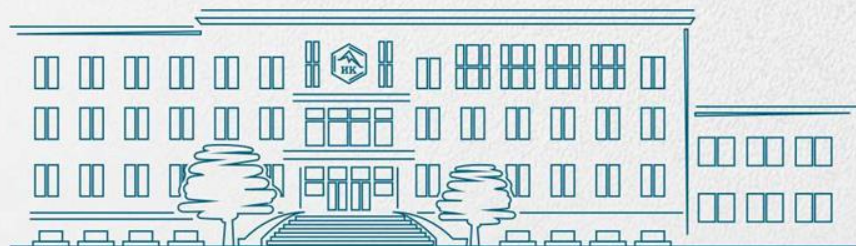




ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
им. Г.К. БОРЕСКОВА

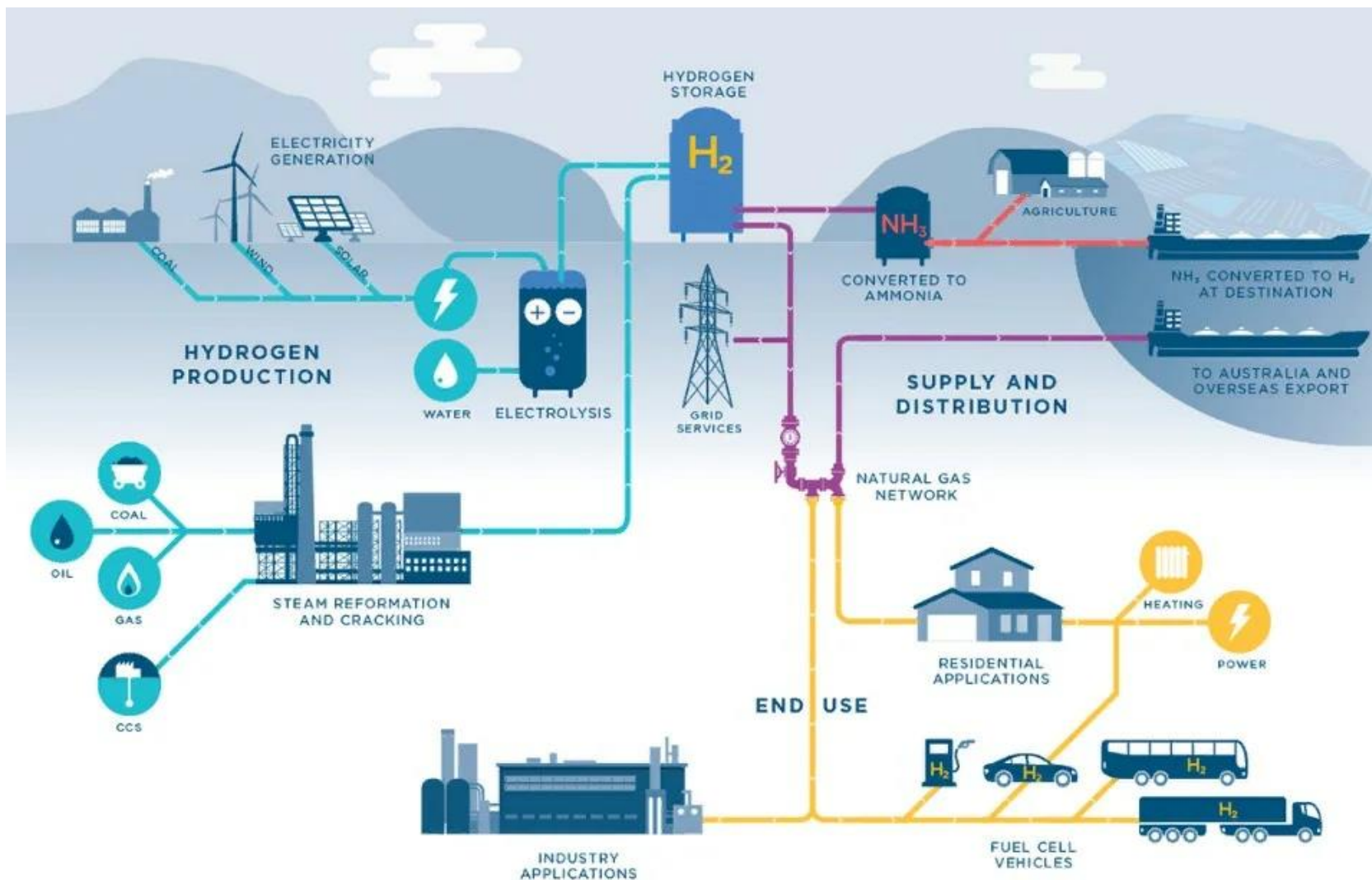
# КРУПНОТОННАЖНЫЙ ВОДОРОД ДЛЯ НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ: РЕЗУЛЬТАТЫ НИОКР В РАМКАХ ПРОЕКТА НТИ

