



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

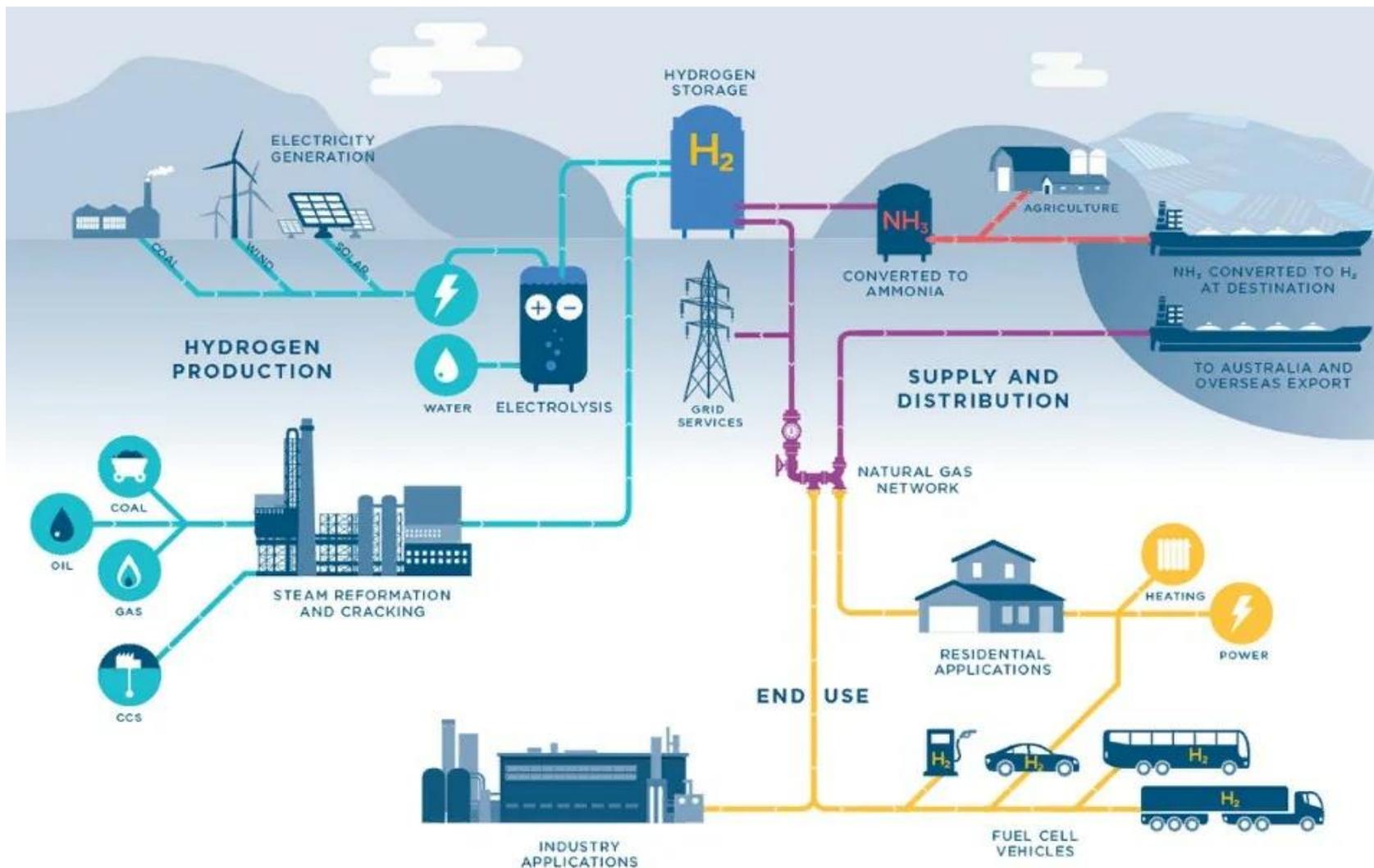
КРУПНОТОННАЖНЫЙ ВОДОРОД ДЛЯ НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ: РЕЗУЛЬТАТЫ НИОКР В РАМКАХ ПРОЕКТА НТИ

Яковлев Вадим Анатольевич



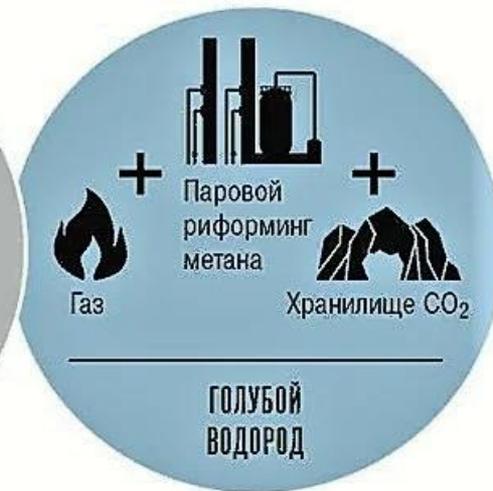
Шерегеш
29 ноября 2023 г.

Основная концепция использования водорода в Европе



Водород производится на электролизерах при помощи энергии ВИЭ, а также угольных и газовых станций. Помимо этого, водород и сырьё для его производства (аммиак) импортируются. Сырьё перерабатывается в дополнительный объём водорода, который через существующие газопроводы поступает потребителям (в том числе и вместе с природным газом).

Цвета производимого водорода

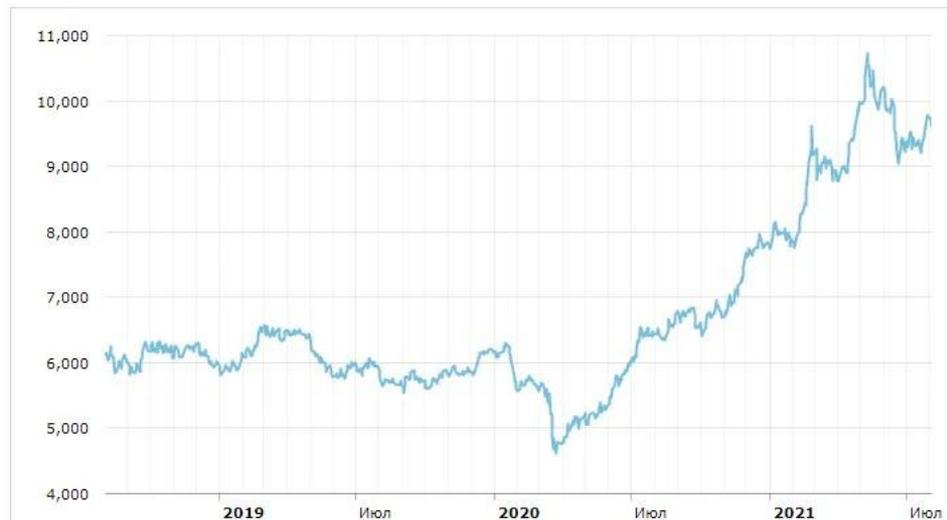


Есть ещё другой тип — **"коричневый" водород**. Это такой же водород, как и "серый", но с использованием лигнита (бурого угля) вместо природного газа.

Массово производить "зелёный" водород с помощью солнечных и ветряных электростанций слишком дорого

