s) kiinteä aine, β	1,663	(33)	(18)		50,20				17,376	260,40
M _n 2O ₃	(s) kiinteä aine	hajoaa 1,620			26,4	24,73	8,38		-3,23	8,829	118,80
M _n O ₂	(s) kiinteä aine	hajoaa 1,120			12,7	16,60	2,44		-3,88	6,359	84,80

TAULUKKO 4

KEMIALLISTEN TERMODYNAAMISTEN OMINAISUUKSIEN ARVOT

Viite: National Bureau of Standards 500 -
Selected Values, Chemical,
Thermodynamic Properties

Huomautus: Kaikki arvot yksiköissä kcal/grammamooli

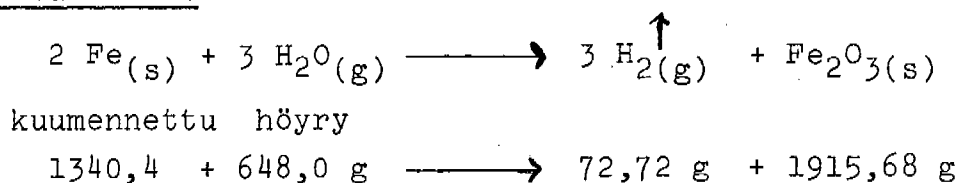
Aine	Tila	$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{form}}^{\circ}$	S°
Fe	kaasu	96,68	85,76	
FeO	kiinteä aine	- 63,7	- 58,4	12,9
Fe_2O_3	kiinteä aine	- 196,5	- 177,1	21,5
Fe_3O_4	kiinteä aine	- 267,0	- 242,4	35,0
Mn	kaasu	68,34	58,23	
MnO	kiinteä aine	- 92,0	- 86,8	14,4
MnO_2	kiinteä aine	- 124,5	- 111,4	12,7
Mn_2O_3	kiinteä aine	- 232,1		
Mn_3O_4	kiinteä aine	- 331,4	- 306,0	35,5
H_2O	kaasu	- 57,80	- 54,64	45,11
H_2O	nestä	- 68,32	- 56,69	16,72

TAULUKKO 5

FYSIKAALISET VAKIOT

Viite: Bureau of Mines
Bulletin 592

Alkuaine tai oksidi	Molekyy- lipaino	Tiheys	Sulamis- piste (°C)	Kiehumis- piste (°C)	Ominaislämpö (25°C, C= cal/g)
Fe	55,847	7,86	1535,0	3000	0,106
Fe ₂ O ₃	159,69	5,24	1565,0		
FeO	71,85	5,7	1420,0		
Mn	54,938	7,2	1244,0	2097	0,114
MnO	70,94	5,44			
Mn ₂ O ₃	157,87	4,5	(-0) 1080		
Mn ₃ O ₄	228,81	4,856	1705		
MnO ₂	86,94	5,026	(-0) 535		

Vedyn valmistus

Raudan kanssa yhdisteeksi Fe₂O₃ reagoivan hapen määrän laskemiseksi suoritetaan vähennyslasku:

$$1915,68 - 1340,4 = 575,28 \text{ g happea.}$$

Yhtälö osoittaa, että 72,72 g vetyä on tuotettu.

Koska vedyn tiheys on 0,0851 kg/m³, noin 0,855 m³ vetyä on tuotettu. Rauta, joka alkuaan painoi 1340,4 g, painaa nyt 1915,68 g painoli-säyksen johtuessa hapen yhtymisestä rautaan rautaoksidiksi Fe₂O₃.

Happimäärä on 575,28 g, joka nyt on poistettava ferrioksidista Fe₂O₃, jotta voidaan jatkaa vetykaasun kehittämistä. Kun tämä happi on poistettu, yhdiste Fe₂O₃ on muuttunut raudaksi Fe, mitä nimenomaan halutaan.

Reaktio yksityiskohtaisesti

Tarkasteltaessa reaktioon osallistuvia komponentteja erikseen, voidaan todeta, että rauta voi esiintyä joko tiiviissä kuutiomaisessa tai runkokeskeisessä kuutiomaisessa muodossa, riippuen niistä lämpöolosuhteista, joiden alaisena rauta oli kiteytymisen aikana, sekä epäpuhtauksien läsnäolosta.

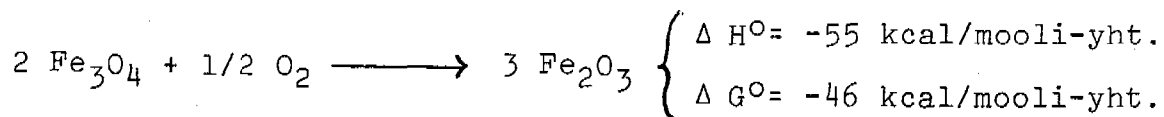
Ensimmäisen siirtymäsarjan metalleilla on suhteellisen suuri tiheys, korkea sulamis- ja kiehumislämpötila ja erittäin suuri atomeiksi hajotuslämpö. Nämä ominaisuudet osoittavat, että rauta-atomeja pitävät yhdessä hyvin voimakkaat metallisidokset, jotka säilyvät myös raudan ollessa sulassa tilassa. Kuten aikaisemmin on mainittu, sulassa tilassa olevan raudan atomeilla on kolme tai useampi elektroni käytettävissä keskinäistä vuorovaikutusta varten, ja näiden elektronien esiintyminen tekee atomienvälisen sidoksen hyvin vahvaksi.

Happikaasumolekyyli O_2 on kaksiatominen molekyyli, jossa happiatomit jakavat yhden elektroniparin sigmasidoskehällä sekä toisen elektroniparin piisidoskehällä; kummallakin happiatomilla on lisäksi kaksi erillistä elektroniparia.

Rautaoksidi Fe_2O_3 on termodynaamisesti stabiili sen hajoamisen suhteen metalliksi ja happikaasuksi tavallisissa lämpötiloissa.

Tämän metallin oksideilla eri hapetustiloissa on erilaiset suhteelliset stabiliteetit, ja niinpä niillä on taipumus osittain dissosioitua tai hajota erilaisiksi molekyyleiksi; tällaista ei kuitenkaan tapahdu huomattavissa määrin tavallisissa lämpötiloissa. Esimerkiksi oksideista Fe_2O_3 ja Fe_3O_4 edellinen on pysyvämpi huoneenlämpötilassa.

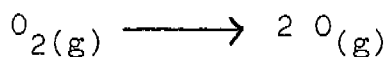
Termodynaamisesti mahdoton reaktio:



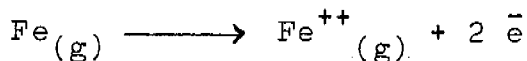
ei itse asiassa tapahdu huoneenlämpötilassa, koska aktivointienergia on liian suuri.

Ensimmäinen vaihe - rautametallin hajotus atomeiksi (sidoksen murto)

$$\Delta H_{\text{atomiz}} = + 99,7 \text{ kcal/mooli lämpötilassa } 25^\circ\text{C ja paineessa } 1 \text{ atm.} \\ + 99,7 \times 2 \text{ (moolia)} = 199,4 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Toinen vaihe - happimolekyylien dissosiointi (sidoksen murto)

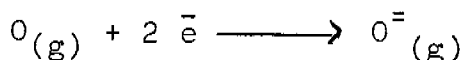
$$\Delta H_{\text{atomiz}} = + \frac{119,2}{2} \times 6 = + 357,6 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Kolmas vaihe - kunkin rauta-atomin ionisointi

$$\Delta H_{\text{ioniz}} = \text{Fe}_{(g)} \longrightarrow \text{Fe}^{++}_{(g)} + 2 \bar{e} :$$

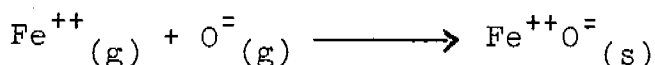
$$\Delta H_{\text{ioniz}} = + 261,0 \times 2 \text{ (moolia)} = 522,0 \text{ kcal/mooli-yht,}$$

joka merkitsee raudan ensimmäisen ja toisen ionisaatioenergian summaa.

Neljäs vaihe - kunkin happiatomin reaktio

$$\Delta H_{\text{electronic affinity}} = + 156,9 \text{ kcal/mooli } \text{O}_{(g)}\text{-atomeja}$$

$$\Delta H_{\text{electronic affinity}} = + 156,9 \times 3 \text{ (moolia)} = + 468,9 \text{ kcal/-mooli-yht.}$$

Viides vaihe - ionin $\text{Fe}^{++}_{(g)}$ reaktion ionin $\text{O}^{-}_{(g)}$ kanssa muodostaen kiinteän ioniaineen (sidoksen muodostus)

$$\Delta H_{\text{bond making}} = -1941,9 \text{ kcal/mooli-yht,}$$

$$\text{josta } -1941,9 + (+199,4 + 357,6 + 522,0 + 468,9)$$

$$= -1941,9 + 1547,9$$

$$= - 394 \text{ kcal/kaava}$$

$$= - 197 \text{ kcal/moolia } \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Viitataan kuviossa 1 esitettyyn reaktion entalpian graafiseen kuvaukseen.

Rautaoksidin pelkistys vedyn avulla:

Tavanmukaisessa menetelmässä oksidi pelkistetään vedyllä:

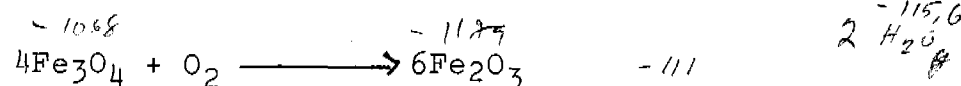


$$(1915,68 \text{ g}) \quad (72,72 \text{ g}) \quad (1340,4 \text{ g}) \quad (648,0 \text{ g})$$

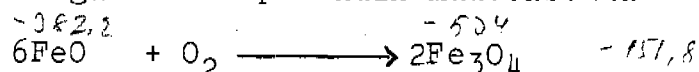
Yllä oleva yhtälö ilmaisee sen tunnetun tosiasian, että rautaoksidi voidaan pelkistää vedyllä, kun oksidia Fe_2O_3 kuumennetaan tämän kaasun atmosfäärissä. Yhtälö ilmaisee myös se tosiasian, ettei tällä metallioksidien pelkistysmenetelmällä voi olla kaupallista mielenkiintoa, koska tällainen menetelmä kuluttaa jokaisen gramman siitä vedystä, joka aikaisemmin oli valmistettu vesihöyrystä kuumennetun raudan avulla.

Tämän keksinnön mukaan on todettu, että yläpuolella 1000°C olevissa lämpötiloissa ferrioksidilla on lisääntyvä taipumus dissosioitua, paitsi siinä tapauksessa, että huomattava määrä happea on läsnä sen ympäristössä. Toisin sanoen, kun kaikki happi on poistettu oksidin ympäristössä, ferrioksidi dissosioituu tai hajoaa erilaisiksi molekyyleiksi yli 1000°C olevissa lämpötiloissa niin pitkälle, että hapetusluku alenee ja toimintaa voidaan toistaa jatkuvasti vähentämättä reaktion tehokkuutta.

Tämän patentin hakija on myös todennut, että hapensaannin ollessa rajoitettu ympäröivässä atmosfäärissä, vesihöyryllä on hyvin voimakas pelkistävä vaikutus ferrioksidiin. Tämän reaktion termodynamiikan tarkastelu osoitti, että vesihöyryn muodostamisen ΔG -arvot ovat huomattavasti negatiivisempia kaikissa lämpötiloissa kuin muutoksella:

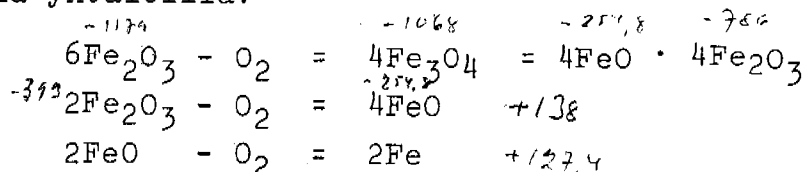


ja myös negatiivisempia kuin muutoksella:



rautaoksidin pelkistystä johtaa sen vuoksi itse vesi tietyissä olosuhteissa.

Rautaoksidien peräkkäin tapahtuva pelkistys voidaan esittää seuraavilla yhtälöillä:



On myös tärkeää ottaa huomioon, että kun mangaanin oksideja kuumentaan korkeisiin lämpötiloihin, ne dissosioituvat luovuttaen osan niihin yhtyneestä hapesta muodostaakseen alemman hapetusluvun omaavan oksidin:

- 1) mangaanioksidi MnO_2 vapauttaa osan siihen yhtyneestä hapesta lämpötilassa 535°C pelkistyen yhdisteeksi Mn_2O_3 .
- 2) Mangaanioksidi Mn_2O_3 vapauttaa osan hapestaan lämpötilassa 1080°C pelkistyen oksidiksi 2MnO .

Tämä hapen dissosiointi saadaan aikaan vain lämmön vaikutuksesta, mutta dissosioitu happi on poistettava välittömästi, jotta estetään sen yhtyminen jälleen yhdisteeseen 2MnO kohottaen hapetuslukua ja muodostaen yhdisteen 2MnO_2 tai jopa yhdisteen Mn_3O_4 .

Tällainen hajoaminen tapahtuu vain sellaisten alkuaineitten oksideissa, joilla on vaihteleva hapetusluku, ja raudan sekä mangaanin valinta ensisijaisiksi metalleiksi tässä keksinnössä johtuu juuri tästä fysikaalisesta ominaisuudesta ja lisäksi siitä seikasta, että nämä metallit kuuluvat niiden harvojen metallien joukkoon, joilla on kyky syrjäyttää vety vesihöyrystä, kun metallit on kuumennettu vähintään punahelkuun. Tämä reaktio on eksoterminen ja ylläpitää itse itsensä.

Toinen tärkeä peruste näiden kahden metallin valitsemiseksi on se, että ne molemmat ovat helposti saatavissa ja taloudellisesti käyttökelpoisia.

Kun jompaa kumpaa näistä metalleista sorvataan muodostaen erittäin epätasaisen karkean kierteen, mahdollisimman suuren pinta-alan saatamiseksi alttiiksi reaktiolle, nämä metallit reagoivat hyvin tehokkaasti kuvatulla tavalla. Nämä metallit voidaan myös seostaa keskenään erilaisissa suhteissa, jonka jälkeen ne toimivat tavalla, joka on suoraan verrannollinen kummankin metallin pitoisuuteen seoksessa.

Koska oksidien dissosiaatio alkuaineeseen tulee yhä tehokkaammaksi yli 1000°C olevissa lämpötiloissa ja koska näiden oksidien sulamispisteet ovat niin korkeita kuin 1540°C rautaoksidille ja 1705°C mangaanioksidille, voidaan näille oksideille määritellä sellaiset työskentelylämpötilat, -atmosfäärit ja -ajat, että hapetuslukujen alentamiset tapahtuvat vain lämmön aikaansaaman dissosiaation kautta.

Lisäksi veden läsnäolo tässä vaiheessa on omiaan alentamaan hapetuslukujen alentamiseen tarvittavia lämpötiloja.

Lisätietoja hapesta

1) $\text{O}^{\cdot-}$ -ionin säde (0,132 nm) on likimain sama kuin Fe-ionin säde (0,133 nm). Yleensä suurimman hilaenergian omaavat yhdisteet ovat sellaisia, jotka koostuvat pienistä kaksi- ja kolmiarvoisista kationeista, esim. Mg^{++} ja Al^{+++} , sekä seuraavaksi suhteellisen pienistä kaksiarvoisista anioneista, kuten oksidi-ioni $\text{O}^{\cdot-}$.

2) Happikaasu on jonkin verran raskaampi kuin ilma. Sen tiheys on 1,429 g/litra, mitattuna lämpötilassa 0°C ja 1 ilmakehän paineessa, kun taas ilman keskimääräinen tiheys on noin 1,30 g/litra, mitattuna samoissa olosuhteissa kuin edellä.

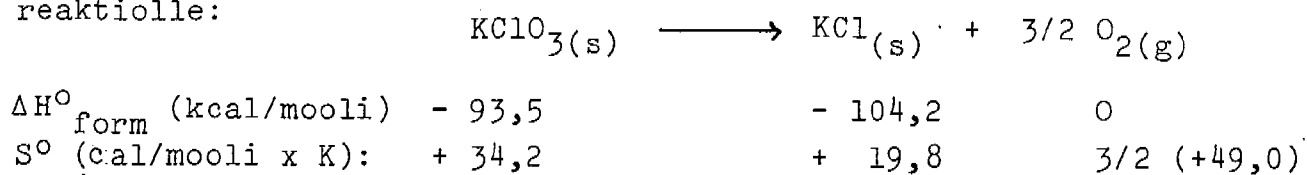
3) Happikaasu on jonkin verran paramagneettinen, ts. magneetti vetää sitä fysikaalisesti puoleensa samoin kuin rautapalasta, ja vaikka molekyylit voivat olla etäällä toisistaan, magneettinen vaikutus on arvokas.

Yhdisteitten stabiilisuus

Yhdisteitten stabiilisuuden suhteen voidaan mainita, että tietyllä yhdisteellä, joka ei määrätyissä lämpötila- ja paineolosuhteissa kykene hajoamaan alkuaineikseen ja joka huolellisesti pidetään erillään kaikista mahdollisista reagoivista aineista, voi silti omata kyvyn hajota reaktioiden vaikutuksesta tai itsestään. Esim. se voi hajota muodostaen erilaisia yhdisteitä, hajota erilaisiksi molekyyleiksi (itse-hapetus-pelkistys) tai polymeroitua.

Seuraavassa tarkastellaan kiinteän kaliumkloraatin hajoamista kiinteäksi kaliumkloridiksi ja happikaasuksi lämpötilassa 25°C.

Termodynaamisista taulukoista voidaan löytää $\Delta H^\circ_{\text{form}}$ - ja S° -arvot reaktiolle:



ja suorittaa sen jälkeen laskut:

$$\Delta H^\circ = -104,2 - (-93,5) = -10,7 \text{ kcal/mooli-yhtälö}$$

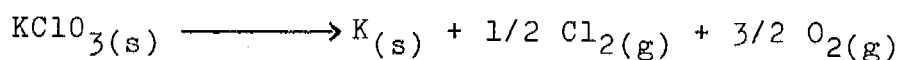
$$\Delta S^\circ = 3/2(49,0) + 19,8 - 34,2 = +59,1 \text{ cal/mooli-yht. x K}$$

$$T \Delta S^\circ = 298 \text{ K} \times (+59,1) \text{ cal/mooli x K} = +17,7 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -10,7 - (+17,7) = -28,4 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Jos vertauksen vuoksi tarkastellaan yhdisteen $\text{KClO}_3(\text{s})$ hajoamista normaalitiloissa oleviin alkuaineisiinsa lämpötilassa 25°C:



saadaan menetellen samoin kuin edellä:

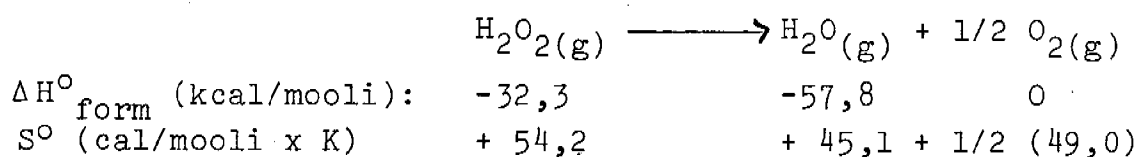
$$\Delta G^\circ = +63,3 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Voidaan siis tehdä se johtopäätös, ettei $\text{KClO}_3(\text{s})$ voi itsestään hajota alkuaineikseen lämpötilassa 25°C ja 1 ilmakehän paineessa, mutta se kykenee hajoamaan yhdisteiksi $\text{KCl}(\text{s})$ ja $\text{O}_2(\text{g})$. Itse asiassa puhdas $\text{KClO}_3(\text{s})$ ei hajoa yhdisteiksi $\text{KCl}(\text{s})$ ja $\text{O}_2(\text{g})$ ennenkuin sen lämpötila

on kohotettu huomattavasti huoneenlämpötilan yläpuolelle, mikä johtuu tämän reaktion tarvitsemasta suuresta aktivoimisenergiasta.

Hajoaminen erilaisiksi molekyyleiksi

Tarkastellaan kaasumaisessa muodossa olevaa vetyperoksidia. Taulukoista ilmenee, että sen vapaa muodostumisenergia lämpötilassa 25°C ja 1 atm. paineessa on negatiivinen ($G_{\text{form}}^{\circ} = -24,5$ kcal/mooli $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$), niin että $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ ei näissä olosuhteissa pysty hajoamaan kaasuiksi $\text{H}_2(\text{g})$ ja $\text{O}_2(\text{g})$. Kuitenkin hajoamista molekyyleiksi $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ja $\text{O}(\text{g})$ vastaava ΔG° -arvo on negatiivinen ja sen vuoksi suotuisa reaktiolle



joten

$$\Delta H^{\circ} = -57,8 - (-32,2) = -25,6 \text{ kcal/mooli-yht. x K}$$

ja

$$\Delta S^{\circ} = 45,1 + 24,5 - 54,2 = +15,4 \text{ cal/mooli-yht. x K}$$

$$T \Delta S^{\circ} = 298 \text{ K x } (+15,4) \text{ cal/mooli-yht. x K} = +4,6 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = -25,5 - (+4,6) = -30,2 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Niinpä H_2O_2 voidaan hajottaa erilaisiksi molekyyleiksi $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ja $\text{O}(\text{g})$.

