РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 783 379**(13) **C1**

(51) МПК
C01B 3/08 (2006.01)
B01J 19/10 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
B82Y 99/00 (2011.01)
C01F 7/42 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 3/08 *(2022.05);* ***B01J 19/10*** *(2022.05);* ***B01J 19/121*** *(2022.05);* ***B82Y 99/00*** *(2022.05);* ***C01F 7/42*** *(2022.05);* ***Y02E 60/36*** *(2022.05)*

(21)(22) Заявка: **2021135313, 29.11.2021**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2021

Дата регистрации:
11.11.2022

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **29.11.2021**

(45) Опубликовано: **11.11.2022** Бюл. № **32**

Адрес для переписки:
650000, г. Кемерово, пр-кт Советский, 18, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук", Крафт Ярослав Валерьевич

(72) Автор(ы):
Крафт Ярослав Валерьевич (RU),
Адуев Борис Петрович (RU),
Нурмухаметов Денис Рамильевич (RU),
Нелюбина Наталья Васильевна (RU),
Исмагилов Зинфер Ришатович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук" (ФИЦ УУХ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ESCOBAR-ALARCON L.et al., Hydrogen production by ultrasound assisted liquid laser ablation of Al, Mg and Al-Mg alloys in water, Applied Surface Science, 2019, v. 478, pp. 189-196. RU 2350563 C2, 27.03.2009. RU 2129169 C1, 20.04.1999. SU 957525 A1, 07.12.1982. CN 111498803 A, 07.08.2020. JP 2009269789 A, 19.11.2009.**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в автономной энергетике, в энергоустановках с электрохимическими генераторами, в химической промышленности. Способы получения водорода включают взаимодействие частиц алюминия сферической формы с водой. При этом готовят алюмоводную суспензию с массовой долей частиц алюминия 0,01-10% и проводят ультразвуковую обработку суспензии. На частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, воздействуют сфокусированным импульсным лазерным излучением с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 0,005-0,999 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц с образованием газообразного водорода. В другом варианте воздействуют сфокусированным импульсным лазерным излучением с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 1-150 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц. В третьем варианте на частицы алюминия воздействуют сфокусированным непрерывным лазерным излучением с длиной волны 350-1064 нм, мощностью 10-1000 Вт. Изобретения позволяют упростить процесс получения водорода и используемое оборудование, увеличить скорость получения водорода. 3 н.п. ф-лы, 5 ил., 4 пр.

RU 2783379 C1

RU 2783379 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 783 379**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C01B 3/08 (2006.01)
B01J 19/10 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
B82Y 99/00 (2011.01)
C01F 7/42 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C01B 3/08 *(2022.05);* ***B01J 19/10*** *(2022.05);* ***B01J 19/121*** *(2022.05);* ***B82Y 99/00*** *(2022.05);* ***C01F 7/42*** *(2022.05);* ***Y02E 60/36*** *(2022.05)*

(21)(22) Application: **2021135313, 29.11.2021**

(24) Effective date for property rights:
29.11.2021

Registration date:
11.11.2022

Priority:
(22) Date of filing: **29.11.2021**

(45) Date of publication: **11.11.2022** Bull. № **32**

Mail address:
650000, g. Kemerovo, pr-kt Sovetskij, 18, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj issledovatelskij tsentr uglya i uglekhimii Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk", Kraft Yaroslav Valerevich

(72) Inventor(s):
Kraft Yaroslav Valerevich (RU),
Aduev Boris Petrovich (RU),
Nurmukhametov Denis Ramilevich (RU),
Nelyubina Natalya Vasilevna (RU),
Ismagilov Zinfer Rishatovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj issledovatelskij tsentr uglya i uglekhimii Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk" (FITS UUKH SO RAN) (RU)

(54) METHOD FOR HYDROGEN PRODUCTION (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: power engineering.