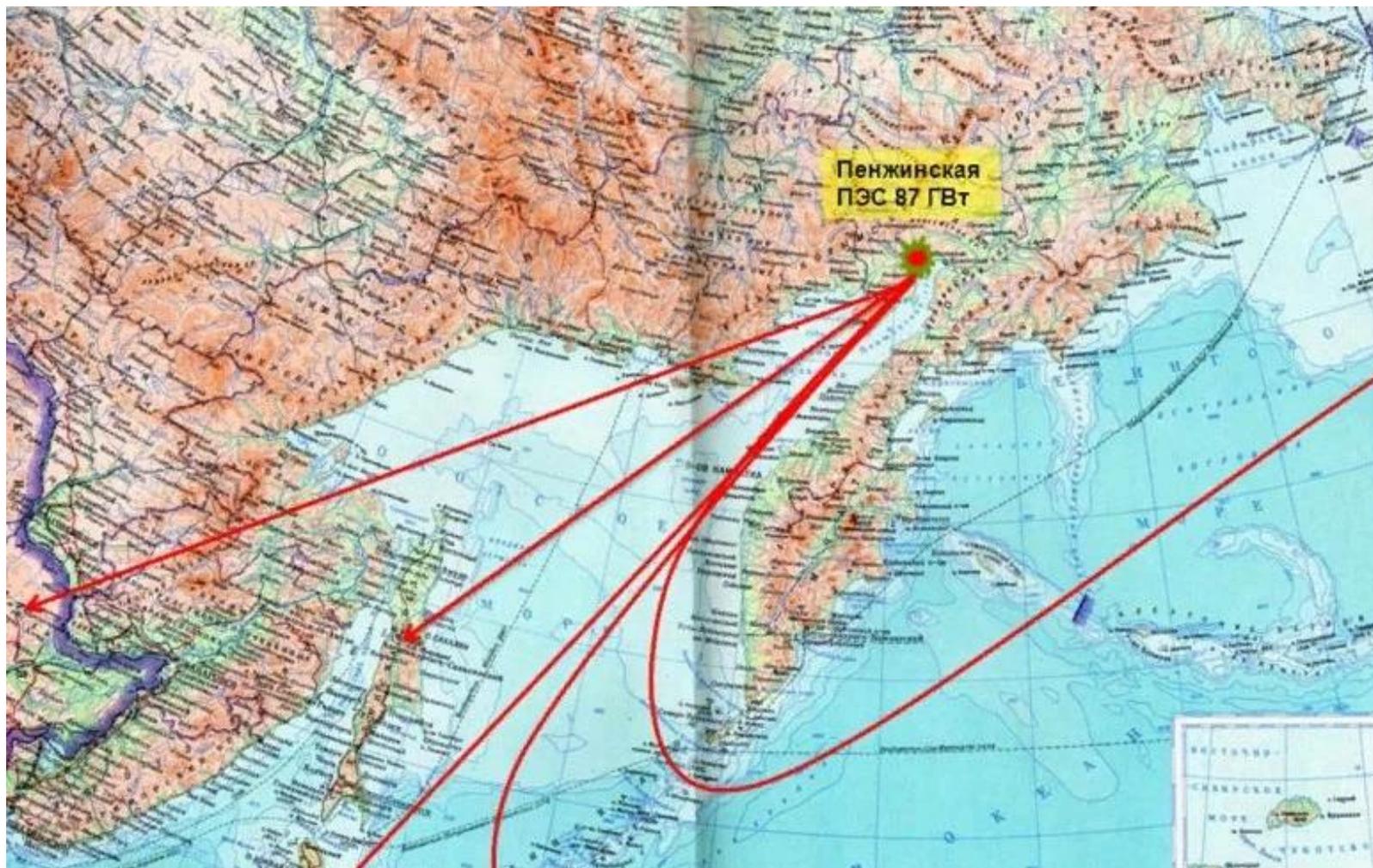
Сегодня производство "голубого" водорода в 3-4 раза выгоднее производства "зелёного", даже учитывая углеродный налог.

Динамика роста цены на медь за тонну в долларах США. Лондонская биржа.



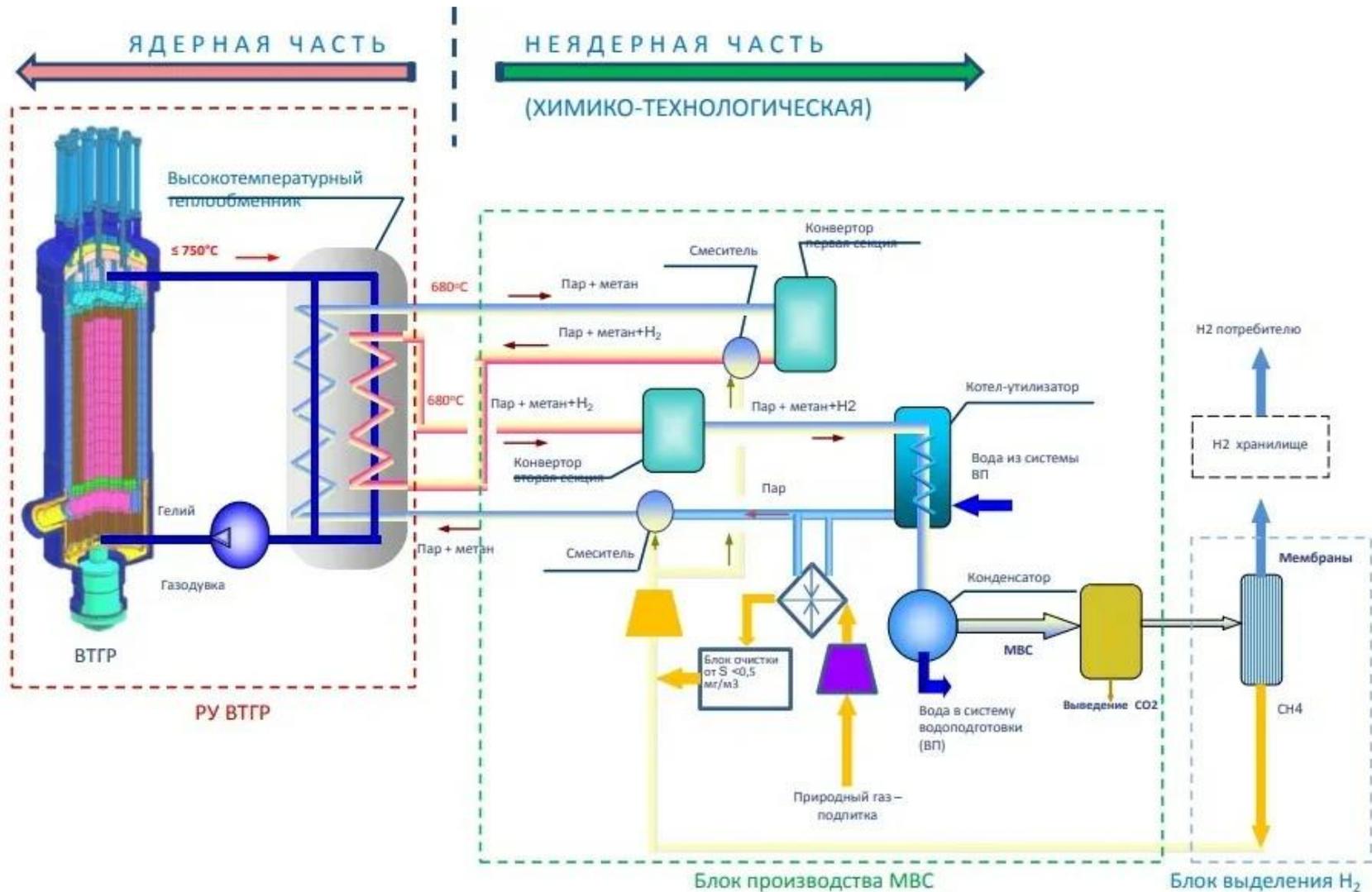
Зеленый водород. Приливная энергия в водород

Одним из проектов по производству массового и дешёвого "зелёного" водорода является строительство приливной электростанции в акватории Пенжинской губы



Желтый водород. Атомная энергия в водород

В "Росатоме" с 2010 года разрабатывается технология производства водорода с помощью высокотемпературных гелиевых ядерных реакторов. Первая подобная станция должна появиться в 2030 году.



Из серого в голубой водород

CCS: Улавливание и захоронение CO₂- позволяет радикально снизить углеродный след, а так же обеспечить необходимое для проектов CCU производство низкоуглеродного водорода из природного газа

Направления функциональной утилизации **CCS**



CCUS: CCS+ CO₂ как ресурс для получения полезных продуктов и услуг

Стоимость избавления от CO₂ 50-80 USD/т

Примеры проектов

Название проекта	Страна	Показатель улавливания
Tomakomai	Япония	0,1 млн т/год
Drax BECCS	Великобритания	0,3-1 т/день
Northern Light	Северное море, Норвегия	1 этап: 1,5 млн т/год 2 этап: 5 млн т/год

Основные ограничения

- Отсутствие дополнительного государственного финансирования проектов по улавливанию и захоронению CO₂
- Отсутствие регулирования и ценообразования на CO₂

Ключевые факторы конкурентоспособности

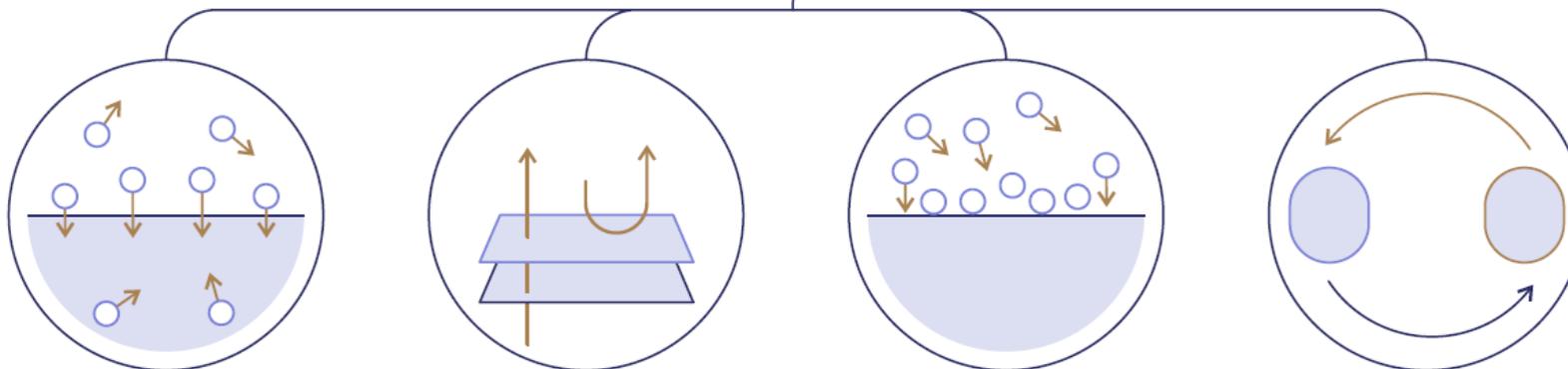
- **CCS- доступное решение для декарбонизации и производства водорода для развития технологий CCU**
- Возможность использования отработанных газовых и нефтяных месторождений для захоронения CO₂

В 2020 г. мощность улавливания CO₂ на энергетических и промышленных объектах в мире составила 40 млн т/год.