Itsestään tapahtuvat reaktiot

Johtava periaate, joka on ratkaiseva siinä suhteessa, voiko fysikaalinen tai kemiallinen muunnos tapahtua itsestään vakio- ΔT -tilassa ja -paineessa, on seuraava:

Kaikki systeemit pyrkivät suuremman vapaaenergian omaavasta tilasta pienemmän vapaaenergian omaavaan tilaan.

Niinpä systeemi voi siirtyä itsestään alkuperäisestä tilastaan lopulliseen tilaansa, jos muunnos käsittää systeemin vapaan energian pienenemisen (ΔG on negatiivinen).

Toisin sanoen systeemin muunnos pyrkii itsestään etenemään siihen suuntaan, joka saattaa systeemin mahdollisimman pienen vapaaenergian omaavaan tilaan. Koska vapaan energian muutoksen vakio- ΔT -tilassa ja -paineessa ilmoittaa lauseke $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, tietyn systeemin kyky suorittaa itsestääntapahtuva muunnos riippuen kahdesta erillisestä energiatermistä - nimittäin energiatermistä ΔH ja energiater-

mistä $T \Delta S$, joilla kummallakin on oma etumerkkinsä ja itseisarvonsa tarkastettavassa muunnoksessa:

1) Termin ΔH negatiivinen arvo (eksotermien) on suotuisa itsestään tapahtuvalle muunnokselle. Koska termi $T \Delta S$ on varustettu miinusmerkillä lausekkeessa $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$;

2) termin ΔS positiivinen arvo (epäjärjestävä reaktio) on suotuisa itsestään tapahtuvalle muunnokselle (absoluuttinen lämpötila T on aina positiivinen).

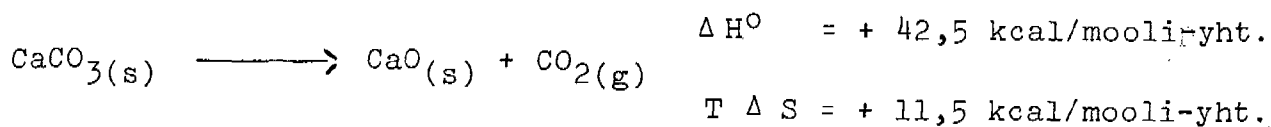
Yhteenvetona

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\begin{array}{l} \Delta H \text{ (entalpiatermi)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{eksotermien } \Delta H \text{ negatiivinen} = \text{suotuisa} \\ \text{reaktio} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{muunnokselle} \\ \text{endotermien } \Delta H \text{ positiivinen} = \text{epäsuotuisa} \\ \text{reaktio} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{muunnokselle} \end{array} \right. \\ \\ \Delta S \text{ (entropiatermi)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{epäjärjestävä } \Delta S \text{ positiivinen} = \text{suotuisa} \\ \text{reaktio} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{muunnokselle} \\ \text{järjestävä } \Delta S \text{ negatiivinen} = \text{epäsuotuisa} \\ \text{reaktio} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{muunnokselle} \end{array} \right. \end{array}$$

Niinpä suureen ΔG arvo tietylle muunnokselle vakinaisessa lämpötilassa ja paineessa riippuu energiatermien ΔH ja $T \Delta S$ suhteellisista arvoista.

Edellisen huomioonottaen tarkastetaan kiinteän kalsiumkarbonaatin dissosioitumista kiinteäksi kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidikaasuksi lämpötilassa 25°C .



On ilmeistä, että tämä on endotermien reaktio, koska epäsuotuisan energiatermin ΔH° arvo on suurempi kuin suotuisan energiatermin $T \Delta S$ arvo, niin että niiden erotus on positiivinen:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = + 42,5 - 11,5 = + 31 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Niin ollen tämän reaktion tapahtuminen mainitussa lämpötilassa on termodynaamisesti mahdoton (energioitten suhteen epäsuotuisa), ja tunnetusti sitä ei itse asiassa tapahdu itsestään lämpötilassa 25°C .

Lämpötilan vaikutus reaktion ΔG -arvoon

Kaikesta edellä olevasta selviää ilman muuta, että vapaan energian muutoksen ΔG arvo ja siitä johtuen myös reaktion kyky tapahtua itsestään riippuvat suuresta määrin reaktiolämpötilasta.

Jos lauseke $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ itsessään ilmaisee, että lämpötilan arvo vaikuttaa suureeseen ΔG , koska paitsi sitä, että energiatermi $T \Delta S$ on suoraan verrannollinen absoluuttiseen lämpötilaan T , myös molemmilla suureilla ΔH ja ΔS on luonteenomainen riippuvuutensa lämpötilasta.

Niinpä oletetaan, että tietyn reaktion entalpia- ja entropiamuutosten ΔH ja ΔS arvot eivät vaihtele määrätyllä lämpötila-alueella, reaktion tapahtumislämpötilan muutos voi muuttaa energiatermien ΔH ja $T \Delta S$ välistä tasapainoa, mikä vuorostaan voi muuttaa suureen ΔG itseisarvoa ja etumerkkiä.

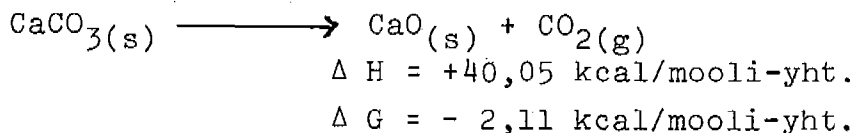
Toisin sanoen, reaktio, joka on termodynaamisesti mahdoton ($\Delta G =$ positiivinen) tietyssä lämpötilassa ja paineessa, voi korkeammassa lämpötilassa olla termodynaamisesti mahdollinen ($\Delta G =$ negatiivinen).

Esimerkkinä viitataan jälleen aikaisempiin huomautuksiin, joissa kalsiumkarbonaatin dissosiaatio todettiin lämpötilassa 25°C termodynaamiseksi mahdottomaksi, kuten ilmeni lausekkeesta:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = +31 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

Kokemuksesta tiedetään, että (1 atm. paineessa) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ täydelleen dissosioituu yhdisteiksi $\text{CaO}(\text{s})$ ja $\text{CO}_2(\text{g})$, kun lämpötila saavuttaa arvon 1098 K.

Tämä merkitsee tietysti sitä, että lämpötilan nousu arvosta 298 K arvoon 1098 K on suurentanut energiatermiä $T \Delta S$ siinä määrin, että suotuisa entropianmuutos lopulta on tullut suuremmaksi kuin epäsuotuisa entalpianmuutos, ja kalsiumkarbonaatin dissosiaatio on muuttunut itsestään tapahtuvaksi reaktioksi:



Nämä arvot saadaan seuraavasti:

$$\begin{array}{lcl} \Delta H = + 287,2 & & - 152,9 + 94,25 \\ S = + 22,2 & & + 9,5 + (51,06) \end{array}$$

$$\Delta H_{\text{reaction}} = -247,15 - (-287,2) = + 40,05$$

$$\Delta S_{\text{reaction}} = + 60,6 - (+22,2) = + 38,4$$

$$T \Delta S = 1098 \text{ K} \times (+38,4 \text{ cal/mooli-yht.} \times \text{K}) = 42,16 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = + 40,05 - (+ 42,16)$$

$$\Delta G = - 2,11 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

On mielenkiintoista todeta, että tämän reaktion ΔH -energia ei paljonkaan vaihtelee lämpötilojen 25°C ($\Delta H = +42,5 \text{ kcal/mooli-yht.}$) ja 825°C ($\Delta H = +40,0 \text{ kcal/mooli-yht.}$) välillä.

Myöskään reaktion ΔS ei muutu olennaisesti. Muutos termodynaamisesti mahdottomasta mahdolliseen reaktioon aiheutuu siis pääasiallisesti absoluuttisen lämpötilan T vaikutuksesta energiatermin $T \Delta S$ suuruuteen.

Seuraava pätee yleisesti sellaisten reaktioiden suhteen, joissa systeemin entropia suurenee (epäjärjestävä reaktio):

Jos reaktio ei voi tapahtua itsestään tietyssä lämpötilassa johtuen suuresta epäsuotuisasta ΔH -arvosta (endoterminen), lämpötilan nousu tekee suotuisan $T \Delta S$ -tekijän suhteellisesti yhä merkityksellisemmäksi.

Niin ollen on olemassa tietty lämpötila - vaikkakin se voi olla korkea - jossa suotuisa $T \Delta S$ -termi lopulta tulee suuremmaksi kuin epäsuotuisa ΔH -termi, jolloin reaktio on termodynaamiseksi mahdollinen.

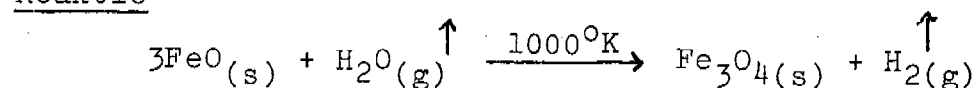
Vedyn H_2 valmistus käyttämällä puhdasta rautaoksidia

Siirtymäalkuaineryhmän jäsenenä rauta omaa useita hapetustiloja. Tavallisessa lämpötilassa ja paineessa kaikki rautaoksidit ovat termodynaamisesti pysyviä metalliksi ja happikaasuksi hajoamisen suhteen. Eri hapetustiloja vastaavilla rautaoksidoilla on erilaiset suhteelliset stabiilisuudet, ja siitä johtuen niillä on kyky osittain dissoitua tai hajota erilaisiksi molekyyleiksi. Tällaisia reaktioita ei kuitenkaan tapahdu havaittavassa määrin tavallisessa lämpötilassa. Toisin sanoen, metallisen raudan ja sen kiinteiden ioniyhdisteiden käyttäytymisen määräävät suureksi osaksi kineettiset tekijät.

On tunnettua, että raudan ja sen oksidien reaktio (korkeissa lämpötiloissa) vesihöyryn kanssa tuottaa vetykaasua, ja että tämä reaktio

edelleen hapettaa metallia (tai oksidia). Tämä reaktio on eksotermi-
nen, niin että kun se kerran on alkanut, se luovuttaa riittävästi
lämpöä niin korkean lämpötilan ylläpitämiseksi, joka tarvitaan halu-
tun reaktionopeuden säilyttämiseen. Tässä käytetyt arvot on otettu
julkaisuista US Bureau of Mines Bulletin 542 ja US Atomic Energy
Commission Report ANL 5750 sekä National Bureau of Standards'in
julkaisuista.

Reaktio



$\Delta H_{\text{formation}}^{1000^\circ\text{K}}$ (kcal/mooli):

$$3(-62,38) - 56,9 \quad - 272,3 \quad 0$$

$S^{1000^\circ\text{K}}$ (cal/mooli x K):

$$3(+12,9) + 45,1 \quad + 35,0 \quad + 34,6$$

Näistä arvoista yllä olevan reaktion ΔH ja ΔS voidaan laskea:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}}^{1000^\circ\text{K}} &= \Delta H_{\text{form}}^{1000^\circ\text{K}} \text{ (kaikista tuotteista)} - \Delta H_{\text{form}}^{1000^\circ\text{K}} \text{ (kaikista reagoivista aineista)} \\ &= -272,3 - (-244,4) = -28,26 \text{ kcal/mooli-yht.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{react}}^{1000^\circ\text{K}} &= -28,26 \text{ kcal/mooli-yht.} \\ &\text{(suotuisa reaktion itsestääntapahtumiselle)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{react}}^{1000^\circ\text{K}} &= S \text{ (kaikille tuotteille)} - S \text{ (kaikille reagoiville aineille)} \\ &= + 69,6 - (+83,8) = -14,2 \text{ cal/moolipyht. x K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T \Delta S &= 1000 \text{ K x } (-14,2) \\ &= -14,2 \text{ kcal/moolipyht.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ &= -28,26 - (-14,2) = -14,06 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -14,06 \text{ kcal/mooli-yht.} \\ &\text{(suotuisa reaktion itsestääntapahtumiselle)} \end{aligned}$$

Eksotermisen reaktion kehittämä lämpö

(Olettaen jakso 2 minuutin pituiseksi)

$$\therefore 14,06 \times 80 \text{ (moolia)} \times 30 \text{ (jaksoa)} = 33744,0 \text{ kcal/h.}$$

Huomautus:

(olettaen jakso 1 minuutin pituiseksi)

$$= 67488,0 \text{ kcal/h.}$$

Dissosiointiin tarvittava lämpöenergia

$$= 28121 \text{ kcal/h.}$$

Energian ylimäärä (2 minuutin jakso)

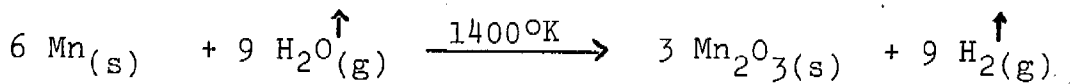
$$33744,0 - 28121 = 5625 \text{ kcal/h.}$$

Huomattavaa on, että reaktio kokonaisuudessaan on eksoterminen, mutta johtaa entropian pienenemiseen eli suurempaan järjestysluokkaan systeemissä. Energiatermi ΔH on suotuisa itsestääntapahtuvalla muunnokselle (ΔH on negatiivinen), kun sen sijaan energiatermi $T \Delta S$ on itse asiassa epäsuotuisa ($T \Delta S$ on negatiivinen), ts. systeemin entropia pienenee sen siirtyessä alkuperäisestä lopulliseen tilaansa. Kyseessä olevassa tapauksessa reaktio kykenee etenemään itsestään, koska suotuisan ΔH -termin itseisarvo on suurempi kuin epäsuotuisan $T \Delta S$ -termin itseisarvo.

Vedyn valmistus mangaanioksideja käyttäen

Mangaanioksidit ovat rautaoksidien tapaisia siinä suhteessa, että myös ne esiintyvät useissa hapetustiloissaan omaten erilaisia stabiilisuuksia sekä kyvyn dissosioitua (tai hajota erilaisiksi molekyyliksi).

Tarkastellaan reaktiota:



$\Delta H_{\text{form}}^{1400^\circ\text{K}}$ (kcal/mooli):

$$0 \quad 9(-56,9) \quad 3(-224,5) \quad 0$$

$S^{1400^\circ\text{K}}$ (cal/mooli x K):

$$6(+8,827) \quad 9(+45,1) \quad 3(+26,4) \quad 9(+34,97)$$

$$\Delta H_{\text{react}}^{1400^\circ\text{K}} : = -673,5 - (-512,1) = -161,4 \text{ kcal/mooli-yhtälö}$$

$$\Delta H_{\text{react}}^{1400^\circ\text{K}} : = -161,4 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

(suotuisa itsestääntapahtumiselle)

$$\Delta S_{\text{react}}^{1400^\circ\text{K}} : = +393,93 - (+458,952) = -65,022$$

$$\Delta S_{\text{react}}^{1400^\circ\text{K}} : = -65,022 \text{ cal/mooli-yhtä x K}$$

$$T \Delta S : = 1400 \text{ K} \times (-65,022) = -91,031 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

$$T \Delta S : = -91,031 \text{ kcal/mooli-yhtä}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -161,4 - (-91,031) = -70,269$$

$$\Delta G : = -70,369 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

(suotuisa itsestääntapahtumiselle)

Eksotermisen reaktion kehittämä lämpöenergia

(olettaen jakson olevan kahden minuutin pituinen)

$$- 70,369 \text{ kcal/mooli-yht.}$$

$$\therefore 70,369 \times 9 \text{ (moolia)} \times 30 \text{ (jaksoa)}$$

$$= 18999,63 \text{ kcal/h.}$$

Huomautus:

(olettaen jakson olevan 1 minuutin pituinen)

$$= 37999,26 \text{ kcal/h.}$$

Dissosioimiseen tarvittava lämpöenergia

$$= 15888,81 \text{ kcal/h}$$

Energian ylimäärä (kahden minuutin jakso)

$$= 18999,63 - 15888,81 = 3110,82 \text{ kcal/h.}$$

Yllä oleva reaktio on eksotermisen, mutta johtaa entropian pienenemiseen eli suurempaan järjestyslukuun systeemissä. Energiatermi ΔH on suotuisa itsestääntapahtuvalle muutokselle (ΔH on negatiivinen), kun taas energiatermi $T \Delta S$ on epäsuotuisa ($T \Delta S$ on negatiivinen), ts. systeemin entropia pienenee systeemin siirtyessä alkuperäisestä lopulliseen tilaansa. Kuten laskelmista ilmenee, reaktio kykenee etenemään itsestään tietyissä olosuhteissa, koska suotuisan ΔH -termin itseisarvo tulee suuremmaksi kuin epäsuotuisan energiatermin $T \Delta S$ itseisarvo.

Niinpä on selvää, edellä selostettujen termodynaamisten periaatteiden mukaisesti, että keksinnön mukaisella menetelmällä toteutetaan vedyn kehittäminen vedestä käyttäen sopivimmin rautaa tai mangaania katalyyttinä sekä myös katalyytin muuntaminen alkuperäiseen tilaansa uudella tavalla. Koska prosessin vedynkehitysvaihe on eksotermisen, suuri osa tämän reaktion synnyttämästä lämmöstä käytetään hyväksi reagoivan aineen regenerointivaiheessa. On kuitenkin huomattava, että lisälämpöä voidaan tarvita reaktioaineen regenerointivaiheessa, ja tämä lämpö voidaan toimittaa oksidiin aikaohjatun, säädetyin sähkölämmityksen avulla, oksidin lämpötilan kohottamiseksi arvoon $\Delta H_{\text{diss.}}$, minkä jälkeen oksidi dissosioituu tai hajoaa erilaisiksi molekyyleiksi happikaasuatomien erotessa metalliatomeista ja happiatomit johdetaan ulkoilmaan tai muualle, missä ne eivät voi jälleen yhtyä metalliin.

Lämpödissoosiaatioprosessin aikana happi voidaan poistaa reaktiokammioista johtamalla kammioihin laskettu määrä vetykaasua. Vaihto-

ehtoisesti voidaan käyttää vesihöyryä hapen tyhjentämiseen kammiosta, tai mitä tahansa muuta tunnettua, tähän tarkoitukseen soveltuvaa keinoja. Vedyn tai vesihöyryn käyttö sellaisen vedon aikaansaamiseksi, joka poistaa paramagneettiset happiatomit ja samalla aiheuttaa kammiioon keksinnön mukaisen suotuisan atmosfäärin, on edullisinta. Niinpä tämän keksinnön mukaan voidaan suorittaa teoreettisesti rajaton määrä vedynvalmistuskatalyytin regenerointijaksoja, ilman saastuttavien aineitten mukaantulon mahdollisuutta tai saastumista tahi ilman mitään reagoivan metallin tehokkuuden vähenemistä johtuen muista ja haitallisista reaktioista.

Edelleen tähän keksintöön sisältyvän erään kohdan mukaan aikaansaadetaan laite menetelmän toteuttamiseksi. Laite on suunniteltu toimimaan siten, että siinä tulevat vallitsemaan vaaditut olennaiset ympäristöolosuhteet, mm. tarkkaan säädetty lämpö, atmosfääri sekä valvonta- ja aikaohjaustoiminnot. Käytettyä laitetta selostetaan seuraavassa viitaten tiettyihin edullisiin sovellutusmuotoihin, jotka esitetään esimerkkeinä ja joita ei ole katsottava keksintöä rajoittaviksi. Näiden laitteen edullisten sovellutusmuotojen perusmuodot esitetään seuraavassa, ensiksi autoissa käytettävä laite, toiseksi kodeissa käytettävä pieni energianlähde ja kolmanneksi kaupallinen yksikkö. On selvää, että kukin näistä sovellutusmuodoista voidaan sopivasti muuntaa käytettäväksi muussa ympäristössä.

Esimerkki 1

Palamistapahtumat autoissa

Autonmoottorin lämpöhyötysuhde voidaan helposti laskea.

Normaalisti arvot saadaan koestamalla autoa fysikaalisesti, koska todelliset hyötysuhteet ovat yleensä paljon pienempiä kuin laskettu teoreettinen hyötysuhde, ehkä vain puolet jälkimmäisestä. Käytännössä esiintyvät häviöt käsittävät polttoaineen epätäydellisen palamisen, prosessijakson toistumisen epätarkasti, moottorista siirtyvän lämmön, kitkasta johtuvat häviöt jne. Tämän hakemuksen tarkoituksia varten on kuitenkin pätevää ja asianmukaista laskea normaalilla tavalla bensiniillä toimivan autonmoottorin lämpöhyötysuhde ja sen jälkeen verrata tätä arvoa niihin lämpöhyötysuhdearvoihin, jotka on laskettu samalle autonmoottorille, sen toimiessa vedyllä. Tällöin voidaan osoittaa, että tämän keksinnön mukainen laite voidaan rakentaa laskelmien mukaisia teoreettisia vaatimuksia vastaavaksi, ja

sen jälkeen lisätä mikä suorituskyky tahansa, mikä on tarpeen niiden häviöitten ennakoinniseksi ja korjaamiseksi, jotka itse asiassa käytännössä esiintyvät tavanmukaisissa moottoreissa, riippumatta siitä käyvätkö ne bensiinillä tai vedyllä.