SUBSTANCE: invention can be used in stand-alone power generation, in power plants with electrochemical generators, in the chemical industry. Methods for producing hydrogen include the interaction of spherical aluminum particles with water. At the same time, an aluminum-water suspension is prepared with a mass fraction of 0.01-10% aluminum particles and ultrasonic treatment of the suspension is carried out. Aluminum particles in an aluminum-water suspension are exposed to focused pulsed laser radiation with a wavelength of 450-1064 nm, a pulse duration of 0.005-0.999 microseconds, an energy density of 0.5-50 J/cm^2, a pulse repetition frequency of 1-100 Hz with the formation of hydrogen gas. In another variant, focused pulsed laser radiation with a wavelength of 450-1064 nm, pulse duration of 1-150 microseconds, energy density of 0.5-50 J/cm^2, pulse repetition rate of 1-100 Hz is applied. In the third variant, aluminum particles are exposed to focused continuous laser radiation with a wavelength of 350-1064 nm, with a power of 10-1000 Watts.

EFFECT: inventions make it possible to simplify the process of obtaining hydrogen and the equipment used, to increase the rate of hydrogen production.

3 cl, 5 dwg, 4 ex

RU 2783379 C1

RU 2783379 C1

Изобретение относится к способу получения водорода из воды путем взаимодействия металлического алюминия с водой и может быть использовано для получения водорода в сфере автономной энергетики, в энергоустановках с электрохимическими генераторами, в химической промышленности. Помимо этого, предлагаемый способ получения водорода может использоваться в различных термогенераторах (газовых горелках, устройствах газосварки и т.д.), использующих в качестве горючего вещества водород.

Известен способ получения водорода, гидроксида и оксида алюминия за счет гидролиза алюминия, легированного висмутом или свинцом [RU 2356830, C01B 3/08, 27.05.2009]. Добавки висмута и свинца приводят к искажению структуры алюминия, возникновению в ней напряжений, которые приводят к возникновению дефектов в оксидной пленке. К недостаткам способа следует отнести его высокую стоимость, определяемую значительной ценой исходного сырья - легированных дисперсных частиц алюминия.

Известен способ получения водорода путем гидролиза дисперсных частиц алюминия в реакционном сосуде, который заполнен водным раствором едкого натра [RU 2545290, C01B 3/08, 27.03.2015]. Водная суспензия алюминия перед подачей в реакционный сосуд загущается модифицированной полиакриловой кислотой или агар-агаром. Недостатками данного способа являются: наличие едкого натра и необходимость загущения суспензии для обеспечения равномерного распределения частиц алюминия в реакционном сосуде. Эти недостатки приводят к необходимости использования конструкционных материалов, стойких к едкому натру, и к техническому усложнению способа получения водорода.

Известны гидролизные способы получения водорода, в которых алюминиевая мишень, помещенная в воду, подвергается воздействию импульсного лазерного излучения [CN 111498803, C01B 3/08, 07.08.2020, CN 111217328, C01B 3/08, 02.06.2020]. Мишень изготавливается из дисперсных частиц алюминия путем прессования в цилиндры, кубы, пластины или диски [CN 111498803, C01B 3/08, 07.08.2020]. Либо в качестве мишени используется алюминиевый стержень [CN 111217328, C01B 3/08, 02.06.2020]. Для обеспечения равномерного облучения всей поверхности мишени применяются технические средства, позволяющие передвигать или мишень, или сам источник излучения. При воздействии лазерного излучения, в результате абляции, осуществляется унос частиц алюминия с поверхности мишени [CN 111498803, C01B 3/08, 07.08.2020] или осуществляется удаление оксидной пленки с поверхности алюминия [CN 111217328, C01B 3/08, 02.06.2020]. Для предотвращения образования оксидной пленки используют модифицирующие добавки $BiCl_3$ и $SnCl_2$, а для увеличения скорости реакции используют добавки индия и галлия [CN 111498803, C01B 3/08, 07.08.2020]. В известном способе [CN 111217328, C01B 3/08, 02.06.2020], в качестве фоточувствительного катализатора, используются добавки оксида титана, тантала, ниобия и нитриды тербия. К недостаткам способов следует отнести: неполноту окисления массивной мишени водой, техническую сложность, обусловленную необходимостью равномерного облучения поверхности мишени и изменения положения мишени или источника излучения, высокую стоимость используемых модифицирующих добавок и катализаторов.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является гидролизный способ получения водорода [Escobar-Alarcón L, Iturbe-García JL, Gonzalez-Zavala F., Solis-Casados DA, Perez-Hernandez R, Haro-Poniatowski E. Hydrogen production by ultrasound assisted liquid laser ablation of Al, Mg and Al-Mg alloys in water. Appl Surf Sci 2019;478:189-96.], в котором массивные металлические мишени, изготовленные из Al, Mg или