Из серого в голубой водород

Технологии улавливания CO₂

ПУТИ УЛАВЛИВАНИЯ CO₂



АБСОРБЦИЯ

- Амины
- Щёлочи
- Ионные жидкости
- Аммиак

МЕМБРАНЫ

- Неорганические
- Полимерные
- Облегчённый транспорт
- Смешанные матрицы

АДСОРБЦИЯ

- Цеолиты
- Углеродные
- Металл-органика / пористые полимеры
- Оксиды металлов
- Нанесённые амины

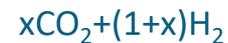
ХИМИЧЕСКОЕ ЦИКЛИРОВАНИЕ

- Сжигание
- Риформинг

CCUS и производство «голубого» водорода

Получение водорода

Топливо



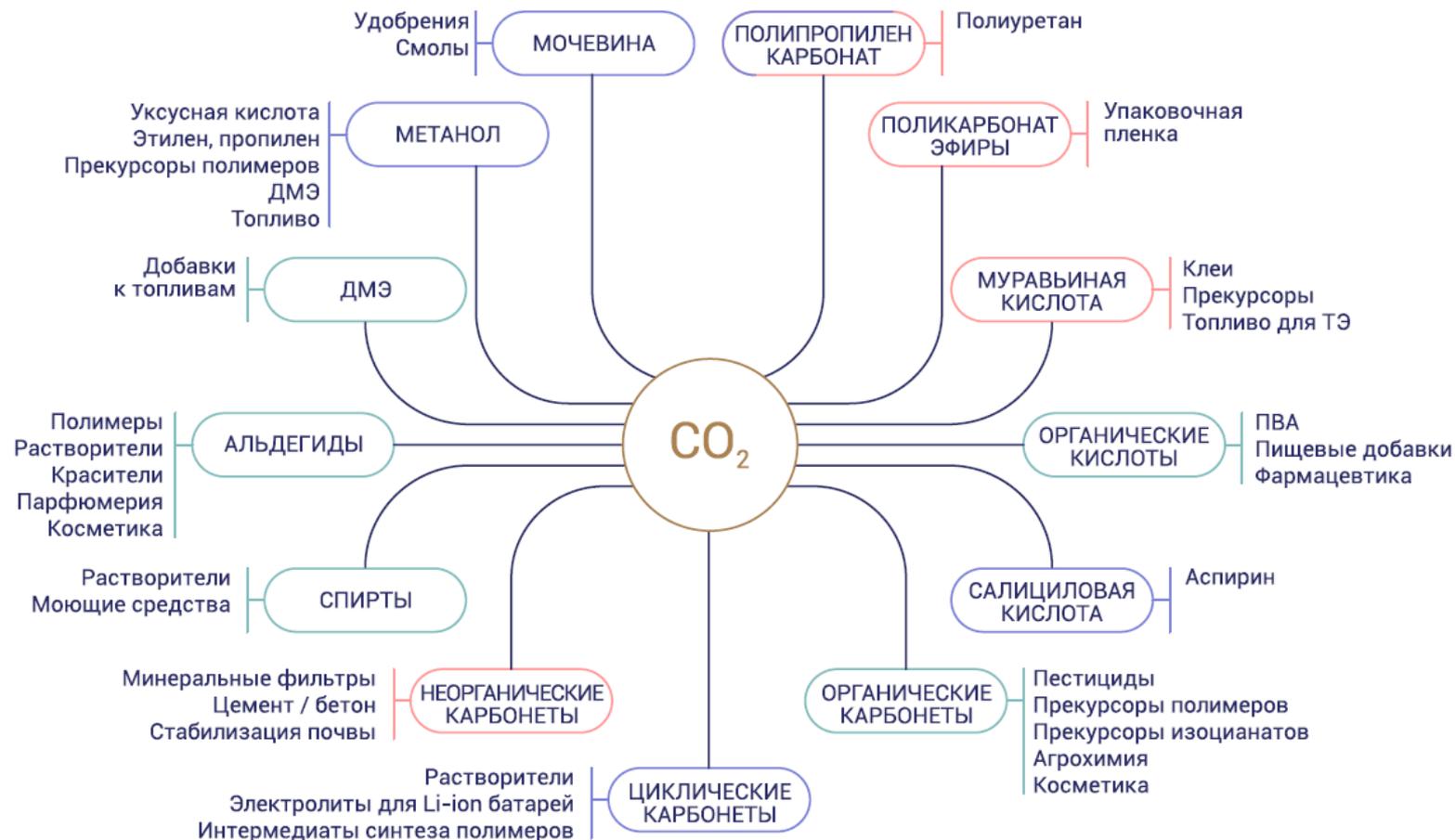
1. КЦА=40-45%-CO₂+H₂
2. Аминная очистка
3. 1 или 2+ Ожижение

9.2-12 кг CO₂ на 1 кг водорода
 Низкоуглеродный водород- снижение на 60%
 Стандартный SRM/CCS=3-4.4 кг

	Криогенное выделение CO ₂	КЦА для CO ₂ , с концентр. поток	Аминная очистка после ПР	Аминная очистка отходящие газы
% выделяемого CO ₂	>99%	>99%	>99%	90-99%
Форма выделения CO ₂	жидкий	газ (2-5 атм.)	газ (5-15 атм.)	газ
Получение CO ₂ выс. чистоты	да	нет	нет	нет
Использование пара	нет	нет	да	да
Выход водорода	+10%	-	-1%	нет
Расходы	средние	низкое	средние	высокие
Издержки CO ₂ \$ за 1 т.	20-40	35-50	45-60	70-100

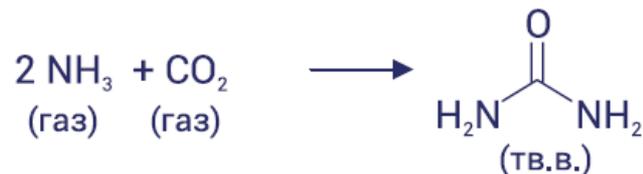
Каталитические методы переработки углекислого газа в полезные продукты

Продукция получаемая при переработке CO₂



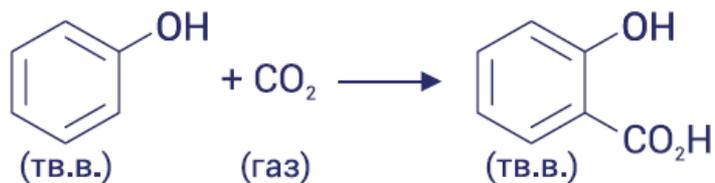
Промышленные процессы переработки CO₂

1



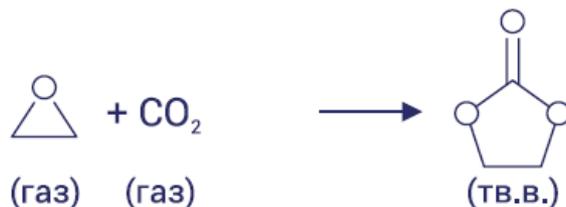
$\Delta H = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (1922г.)

2



$\Delta H = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (1890г.)
Салициловая кислота

3



$\Delta H = -144 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (с 50-х г.)
Этиленкарбонат (растворитель)

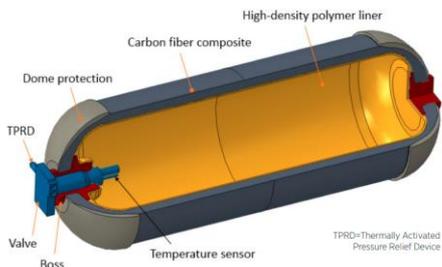
4



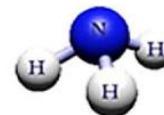
$\Delta H = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$
в промышленности (2011г.)