Teoreettinen hyötysuhde on jakson lämpöhyötysuhde, ja se vastaa sitä tuodun energian osaa, joka todella muuttuu työksi.

Moottorin jarrutettu lämpöhyötysuhde on se suhteellinen osa polttoaineesta tuodusta energiasta, joka on käytettävissä jarrutettuna hevosvoimamääränä. Polttoaineen polttoarvo on tunnettava tuodun energian lukuarvon ilmoittamiseksi. Tämä ilmoitetaan tavanmukaisissa yksiköissä kuten kilokalorioissa.

1 kg suuruisen polttoainemäärän palaessa vapautuvaa lämpö määrää nimitetään polttoarvoksi Q_h . Korkealuokkaiselle bensiinille tämä arvo on nimellisesti 11100 kcal/kg.

Moottorin teho voidaan ilmoittaa myös kilokalorioissa, koska 1 kcal vastaa 420.80 kpm työtä. 1 hevosvoiman teholla 1 tunnin aikana tehty työ vastaa siis lämpö määrää 641.64 kcal.

Koska ominaiskulutus moottorin jarrutuskokeessa (brake specific fuel consumption = bsfc) on yhdessä tunnissa poltetun polttoaineen määrä kilogrammoissa 1 hv suuruisen tehon aikaansaamiseksi, jarrutettu lämpöhyötysuhde (brake thermal efficiency = BTE) voidaan ilmaista seuraavalla kaavalla:

$$BTE = \frac{641.64}{bsfc \times Q_h}$$

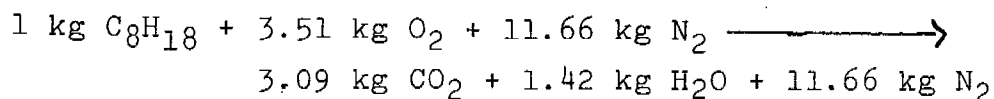
Polttoainemäärätarve

Happimäärä, joka tarvitaan ylläpitämään polttoaineen palamista, on helposti laskettavissa, jos polttoaineen kemialliset aineosat ovat tunnetut. Tavallisesti oletetaan, että bensiini on useitten hiilivetysten seos, joka keskimääräisesti vastaa oktaania C_8H_{18} .

Tämän oletuksen perusteella on mahdollista kirjoittaa bensiinin ja ilman yhtymisreaktion yhtälö seuraavasti:



Sovellettuina 1 kg:lle polttoainetta yhtälö saa muodon:



eli

$1 \text{ kg } C_8H_{18} + 15.17 \text{ kg ilmaa} \longrightarrow 16.17 \text{ kg palamistuotteita.}$

Nämä yhtälöt esittävät ainemäärien suhteita palamisen ollessa täydellinen. Palamiskammion puutteellisuudet, polttoaineen ja ilman epätäydellinen sekoittuminen, reaktion täydelliselle tapahtumiselle riittämätön aika sekä muut epäsuotuisat tekijät estävät kuitenkin palamisen tapahtumisen täydellisesti.

Kokeellisesti on todettu, että hieman laihempi seos, nimittäin noin 16:1, on taloudellisempi kuin yllä mainittu suhde 15.17:1. Ilma-ylimäärä on omiaan tekemään palamisen täydellisemmäksi, mutta tehoa kehittyä itse asiassa vähemmän, koska laihempaan seokseen sisältyy vähemmän polttoainetta.

Edelleen laihentaminen on epätaloudellista, koska polttoaineannoksen palamisnopeus pienenee. Jonkin verran runsaampi seos, esim. 12:1 tuottaa enemmän tehoa kuin teoreettinen kemiallinen suhde 15.17:1. Tämä johtuu siitä, että lisätty polttoainemäärä tuo mukanaan enemmän energiaa polttokammioon, ja vaikka palaminen on vähemmän täydellistä, vapautuva nettoenergia kasvaa.

Edelleen rikastaminen on omiaan vähentämään tehontuottoa palamisnopeuden pienenemisen vuoksi.

Autonmoottori (200 hv jarrutettuna)

Bensiininkulutus kcal-yksiköissä (täysi teho)

Oletetaan bensiinin laadultaan vastaavan lämpöarvoa 11660 kcal/kg, ja koska bensiinin tiheys on 0.7372 kg/litra, saadaan bensiinilitran lämpöarvoksi $0.7372 \times 11660 = 8596 \text{ kcal}$; ja $11660 \text{ kcal} = Q_h$;

1 hevosvoiman teholla 1 tunnin aikana jatkuvasti tehty työ vastaa lämpömäärää 641.64 kcal; ja jarrutettu lämpöhyötysuhde $BTE = \frac{641.64}{bcfc \times Q_h}$.

Koska 1 hv = 641.64 kcal/h

on 200 hv = 128328 kcal tunnissa

= 35.65 kcal sekunnissa.

Bensiinin korvaamiseen tarvittava vetymäärä

Koska 1 dm³ vetyä (15.5°C, 1 atm.) vastaa lämpöarvoltaan (alempi lämpöarvo) 2.394 kcal, ja koska 200 hv autonmoottori tarvitsee 35.65 kcal sekunnissa toimiakseen täydellä teholla, saadaan:

$$\frac{35.65 \text{ kcal/sek}}{2.394 \text{ kcal/dm}^3} = 14.89 \text{ dm}^3 \text{ vetyä sekunnissa.}$$

Koska 1 dm³ vetyä tarvitsee 2.38 dm³ ilmaa palaakseen, polttoaine/-ilma-seos on:

$$\begin{array}{rcl} \text{H}_2 & = & 29.58 \text{ prosenttia} \\ \text{ilmaa} & = & \frac{70.42}{100.00} \text{ prosenttia} \end{array}$$

Tästä seuraa, että moottorissa kulutetun polttoaine/ilma-seoksen kokonaistilavuus on 50.34 dm³ sekunnissa, josta vain 14.89 dm³ on vetyä, joka on kehitettävä.

Laitteen läpi johdettavan vesihöyryn määrä tarvittavan vedyn tuottamiseksi

Vetyä tarvitaan sekunnissa 14.89 dm³

648.0 g vesihöyryä tuottaa 72.72 g vetyä

= 8.911 g vesihöyryä 1 vetygrammaa kohti.

Vedyn tiheys on 0.08507 g/dm³,

joten 14.89 dm³ x 0.08507 g/dm³ = 1.26667 g vetyä

ja 1.26667 x 8.911 = 11.2873 g vesihöyryä sekunnissa.

Vesihöyryn tiheys 100°C:ssa ja 1 atm. paineessa on 0.5976 g/dm³,

joten vesihöyryn tilavuus on

$$\frac{11.2873 \text{ g/s}}{0.5976 \text{ g/dm}^3} = 18.89 \text{ dm}^3/\text{s} \quad (\text{täysi teho})$$

Olettaen nopeudeksi täydellä teholla 193 km/h, auto tulisi kulkemaan noin 5 km 1 litralla vettä.

Lähtien näiden tarkastelujen pohjalta viitataan kuvioon 2, jossa tämän keksinnön mukaisen, autoissa käytettäväksi tarkoitetun laitteen tärkeimmät komponentit on esitetty. Laite on yleisesti merkitty viitteellä 10.

Laite 10 käsittää sylinterejä käsittävän keraamisen valukappaleen 12, joka on valettu sopivan kemiallisen materiaalin lietteestä ja poltettu uunissa tekniikassa tunnetulla tavalla. Sopivia materiaaleja keraamista valukappaleita varten ovat mulliitti tai alumiinioksidi, jälkimmäisen ollessa sopivampi. Esitetyssä sovellutusmuodossa keraaminen valukappale 12 on varustettu seitsemällä sylinterillä. Keksinnön selityksen helpottamiseksi sylinterit numeroitu 1-7 kuviossa 2. Sylinterien n:o 1-3 ja 5-7 sisään työnnettyinä sijaitsevat reaktioaineputket 14, jotka on valmistettu mistä tahansa sopivasta materiaalista,

joka on neutraalinen reaktion suhteen ja joka kestää laitteessa valitsevia lämpötiloja. Sopiva materiaali on ruostumaton teräs. Huomattakoon, että reaktioaineputket ovat sylinterissä liukuvia, ja ne voidaan vaihtaa tarvittaessa. On myös huomattavaa, että sylinteriyhdistelmän 12 sylinterinseinämien paksuus on noin 3.2-6.4 mm. Keraaminen materiaali on varustettu edullisilla fysikaalisilla ominaisuuksilla, omaten hyvän sähkönerityskyvyn, hyvän lämmönsiirtokyvyn, kemiallisen yhteensoveltuvuuden systeemin kanssa, helpot valmistusmahdollisuudet ja kovat pinnat. Sylinteriin 4 on työnnetty kuumennuselementti 16, jonka tarkoitus ilmenee laitteen selostuksen myöhemmässä vaiheessa. Kuten aikaisemmin on mainittu, katalyytti voi olla erilaisissa fysikaalisissa muodoissa, olennaisimman vaatimuksen ollessa, että mahdollisimman suuri katalyytin pinta tulee olemaan höyryn vaikutuksen alaisena suuren reagoivan pinnan aikaansaamiseksi. Niinpä reaktioaine saatetaan suuren pinnan omaavaan muotoon. Tämä tehdään pienentämällä metalli osaksi, joiden koot ulottuvat hienojakoisesta jauheesta suhteellisen suurikokoisiin palasiin tai lastuihin, esim. epäsäännöllisen muodon omaavien lastujen suurimman mitan ollessa välillä n. 6.5 - n. 13 mm. Toinen reaktioaineen muoto on jatkuva nauha tai lanka, ja jälkimmäistä muotoa käytetään tässä sovellutusmuodossa. Kimppu reaktioainelankoja pakataan kuhunkin putkeen 14, ja se on merkitty viitteellä 18.

Laite on varustettu vesihöyrynkehittimellä 20 vedyn nopean valmistuksen ja luovutuksen yksiköstä varmistamiseksi tarpeen mukaan. Vesi saapuu höyrynkehittimeen säiliöstä 46 johdon 22 kautta, ja höyrynkehitin 20 on varustettu paluujohdolla 24 vedenkierron ylläpitämiseksi kehitimen 20 ja säiliön välillä. Tämä on erikoisen tärkeää kylmällä säällä, jolloin säiliössä oleva vesi voi helposti jäättyä, mutta jolloin veden jatkuva kierrätys höyrynkehittimeen, jossa vesi lämpenee, ja takaisin säiliöön voi estää tämän tilanteen. Vesisäiliö on tietysti tavallisen auton polttoainesäiliöitä vastaava. Vesihöyrynkehittimestä 20 höyry johdetaan vedynkehittimeen höyryputken 26 kautta. Laite on varustettu tavanmukaisella lämpösähkögeneraattorilla 28 yksikön tarvitseman nimellisen sähkötehon syöttämiseksi, vaikkakin auton tavallista sähköjärjestelmää voidaan käyttää hyväksi tätä tarkoitusta varten.

Sylintereissä kehitetty vety virtaa vedynkerääjään 30, vetypumpun 32 ja vetyjohdon 34 kautta moottorin vedynsyöttövälineeseen 36. Vedyn

varasäiliö 38 voi myös sisältyä järjestelmään. Laite on varustettu säätöventtiilillä 40 vesihöyryn ohjaamiseksi vuoron perään sylintereihin n:o 1-3 tai 5-7 riippuen niiden toimintavaiheesta, vedyn ohjaamiseksi vedynkehitysvaiheessa olevista sylintereistä vedynkerääjään, sekä happea sisältävän poistokaasun ohjaamiseksi pois regenerointivaiheessa toimivista sylintereistä. Esitetyssä sovellutusmuodossa säätöventtiilinä 40 on pyörivä venttiili, jota käyttää moottori 42. Kaikki ne laitteen elementit, jotka toimivat korkeassa lämpötilassa tai jotka on pidettävä kohotetussa vakiolämpötilassa, on suljettu keraamisen vaahtokappaleen 44 sisään. Keraaminen vaippa 44 on valmistettu sellaisesta keraamisesta vaahtomateriaalista, joka on olennaisena aineosana keraamisista materiaaleista koskevassa keksinnössä, josta on myönnetty US-patentti n:o 3 762 935.

Laitetta käytettäessä sen pitää ensin läpikäydä käynnistysvaihe ennen kuin sylinterit saavuttavat riittävän korkean lämpötilan reaktion ylläpitämiseksi. Käynnistettäessä sähköenergiaa johdetaan vesihöyrynkehittimessä oleviin kuumennusvastuksiin sekä samanaikaisesti sylintereissä olevaan reaktioaineeseen, minkä ohjauksen suorittaa säätöventtiili 40. Kuten aikaisemmin on mainittu, reagoiva metalli 18 toimii sähkövastuskuumentimena, ja osittain hapettuneiden metallilankojen muodostama hyvin tiivis kimppu kuumenee nopeasti punahehkuun. Tämän aikaansaamiseksi tarvittavan jännitteen ja virran voi asiantuntija helposti määrittää. Kuumennuksen aikana höyryä muodostuu höyrynkehittimessä, ja se johdetaan höyryputkea 26 pitkin sylinterin n:o 4 tulopäähän, sylinterissä olevan kuumennuselementin 16 kuumentaessa höyryä edelleen. Säätöventtiili 40 ohjaa sylinteristä n:o 4 poistuvan tulistetun höyryn joko sylinteriin n:o 3 tai sylinteriin n:o 5, riippuen siitä kummalle sylinteriryhmälle säätöventtiili 40 on antanut vedynkehitysvuoron. Olettakaamme, että sylinterit n:o 1-3 ovat vedynkehitysvuorossa, ja niin ollen säätöventtiili 40 ohjaa höyryn sylinteriin n:o 3. Kuten edellä on mainittu, sylinterissä n:o 3 oleva reagoiva metalli on esikuumennettu punahehkuun. Höyryn kulkiessa sylinterin n:o 3 läpi höyryn ja metallin välinen reaktio tulee eksotermiseksi. Höyrystä tällöin syrjäytetty vetykaasu kulkee sylinterin n:o 2 ja 1 läpi.

Automaattinen askelkytkentäjärjestelmä (ei esitetty kuvioissa) katkaisee sylinterin n:o 3 sähköenergiaa vievän virtapiirin ja kytkee sähköenergiaa sylinteriin n:o 2 johtavan virtapiirin katalyytin 18

kuumentamiseksi eksotermiseen reaktioon, katkaisten sen jälkeen sylinterin n:o 2 virtapiirin sekä kytkien sylinterin n:o 1 virtapiirin samaan toimintaan kuin edellä. Kun kaikki kolme sylinteriä toimivat eksotermiseksi, niihin ei tarvitse enää viedä sähköenergiaa. Kuviossa 3 höyryn ja vedyn virtaus laitteen lävitse on esitetty nuollilla. Nähdään, että virta kulkee ensin sylinterin n:o 4 kautta, jossa höyry esikuumennetaan, ja sen jälkeen sylinterien n:o 3, 2 ja 1 kautta, joista virta kulkee vedynkerääjään 30 ja vetypumppuun 32 vedyn johtamiseksi putkea 34 pitkin vedyn varasäiliöön 38 ja moottorin vedynsyöttöön 36.

Kun tarkkailujärjestelmä on todennut, että ennaltamäärätty määrä sylintereissä n:o 1 olevaa reaktioainetta on muuttunut oksidiksi, säätöjärjestelmä alkaa ohjata sylinterien n:o 5-7 toimintaa samalla tavalla. Kun eksotermisen lämpötila on saavutettu sylintereissä n:o 5-7, sähköenergian syöttö niihin katkaistaan ja virtapiirit kytketään sylintereihin n:o 1-3 niiden lämpötilojen kohottamiseksi metallioksidien dissosiaatiopisteeseen. Metallioksidien dissosioituessa joko vesihöyryä tai pieni määrä vetyä ohjataan kulkemaan näiden sylinterien lävitse pelkistysjakson kiihdyttämiseksi ja hapen poistamiseksi näistä sylintereistä.

Niinpä nähdään, että systeemin jatkaessa toimintaansa suorittaen vuorotellen vedynkehitys- ja reaktioaineenregenerointijaksoja, aina on olemassa kolme sylinteriä, jotka kehittävät vetyä, ja kolme, jotka ovat palautumassa alkuperäiseen tilaansa seuraavaa tuotantojaksoa varten. Systeemin näin jaksottain jatkuvasti toimiessa koko keraaminen valukappale saavuttaa lämpötilatasapainon, joka on likimain välillä 1040-1100°C. Tällöin tätä lämpötilaa tarkkaileva sähköjärjestelmä pysäyttää automaattisesti sähköenergian syötön, paitsi jos on tarpeen lisätä dissosiaatiotasoa reaktioaineen regeneroinnin aikana.

Systeemin yleisrakenne on kuvattu viitaten kuvioon 2 ja sen vetyjärjestelmä on selostettu viitaten kuvioon 3. Laitteen toiminnan täydelleen ymmärtämistä varten on myös erilaisia muita alasysteemejä selostettava. Esimerkiksi polttoaineensyöttöjärjestelmä on koko systeemin välttämätön osa. Polttoaineensyöttöjärjestelmä käyttää säiliötä eli tankkia 46, joka on auton bensiinitankkia vastaava. Itse asiassa nykyistä auton bensiinitankkia voidaan käyttää vesisäiliönä lisäämällä yksi putkijohto sekä kytkemällä polttoainetankin ja kaasuttimen yhdistävä polttoaineensyöttöjohto höyrynkehittimeen yhdestä

päästään ja moottorin polttoaineenottoputkistoon toisesta päästään.

Kuten edellä on mainittu, syöttöjohto 22 yhdistää polttoainetankin ja höyrykehittimen 20, minkä lisäksi niiden välille on asennettu paluujohto 24. Näin on täytetty kaksi tärkeää ehtoa. Ensinnäkin veden tasainen ja riittävä syöttö höyrykehittimeen 20 on varmistettu. Tämä on tärkeää, koska moottorille asetetaan vaihtelevia kuormitusvaatimuksia. Paluujohto 24 on yhdistetty höyrykehittimen sisällä sijaitsevaan ylivuotoputkeen 44, joka näkyy kuviossa 4. Ylivuotoputki 44 säättää vedenpinnan korkeuden höyrykehittimessä 20. Toiseksi, paluujohto 24 palauttaa liian veden päätankkiin 46 ja toimii lämmönsiirtoyksikkönä siirtämällä kuumentunutta vettä päätankkiin. Täten polttoainetankki 46 toimii suurena lämmönkerääjänä, jonka veteen yksiköstä poistuva mahdollinen liikalämpö hajaantuu. Lisäksi, päätankin veden lämpötilan säilyttäminen likimain arvossa 50-65°C estää veden mahdollisen jäätyminen autolla ajettaessa. Sopiva määrä alkoholia lisättynä päätankkiin 46 estää veden jäätyminen autoa seistettäessä yön yli pakkasessa. Alkoholi ei häiritse laitteessa tapahtuvaa reaktiota.

Höyrykehittimen Höyrykehittimen 20 voidaan katsoa olevan hyvin kuuman veden säiliö, jossa kehittyy höyryä veden kiehuessa. Kun ylimäärä höyryä on muodostunut, paine systeemissä nousee, ja höyryä tiivistyy kehittimen veteen sitä kuumentaan. Paineen laskiessa vesi kiehuu täyttäen höyryvajauksen. Tämä on itse asiassa hyvin yksinkertainen itsesäätöperiaate.

Höyrykehittimen 20 sisällä on neljä sähkökuumennuselementtiä 48, jotka tuottavat riittävästi lämpöä toimintakelpoisen höyrymäärän kehittämiseksi 10-15 sekunnissa. Tämän jälkeen automaattinen säätöjärjestelmä ohjaa sähkövirtaa kuumentimiin joko yksitellen tai yhdistelmänä sopivin väliajoin haluttujen lämpötilojen ylläpitämiseksi. Kun koko systeemi on ollut toiminnassa riittävän kauan, niin että vetyä tuottava eksotermisen reaktio on kuumentanut koko keraamiseen vaahtovaippaan 44 suljetun yksikön massan, sähkövirta kuumentimiin 48 katkeaa automaattisesti. Kuvioista 4 ilmenee myös, että höyry virtaa höyrykehittimestä 20 pitkin höyryjohtoa 26 sopivaan suuttimeen 50, josta se suihkuu sylinterin n:o 4 sisään. Reaktiosylinterit ja niihin kuuluvat komponentit on kuviossa 4 esitetty kaaviomaisesti viitteellä 52. Laite on lisäksi varustettu höyrypaluujohdolla 54 liikkahöyry palauttamiseksi kehittimeen 20. Sitäpaitsi, kuten myö-

hemmin selviää, liika vety ja happi voidaan myös palauttaa johdon 54 kautta ja muuttaa katalyyttisesti vedeksi, joka lisätään kehittimen 20 veteen.