алюминиево-магниевого сплава помещаются в реакционный сосуд, заполненный дистиллированной водой, и подвергаются импульсному лазерному воздействию с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 5 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. Мишени размером 12×12×20 мм изготавливаются плавлением Al и Mg чистотой 99,8% в атмосфере аргона с последующей их гомогенизацией термической обработкой при 300°С в течение 72 ч. При воздействии лазерного излучения, в результате абляции, осуществляется унос частиц мишени в объем реакционного сосуда. При этом, через несколько минут воздействия лазерного излучения образуется коллоидный раствор, препятствующий прямому воздействию лазерного излучения на мишень, что приводит к уменьшению скорости образования водорода. К недостаткам следует отнести: неполноту окисления массивной металлической мишени водой, необходимость использования высокой плотности энергии лазерного излучения, достигающей 77 Дж/см^2, уменьшение скорости образования водорода с течением времени.

Из анализа уровня техники следует, что известные в настоящее время способы являются малопроизводительными, либо технически сложными.

Настоящее изобретение направлено на создание высокопроизводительного способа, позволяющего получать водород.

Технический результат предлагаемого способа получения водорода заключается в упрощении как процесса получения водорода, так и используемого оборудования для получения водорода, а также в увеличении скорости получения водорода.

Технический результат достигается способом получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия с водой, заключающимся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного импульсного лазерного излучения с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 0,005-0,999 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц, с образованием газообразного водорода.

Также технический результат достигается вторым вариантом способа получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия с водой, заключающимся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного импульсного лазерного излучения с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 1-150 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц, с образованием газообразного водорода.

Технический результат достигается третьим вариантом способа получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия с водой, заключающимся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного непрерывного лазерного излучения с длиной волны 350-1064 нм, мощностью 10-1000 Вт с образованием газообразного водорода.

Указанный технический результат достигается также тем, что в качестве твердого агента используют частицы алюминия сферической формы размером 0,020-0,999 мкм или 1-10 мкм.

Сущность предлагаемого способа поясняется Фиг. 1, где: 1 - источник лазерного

излучения: импульсный YAG:Nd^{3+} лазер (1064 нм или 532 нм, 0,014 мкс или 120 мкс, 10 Гц) или твердотельный лазер с диодной накачкой (808 нм, CW, 10 ВТ), или твердотельный лазер с диодной накачкой (450 нм, CW, 20 ВТ); 2 - нейтральные светофильтры; 3 - линза (f=100 см); 4 - реакционный сосуд; 5, 6, 7 - краны; 8 - блок подготовки алюмоводной суспензии; 9 - блок конденсации паров воды, 10 - блок мембранной очистки водорода, 11 - блок выделения продуктов окисления алюминия водой.

Предлагаемое устройство для получения водорода содержит источник лазерного излучения (1). Плотность энергии регулируется с помощью нейтральных светофильтров (2). Луч лазера через линзу (3) направляется перпендикулярно боковой поверхности реакционного сосуда (4). Ввод лазерного излучения осуществляется через входное оптическое окно. Диаметр пучка на боковой поверхности реакционного сосуда составляет 5 мм. В реакционном сосуде сделаны три герметизированных вывода, которые соединены с блоком подготовки алюмоводной суспензии (8), блоком конденсации паров воды (9), соединенным с блоком мембранной очистки водорода (10) и блоком выделения продуктов окисления алюминия (11) кранами (5), (6) и (7) соответственно.