Подходы к аккумулированию и хранению водорода

Сжатый и **жидкий** водород (CGH₂, LH₂)

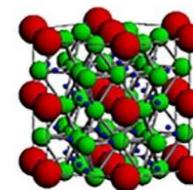


Аммиак, CH₃OH, HCOOH

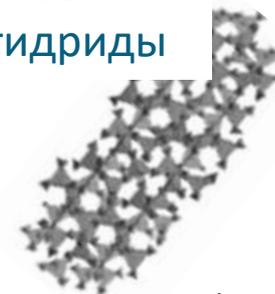


Хранение
H₂

Гидриды металлов
Комплексные гидриды

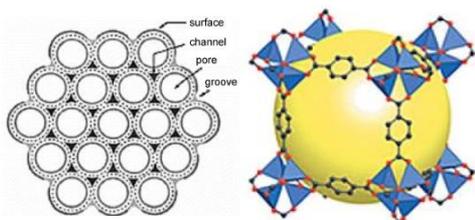


LaNi₅H₆



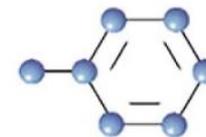
Mg(BH₄)₂

Физадсорбция в пористых материалах



MOF-5

Жидкие органические носители водорода (**ЖОНВ**)



ЖИДКИЙ ВОДОРОД КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ И ЭФФЕКТИВНОЕ ТОПЛИВО



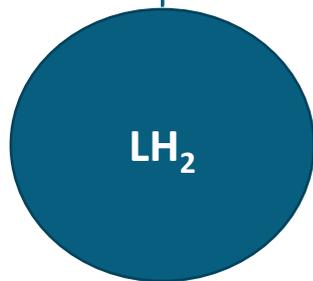
Автотранспорт

Авиа транспорт



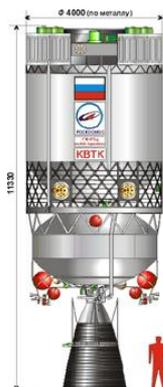
Битопливный BMW Hydrogen 7, оснащен баком с бензином и ЖВ

Суда на водородном топливе
Концепция Ulstein

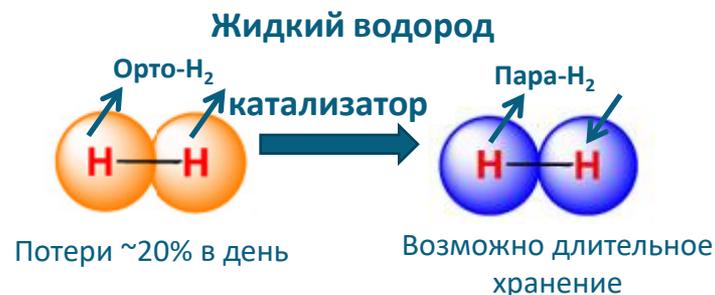


Ту-155 на водородном топливе

Ракетоносители Ангара тяжелого и сверхтяжелого класса



ЖИДКИЙ ПАРА-ВОДОРОД ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ



Обычный водород при н.у. состоит из 75% Орто-Н₂ и 25% Пара-Н₂

При охлаждении водорода его состав сохраняется.

Равновесное содержание Пара-Н₂ при 20К соответствует 99, 82%.

Это приводит к самопроизвольному медленному (~1%/час) переходу жидкого Орто-Н₂ в Пара-Н₂ с выделением тепла (1,4 кДж/моль).

Следствием является разогрев и испарение жидкого водорода.

Потери составляют ~ 20% в сутки.

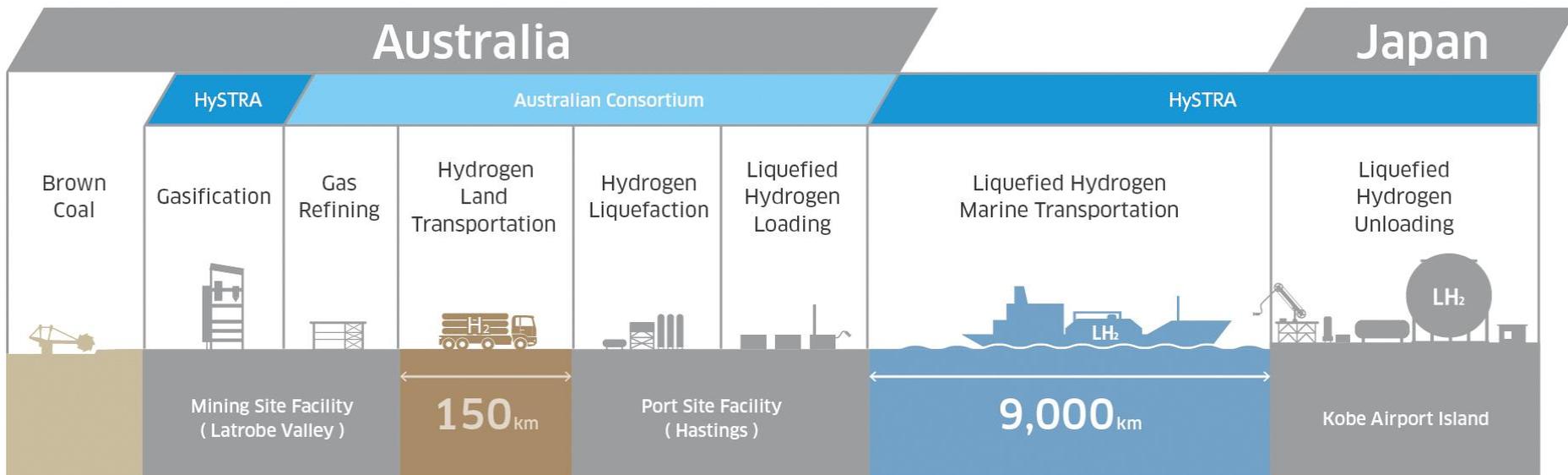
Чтобы жидкий водород не испарялся процесс охлаждения водорода совмещают с каталитическим процессом его Орто-Пара конверсии на гетерогенных катализаторах, которые ускоряют Орто-Пара конверсию.

Активны катализаторы, содержащие Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cd, W, C, PЗЭ, Ag, Rb, др.

ПРИМЕР РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ПАРА-ВОДОРОДА И ЕГО ТРАНСПОРТИРОВКИ В КРУПНЫХ МАСШТАБАХ

Примером служит первая и уже действующая в мире крупномасштабная цепочка от производства голубого водорода и его ожижения в Австралии (Штат Виктория) до поставки в Японию (Кобе) , реализуемая Японскими компаниями **Kawasaki Heavy Industries, HESC, NEDO, HySTRA** и т.д.

Объем перевозимого жидкого водорода танкером «Suiso Frontier» :
1250 м³ (~90 тонн); в пересчете на газ 1 000 000 м³ .
Танкер спущен на воду 11 декабря 2019 .



Задача НТИ : разработка катализатора орто-пара-конверсии H_2 и катализатор гидрирования кислорода

Каталитическая активность катализаторов в реакции орто-пара конверсии водорода при температуре 77К. Гранулы 3x4 мм, загрузка 3 см³, расход водорода 1.8-2 л/мин.

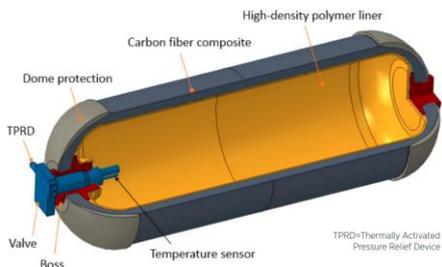
Катализатор	Катализаторы, полученные нанесением на разные носители	Состав катализаторов, масс.%		Объемная константа скорости реакции, K_v [моль/см ³ ·сек]
		NiO	Al ₂ O ₃	
1	NiO/ γ -Al ₂ O ₃	10	90	2.1±0.1
2	NiO/ γ + χ -Al ₂ O ₃	10	90	2.0±0.1

Очистка водорода от примеси кислорода для высокопроцентного никель-содержащего катализатора при разных расходах водорода. Комнатная температура, фракция 0.5-0,25 мм.