Aikaisemmin laskettiin, että nimellisteholtaan 200 hv oleva autonmoottori edellyttäisi 18.88 dm^3 suuruisen höyrymäärän läpivirtauksen sekunnissa 1 atmosfäärin paineessa moottorin toimintaan täydellä teholla tarvittavan vedyn tuottamiseksi. Vaikka myönnetään, että nämä luvut edustavat laskettua teoreettista edellytystä valittua kokoa olevalle moottorille, täydellisen systeemin pitäisi kyetä aikaansaamaan vähintään 100 % lisäkapasiteettia niiden luonnollisten häviöitten kattamiseksi, jotka esiintyvät huonolla hyötysuhteella toimivan auton energiassa. Systeemi pitäisi myös olla varattu kehittämään lisäkapasiteettia sellaisten etäisempien tehohäviöitten ennakolta huomioonottamiseksi, jotka johtuvat ilmastoinnista ja muista lisälaitteista. Systeemin tilavuuskapasiteetin määrittää yhtälö $V = \pi R^2 \times L$, jossa V on tilavuus, π on 3.1416, R on sylinterin säde ja L on sylinterin pituus. D on sylinterin läpimitta. Olettaen että kolme sylinteriä on kerrallaan käytössä vedynkehitysvaiheessa ja että sylinterien läpimitta on n. 1 dm sekä pituus n. 9 dm, tilavuus on n. 22 dm^3 . Näistä laskelmista ilmenee, että kumpikin kolmen sylinterin muodostama toimintayksikkö käsittää niin suuren tilavuuskapasiteetin, että edellytetty höyryn läpivirtaus voidaan saavuttaa suihkuttamalla höyryä määrässä, joka täyttää ja tyhjentää yksikön 1-3 kertaa sekunnissa. Höyryn virtausnopeus ei voi tulla ongelmaksi tällä kulutusnopeudella, koska se jää välille 2.7-8.2 m/s. Systeemi on rakennettu sellaiseksi, että höyrynpaine voidaan kohottaa suuremmaksi kuin 10 kp/cm^2 . Niinpä on mahdollista lisätä höyrynpaine 1:stä 10:een atmosfääriin. Tällöin höyryn tilavuusvirtaus pienenee vastaavassa suhteessa, koska höyrytiheys 10 atmosfäärin paineessa on välillä $4.80-96 \text{ g/dm}^3$, kun sen sijaan 1 atmosfäärin paineessa höyryntiheys on 0.60 g/dm^3 .

Reaktioaineen 18 suhteen on tärkeää, että reaktioainekimpun poikkileikkauspinta on riittävän suuri, niin että mahdollisesti esiintyvä toimintahäiriö jakson sijoituksessa, mikä voisi aiheuttaa katalyytin joutumisen haitallisen pitkän ajan olemaan vedynkehitysvaiheessa, ei voi muuttaa koko poikkileikkauspintaa oksidiksi. Yleensä on edullista, että hapetusprosessi rajoitetaan noin 80 %:iin katalyyttistä, koska enemmän hapetettaessa katalyytti heikkenee fysikaalisesti, ja pitkäaikainen värähtely voi särkeä sen jatkuvuuden.

Säätöjärjestelmä ohjelmoidaan käyttäen hyväksi toista edullista keksintöä. Nyt on todettu, että metallioksidin, olkoonpa se raudan, mangaanin tai näiden metallien seoksen oksidi, voi olla tarkkaan yhteydessä mitattuun sähkövastukseen. Hapetusasteen lisäys on omiaan lisäämään sähkövastusta suuressa määrin, ja tämä ilmiö on toistuva. Koska hapetus käsittää elektronien menetyksen, tämä ilmiö on ennakkolta odotettavissa.

On myös tunnettua, että lämpötila vaikuttaa sähkövastuksen arvoon, vaikkei tämä vaikutus ole samassa määrin ennakkolta odotettavissa kuin hapetuksen vaikutus. Joka tapauksessa on tunnettua, että kuta korkeampi on hapetusaste sitä suurempi on sähkövirran ohminen vastus kuumennusvaiheessa. Niinpä tarkkailemalla sähkövastusta tietyn väliajoin oksidiksi muuttuneen reaktioaineen määrä voidaan tarkkaan määrittää. Yksikön toiminta suojataan siis kestävyiden ja sähkövirranjohtokyvyn suhteen estämällä hapetusprosessin muuttamasta koskaan enempää kuin 80 % metallista oksidiksi. Jäljellejäänyt 20 % sijaitsee ydinosassa pitkin metallilankaa. Näin säilyy riittävä fysikaalinen lujuus ja sähkövirrankuljetuskyky.

Lisävarmistuksena voidaan käyttää reagoivan metallimassan sisälle sijoitettua erillistä vastuskuumennuselementtiä. Tämä selostetaan tarkemmin toisen sovellutusmuodon selityksessä. On myös huomattavaa, että vedynkehitysjakson eksotermisen reaktio aikaansaa välillä 1000-1100°C olevia lämpötiloja, jotka säilyvät koko reaktiojakson ajan. Yksikön keraaminen eristysmassa auttaa tehokkaasti ylläpitämään nämä lämpötilat. Niinpä kun sylinteriryhmä siirtyy vedynkehitysvaiheesta katalyytinpalautusvaiheeseen, lämpötila on jo välillä 1000-1100°C ja sitä tarvitsee nostaa vain 100-150°C. Tähän pieneen lämpötilannostoon tarvittava sähköenergia on vain nimellinen, ja se voidaan syöttää auton sähköjärjestelmästä.

Esimerkki II

Siirryttäessä selostamaan keksinnön mukaisen laitteen toista sovellutusmuotoa viitataan kuvioon 5, jossa on esitetty "kodin voimakukseksi" nimittämämme yksikkö yleisesti merkittynä viitenumerolla 56. Tässä yksikössä on kaksi reaktiokammiota 58 ja 60, jotka kaksi samankeskeisesti sovitettua reaktioputkea 62 ja 64 muodostavat. Putkia pitävät paikoillaan päätysulkuyhdistelmät 66 ja 68. Kumpikin reaktiokammioista 58 ja 60 on täytetty reaktioaineella 18 missä tahansa sopivassa muodossa, kuten edellä on selostettu.

Vesi saapuu höyrynrkehittimeen 20 tulojohdon 22 kautta. Veden paluujohdo 24 aikaansaa vedenkierron vedenvarastointisäiliön (ei esitetty kuvioissa) kautta. Samoin kuin ensimmäisessä sovellutusmuodossa höyrynrkehitin 20 on varustettu kuumennuselementeillä 48 tarpeellisen lämpötilan ylläpitämiseksi höyrynrkehittimessä 20. Höyrynrkehittimestä 20 lähtevä höyry kulkee johdon 26 ja säätöventtiiliin 40 kautta jompaan kumpaan reaktiokammioista 58 ja 60. Esimerkin vuoksi venttiili 40 kuviossa 5 on suunnattu ohjaamaan höyry ulompaan reaktiokammioon 58. Höyryn kulkiessa kuumennetun reaktioaineen lävitse, vetyä kehittyy ja reaktioaine muuttuu oksidiksi. Vety poistuu laitteesta poistoputken 70 kautta. Ulomman kammin 58 ollessa vedynkehitysvaiheessa sisempi kammi 60 on reaktioaineenpalautusvaiheessa. Esitettyssä sovellutusmuodossa, sisemmän reaktiokammin 60 puhdistamiseksi vapautuneesta hapesta mitattu määrä vetyä johdetaan poikittaisten aukkojen 72 kautta, ja tämä hapen ja vedyn seos johdetaan ulos pääty-sulkuyhdistelmässä 68 olevan poistoputken 74 kautta.

Kuviossa 6 on täydellisen yksikön sähköjärjestelmä esitetty kaavio- maisesti. Yksikön toimintaa ohjaavat yleensä digitaalinen säätöväline 76 ja jakopintaväline 78. Nähdään, että nämä säätövälineet ohjaavat höyrynrkehittimessä 20 sijaitsevia kuumennuselementtejä 48, venttiiliä käyttävää moottoria 42, kuumennuselementtejä 80, 82, 84 ja 86 sekä lämpösähkögeneraattoria 28. Esitettyssä sovellutusmuodossa katalyyttiä 18 ei kuumenneta läpikulkevalla virralla kuten ensimmäisessä sovellutusmuodossa, vaan kuumennus suoritetaan kuumennuselementtien 80, 82, 84 ja 86 avulla, jotka elementit tuottavat tarvittavan lisälämmön käynnistystä ja reaktioaineen regenerointivaiheita varten. On myös otettava huomioon, että ulompi ja sisempi sylinteri 62 ja vastaavasti 64 on tehty keraamisesta materiaalista sekä vuorattu sopivalla materiaalilla kuten ruostumattomalla teräksellä, ja että esiintyy huomattava lämmönvaihto reaktiokammioitten 58 ja 60 välillä sisemmän putken 64 seinämän lävitse. Niinpä yhdessä kammissa tapahtuvan vedynkehitysvaiheen eksotermisen reaktio tuottaa lämpöä toisen reaktiokammin pitämiseksi korkeassa lämpötilassa, niin että vain pieni määrä tehoa riittää kohottamaan lämpötilan hieman korkeammaksi metallioksidin dissosiointia tai erilaisiksi molekyyleiksi hajotusta varten.

Esimerkki III

Keksinnön kolmannessa edullisessa sovellutusmuodossa, joka on esi-

tetty kuvioissa 7-11, käytetään mangaanimetallia katalyyttinä. Kuten edellä on mainittu, alkuaine mangaani muodostaa useita oksideja, mm. oksidit MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ja MnO_2 . Kaavan Mn_3O_4 mukaiset oksidit voidaan myös esittää muodossa $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, ja ne sisältävät $1/3$ metalliatomeista hapetustilassa $+2$ ja $2/3$ niistä hapetustilassa $+3$. Näiden oksidien rakenteen muodostavat ionikidehilat, joissa Mn^{+2} -ionit, Mn^{+3} -ionit ja O^{-2} -ionit vuorottelevat monina erilaisina kuvioina. Tavallisessa lämpötilassa ja paineessa kaikki edellä luetellut oksidit ovat termodynaamisesti stabiileja metalliksi ja happikaasuksi hajoamisen suhteen. Eri hapetustiloissa olevat magnaanioksidit omaavat erilaisia suhteellisia stabiilisuuksia, ja niinpä niillä on kyky osittain dissosioitua tai hajota erilaisiksi molekyyleiksi. Tällaiset reaktiot eivät kuitenkaan tapahdu havaittavissa määrin tavallisissa lämpötiloissa. Esimerkiksi oksidin MnO_2 nimellinen dissosioitumislämpötila on 535°C ja oksidin Mn_2O_3 1080°C . On todettu, että lämpötilan ja/tai paineen nostaminen on omiaan kiihdyttämään dissosiaatioprosessia, ilmeisestikin lineaarisesti. Voitaneen sanoa, että mangaani toimii pelkistimenä poistaen hapen vesihöyrystä liittämällä hapen itseensä.

Viittaamme nyt kuvioon 7, joka esittää tämän sovellutusmuodon mukaista laitetta, merkittynä yleisesti viitenumerolla 86. Laite käsittää ulomman sylinterin 88 ja sisemmän sylinterin 90, jotka on sovitettu keskeisesti toistensa suhteen samalla tavalla kuin kuvioissa 5 ja 6 esitetyssä sovellutusmuodossa. Reaktioaine 18 on epäspäännöllisen muodon ja mielivaltaisen koon omaavina lastuina, ja mangaanilastumassan sisään on upotettu kuumennuselementti, jonka muodostavat pieni keraaminen putki 92 ja sisällä oleva, sähköäjohtamattomaan neutraaliin materiaaliin 96 upotettu vastuselementti 94. Sopiva materiaali on esimerkiksi piidioksidi. Reaktiosylinterit 88 ja 90 on kiinnitetty paikoilleen päätylevyjen 98 ja 100 sekä kiristyssauvojen 102 avulla. Kiristyssauvat 102 on kiinnitetty sopivilla välineillä kuten muttereilla 104. Säästöventtiili 106 ohjaa laitteen toimintaa. Säästöventtiilin 106 rakenne selostetaan yksityiskohtaisesti myöhemmin, mutta mainittakoon tässä, että sen tehtävänä on ohjata höyryvirta laitteeseen sekä vety- ja happivirta laitteen läpi ja ulos laitteesta. Jakovernttiili 108 toimii käteväenä välineenä laitteen tuotteen ohjaamiseksi joko sinne, jossa se voi suorittaa hyödyllistä työtä, tai takaisin höyrynkehittimeen (ei esitetty kuvioissa). Höyrynkehitin on samanlainen kuin aikaisemmin selitetyissä sovellutusmuodoissa, eikä sitä tarvitse enää selostaa tässä yhteydessä. Yleissäästöväline 110

ohjaa laitteen koko toimintaa. Samoin kuin aikaisemmissakin sovellutusmuodoissa yleissäätöväline on tavanmukainen, ja se käsittää sopivat elimet eri parametrien, kuten lämpötilan, paineen, katalyytin koostumuksen ja sentapaisten mittaamiseksi, haluttujen tietojen laskemiseksi ja laitteen toiminnan ylläpitämiseksi. Koko laite on koteloitu US-patentin 3 762 935 mukaisen keraamisen vaahtomateriaalin sisään, kuten on merkitty viitteellä 112 kuviossa 8.

Laitteen toiminnan selvittämiseksi tarkemmin viittaamme nyt kuvioon 9. Vesi saapuu höyrykehittimeen 20 tuloputkea 22 pitkin, kehittimen ollessa varustettuna myös palautusputkella 24 samassa tarkoituksessa kuin aikaisemmissa sovellutusmuodoissa. Höyry virtaa säätöventtiiliin 106 höyryputkea 26 pitkin. Käsittelemättä säätöventtiiliin 106 rakennetta yksityiskohtaisesti tässä yhteydessä huomautetaan, että se yleisesti käsittää neljä osaa, jotka on merkitty kirjaimilla A, B, C ja D. Kuviossa 9 venttiili on esitetty asennossa, joka sillä tulee olemaan silloin, kun vetyä kehitetään sisemmän reaktioputken 90 rajoittamassa reaktiokammiossa 114 ja reaktioainetta regeneroidaan ulommassa reaktiokammiossa 116, joka on rengassylinterin muotoinen tila sisemmän reaktioputken 90 ja ulomman reaktioputken 88 välillä. Mainittakoon, että höyry virtaa höyryjohtoa 26 pitkin säätöventtiiliin 106 osaan C, josta sen annetaan kulkea kanavan 118 kautta höyrynjakoputkeen 120 ja edelleen reaktiokammioon 114. Höyryn saapuessa reaktiokammioon 114 ja joutuessa kosketukseen kuuman reaktioaineen 18 kanssa, vetyä kehittyy ja se virtaa vedynkokoomaputkeen 118. Kokoomaputkesta 118 vety virtaa putkea 120 pitkin venttiiliin 106 osaan A ja venttiiliin 106 osasta A kanavan 122 kautta T-putkeen 124. T-putkessa 124 ennaltamäärätty osa vedystä poikkeutetaan johtoa 126 pitkin venttiiliin 106 osaan D ja venttiiliin 106 osasta D ulompaan reaktiokammioon 116, jossa reaktioaineen regenerointi on parhaillaan käynnissä. T-putkesta 124 vetyvirta kulkee myös putkea 128 pitkin jakoventtiiliin 130 osaan A. Jakoventtiili 130, jota kuvataan yksityiskohtaisesti myöhemmin, on esitetty asennossa, joka johtaa vedyn takaisin höyrykehittimeen 20 johdon 132 kautta. Syy tähän ilmenee selityksen myöhemmässä vaiheessa.

Sillä aikaa kun vetyä kehitetään reaktiokammiossa 114, ulommassa reaktiokammiossa 116 oleva metallioksidi pelkistyy takaisin metalliksi, ja vapautunut happi huuhdellaan pois reaktiokammiosta mitatulla määrällä vetyä, joka saapuu venttiiliin 106 osasta D. Happi, johon on sekoittunut pieni määrä vetyä, kulkee johtoa 134 pitkin säätöventtiili-

lin 106 osaan B ja siitä edelleen johtoa 136 pitkin jakoventtiiliin 130 osaan B. Jakoventtiili 130 on esitetty asennossa, joka johtaa hapen ja vedyn seoksen johdon 138 kautta takaisin höyrykehittimeen 20. Höyrykehittimeen 20 putkia 132 ja 138 pitkin saapuvat vety ja happi joutuvat kosketukseen katalyytin 140 kanssa muuttuen vedeksi. Syy, miksi vety ja happi palautetaan höyrykehittimeen 20 sekä muutetaan katalyyttisesti jälleen vedeksi, on helposti selitettävissä. Ottaen huomioon, että tätä laitetta käytetään kaupallisessa ympäristössä, jossa tarvitaan vetyä tai vedyn ja hapen seosta tiettyä valmistusvaihetta varten, kuten polttouuniin, jota käytetään sementin, betonin täyteaineen ja sentapaisten valmistamiseen, on tärkeää, että laite 86 on jatkuvasti toiminnassa käynnistytksen aiheuttaman viivytksen välttämiseksi. Niinpä laite pidetään toiminnassa, vuorottelemalla vedynkehitystä ja katalyytin regenerointia reaktiokammioissa 114 ja 116, muodostuneen vedyn ja hapen tullessa johdetuksi takaisin höyrykehittimeen 20, jossa ne katalyyttisesti muutetaan vedeksi. Tarvittaessa vetyä tai vedyn ja hapen seosta polttoaineeksi, jakoventtiili 130 käännetään toiseen asentoonsa, jolloin vety virtaa ulos johdon 142 kautta ja vedyn ja hapen seos johdon 144 kautta.

Kuviossa 10 laite 86 on esitetty säätöventtiiliin 106 ollessa toisessa asennossaan, jolloin vetyä kehitetään ulommassa reaktiokammiossa 116, samalla kun reaktioainetta regeneroidaan sisemmässä reaktiokammiossa 114. Höyry virtaa höyrykehittimestä 20 pitkin johtoa 26 säätöventtiiliin 106 osan C yläosaan kaaviomaisesti esitettynä. Säätöventtiilistä 106 höyry kulkee johdon 146 kautta reaktiokammioon 116, jossa kehittyy vetyä, joka virtaa johtoa 134 pitkin säätöventtiiliin 106 osaan B. Säätöventtiiliin 106 osasta B sopiva suhteellinen määrä vetyä poikkeutetaan T-putkessa 148 säätöventtiiliin 106 osaan D ja siitä edelleen sisempään reaktiokammioon 114 vapautuneen hapen huuhtelemiseksi pois reaktiokammioista. Loput vedystä virtaa johdon 126 kautta johtoon 128 ja sitä pitkin jakoventtiiliin 130 osaan A. Sisemmästä reaktiokammioista 114 lähtevät happi ja vety kulkevat johtoa 120 pitkin säätöventtiiliin 106 osaan A ja siitä edelleen johtoa 136 pitkin jakoventtiiliin osaan B. Mainittakoon vielä, että johdot 154 ja 156 on varustettu virtauksensäätöventtiileillä 150 ja vastaavasti 152 vetyvirran säätämiseksi sen mukaan, kumpaa kammiota käytetään reaktioaineen regenerointiin.