Яковлев Вадим Анатольевич



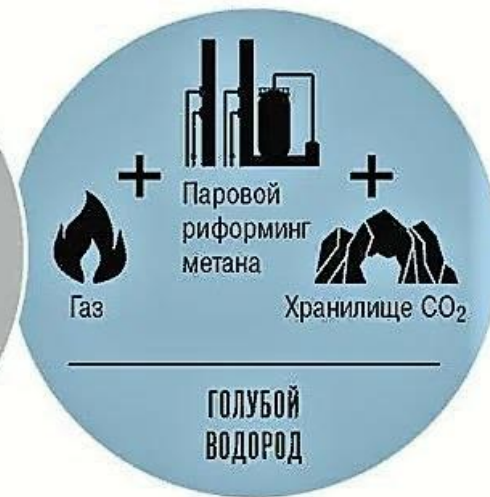
Шерегеш  
29 ноября 2023 г.

# 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

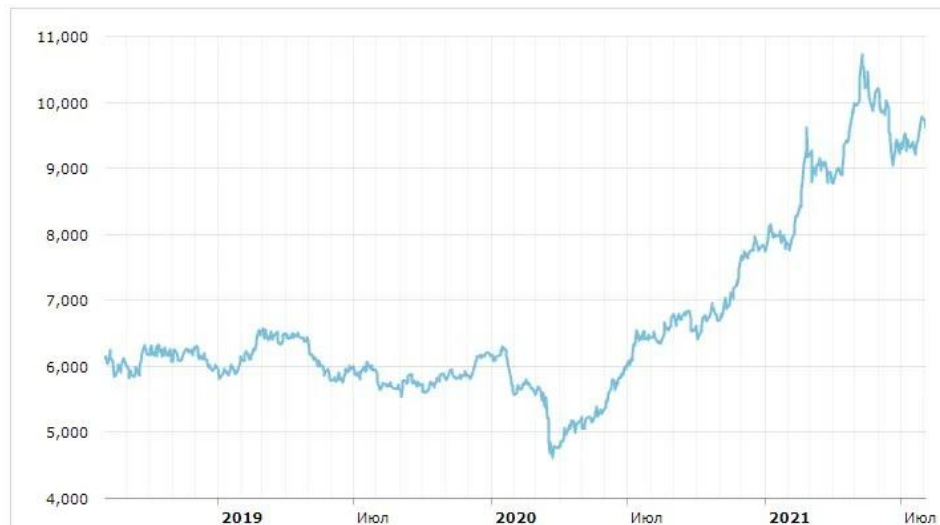


Есть ещё другой тип — **"коричневый" водород**. Это такой же водород, как и "серый", но с использованием лигнита (бурого угля) вместо природного газа.

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.