Предлагаемый способ получения водорода осуществляют следующим образом. В блоке подготовки алюмоводной суспензии (8) осуществляют подготовку алюмоводной суспензии с заданной массовой долей частиц алюминия, затем, для равномерного распределения частиц алюминия в объеме, алюмоводную суспензию подвергают ультразвуковой обработке. Из блока подготовки алюмоводной суспензии (8), с использованием крана (5), суспензию подают в реакционный сосуд (4). Перпендикулярно боковой поверхности реакционного сосуда (4) направляют сфокусированный лазерный пучок. При воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности излучение поглощается непосредственно частицами алюминия. Наряду с этим происходит их нагрев, расширение и увеличение объема частицы алюминия. В результате происходит нарушение целостности наружной оксидной оболочки. В зоне реакции возникают продольные и поперечные акустические волны, происходит интенсивное перемешивание суспензии, в область поглощения лазерного излучения попадают новые частицы алюминия. При воздействии лазерных импульсов микросекундной длительности или непрерывным лазерным изучением механизм воздействия на частицы алюминия комбинированный. Лазерное излучение поглощается частицами алюминия, которые, в результате теплоотвода, нагревают суспензию. По мере увеличения температуры суспензии скорость реакции возрастает.

Образующийся в результате лазерного воздействия газ с использованием крана (6) направляют в блок конденсации паров воды (9) и далее в блок мембранной очистки водорода (10). Рабочую жидкость отделяют от продуктов окисления алюминия путем седиментации или центрифугирования рабочей жидкости в блоке выделения продуктов окисления алюминия (11). Очищенную рабочую жидкость повторно используют для подготовки алюмоводной суспензии. Затем в реакционный сосуд снова подают алюмоводную суспензию, и процесс периодически повторяется.

Ниже приведены конкретные примеры использования предлагаемого способа.

Пример 1. В качестве твердого агента используют сферические частицы алюминия размером 0,020-0,999 мкм. Источник импульсного лазерного излучения (450-1064 нм, 0,005-0,999 мкс, 1-100 Гц, 0,5-50 Дж/$см^2$).

Пример 2. В качестве твердого агента используют сферические частицы алюминия размером 0,020-0,999 мкм. Источник импульсного лазерного излучения (450-1064 нм,

1-150 мкс, 1-100 Гц, 0,5-50 Дж/см^2).

Пример 3. В качестве твердого агента используют сферические частицы алюминия размером 0,020-0,999 мкм. Источник непрерывного лазерного излучения (350-1064 нм, 10-1000 Вт).

Пример 4. В качестве источника лазерного излучения используют источник, описанный в примере 1. В качестве твердого агента используют сферические частицы алюминия размером 1-10 мкм.

Предлагаемый способ получения водорода апробирован в лабораторных условиях.

На фиг. 2 представлена зависимость выхода водорода от времени при облучении суспензии наночастиц 0,03% Al (0,09-0,11 мкм) в воде наносекундными импульсами лазера (1064 нм, 0,014 мкс, 10 Гц) с различными плотностями энергии.

Время достижения максимального выхода водорода зависит от плотности энергии лазерного излучения H и изменяется от 60 мин при H=0,5 Дж/см^2 до 3,5 мин при H=6,0 Дж/см^2 (1064 нм, 0,014 мкс, 10 Гц).

На фиг. 3 представлена зависимость выхода водорода от времени при облучении суспензии наночастиц 0,03% Al (0,09-0,11 мкм) в воде наносекундными импульсами лазера (532 нм, 0,014 мкс, 10 Гц) с различными плотностями энергии.

Необходимо отметить, что скорость получения водорода при плотности энергии лазерного излучения H - 6,0 Дж/см^2 (532 нм, 0,014 мкс, 10 Гц) достигает $11 \cdot 10^{-3} \frac{л}{с \cdot г}$, что превосходит скорость получения водорода в способе-прототипе ($8{,}3 \cdot 10^{-3} \frac{л}{с \cdot г}$.), при этом в способе-прототипе плотность энергии лазерного излучения достигает 77,0 Дж/см^2 [Escobar-Alarcón L, Iturbe-García JL, Gonzalez-Zavala F., Solis-Casados DA, Perez-Hernandez R, Haro-Poniatowski E. Hydrogen production by ultrasound assisted liquid laser ablation of Al, Mg and Al-Mg alloys in water. Appl Surf Sci 2019;478:189-96.].