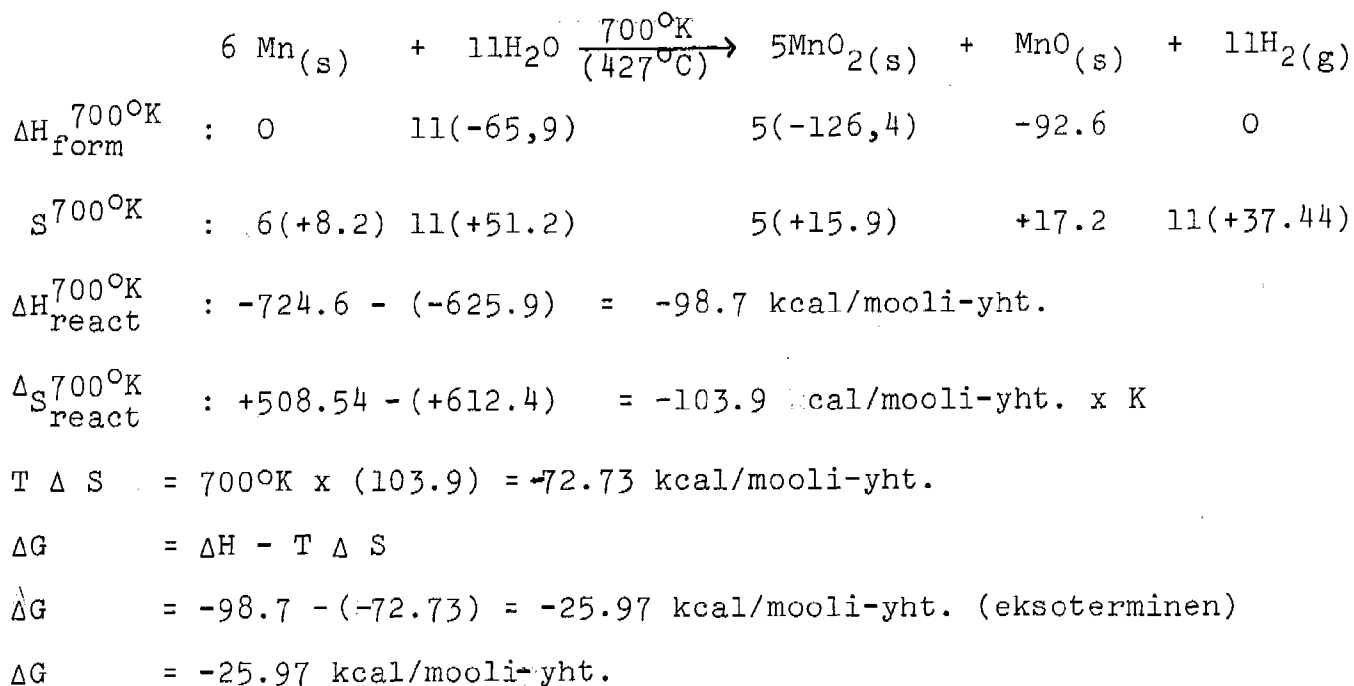
Voidaan todeta, ettei laitteen 86 käynnistysvaihetta ole selostettu, mutta joaksielle asiaan perehtyneelle on selvää, että käynnistys

suoritetaan samalla tavalla kuin edellä esitettyjen kahden sovellutusmuodon mukaisten laitteiden käynnistys.

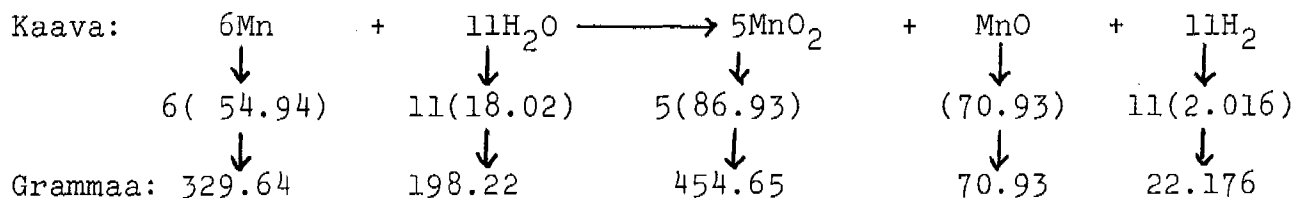
Useat muut tämän sovellutusmuodon edut ovat ilmeiset. Jakuventtiiliä 130 voidaan säätää käsin tai automaattisesti kaiken vedyn ja vety/happiseoksen tahi osan niistä johtamiseksi ulos johtojen 142 ja 144 kautta. Niinpä jos tätä sovellutusmuotoa käytetään autossa, on otettava huomioon, että polttoaineen kuristus voidaan suorittaa säätämällä jakuventtiiliä 130 ja myös, että vedyn ja hapen stökiometrinen seos on käytettävissä autonmoottorissa tapahtuvaa polttoa varten, niin ettei eniten tyypeä sisältävää ulkoilmaa tarvitse käyttää polttoon. Mahdollisuus typpioksidien poistumisesta moottorista jää sen vuoksi hyvin pieneksi tai tulee kokonaan eliminoiduksi. Lisäksi, vaikka tämä sovellutusmuoto on edellä kuvattu soveltuvaksi toimittamaan polttoaineseosta kaupalliseen valmistusprosessiin, se voi myös toimittaa tätä seosta rakennuksen lämmitykseen käytettävään polttouuniin tai polttokennoon, joka tuottaa sähköä käytettäväksi kodissa tai muussa rakennuksessa. Edelleen, pelkkää vetyä voidaan ottaa johdosta 142 ja saattaa se reagoimaan tyypin kanssa ammoniakkin valmistamiseksi halvalla ja tehokkaalla tavalla, minkä jälkeen ammoniakkia käytetään johonkin monista tunnetuista tarkoituksista, kuten esim. lannoitteen valmistukseen.

On myös otettava huomioon, että vaikka reaktioaineen regenerointitapahtuma on kuvattu mainiten metallioksidin hajoaminen ja kehittyneen hapen poistaminen reaktiokammioista pienen vetymäärän avulla, todellisuudessa tapahtuma on paljon monimutkaisempi. Reaktiokammioon, jossa katalyytin regenerointi tapahtuu, saapuva vety itse asiassa pelkistää osan metallioksidista metalliksi poistamalla hapen siitä ja myös ulos kammioista, oksidin hajoamisen tapahtuessa samanaikaisesti ja vapautuneen hapen tullessa poistetuksi kammioista. On muistettava, että Mn_2O itse asiassa hajoaa yli $1080^{\circ}C$ olevissa lämpötiloissa, ja vedynkehitysreaktio saadaan aikaan lämpötilassa $1077^{\circ}C$. Reaktiokammioon, jossa vedynkehitys tapahtuu, saapuvan höyryn lämpötila on $183^{\circ}C$, ja tämä alhainen lämpötila pitää kammiossa olevan oksidin lämpötilassa, joka on juuri hajoamislämpötilan alapuolella. Mitään höyryä ei saavu siihen kammioon, jossa reaktioaineen regenerointi tapahtuu, ja toisessa kammiossa tapahtuvan vedynkehityksen aiheuttamat reaktiolämpötilat kohottavat regenerointikammion lämpötilan oksidin hajoamislämpötilaan. On muistettava, että reaktioputkien keraaminen rakenne on sellainen, että lämpö pääsee vapaasti

siirtymään kammiosta toiseen. Seuraavassa suoritetaan reagoivien aineiden ja saadun tuotteen määrien sekä toimintalämpötilan tarkastelu.



Molekyyllipainot ja ainemäärät



Tuottotarve (netto) tuntia kohti täydessä käynnissä

Minimi lämpö määrä

(Netto) 315000 kcal/h

On todettu, ettei itsepelkistyminen eli hajoaminen irrota koko mangaaniin yhtynyttä happimäärää, vaan vain 45.4545 prosenttia siitä. Jäljelle jäänyt happi on poistettava kierrättämällä kehitettyä vetyä (54.5455 % vastaava määrä) takaisin jakson pelkistyvaiheessa olevaan reaktiokammioon. Vetyvirta poistaa nopeasti sidotuksi jääneen hapen ja kuljettaa sen takaisin höyrykehittimeen kuten aikaisemmin on selostettu.

Koska minimi nettotarve on 315000 kcal, on oletettava, että tämä nettotarve vastaa 45.4545 % yksikön tuottamasta kokonaistilavuudesta, jotta 54.5455 % vedyntuotosta voitaisiin varata käytettäväksi sisäisesti pelkistävänä kaasuvirtana. Sen vuoksi koko tuotontarve on:

$$\frac{315000}{0.454545} = 693000 \text{ kcal/h}$$

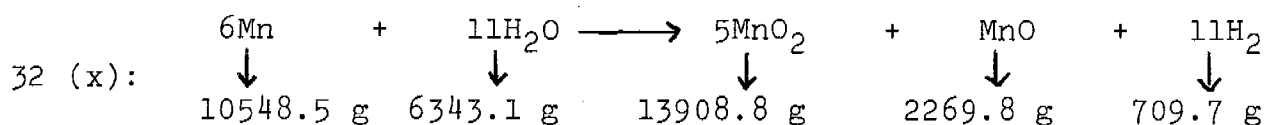
Muunnetaan bruttotuotos grammoiksi. Koska vetykaasun lämpöarvo on 2670-2830 kcal/m³, saadaan:

$$\frac{693000 \text{ kcal/h}}{2670 \text{ kcal/m}^3} = 259.5 \text{ m}^3/\text{h}$$

Koska vetykaasun tiheys on 85,12 g/m³, saadaan:

$$259.5 \times 85.12 = 22090 \text{ grammaa tunnissa}$$

On olemassa useita muuttujia, joita voidaan sovittaa kokonaistuotoksen tilavuuden säätämiseksi, kuten esim. kertomalla alkuperäinen kaava suuremmilla kertoimilla, tai kiihdyttämällä jakso lyhyemmän ajan kestäväksi, tahi lisäämällä vesihöyryn painetta ja siten saattamalla suurempi vesimäärä kosketukseen reagoivan magnaanimin kanssa lyhyempänä aikana. Käyttämällä eräitten näiden menetelmien yhdistelmää ja valitsemalla mielivaltaisesti kertoimeksi 32, voidaan laskea reagoivien aineiden ja tuotteiden määrät:



Koska yksikkö tuottaa jatkuvasti jommassa kummassa reaktiokammiossa, saamme yhden jakson pituudeksi:

$$\frac{22090 \text{ (grammaa/tunti)}}{709.7 \text{ (grammaa/jakso)}} = 31.13 \text{ jaksoa/tunti}$$

Voimme myös lisätä jaksojen lukumäärää kiihdyttämällä reaktioita, jolloin saadaan esim:

$$\frac{22090 \text{ (grammaa/tunti)}}{45.0 \text{ (jaksoa/tunti)}} = 490.9 \text{ grammaa/jakso}$$

tai vielä enemmän kiihdyttäen:

$$\frac{22090 \text{ (grammaa/tunti)}}{60.0 \text{ (jaksoa/tunti)}} = 368.2 \text{ grammaa/jakso}$$

On osoitettu, että 31.13 jaksoa tunnissa (eli lähes 2 minuuttia kukin) tuottaisi bruttotuotoksena 22090 grammaa tunnissa. Voimme kiihdyttää jakson tapahtumia, kuten myös on osoitettu, mutta samalla lisätä höyryntuloa kohottamalla höyrynpainetta (ja tiheyttä) suhteellisesti, ja tämä tulisi lisäämään vedyn brutto- ja nettotuotosta.

$$\begin{aligned}
 \text{Esimerkiksi: } 45 \text{ jaksoa/tunti} \times 709.7 \text{ (grammaa vetyä/jakso)} \\
 = 31936 \text{ g/h,}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{tai } 60 \text{ jaksoa/tunti} \times 709.7 \text{ (grammaa H}_2\text{/jakso)} \\
 = 42582 \text{ g/h.}
 \end{aligned}$$

Tämän suorittamiseksi on vain tarpeen lisätä höyrymolekyylien syöttöä kääntäen verrannollisena reaktioajan lyhenemään.

Tietystikin tälle tuotonlisäysmenetelmälle asettavat rajoituksen reaktionopeudet ja -lämpötilat. On otettava huomioon, että tässä vaiheessa veden todellinen kulutus on enintään vain 45.4545 % siitä määrästä, joka muutetaan höyryksi.

Fysikaalisesti kierrätetään 54.5455 % veden tilavuudesta ja painosta jatkuvasti, muuttaen se höyryksi, sen jälkeen muuttaen höyry vedyksi ja hapeksi sekä palauttaen vety ja happi vesihöyryksi.

Olettaen, että yksikkö on suljettu systeemi tälle vesimäärälle, koko vedenkulutus käsittää vain sen määrän, joka tarvitaan tuottamaan alkuaan haluttu nettolämpömäärä 315000 kcal, joka johdetaan jakoventtiiliin 130 kautta käytettäväksi polttoon tai mihin tahansa haluttuun tarkoitukseen tahansa.

Muistutetaan, että 6343.1 g suuruisen vesimäärän oli laskettu tuottavan 709.7 g vetyä. Sen vuoksi käytettäessä yksikköä maksimiteholla, todellinen vedenkulutus pysyy 45.4545 prosenttina siitä vesimäärästä, joka jatkuvasti muunnetaan höyryksi. Niinpä $0.454545 \times 6343.1 \text{ g/jakso}$ on muunnettuna = 2883,2 g.

Olettaen, että yksikkö toimii 30 prosentin poistonopeudella, saadaan kulutetuksi vetymääräksi:

$$0.30 \times 2883,2 = 865,0 \text{ g.}$$

Epätasapainotarkasteluja

Jakoventtiiliin rakenne on sellainen, että vedynpoistoon aina liittyy tasapainoitettu määrä happea samanaikaisesti. Happea voidaan käyttää vedyn polttoon (niin haluttaessa), ja jäljellejääneet vety ja happi johdetaan höyrynykehittimeen, jossa katalyyttiverkko saattaa vedyn jälleen yhtymään hapen kanssa vesihöyryn valmistamiseksi myöhempää jaksoa varten. On huomattava, että tämä vedenmuodostus sekä reaktioon liittyvä lämmönkehitys olennaisesti vähentävät veden höyryntuotamiseen tarvittavaa ulkopuolista energiaa.

Edellä osoitettiin, että vedenkulutus on 2883.2 g jaksoa kohti taaajuuden ollessa 31 jaksoa tunnissa ja höyrynpaineen 10.9 kp/cm².

Niin ollen vedenkulutus on:

$$\begin{aligned} 2883.2 \times 31 &= 89380 \text{ grammaa/tunti} \\ &= 89.38 \text{ litraa/tunti.} \end{aligned}$$

Tarvittava esikuumennusenergia

1. Katalyytti

- a) Mangaanin ominaislämpö 0.250
- b) Edellä laskettiin, että vähintään 10548.5 g magnaania tarvitaan kumpaankin reaktiokammioon, joten kokonais-tarve on:
 $10548.5 \times 2 = 21097 \text{ g.}$
- c) On tarpeen kohottaa mangaanin lämpötila noin 500°C:een, jotta voidaan sallia se pieni lämpötilan lasku, joka joh-tuu noin 183-asteisen höyryn jäädyttävästä vaikutuksesta, ennenkuin eksoterminen reaktio alkaa ylläpitää itsensä.
- d) Niinpä: $21097 \times 0.250 \times 500^{\circ}\text{C} = 2637125 \text{ cal}$
 $= 2637.13 \text{ kcal}$

2. Keraamiset putket.

- a) Keraamisten putkien alumiinioksidin ominaislämpö lämpö-tilassa 500°C = 0.245
- b) 10206 g alumiinioksidia on kuumennettava lämpötilaan 500°C. Siihen tarvittava lämpömäärä on siis:
 $0.245 \times 10206 \times 500^{\circ}\text{C} = 1250235 \text{ cal}$
 $= 1250.24 \text{ kcal.}$

3. Vesi.

- a) 663.1 kcal tarvitaan muuttamaan 1 kg vettä höyryksi 11 atm paineessa ja 183°C lämpötilassa.
- b) Laitetta käynnistettäessä 3.63 kg suuruisen vesimäärän höyryksi muuttamiseen tarvittava lämpömäärä on siis:
 $3,63 \text{ kg} \times 663.1 \text{ kcal/kg} = 2406 \text{ kcal.}$

4. Esikuumennusenergia lausutaan kilowattitunteina:

$$\begin{aligned} 2637 + 1250 + 2406 &= 6293 \text{ kcal, ja} \\ 6293 \text{ kcal} \times 11.62 \times 10^{-4} \text{ kwh/kcal} &= 7.31 \text{ kwh.} \end{aligned}$$

Jatkuvan toiminnan termodynamiikka

1. Kuten aikaisemmin on osoitettu, $\Delta G = 25.97$ eli
 $\Delta G = 25.97 \text{ kcal/mooli-yht.}$
2. Kyseessä olevat moolit ovat kaavan magnaanioksidien MnO_2 ja MnO moolit ja kaava edellyttää kaikkiaan 6 moolia tasapainoa varten.
3. Kertoimemme oli 32. Niin ollen: $32 \times 6 = 192$ moolia.

4. Reaktion vapaan energian (ΔG) laskemiseksi yhdelle jaksolle suoritetaan kertolasku:

$$192.0 \times 25.97 \text{ (kcal)} = 4986.2 \text{ kcal/jakso.}$$

5. Suureen ΔG arvon laskemiseksi yhtä tuntia varten suoritetaan kertolasku:

$$4986.2 \text{ kcal/jakso} \times 31 \text{ jaksoa/tunti} = 154573.4 \text{ kcal/tunti.}$$

6. Yksikön rungon 112 pinta-ala on 2.65 m^2 , ja lämpöeristyksen kerroin K on 1.25.

Olettaen, että ytimen työskentelylämpötila on välillä $430\text{--}450^\circ\text{C}$ ja sen ulkopuolinen lämpötila 29°C , ja olettaen lämpöeristyksen paksuuden olevan 12.7 cm (2 materiaalikerrosta), lämmönvirtaus eristyksen läpi tulee olemaan nimellisesti $339 \text{ kcal/h} \times \text{m}^2$, ja siis kokonaisuudessaan $339 \times 2.65 = 898 \text{ kcal/tunti}$.

7. Energia (lämpömäärä), joka tarvitaan tuntia kohti veden muuttamiseen höyryksi jatkuvassa toiminnassa. 196,5 kg vettä on muutettava höyryksi jatkuvan toiminnan jokaisena tuntina. Koska 663.1 kcal tarvitaan höyrystämään 1 kg vettä, tarvittava energia tuntia kohti on: $663.1 \times 196.5 = 130350 \text{ kcal}$.

8. Bruttoenergiatasapaino 1 tunnin aikana:

a) Energian tarve

$$1) \text{ esikuumennukseen} = 6293 \text{ kcal}$$

$$2) \text{ 196.5 kg suuruisen vesimäärän muuttamiseen höyryksi} = 130350 \text{ kcal}$$

$$\text{kokonaistarve} \quad 136643 \text{ kcal}$$

$$b) \text{ Energiantuotto } \Delta G = 154564 \text{ kcal}$$

$$c) 154564 - 136643$$

(tuotto) (tarve)

$$\Delta G \text{ (netto)} = 17920 \text{ kcal/tunti.}$$

Höyrynkehittimen toiminta systeemin jaksottaisen työskentelyn suhteen
Kulutettu kokonaislämpömäärä tuotettaessa höyryä tiettyä painetta vastaavassa kiehumispisteessä on sen latentin höyrystymislämmön ja veden, josta höyry muodostetaan, (samassa lämpötilassa) sisältämän lämmön summa. Höyryn kokonaislämpömäärä kasvaa hitaasti, mutta latentti lämpö pienenee likimain kääntäen verrannollisena kiehumapisteen nousuun.

Tietyn höyrymäärän tilavuus pienenee likimain kääntäen verrannolli-

sena paineen kasvuun. Tässä suhteessa höyry muistuttaa ihannekaasua ilman lämpötilan muutosta Boyle'n lain mukaisesti.

Nämä fysikaaliset ominaisuudet kuvaavat veden itsestään tapahtuvaa kiehumista poistettaessa ilma sen yläpuolelta. Samanlainen vaikutus voidaan saada aikaan kuumalla vedellä missä lämpötilassa tai paineessa tahansa. Esimerkiksi veden kiehumispiste 7 kp/cm² paineessa on 164°C ja 11 kp/cm² paineessa 183°C.

Jos paineen 11 kp/cm² alaisena olevassa höyrykehittimessä paine alennetaan arvoon 7 kp/cm² höyryä poistamalla, vesi alkaa kiehua itsestään, tällöin omaa lämpöään absorboiden, kunnes se saavuttaa lämpötilan 164°C, joka on veden kiehumispiste 7 kp/cm² paineessa.

Johtuen tästä ominaisuudestaan kehittää höyryä paineen aletessa, höyrykehittimet muodostaavat höyryvaraston, jota voidaan käyttää apuna tilapäisen ylikuormituksen sattuessa. Toisin sanoen, kehitin toimittaa höyryä nopeammin kuin mitä lämmön avulla yleensä kehittyisi, erituksen ollessa peräisin itse veteen varastoidusta lämmöstä. Tietystikin tämä varasto on rajoitettu, ja sitä on täydennettävä sen pitämiseksi käyttökunnossa.

Aikaisemmin on jo huomautettu, että vedyn ja hapen yhtyminen vesihöyryksi kehittää sen lämpömäärän, joka tunnetusti vapautuu tässä jälleenmuodostusreaktiossa. Itse asiassa sama lämpömäärä kehittyy höyryn muodostuessa kuin mikä tarvitaan sen höyrystämiseen. Koska jatkuvasti kierrätämme vesihöyryä yksikön lävitse, vedynsyntäytysreaktion ja höyryn jälleenmuodostusreaktion pysyessä tasapainossa, ja koska 54.5455 % reagoineesta höyrystä jatkuvasti palautetaan höyryksi, energiantarve höyryn kehittämiseksi koskee sen höyrymäärän tuottamista, jonka 45.4545 % tuotteen tuotoksesta kuluttaa, mikä tuotteen osa voidaan poistaa kiertoprosessista ja saattaa tekemään työtä.