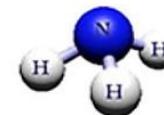
№	Катализатор, полученный гидротермальной обработкой суспензии ЦТА-ГБ в растворе нитрата никеля	Состав катализатора, масс.%		Содержание кислорода в водороде, ppm	Нагрузка на катализатор, час ⁻¹	Содержание кислорода после очистки, ppm
		NiO	Al ₂ O ₃			
3	NiO/ам.-Al ₂ O ₃	42	58	650	3600	0.30
					6000	0.36
					9600	0.65

Подходы к аккумулированию и хранению водорода

Сжатый и жидкий водород (CGH₂, LH₂)

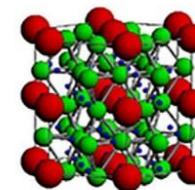


Аммиак, CH₃OH, HCOOH

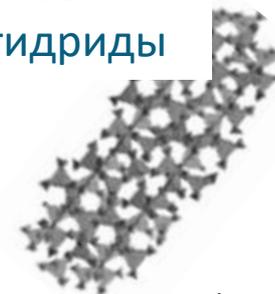


Хранение
H₂

Гидриды металлов
Комплексные гидриды

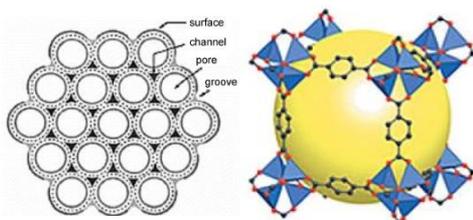


LaNi₅H₆



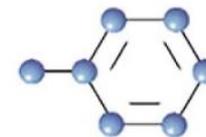
Mg(BH₄)₂

Физадсорбция в пористых материалах



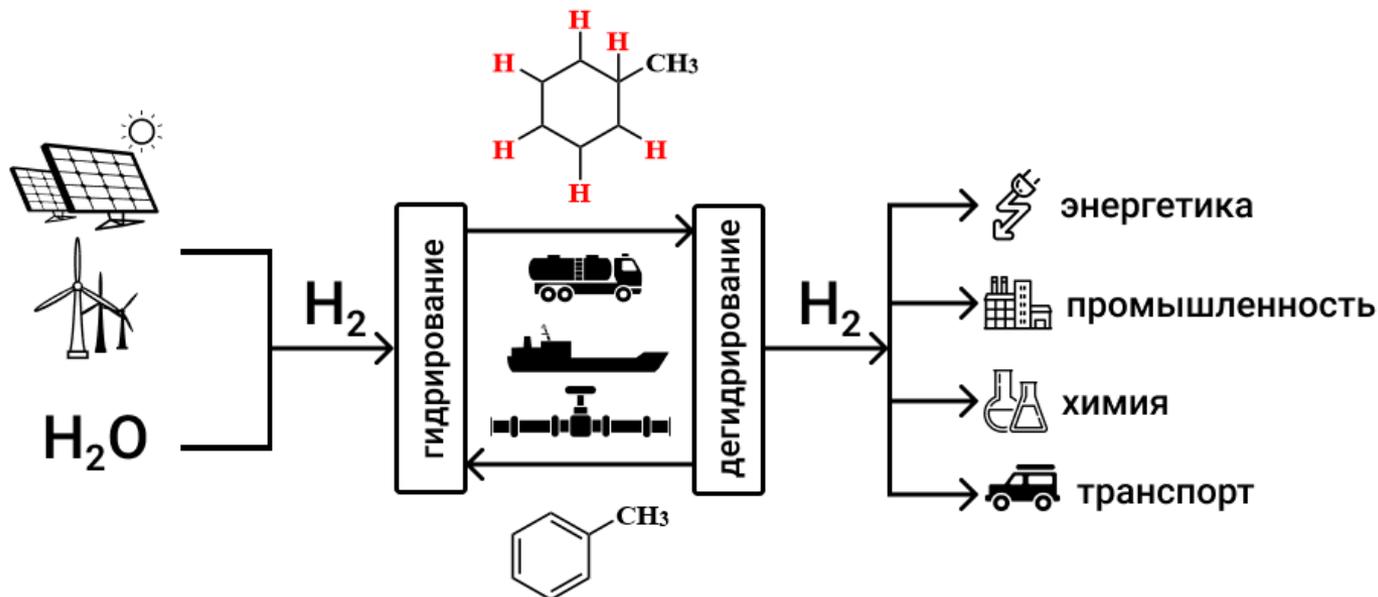
MOF-5

Жидкие органические носители водорода (**ЖОНВ**)



Хранение и транспортировка H₂ в составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ)

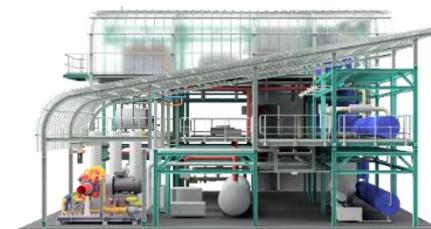
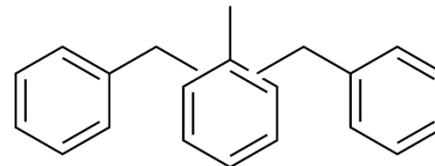
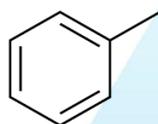
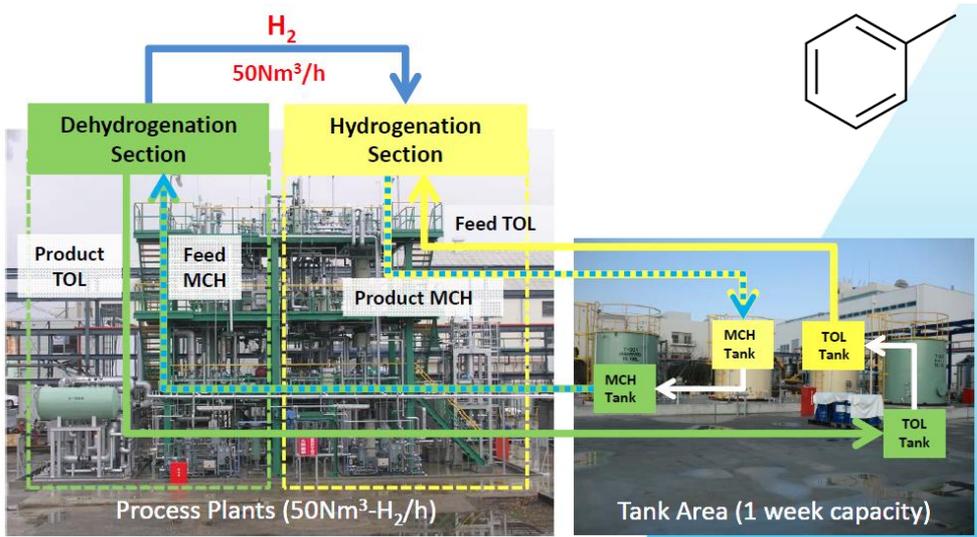
Основная цель: Разработка высокоселективного катализатора дегидрирования ЖОНВ (селективность не менее 99,99%)



Технология ЖОНВ ориентирована на хранение и транспортировку крупнотоннажного водорода как аналог жидкому H₂ и NH₃ и **обеспечивает:**

- ✓ Долгосрочное хранение энергии
- ✓ Извлечение водорода без стадий разделения (N₂/H₂ или CO₂/H₂)
- ✓ Безопасность транспортировки (по сравнению со сжатым/сжиженным H₂)
- ✓ Возможное использование существующей инфраструктуры топлив
- ✓ Возможность многократного использования субстрата-носителя H₂

Промышленная апробация ЖОНВ-технологии

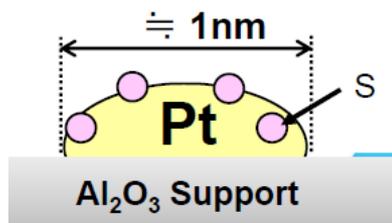


гидрирование: 10-9300 Нм³/час H₂
дегидрирование: 10-720 Нм³/час H₂

гидрирование: 50 Нм³/час H₂
дегидрирование: 50 Нм³/час H₂

Дегидрирование МЦГ:

- Катализатор S-Pt/Al₂O₃
- Давление 0.3 МПа
- Температура ~ 350°C
- Селективность ~ 99 %
- X_{МЦГ} 95 %
- WHSV 2 ч⁻¹



Гидрирование ДБТ:

- Катализатор Pd/Al₂O₃ (Clariant Elemax H)
- Давление 1.5-3.0 МПа
- Температура 200-250°C

Дегидрирование 18Н-ДБТ:

- Катализатор S-Pt/Al₂O₃ (Clariant Elemax D)
- Давление 0.2-0.3 МПа
- Температура 250-300°C

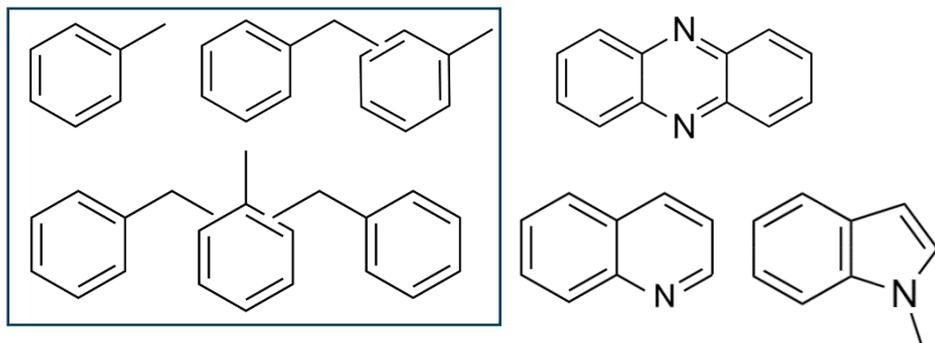
ЖОНВ: Выбор субстрата и катализатора

Требования, предъявляемые к Субстрату и Катализатору

- Массовая ёмкость по водороду >5.5%
- Т(плавления) < Т(среды)
- Т(кип.) > Т(дегидрирования)
- Стабильность при условиях проведения процесса
- Доступность
- Низкая токсичность
- Энтальпия дегидрирования в пределах 40-70 кДж/моль H₂