На фиг. 4 представлена зависимость выхода водорода от времени при облучении суспензии наночастиц 0,03% Al (0,09-0,11 мкм) в воде непрерывным лазерным излучением (808 нм, 10 Вт и 450 нм, 20 Вт) и при воздействии микросекундными импульсами лазера (1064 нм, 120 мкс, 10 Гц), где CW - непрерывное лазерное излучение.

На фиг. 1-4 содержание металлического алюминия в наночастицах составляло (65,0±0,6) масс. %.

На фиг. 5 представлена зависимость выхода водорода от времени при облучении суспензии частиц 0,02% Al (1-10 мкм) в воде наносекундными импульсами лазера (1064 нм, 0,014 мкс, 10 Гц, 2 Дж/см^2).

На фиг. 5 содержание металлического алюминия в частицах составляло (98,0±0,5) масс. %.

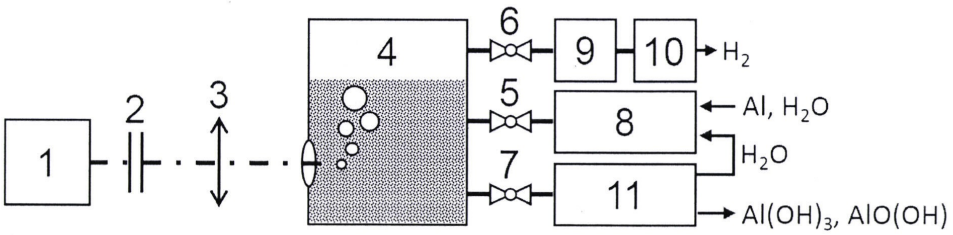
(57) Формула изобретения

1. Способ получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия сферической формы размером 0,020-0,999 мкм или 1-10 мкм с водой, заключающийся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного импульсного лазерного излучения с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 0,005-0,999 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц с образованием газообразного водорода.

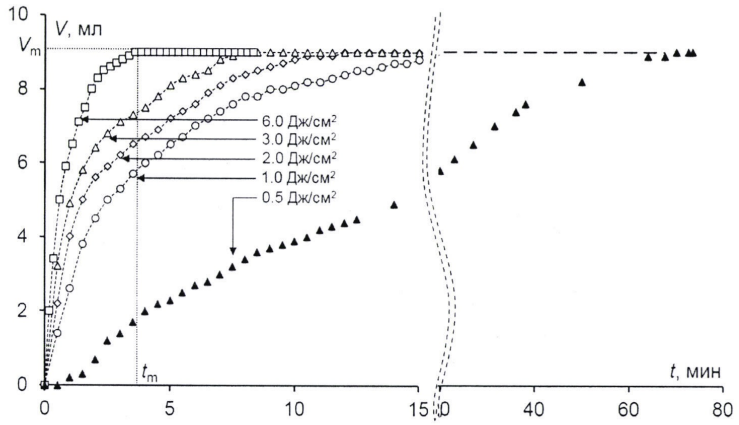
2. Способ получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия сферической формы размером 0,020-0,999 мкм с водой, заключающийся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного импульсного лазерного излучения с длиной волны 450-1064 нм, длительностью импульса 1-150 мкс, плотностью энергии 0,5-50 Дж/см^2, частотой следования импульсов 1-100 Гц с образованием газообразного водорода.

3. Способ получения водорода путем взаимодействия частиц алюминия сферической формы размером 0,020-0,999 мкм с водой, заключающийся в приготовлении алюмоводной суспензии с массовой долей частиц алюминия 0,01-10%, ультразвуковой обработке алюмоводной суспензии, воздействии на частицы алюминия, находящиеся в алюмоводной суспензии, сфокусированного непрерывного лазерного излучения с длиной волны 350-1064 нм, мощностью 10-1000 Вт с образованием газообразного водорода.