Kuvio 11 esittää vaihtoehtoisen menetelmän tuotteen tuotoksen jakamiseksi tarvittavan minimimäärän ja kierrätettävän 54.5455 % vastaavan vetymäärän välillä. Kuten aikaisemmin on mainittu, mangaanioksidi hajoaa pelkästään lämmön vaikutuksesta määrään, joka on vähintään 45.4545 % alkuperäisestä. Jäljelle jäänyt happi poistetaan sen vetyylimäärän avulla, joka johdetaan reaktiokammioon tätä tarkoitusta varten.

Lämmöllä pelkistetty happi ja vedyllä pelkistetty happi jättävät reaktiokammion mainituissa suhteissa ja saapuvat jakoventtiiliin 130, jossa 45.4545 % vedyn ja hapen hyvin sekoittuneesta seoksesta ohjataan yksikön ulkopuolelle vievään johtoon, ja 54.5455 % kaasuseoksesta johdetaan takaisin höyrykehittimeen johdon 138 kautta höyryksi palauttamista varten.

Vedyn syttymislämpötila hapessa tai ilmassa on 580-590°C paineen ollessa 1 ilmakehä. Vedyn syttymislämpötila tietyissä olosuhteissa on tarkkaan määrätty, ja lämpötila-alueen ilmoittaminen edellä johdetaan siitä seikasta, etteivät vety ja happi tai ilma aina ole täydellään sekoittuneet. Paineen suuretessa vedyn syttymispiste alenee. Tämä kokoonpuristaminen kohottaa lämpötilaa, mikä on omiaan saattamaan kaasun lähemmäksi syttymislämpötilaa.

Kuvion 11 vaihtoehtoinen sovellutusmuoto on varustettu automaattisella poistovenktiilillä 158. Venttiili 158 on herkkä sekä lämmölle että paineelle tai jommalle kummalle, ja se purkaa välittömästi kaasuseoksen ulkoilmaan platinaverkon läpi, jolloin pelkkää vesihöyryä muodostuu.

Räjähdyksrajat eli syttyvyysrajat voidaan määritellä niiksi palavan kaasun ja hapen tai ilman seoksen koostumuksen raja-arvoiksi, joiden ulkopuolella seos ei syty eikä jatka palamistaan. Toisin sanoen, näiden rajojen ulkopuolella oleva kaasu/happi-seos ei voi kehittää lämpöä riittävällä nopeudella, jotta palaminen jatkuisi itsestään kokeen olosuhteissa. Alempi syttyvyysraja tarkoittaa sitä pienintä suhteellista kaasumäärää, joka sekoitettuna hapen tai ilman kanssa palaa ilman jatkuvaa lämmönsaantia ulkoisesta lähteestä. Ylemmän rajan yläpuolella suuri palavan kaasun suhteellinen määrä toimii laimentimena, ja taaskaan palaminen ei voi tulla itsestään jatkuvaksi.

Tavallisessa kaasunpoltossa ei koko kaasu/happi-seoksen lämpötila nouse syttymispisteeseen. Palaminen alkaa yhdessä kohdassa jonkin ulkoisen lämmönlähteen vaikutuksesta, ja palamisen kehittämä lämpö kohottaa sen jälkeen seoksen muun osan lämpötilan syttymispisteeseen. Jotta tämä voisi tapahtua, on välttämätöntä, että kaasun ja hapen suhde seoksessa on syttyvyysrajojen sisäpuolella.

Vedyn syttyvyysrajat sekä hapessa että ilmassa ovat seuraavat paineen ollessa 1 ilmakehä:

Kaasu	Rajat tilavuusprosentteina hapessa		Rajat tilavuusprosentteina ilmassa	
	Alarajaseos	Ylärajaseos	Alarajaseos	Ylärajaseos
H ₂	4,65	93,9	6,2	71,4

Paineen nousu suuremmaksi kuin ilmakehän paine kaventaa syttyvyyden ylä- ja alarajojen väliä. Niinpä suuressa paineessa enemmän vetyä on tarpeen muodostamaan alempi rajaseos, ja enemmän happea tai ilmaa tarvitaan muodostamaan ylempi rajaseos. Kuten edellä on osoitettu, vain tätä esimerkkiä varten valittu toimintalämpötila on 427°C (700°K). Tämä toimintalämpötila on 153 astetta alempi kuin vedyn syttymislämpötila sekä hapessa että ilmassa.

Yksikköä voidaan käyttää kahdella eri tavalla.

Ensimmäisessä menetelmässä, joka on esitetty kuvioissa 9 ja 10, yksikkö tuottaa johdon 142 kautta puhdasta vetyä, johon on sekoittunut vähemmän kuin 1 % happea (vuoto). Tämä vety on turvallista kaikissa lämpötiloissa, koska se ei syty ennen kuin siinä on vähintään 6,1 % happea tai 28,6 % ilmaa.

Toisessa menetelmässä, joka on esitetty kuviossa 11, yksikkö tuottaa vedyn ja hapen seosta. Vaihtoehtoisessa sovellutusmuodossa, joka on kaaviomaisesti esitetty kuviossa 11, toinen reaktiokammio 160 valmistaa 710 g vetyä 6343 grammasta vesihöyryä, joka saapuu putkea 26 pitkin. Vety johdetaan putkea 162 pitkin venttiilin 164 osaan A, jossa 387 g vedystä poikkeutetaan johdon 166 kautta reaktiokammioon 168, jossa katalyyttiä regeneroidaan. Loput vedystä virtaa venttiilistä 164 johtoon 170. Sillä välin 387 g vetyä vapauttaa 3073 g happea reaktiokammiossa 168, ja lisäksi 2560 g happea vapautuu oksidin hajoamisen kautta. Vety/happi-seos kulkee kammioista 168 putkea 172 pitkin venttiilin 164 osaan B. 3284 g vety/happi-seoksesta johdetaan putken 174 kautta takaisin höyrykehittimeen 20, missä katalyytti 140 muuttaa seoksen jälleen vedeksi. Loput 2736 g vety/happi-seoksesta kulkee johdon 176 ja varaventtiilin 158 kautta T-putkeen 178, missä se sekoittuu johdossa 170 virtaavaan vetyyn ja johdetaan yksikön ulkopuolelle tekemään hyödyllistä työtä.

Vaikka höyrykehitin toimii noin 11 kp/cm² paineessa, vety- ja happikaasuilla on pysyvästi ilmakehän paine.

On todettava, että kaasut voivat tulla katalysoiduksi niiden poistuessa reaktiokammioista, niin että vettä kulkee johdoissa vedyn ja hapen sijasta, jos halutaan käyttää kaasuja 11 kp/cm² paineessa höyrynpaineen saattamiseksi yhdenmukaiseksi kaasunpaineen kanssa sekä päinvastoin.

Laskelmissa, joita äskettäin käytettiin esikuumennukseen tarvittavan energian määritykseen, oletettiin mangaanikatalyyttimäärän olevan 21097 g. Tämän perusteena oli laitteen eräs tyypillinen rakenne, jossa ulomman sylinterin 88 sisäläpimitta on 15 cm ja työskentelypituus 81 cm, ja sisemmän sylinterin 90 ulkoläpimitta on 11,5 cm, sisäläpimitta 10 cm sekä työskentelypituus 81 cm. Niinpä käyttäen sylinterin tilavuuskaavaa $\pi R^2 L$, jossa R on säde ja L pituus, saadaan tulokseksi, että ulomman sylinterin 88 sisätilavuus on 14.8 dm³, sisemmän sylinterin 90 ulkotilavuus on 8.3 dm³, ja sisemmän sylinterin 90 sisätilavuus on 6.6 dm³. Vähentämällä sisemmän sylinterin ulkotilavuus ulomman sylinterin 88 sisätilavuudesta saadaan rengassylinterin muotoisen reaktiokammion tilavuudeksi 6.5 dm³. Niinpä nähdään, että ulomman reaktiokammion 116 ja sisemmän reaktiokammion 114 tilavuudet ovat likimain samat (6.5 dm³ ja 6.6 dm³). Mangaanilastujen massatiheys on noin 3.97 kg/dm³.

Jakoventtiilin 130 tarkemmin selostamiseksi viitataan kuvioihin 12-15. Jakoventtiili 130 käsittää rungon 178, kiertyvän elimen 180, poistoaukkoelimen 182 sekä ylä- ja alapäätelevyt 184 ja 186. Kuvioista 13 näkyy, että jakoventtiili 130 on itse asiassa kahden venttiilin yhdistelmä, jossa on ylempi ja alempi osa. Selostuksen helpottamiseksi vain toista osaa kuvataan yksityiskohtaisesti, toisen osan ollessa yhtäpitävä edellisen kanssa. Nähdään, että tuloaukkoon 188 saapuva kaasu kulkee kiertoelimessä 180 olevan kanavan 192 tulopäähän 190. Sen jälkeen kaasu poistuu kanavan 192 poistopäästä 194 ja, kuten kuviossa 12 on esitetty, virtaa kanavaa 196 pitkin poistoaukkoelimessä 182 olevaan poistoaukkoon 198. On selvää, että kun kiertoelin 180 käännetään toiseen ääriasentoonsa, kanavan 192 poistopää 194 tulee kanavan 200 kohdalle, jolloin kaasu poistuu venttiilistä poistoaukkoelimessä 182 olevan poistoaukon 202 kautta. Venttiili on jatkuvasti säädettävissä, niin että jokaisessa väliasennossa mainittujen ääriasentojen välillä kaasuvirta jakaantuu kahtia tiettyssä suhteessa kulkien molempien kanavien 196 ja 200 sekä vastaavien poistoaukkojen 198 ja 202 kautta.

Kuvioista 14 ja 15 näkyy, että kiertoelin 180 käsittää rungon 204 ja varren 206. Rungossa 204 on kaksi kanavaa, joista toinen on jo edellä merkitty viitteellä 192, ja koska ne ovat aivan samanlaiset, myös toinen on merkitty viitteellä 192. Kanavan 192 tuloaukko 190 on laajempi kuin sen poistoaukko 194, niin että kaasun virtaus kiertoelimen 180 kanavaan 192 ei keskeydy käännettäessä kiertoelintä yhdestä asennosta toiseen.

Säätöventtiiliin 106 rakenteen ja toiminnan tarkemmin selostamiseksi viitataan kuvioihin 16-19. Kuviosta 16 nähdään, että säätöventtiili yleisesti käsittää runkoelimen 208, pitkänomaisen, sylinterissä 212 edestakaisin liikkuvan venttiilielementin 210, ylä- ja alapeitelevyt 214 ja 216 sekä sivulevyn 218 (kuvio 17). On huomattavaa, että säätöventtiili 106 voidaan tehdä mistä sopivasta materiaalista tahansa, mutta ottaen huomioon koko systeemissä vallitsevat lämpötilaolosuhteet, on todettu, että ruostumaton teräs 303 on sopivin tällainen materiaali.

Runkoelimen 208 sisäpuolella on pitkänomainen sylinteri 212, joka on koneistettu tai valettu sopivaan läpimittaan, johon venttiilielementti 210 sopii välyksen ollessa mahdollisimman pieni. Runkoelimeen 208 on lisäksi porattu joukko tuloaukkoja 220 sekä elimen etu- ja takapuolella sijaitsevia poistoaukkoja 222 ja 224, tässä järjestyksessä. Sivumennen sanoen on huomattava, että poistoaukkoja 222 ja 224 on nimitetty "etu"- ja "taka"-poistoaukoiksi vain selostuksen helpottamiseksi, mutta on selvää, ettei tämä nimitys määrittele säätöventtiiliin 106 asentoa varsinaisessa käytössä. Lisäksi, vaikka säätöventtiiliin on esitetty olevan pystysuorassa asennossa, on selvää, että se voidaan sijoittaa vaakasuoraan tai mihin muuhun asentoon tahansa varsinaisessa käytössä. Jatkettaessa runkoelimen 208 selostusta voidaan havaita, että tuloaukko 220 sekä poistoaukot 222 ja 224 on porattu runkoelimen lävitse, niin että ne ovat yhteydessä sylinteriin 212. Lisäksi sisäinen tulokanava 226 on yhteydessä tuloaukkoon 220 kanavan 228 kautta yhdestä päästään sekä sylinterin 212 takaosaan kanavan 230 kautta toisesta päästään. Ylä- ja alapeitelevyt 214 ja 216 sekä sivupeitelevy 218 on kiinnitetty runkoelimeen 208 jollakin sopivalla tavalla, kuten esim. pulteilla 232.

Venttiilielementti 210 on pitkänomainen sylinterimäinen elin, jonka kehällä on joukko vastakkaisilla puolilla vuorotellen sijaitsevia

lovia, jotka vastaavat rungon tulo- ja poistoaukkoja. Venttiilielementti 210 on asennettu sylinterissä 212 edestakaisin siirtyväksi, ja sitä painetaan normaalisti ylöspäin jollakin tavanmukaisella välineellä, kuten piirustuksissa esitetyllä jousella 238. Edestakainen liike saadaan aikaan sopivalla ulkoisella ohjausvälineellä, kuten kuviossa 17 kaaviomaisesti esitetyllä solenoidilla 240.

Säätöventtiilin 106 koko toiminnan ymmärtämiseksi on tarkasteltava kuvioita 16-19, mutta tarvittaessa voi olla avuksi katsoa myös kuvioita 9 ja 10. Seuraava selitys koskee neliosaisista venttiiliä 106, jonka osat on merkitty viitteillä A-D kuvioissa 9 ja 10. Kuviossa 17 venttiilielementti 210 on normaalissa asemassaan jousen ylöspäin painamana, niin että lovi 236 on tuloaukon 220 ja poistoaukon 222 kohdalla. Tällöin, kuten kuvioista 18 ilmenee, venttiilin tuloaukon 220 kautta saapuva neste virtaa loveen 236 ja siitä poistoaukkoon 222. Tämä vastaa kuviossa 9 esitettyä säätöventtiilin asentoa.

Toisaalta, kun venttiilielementti 210 on toisessa asemassaan, nimittäin kuvioissa 16 ja 19 esitetyssä alaspäin työnnettyssä asemassa, lovi 234 on kanavan 230 ja poistoaukon 224 kohdalla. Tällöin venttiilielementti 210 estää tuloaukon 220 kautta saapuvan nesteen pääsemästä poistoaukkoon 222. Sen sijaan neste ohjataan kulkemaan kanavan 228, kanavan 226 ja kanavan 230 sekä loven 234 kautta ulos poistoaukosta 224. Tämä on kuviossa 10 esitetty säätöventtiilin asento.

Edellä olevasta yksityiskohtaisesta selityksestä ilmenee, että alussa asetetut tavoitteet on onnistuneesti saavutettu. Sitäpaitsi, vaikka edellä on esitetty ja selostettu keksinnön edullisia sovellutusmuotoja, on selvää, ettei keksintö ole niihin rajoitettu, vaan se voidaan muillakin erilaisilla tavoilla toteuttaa ja soveltaa käytäntöön seuraavien patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vedyn kehittämiseksi syrjäyttämällä se vedestä sekä regeneroimalla reagoiva aine sen jälkeen, menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

a) sellaisen reagoivan aineen käyttämisen, jonka muodostaa metalli tai sen oksidi, joka kykenee syrjäyttämään vedyn vedestä eksotermisesti muodostaen mainitun metallin korkeamman hapetusluvun omaavan oksidin, tämän korkeamman hapetusluvun omaavan oksidin kyetessä it-

sestään dissosioitumaan tai hajoamaan erilaisiksi molekyyleiksi vapaan hapen poissaollessa;

b) reagoivan aineen kuumentamisen lämpötilaan, jossa se voi syrjäyttää vedyn vedestä;

c) vesihöyryn johtamisen jatkuvasti reagoivan aineen ylitse, jolloin korkeamman hapetusluvun omaavaa metallioksidia ja vetyä muodostuu eksotermisesti;

d) vedyn poistamisen jatkuvasti;

e) reagoivan aineen tarkkailun sen hetken määrittämiseksi, jolloin korkeamman hapetusluvun omaavaksi metallioksidiksi muuttuneen reagoivan aineen määrä saavuttaa ennaltamäärätyn prosenttiarvon;

f) reagoivan aineen lämpötilan kohottamisen arvoon, jossa korkeamman hapetusluvun omaava metallioksidi dissosioituu tai hajoaa muodostaen tällöin mainitun metallin tai sen oksidin;

g) hapen poistamisen jatkuvasti;

h) reagoivan aineen tarkkailun sen hetken määrittämiseksi, jolloin korkeamman hapetusluvun omaava metallioksidi on täydelle muuttunut mainituksi metalliksi tai sen oksidiksi;

i) vaiheitten c) - e) toistamisen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoiva aine on valittu ryhmästä, jonka muodostavat rauta- ja mangaanimetallit, raudan ja mangaanin seokset sekä näiden metallien alemman hapetusluvun omaavat oksidit.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoiva aine on metalliverkon tai jatkuvan metallilangan tahinauhan muodossa ja että sitä kuumennetaan johtamalla sähkövirta sen lävitse.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheet e) ja h) suoritetaan mittaamalla reagoivan aineen sähkövastus ja vertaamalla tätä vastusta metallin, metallioksidin ja niiden yhdistelmän sähkövastuksiin.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoiva aine on osasten muodossa ja että sitä kuumennetaan vaiheessa b) siihen upotetun kuumennuselementin avulla.

6. Menetelmä vedyn kehittämiseksi keskeytymättömästi reaktion avulla vedestä syrjäyttämällä sekä regeneroimalla reagoiva aine sen jälkeen,

menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

- a) reaktiokammior ryhmän käyttämisen, kunkin kammion sisältäessä reagoivaa ainetta, jonka muodostavat sellainen metalli tai metallioksidi, joka kykenee syrjäyttämään vedyn vedestä eksotermisesti muodostaen mainitun metallin korkeamman hapetusluvun omaavan oksidin, korkeamman hapetusluvun omaavan metallioksidin kyetessä itsestään dissosioitumaan tai hajoamaan erilaisiksi molekyyleiksi vapaan hapen^e poissaollessa;
- b) reagoivan aineen kuumentamisen kammior ryhmän ensimmäisessä puoliskossa lämpötilaan, jossa se voi syrjäyttää vedyn vedestä;
- c) vesihöyryn johtamisen jatkuvasti kuumennetun reagoivan aineen ylitse, jolloin korkeamman hapetusluvun omaavaa metallioksidia ja vetyä muodostuu eksotermisesti;
- d) vedyn jatkuvan poistamisen;
- e) vaiheitten b) - d) suorittamisen kammior ryhmän toisessa puoliskossa;
- f) reagoivan aineen lämpötilan kohottamisen kammioitten ensimmäisessä puoliskossa arvoon, jossa korkeamman hapetusluvun omaava metallioksidi dissosioituu tai hajoaa muodostaen tällöin metallin tai sen oksidin sekä happea;
- g) hapen jatkuvan poistamisen;
- h) vaiheitten c) - d) toistamisen kammior ryhmän ensimmäisessä puoliskossa;
- i) vaiheitten f) ja g) suorittamisen kammior ryhmän toisessa puoliskossa; ja
- j) vaiheitten c) - d) sekä vaiheitten f) ja g) toistamisen, jotka vaiheet peräkkäin vastaavat vedynkehitystä ja reagoivan aineen regenerointia, vuorotellen kummassakin kammior ryhmän puoliskossa, vedynkehitysvaiheen tapahtuessa kammior ryhmän yhdessä puoliskossa samanaikaisesti kuin reagoivan aineen regenerointi tapahtuu kammior ryhmän toisessa puoliskossa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kammioita on kaksi.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kammioita on kuusi.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedynkehitys- ja regenerointivaiheet suoritetaan vuorotellen

kammior ryhmän ensimmäisessä ja toisessa puoliskossa ennakolta ajoitettua toimintajaksoa noudattaen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennakolta ajoitettu toimintajakso on 1-3 minuuttia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennakolta ajoitettu toimintajakso on 2 minuuttia.

12. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se edelleen käsittää reagoivan aineen koostumuksen tarkkailun kammior ryhmän kummassakin puoliskossa metallin tai sen oksidin sekä korkeamman hapetusluvun omaavan metallioksidin suhteellisen pitoisuuden määrittämiseksi, sekä vedynkehitys- ja regenerointivaiheitten suorittamisen vuorotellen kammior ryhmän ensimmäisessä ja toisessa puoliskossa, huomioonottaen reagoivan aineen koostumuksen kammior ryhmän kummassakin puoliskossa.

13. Menetelmä sellaisen metallioksidin pelkistämiseksi, joka kykenee dissosioitumaan tai hajoamaan erilaisiksi molekyyleiksi vapaan hapen poissaollessa, muodostamaan vastaava metalli, menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että se käsittää metallioksidin kuumentamisen vapaan hapen poissaollessa lämpötilaan, jossa metallioksidi dissosioituu tai hajoaa erilaisiksi molekyyleiksi, sekä muodostuneen hapen jatkuvan poistamisen.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli on valittu ryhmästä, jonka muodostavat rauta, mangaani sekä raudan ja mangaanin seokset.