- Селективность не менее 98%
- Стабильность селективности
- Высокая удельная производительность
- Возможность регенерации

Более 50 пар субстратов протестировано



Дегидрирование:
Pt (циклоалканы)
Pd (гетероциклы)

Гидрирование:
Ru, Ni, Pt, Pd (циклоалканы и гетероциклы)

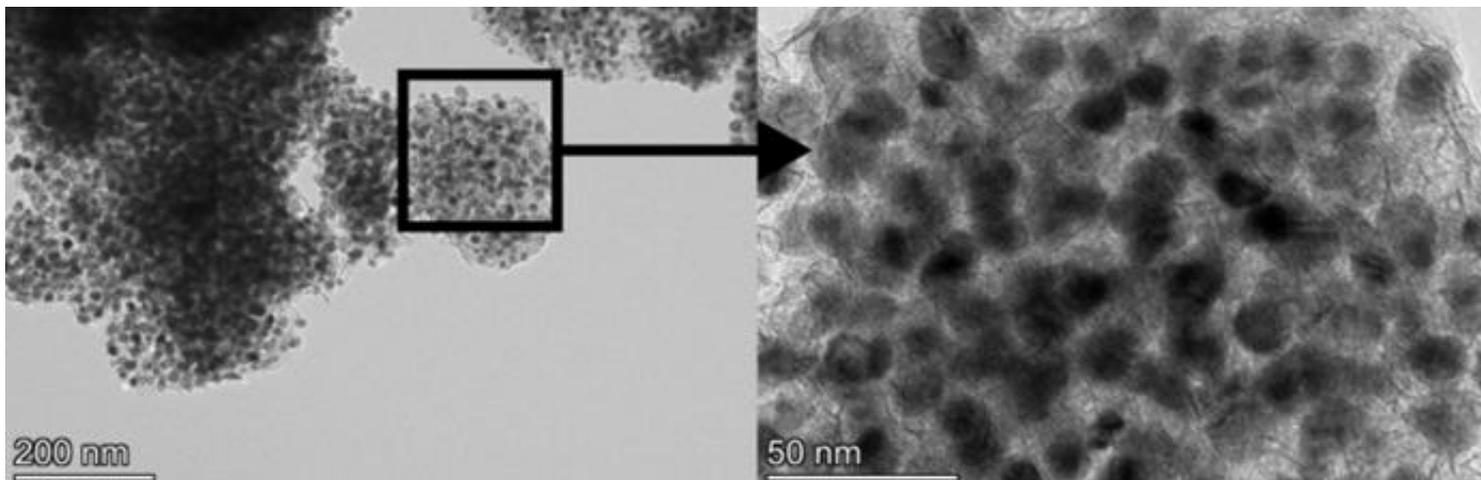


Ni

Высокопроцентная никелевая каталитическая система (ВНКС):

Осаждение $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в присутствии частиц NiCO_3
("Гетерофазная золь-гель методология")
[Ермакова, 2002]

Высокое содержание (до 75 вес.%) частиц
 Ni (5-10 нм) стабилизированных SiO_2
 $S_{\text{ВЕТ}}$ до $300 \text{ м}^2/\text{г}$, S_{Ni} до $20 \text{ м}^2/\text{г}$

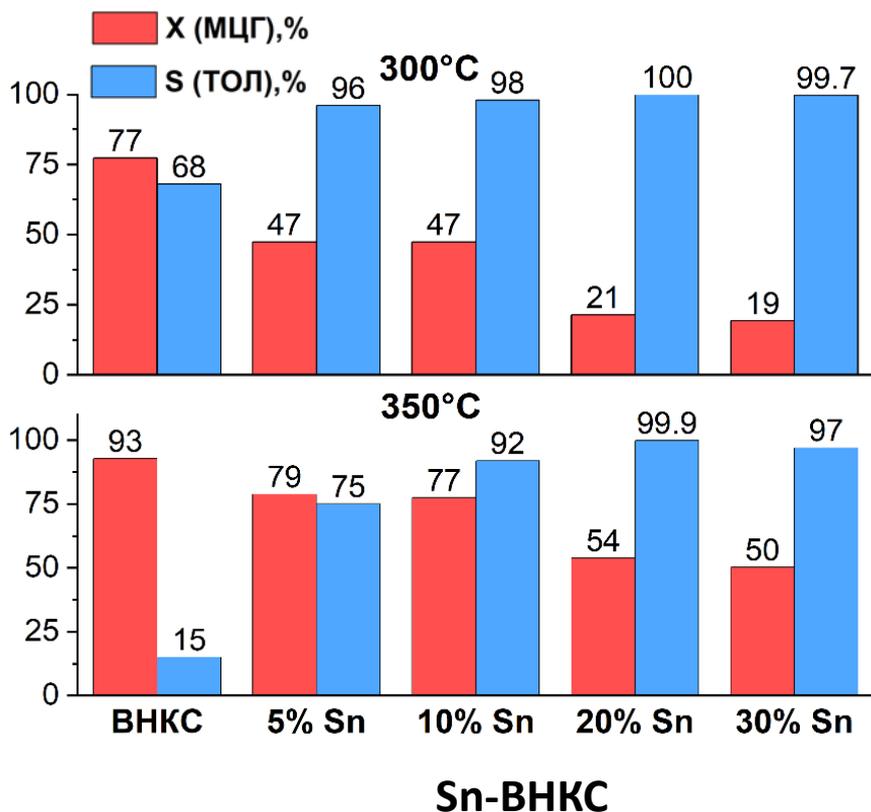


Особенности катализатора:

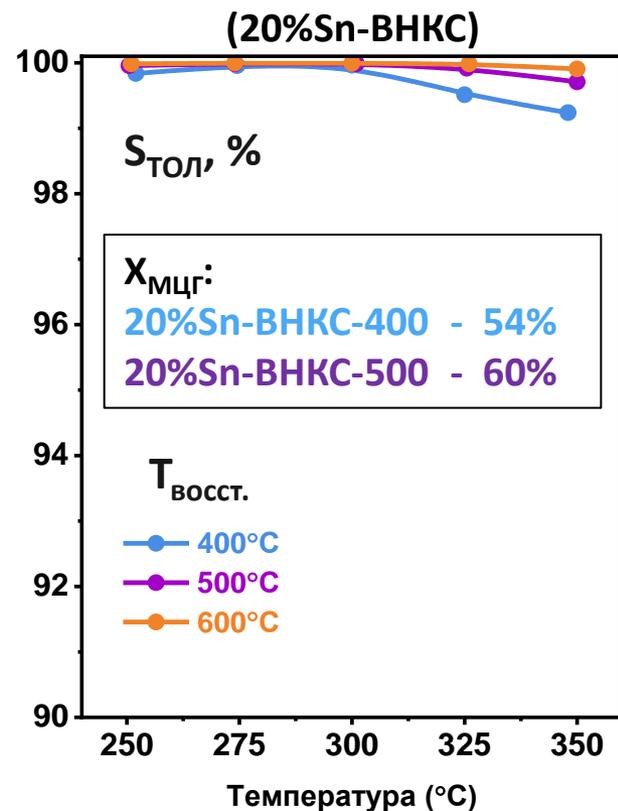
- **Высокая удельная поверхность активного компонента**
- **Термостабильность**

Исследование Sn-модифицированных катализаторов

Для нанесенных NiSn-катализаторов неоднократно показано повышение селективности дегидрирования алканов (пропан и изобутан)