1

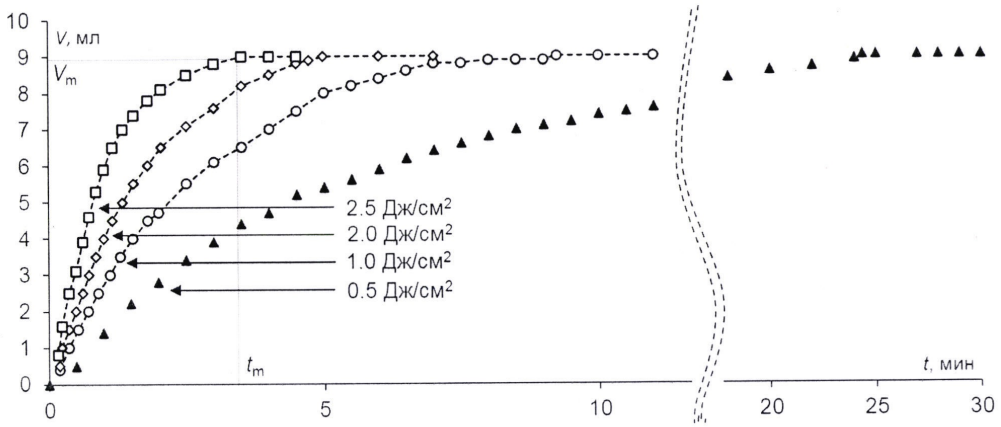

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
H_2
Al, H_2O
H_2O
$Al(OH)_3$, AlO(OH)

Фиг. 1

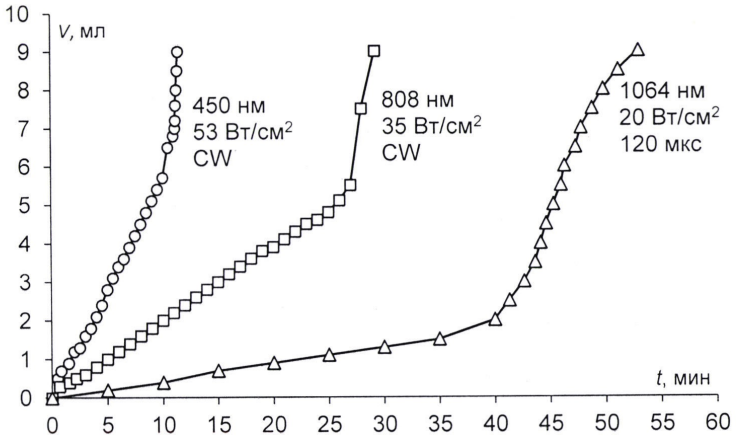

V, мл
V_m
t_m
t, мин
6.0 Дж/см²
3.0 Дж/см²
2.0 Дж/см²
1.0 Дж/см²
0.5 Дж/см²
0
2
4
6
8
10
0
5
10
15
40
60
80

Фиг. 2

2

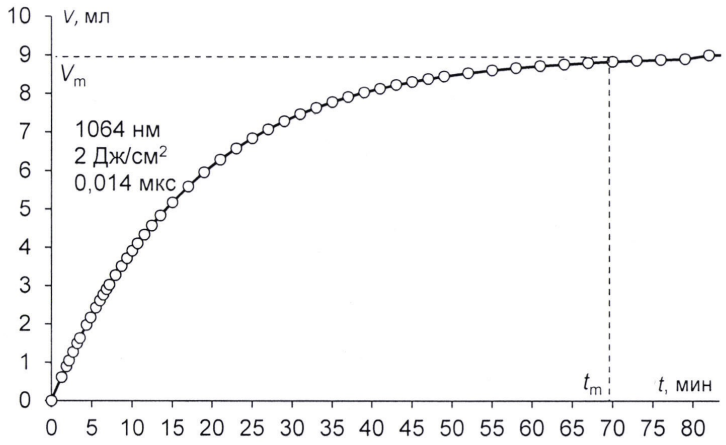

V, мл
V_m
2.5 Дж/см²
2.0 Дж/см²
1.0 Дж/см²
0.5 Дж/см²
t_m
t, мин

Фиг. 3


V, мл
450 нм
53 Вт/см²
CW
808 нм
35 Вт/см²
CW
1064 нм
20 Вт/см²
120 мкс
t, мин

Фиг. 4

3


V, мл
V_m
1064 нм
2 Дж/см^2
0,014 мкс
t_m
t, мин
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80

Фиг. 5