15. Laite vedyn kehittämistä varten reaktion avulla vedestä sekä sen jälkeen tapahtuvaa reagoivan aineen regenerointia varten, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

- a) ryhmän reaktiokammioita;
- b) reagoivan aineen kussakin reaktiokammiossa, reagoivan aineen käsittäessä metallin, joka kykenee syrjäyttämään vedyn vedestä eksotermisesti, metallioksidin muodostuessa, tämän metallioksidin kyetessä itsestään dissosioitumaan tai hajoamaan erilaisiksi molekyyleiksi vapaan hapen poissaollessa;
- c) välineen reagoivan aineen kuumentamiseksi lämpötilaan, jossa se voi syrjäyttää vedyn vedestä;

- d) välineen höyryn kehittämiseksi vedestä;
- e) johtovälineen höyryn kuljettamiseksi kammioihin höyrynkehitysvälineestä;
- f) välineen vedyn johtamiseksi pois kammiosta;
- g) venttiilivälineen vesihöyryn johtamiseksi höyrynjohtovälineestä valinnaisesti joko kammioryhmän ensimmäiseen puoliskoon tai kammioryhmän toiseen puoliskoon, vedynkehityksen aikaansaamiseksi tällöin niissä kammioissa, joihin höyryä johdetaan; ja
- h) säätövälineen kuumennusvälineen saattamiseksi toimimaan valinnan mukaan; sekä venttiilivälineen käynnistämiseksi ohjaamaan höyryä joko kammioryhmän ensimmäiseen tai toiseen puoliskoon vedynkehitystä varten ja samanaikaisesti pysäyttämään höyrynvirtaus vastaavasti kammioryhmän toiseen tai ensimmäiseen puoliskoon reagoivan aineen regenerointia varten.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että reaktiokammioryhmä käsittää kuusi putkimaista kammiota; laitteen käsittäessä edelleen putkimaisen, kuumennusvälineen sisältävän lisäkammion höyryn esikuumentamista varten, sekä välineet, jotka saattavat höyryn virtaamaan ensin esikuumennuskammioon ja sen jälkeen peräkkäin kolmeen mainitusta kuudesta kammiosta kerrallaan; mainitun kuuden kammion ollessa sijoitettuna ympyrän kehälle ja seitsemännen kammion niiden keskelle.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että venttiiliväline lisäksi ohjaa reaktion suhteen tehotonta kaasua siihen kammioryhmän puoliskoon, jossa reagoivan aineen regenerointia parhaillaan suoritetaan.

18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että reagoivana aineena on rauta, mangaani tai niiden yhdistelmä ja että reagoiva aine on langan, nauhan, verkon, palasten, lastujen, helmien tai jauheen muodossa.

19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että reaktiokammioryhmä käsittää kaksi kammiota, joita rajoittaa kaksi eri läpimitan omaavaa putkimaista sylinteriä, jotka on sijoitettu samankeskisästi sisäkkäin, jolloin sisemmän sylinterin sisätila muodostaa toisen kammioista ja sylinterien välinen sylinterirenkään muotoinen tila muodostaa toisen kammioista, sylinterien läpi-

mittojen ollessa valittu siten, että mainittujen kammioitten tilavuudet ovat likimain yhtä suuret.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että reagoiva aine on osasten muodossa ja että kuumennusvälineenä on reagoivaan aineeseen upotettu sähkökuumennuselementti.

21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että venttiiliväline lisäksi ohjaa ennaltamäärätyn osan yhdessä vedynkehitysvaiheessa olevassa kammiossa kehitetystä vedystä toiseen kammioon, joka on reagoivan aineen regenerointivaiheessa, tässä toisessa kammiossa kehittyneen hapen poistamiseksi siitä; ohjaa jäljelle jääneen vedyn vedynjohtovälineeseen ja edelleen sen kautta; sekä ohjaa mainitussa toisessa kammiossa muodostuneen vety/happi-seoksen pois tästä kammioista.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se edelleen käsittää lisäventtiilivälineen vedynjohtovälineestä saapuvan vedyn ja vety/happi-seoksen ohjaamiseksi ulos laitteesta ollessaan ensimmäisessä asennossaan sekä höyrykehitysvälineeseen ollessaan toisessa asennossaan, jossa tapauksessa vety tai happi muutetaan katalyyttisesti jälleen vedeksi, mainitun lisäventtiilivälineen ollessa jatkuvasti säädettävissä mainittujen ensimmäisen ja toisen asennon välillä.

23. Virransäätöventtiili useiden virtauksien säätämiseksi samanaikaisesti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää: runkoelimen, jossa on etu- ja takasivu, pitkittäissuuntaan läpimenevä poraus sekä joukko pitkittäissuuntaan tietyin välein sijaitsevia venttiilinosia, kunkin osan käsittäessä mainittuun poraukseen yhteydessä olevan tuloaukon runkoelimen etusivulla, ensimmäisen poistoaukon runkoelimen etusivulla ollessa yhteydessä poraukseen, toisen poistoaukon runkoelimen takasivulla ollessa yhteydessä poraukseen, sekä sisäisen kanavavälineen, joka yhdistää tuloaukon porauksen takasivuun; ja sylinterimäisen venttiilielimen, joka on sovitettu suorittamaan edestakaista liikettä porauksessa, venttiilielimen käsittäessä joukon pitkittäissuuntaan tietyllä etäisyydellä toisistaan sijaitsevia ensimmäisiä lovia, jotka vastaavat lukumäärältään ja välimatkoiltaan mainittua venttiilinosien joukkoa, sekä joukon pitkittäissuuntaan tietyllä etäisyydellä toisistaan sijaitsevia toisia lovia venttiili-

elimen vastakkaisella puolella, sijaiten lomittain ensimmäisten lo-
vien joukon suhteen; jolloin venttiilielementin ollessa ensimmäisessä
asemassaan ensimmäiset lovet yhdistävät tuloaukon ensimmäiseen pois-
toaukkoon, ja venttiilielementin ollessa toisessa asemassaan toiset
lovat yhdistävät sisäisen kanavavälineen toiseen poistoaukkoon.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen venttiili, t u n n e t t u
siitä, että se lisäksi käsittää poikkeutusvälineen, joka normaalisti
pakottaa venttiilielementin jompaan kumpaan sen ensimmäisestä ja
toisesta asemasta.

25. Virranohjausventtiili, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:
runkokappaleen, jossa on pitkittäissuuntainen läpimenevä poraus ja
vähintään kaksi osaa, kummankin osan käsittäessä tuloaukon, joka on
yhteydessä poraukseen, sekä ensimmäisen ja toisen, poikittaissuun-
nassa rinnakkain sijaitsevan poistoaukon, joka on yhteydessä porauk-
seen vastakkaiselta puolelta kuin tuloaukko ensimmäisen ja toisen
poistokanavavälineen välityksellä, näiden kanavavälineiden ollessa
yhtä suuria läpimitaltaan ja olennaisesti sivutessa toisiaan kohdassa,
jossa ne liittyvät poraukseen; ja sylinterimäisen venttiilielementin,
joka on sovitettu kiertymään porauksessa ja jossa on venttiilin kum-
paakin osaa varten poikittainen läpimenevä reikä, jonka toisen pään
läpimitta on sama kuin kanavavälineiden läpimitat, toisen pään läpi-
mitan ollessa likimain kaksi kertaa niin suuri kuin tuloaukon läpi-
mitta; venttiilielementin ollessa sovitettuna poraukseen siten, että
reiän toinen pää on yhteydessä tuloaukkoon ja reiän toinen pää on
yhteydessä jompaan kumpaan tai molempiin kanavavälineistä.

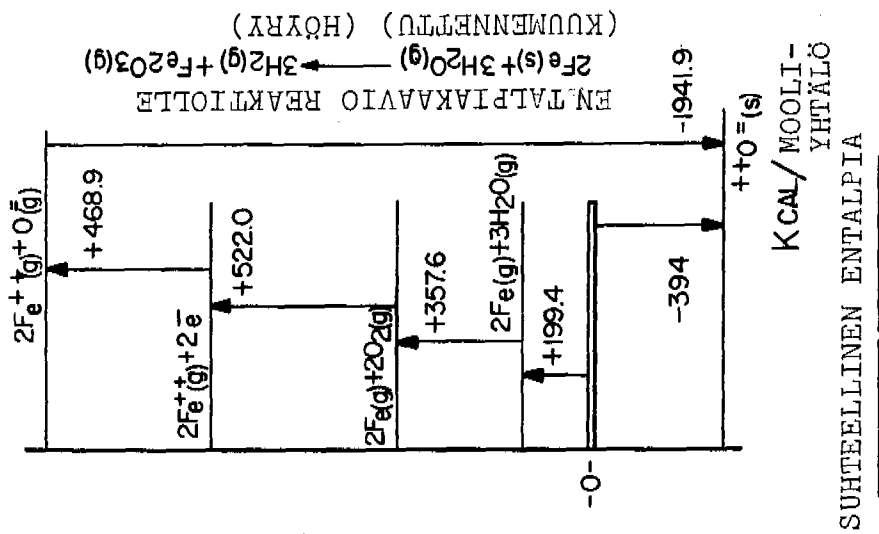
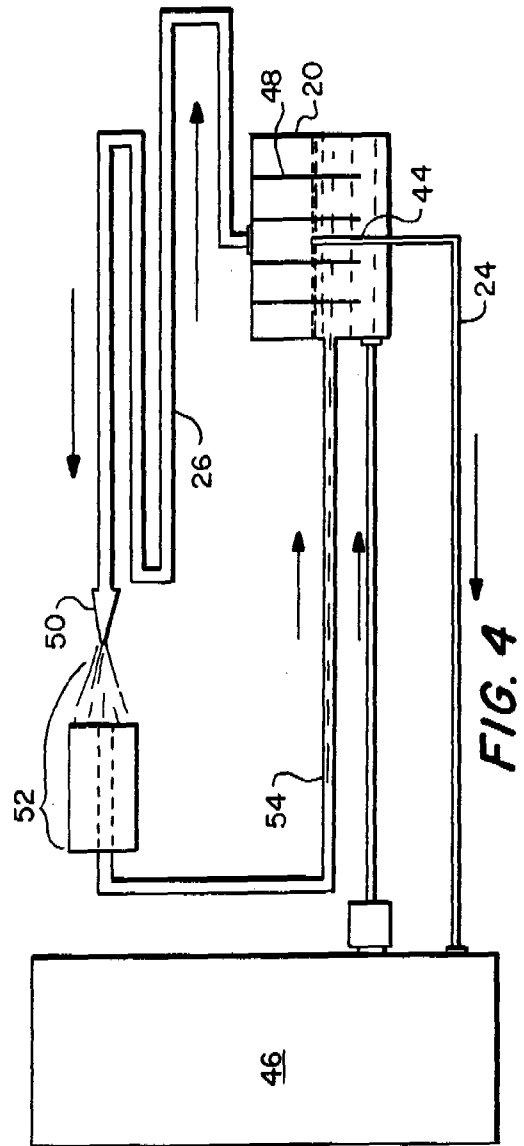
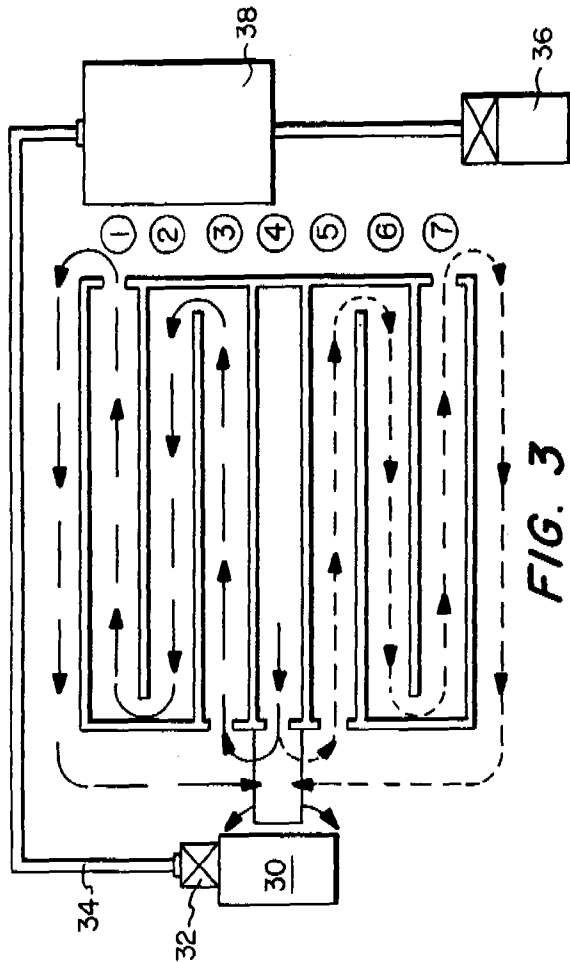