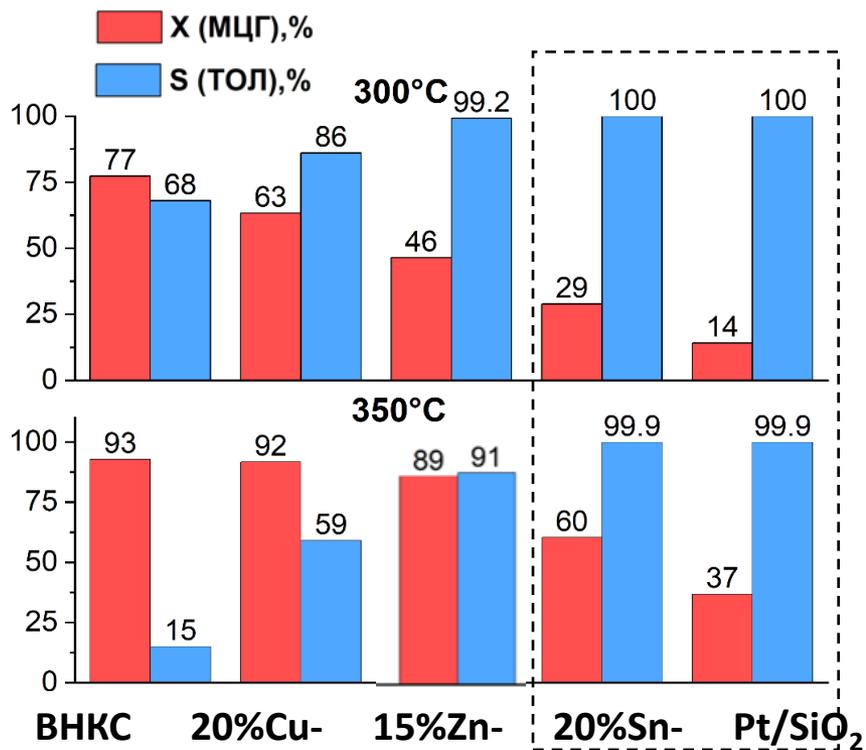
Влияние температуры восстановления



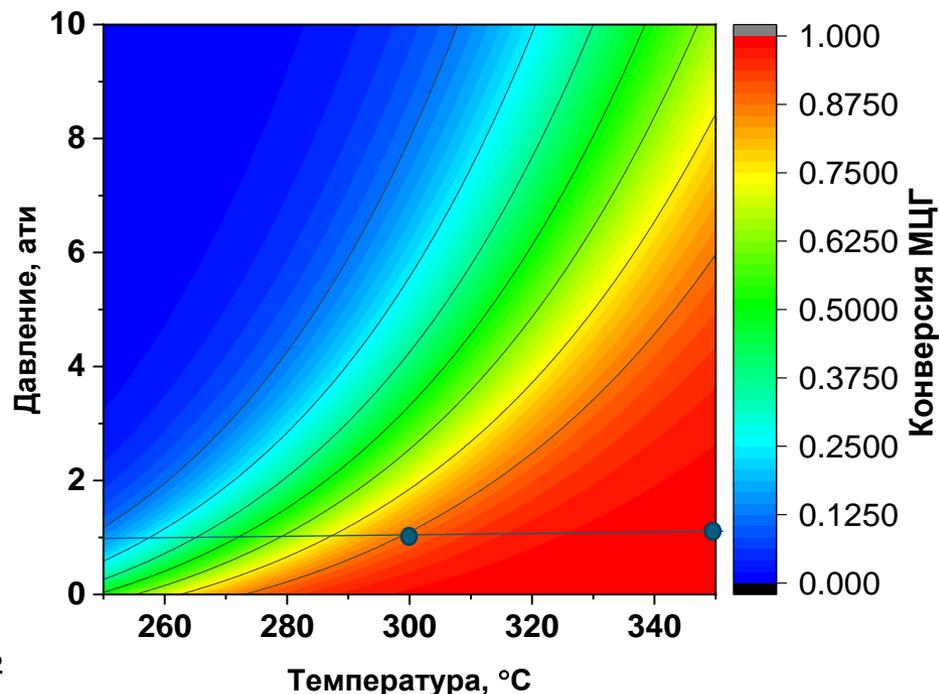
С увеличением содержания Sn селективность увеличивается до 100%, а конверсия снижается

Повышение температуры восстановления катализатора позволило увеличить конверсию МЦГ

Сравнение Cu-, Zn- и Sn-модифицированных ВНКС

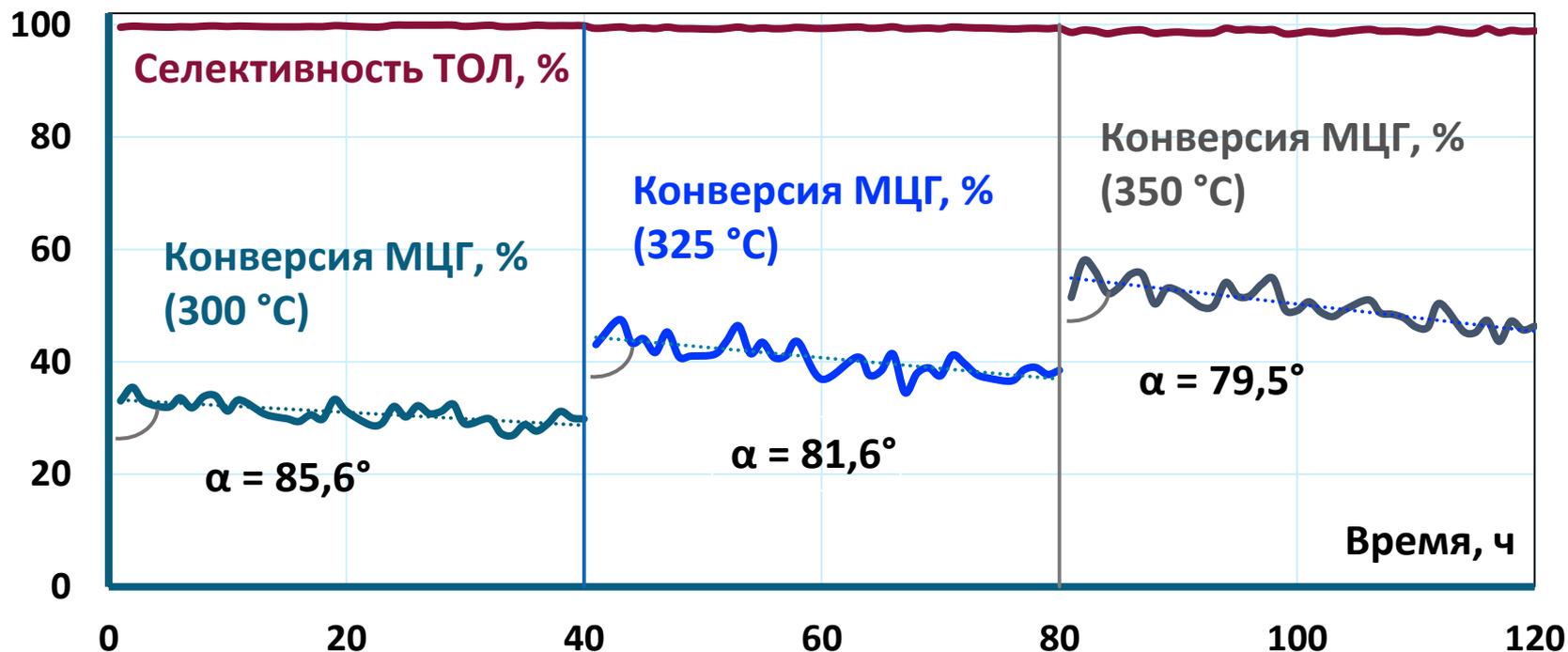


Термодинамический расчет равновесной конверсии МЦГ



Селективность 20%Sn-ВНКС сопоставима с Pt-катализатором и может достигать 100%
Достижение 100% конверсии МЦГ в условиях испытания термодинамически возможно

Продолжительное испытание 20%Sn-BHKS-500 в процессе дегидрирования МЦГ



- На протяжении 120-ч испытания 20%Sn-BHKS-500 сохранялась высокая селективность к толуолу (300-325°C >99.8%; 350°C >99%)
- Наблюдалось постепенное снижение активности катализатора
- При повышении T реакции активность увеличивается, но скорость дезактивации катализатора также увеличивалась
- Причина дезактивации – углеродные отложения (1% масс. С после 120 ч.)

Данные РФА in situ (H_2) для 20%Sn-ВНКС

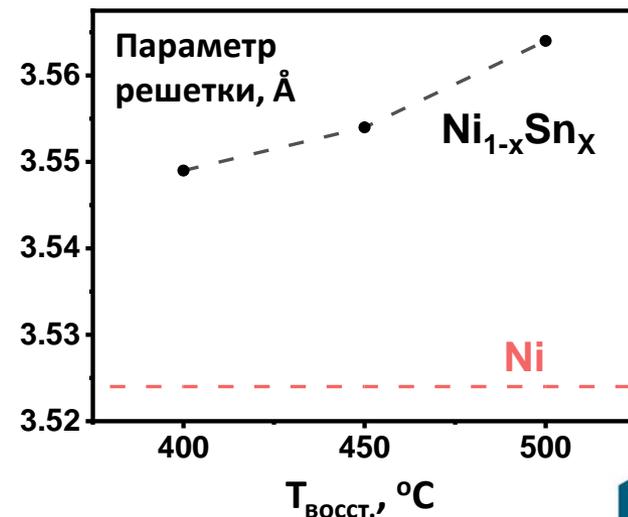
Температура восстановления катализатора влияет на его селективность

$T_{\text{восст.}},$ $^{\circ}\text{C}$	NiO	SnO ₂	Ni	Ni ₃ Sn ₂	Ni ₃ Sn	Ni _{1-x} Sn _x	Ni _{1-y} Sn _y y > x
Исх.	+	+					
300	+	+					
400			+			+	
450			+	+		+	
500			+		+		+

При $T_{\text{восст.}} 400^{\circ}\text{C}$ наблюдается восстановление NiO и SnO₂ с образованием твердых растворов NiSn (Fm3m)

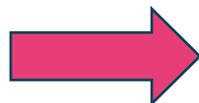
При 450°C – образование Ni₃Sn₂; повышение параметра решетки NiSn

При 500°C – исчезновение рефлексов Ni₃Sn₂ и появление Ni₃Sn; дальнейшее повышение параметра решетки NiSn



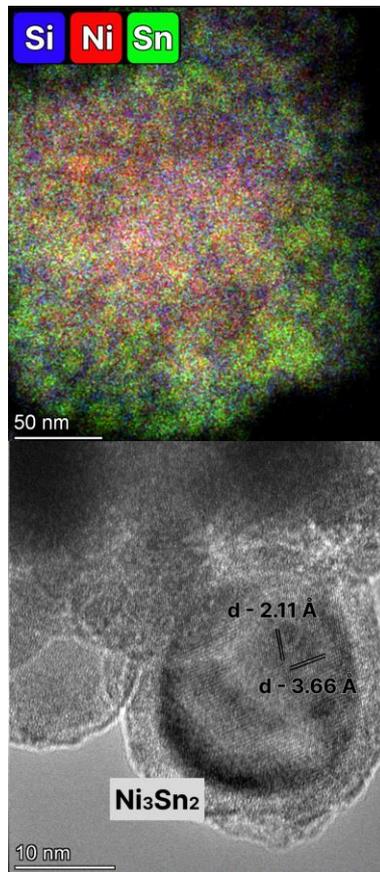
Данные ПЭМ для Sn-ВНКС-400 и Sn-ВНКС-500

Исходная
20%Sn-ВНКС
(Sn:Ni 1:4)



H₂, 400°C

Восстановление
SnO_x/NiO

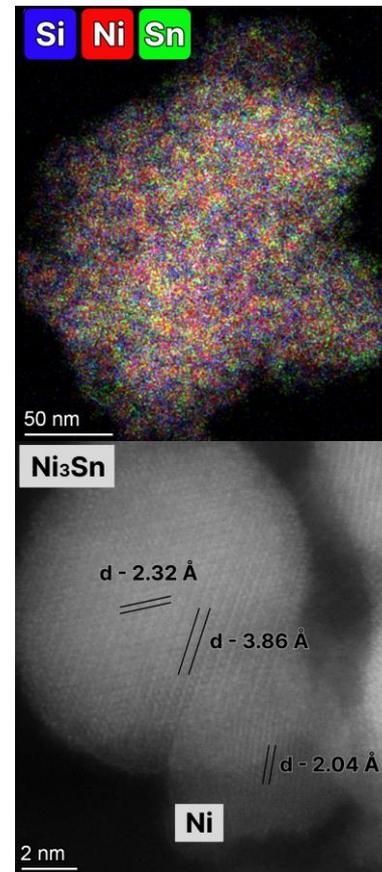


Sn-ВНКС-400:
Ni_{1-x}Sn_x, Ni₃Sn₂



H₂, 500°C

Диффузия Sn

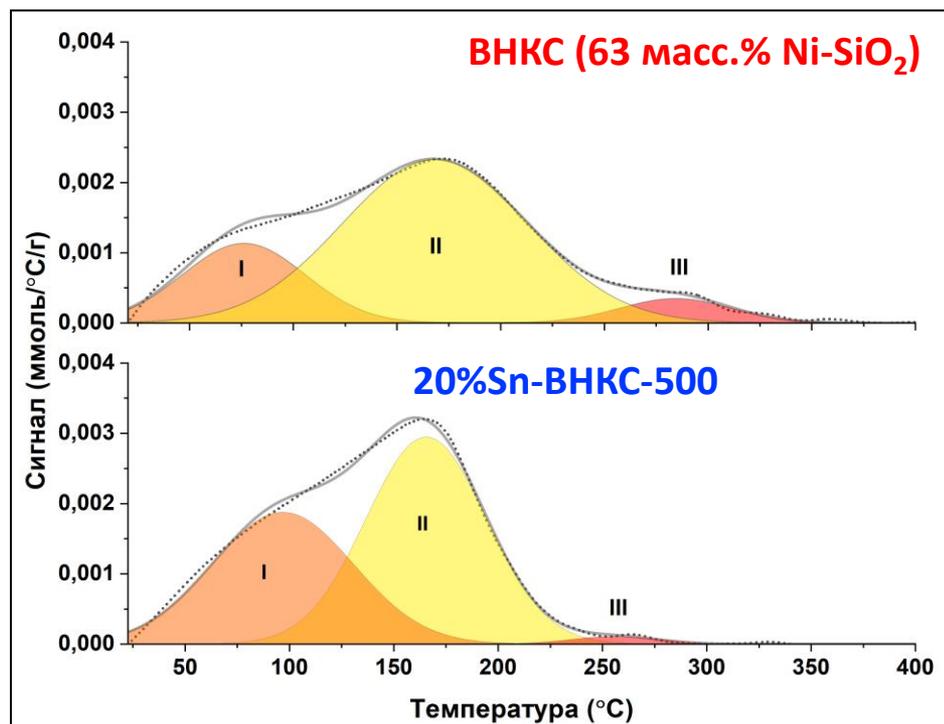


Sn-ВНКС-500:
Ni_{1-y}Sn_y (y>x), Ni₃Sn

Данные ПЭМ подтверждают данные РФА in situ

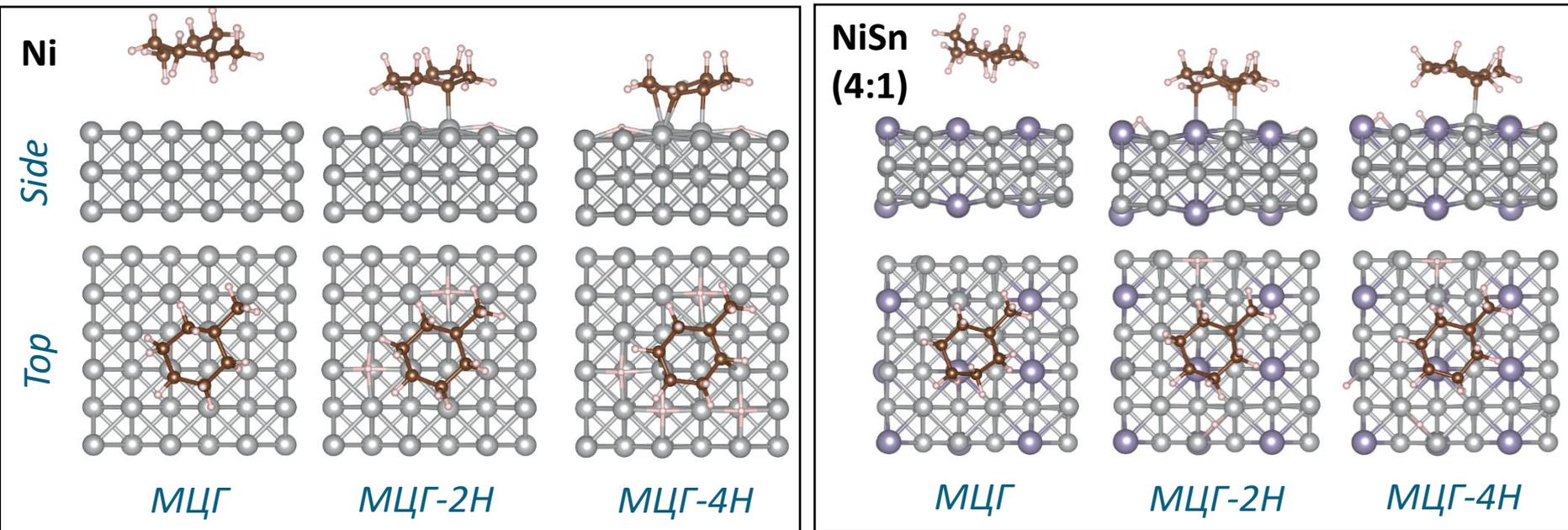
При повышении T_{восст} распределение Sn становится более равномерным,
повышается активность катализатора

Температурно-программируемая десорбция толуола



Для немодифицированного ВНКС характерна высокая доля прочно адсорбированного толуола (III температурный диапазон), что способствует отщеплению метильной группы с образованием бензола и метана (понижение селективности катализатора)

DFT-моделирование процесса диссоциативной адсорбции МЦГ (О.А. Сызганцева, М.А.Сызганцева, МГУ)



Диссоциативная адсорбция МЦГ и его интермедиатов (МЦГ-хН) энергетически более выгодна по мере отщепления атомов Н, ввиду большого сродства Ni к образованию связи с С.

Диссоциация связи С – С на поверхности никеля, допированного оловом значительно затруднена.

Энергии адсорбции (эВ) МЦГ, ТОЛ и промежуточных продуктов реакции, рассчитанные по отношению к газовой фазе

	Ni	Ni _{0.8} Sn _{0.2}
МЦГ	-0.14	-0.05
МЦГ-2Н	0.31	1.68
МЦГ-4Н	-0.48	0.87
ТОЛ	-1.45	-0.08

Спасибо за внимание!



Благодарности
Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»

<https://h2nti.ru/>