FIG. 1



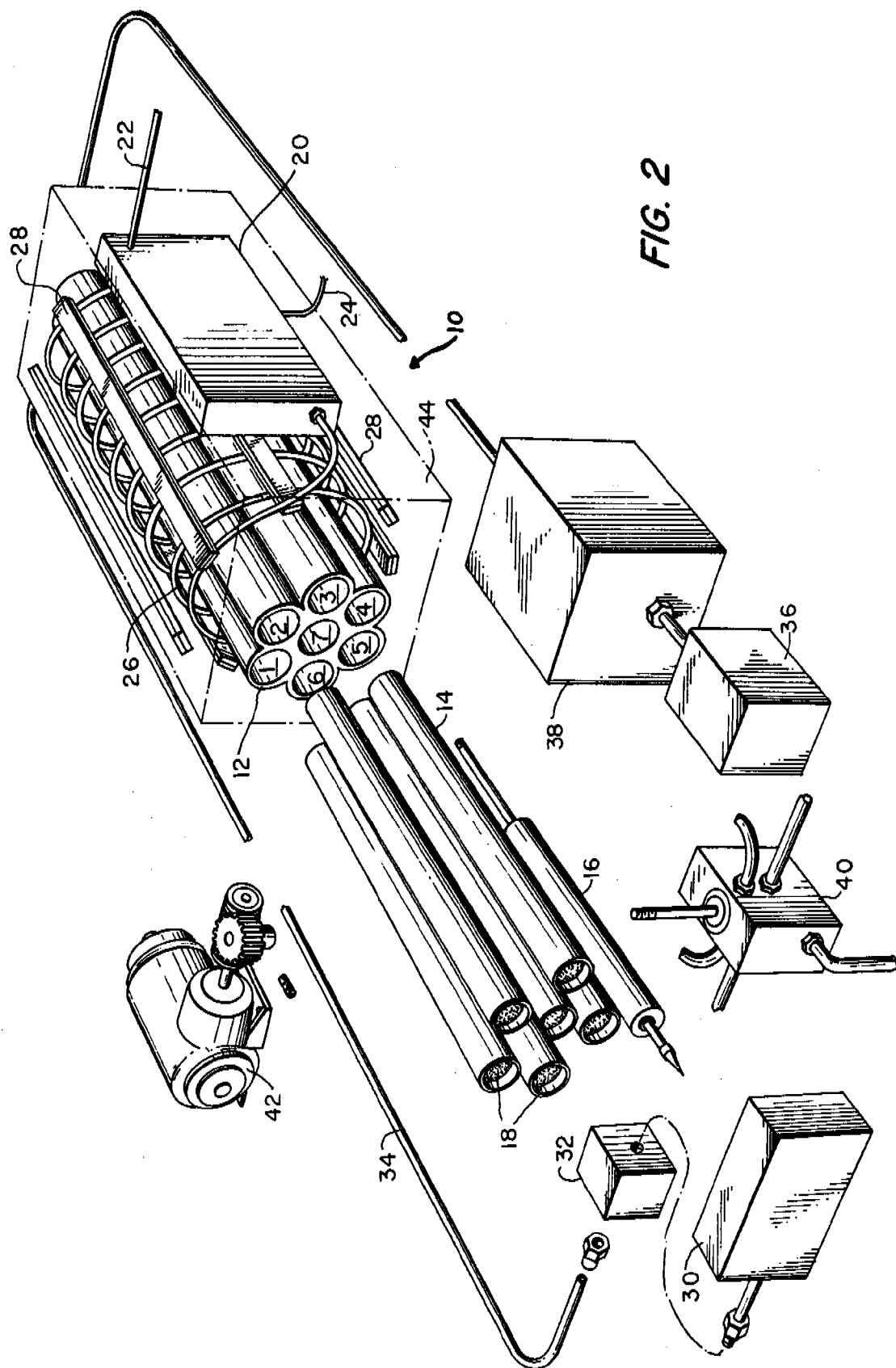


FIG. 2

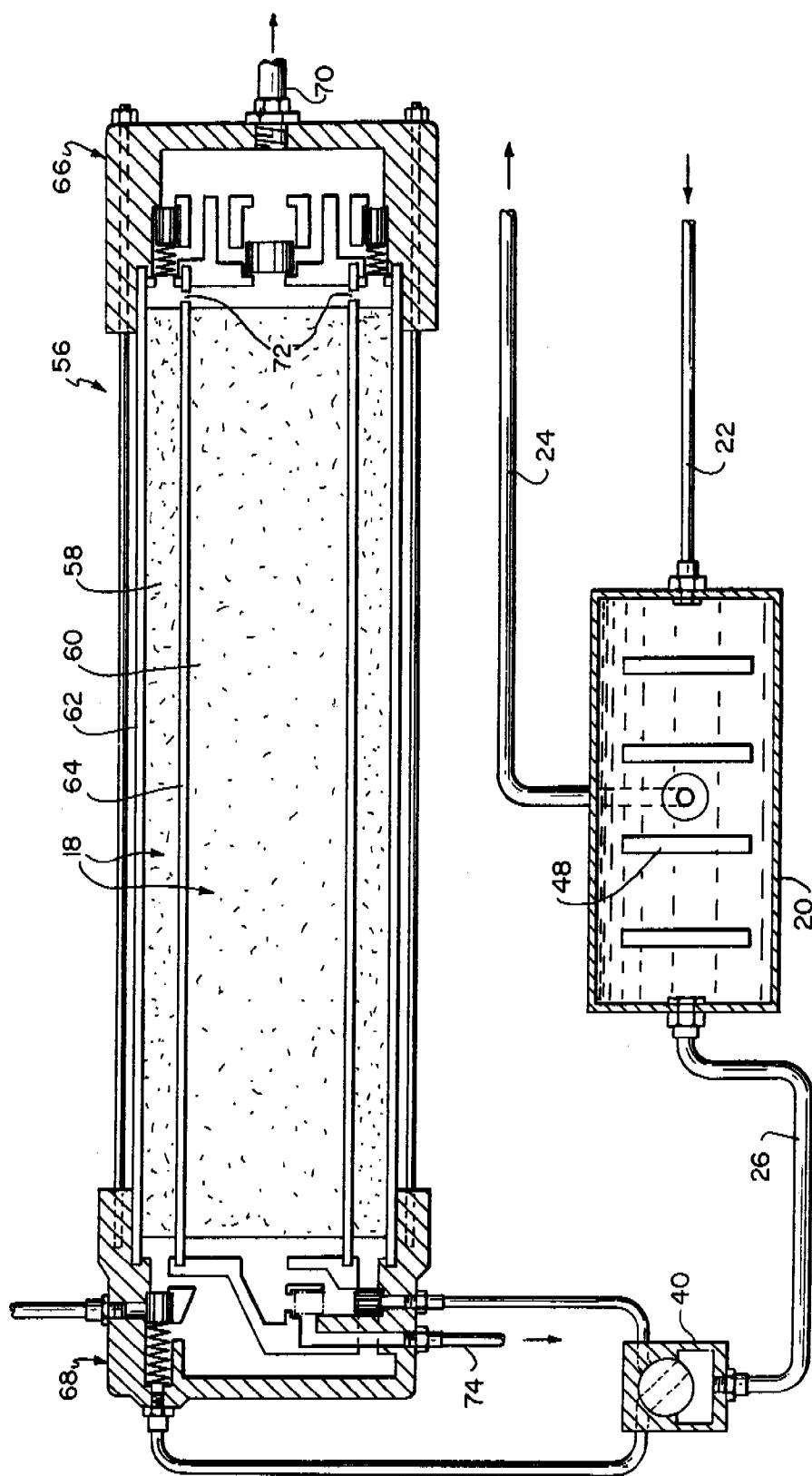
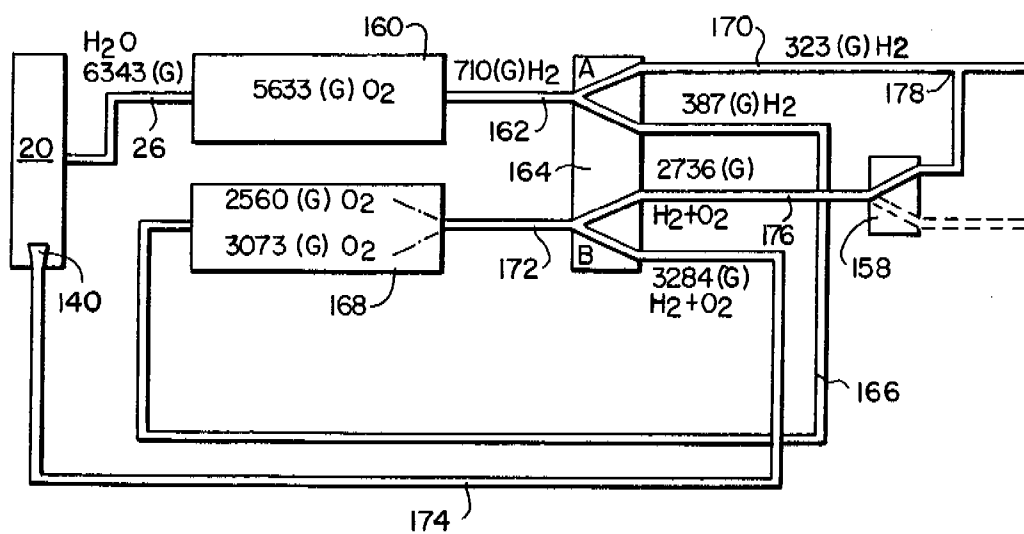
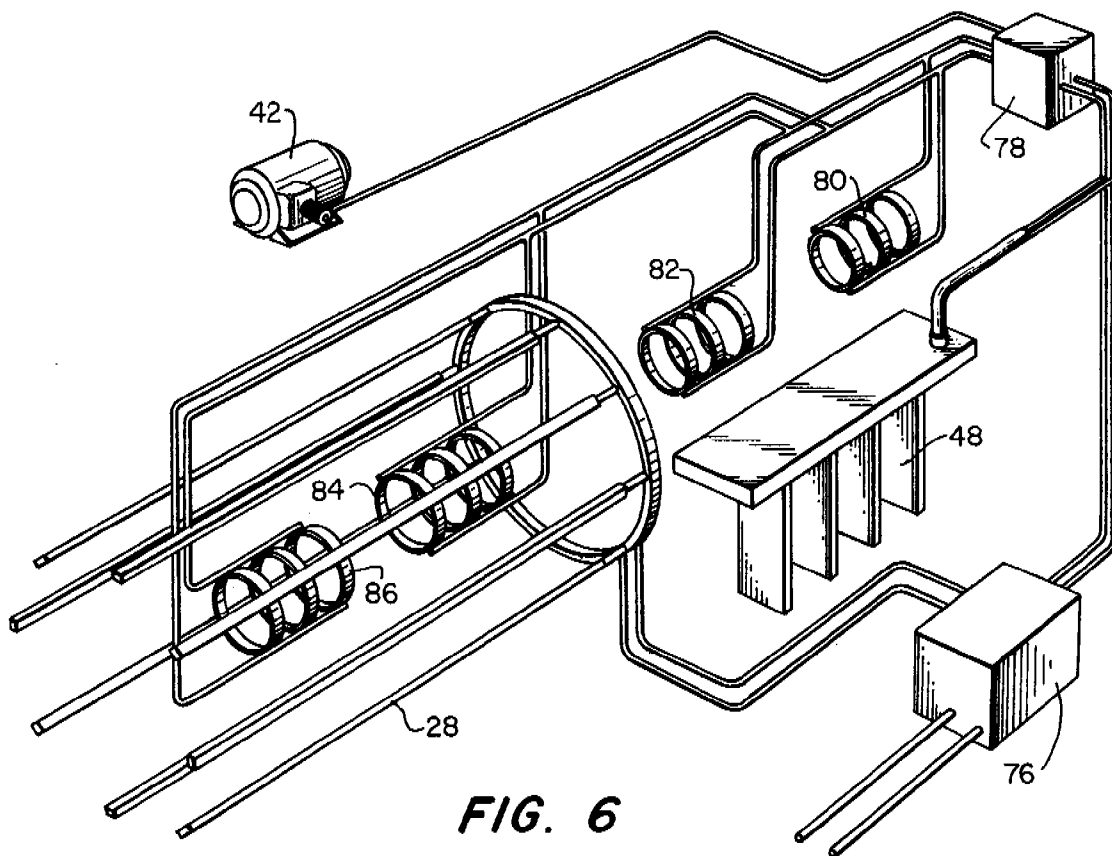
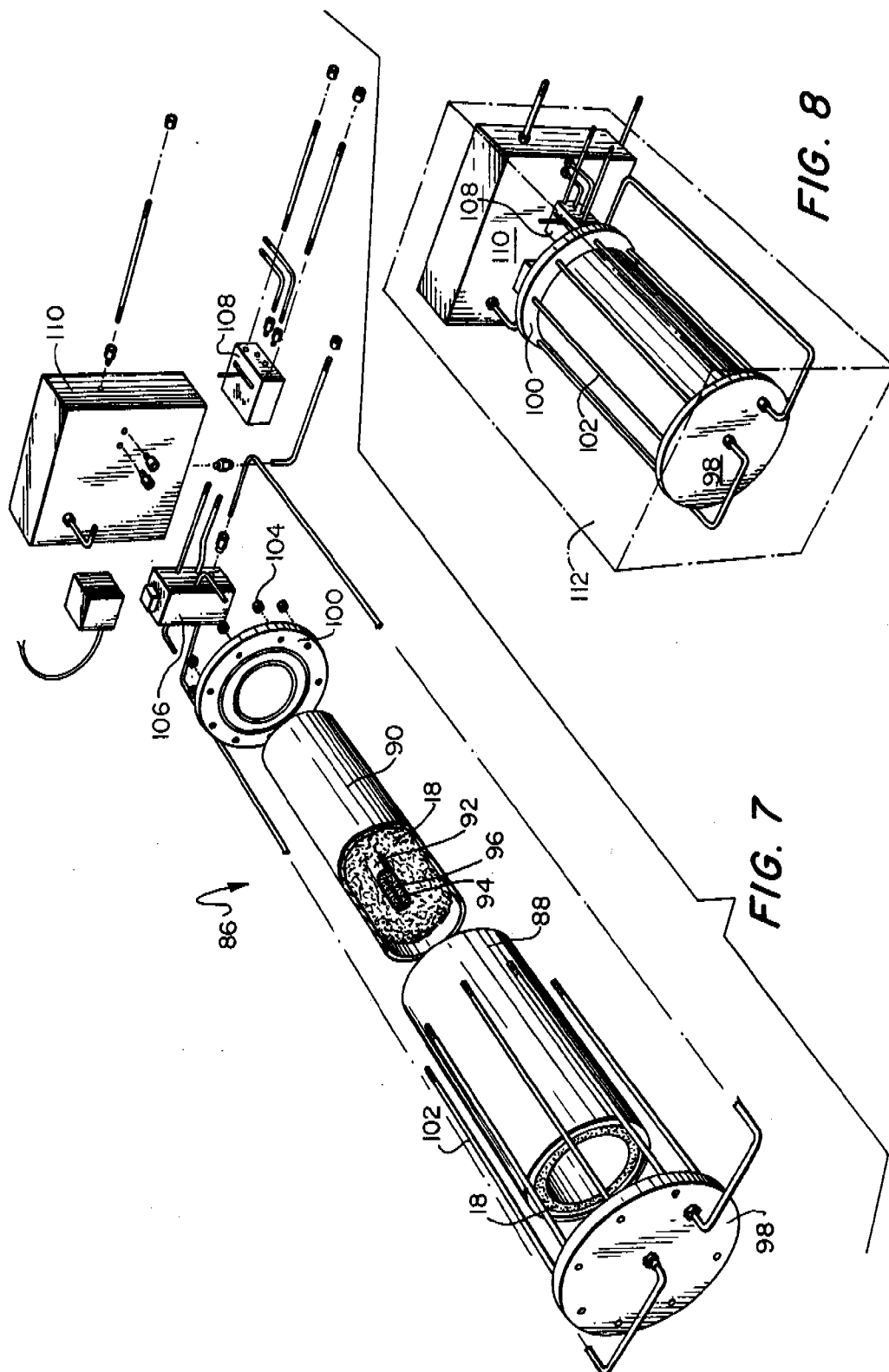


FIG. 5





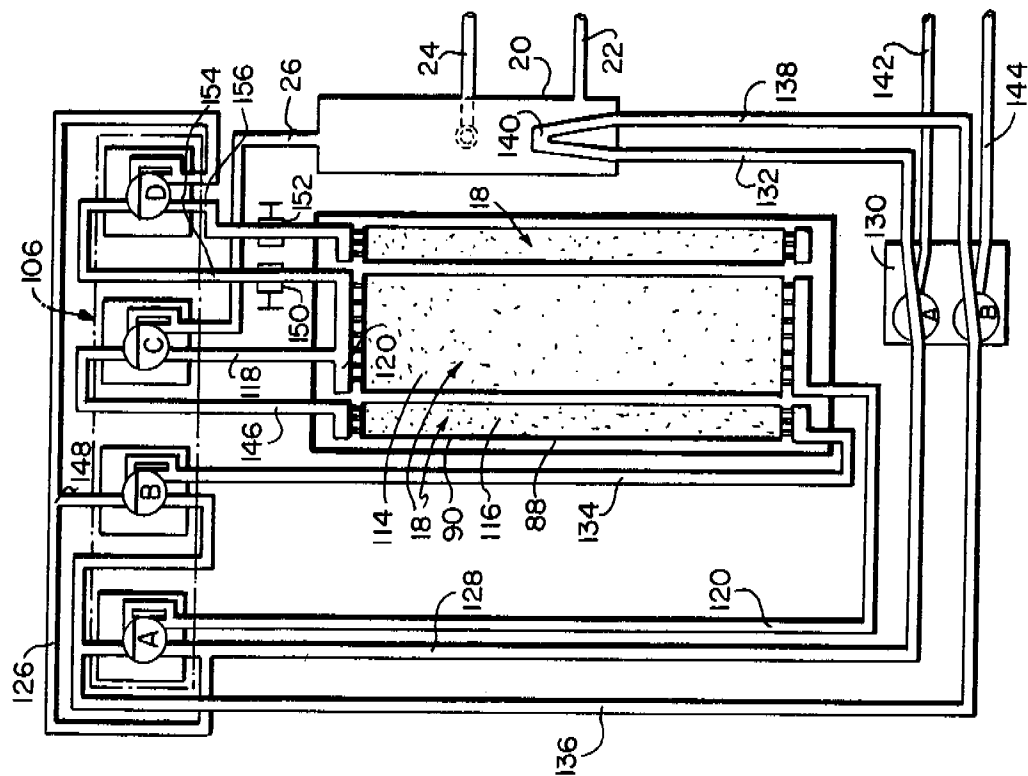


FIG. 10

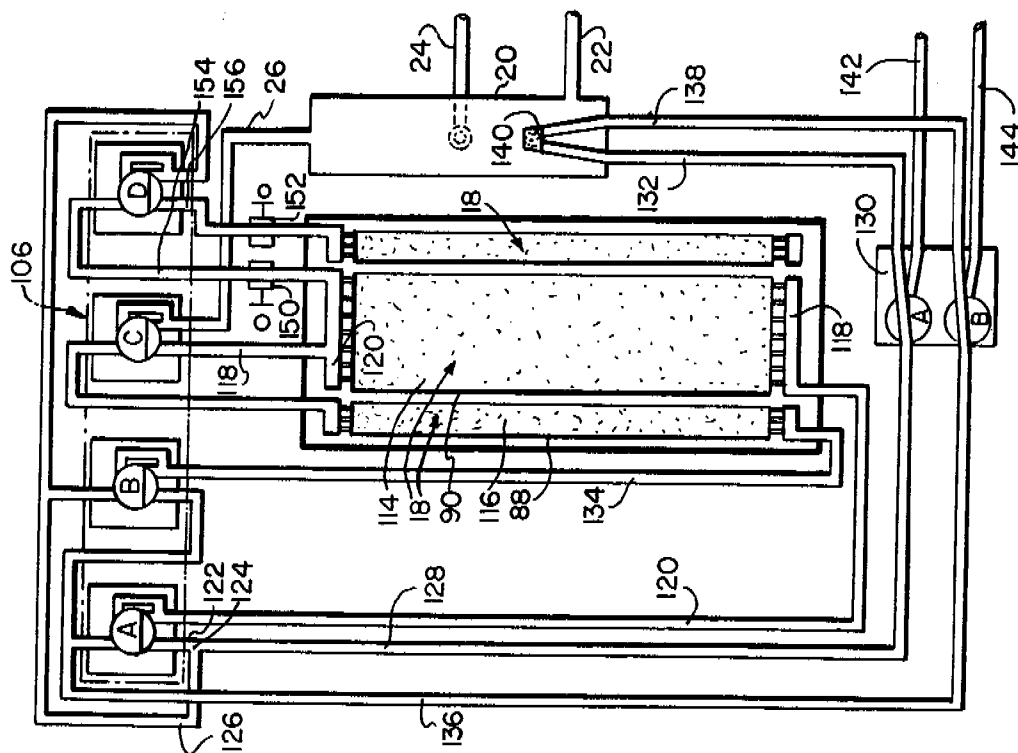


FIG. 9

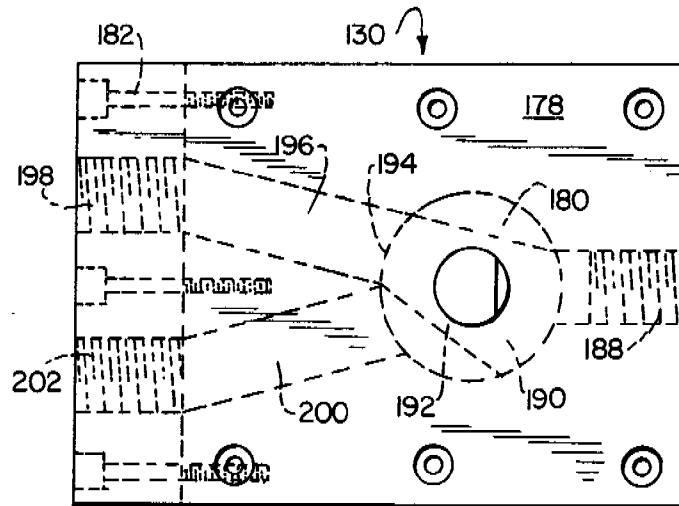


FIG. 12

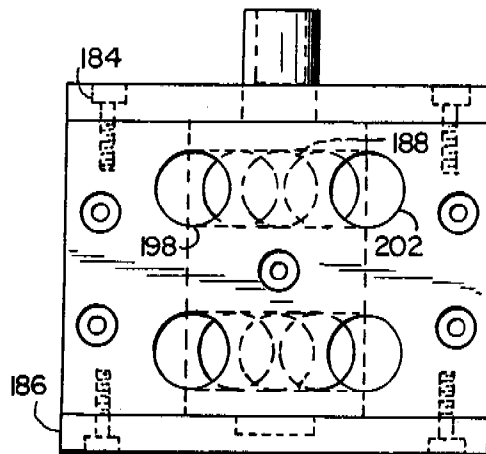


FIG. 13

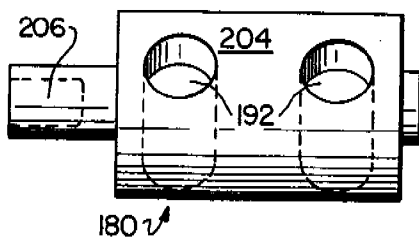


FIG. 14

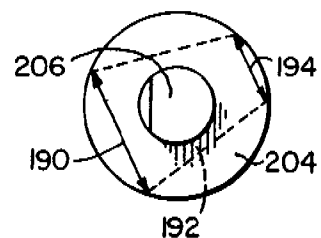


FIG. 15

FIG. 16

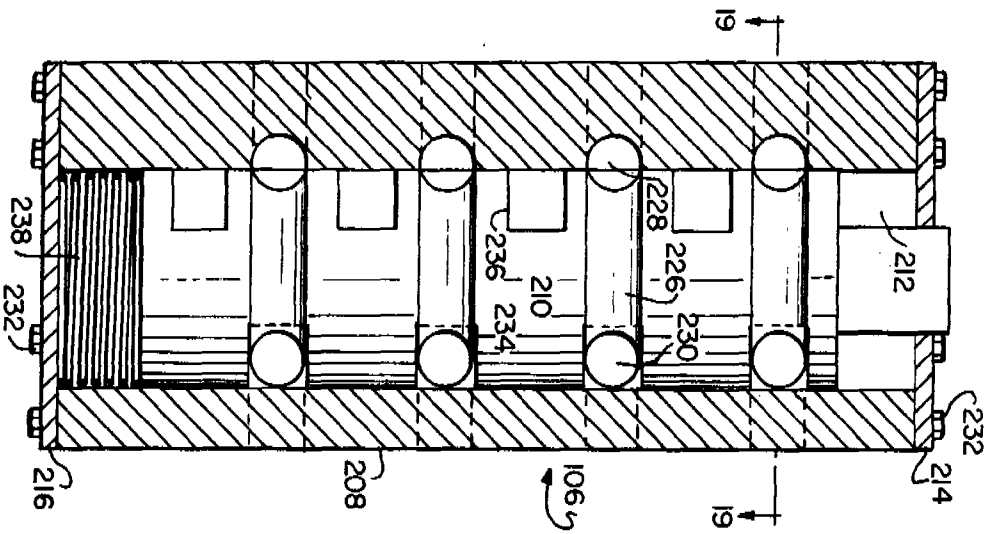


FIG. 17

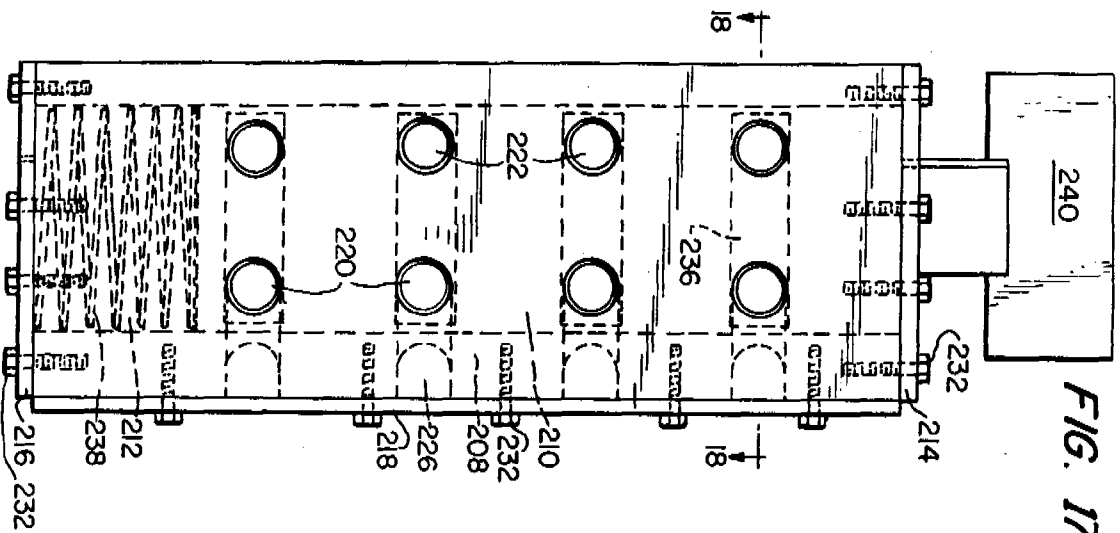


FIG. 18

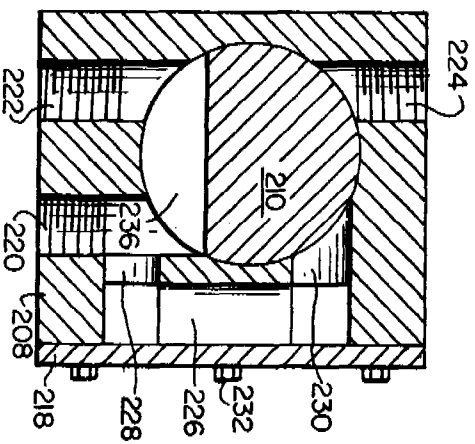
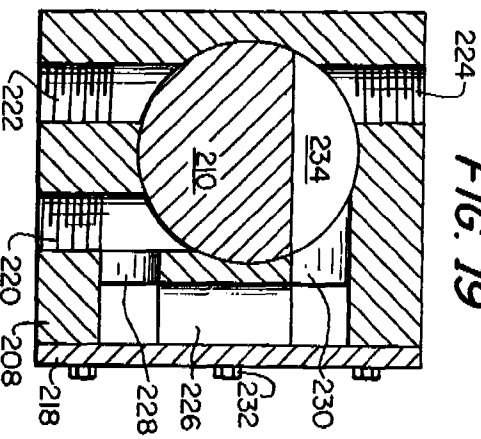


FIG. 19



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggning- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland H 2 300 726 (701 k 27/00) ja H 2 301 178

Sveitsi - Schweiz (C0161/08)

Tanska - Danmark _____

USA P 3 490 821 (C0161/07) ja 3 615 298 (C0161/08)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkittä hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

Sam Tuh

Allekirjoitus