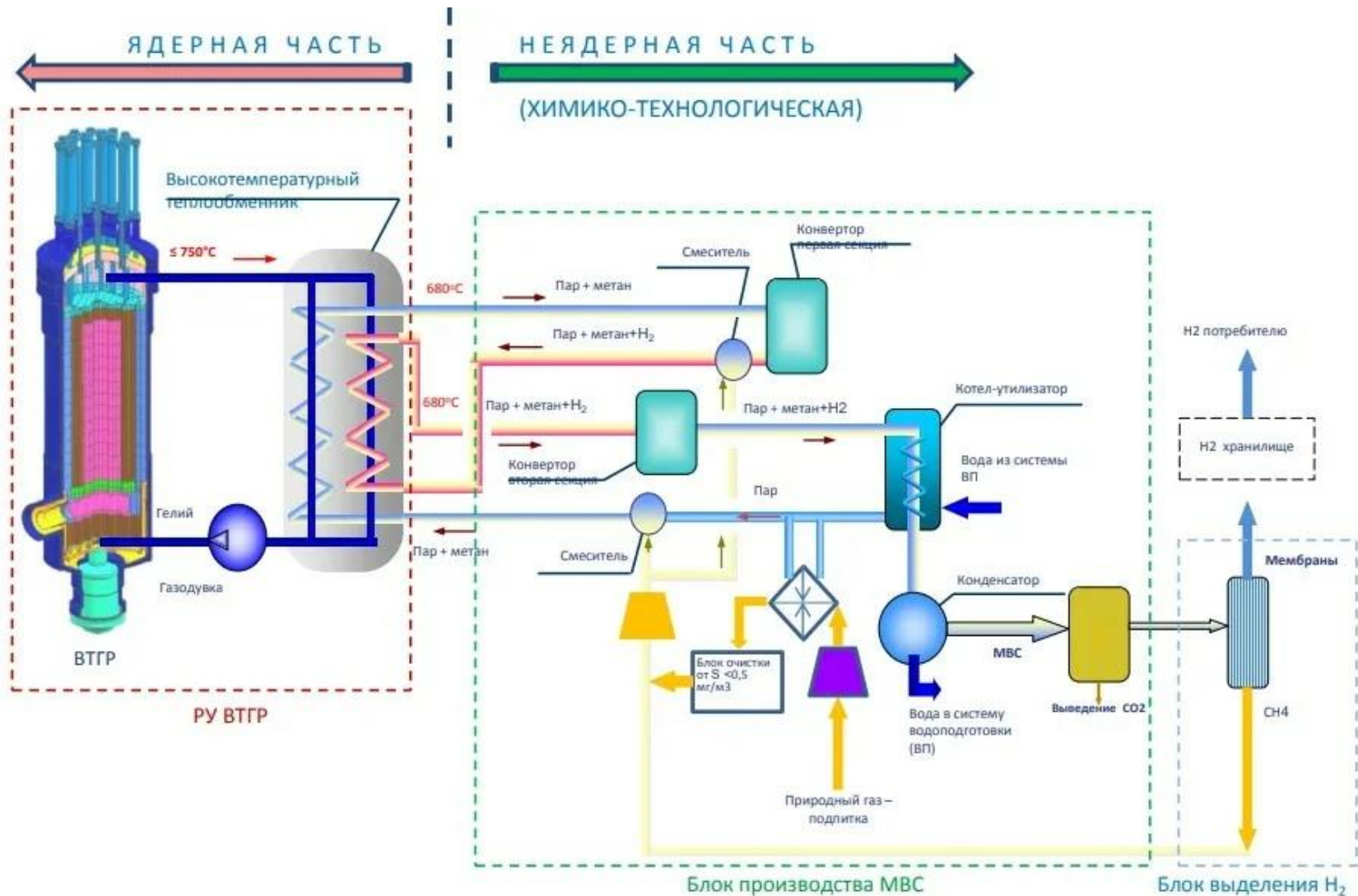
## Зеленый водород. Приливная энергия в водород

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 CO<sub>2</sub>- 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+ CO<sub>2</sub> как ресурс для получения полезных продуктов и услуг

Стоимость избавления от CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>
- Отсутствие регулирования и ценообразования на CO<sub>2</sub>

## Ключевые факторы конкурентоспособности

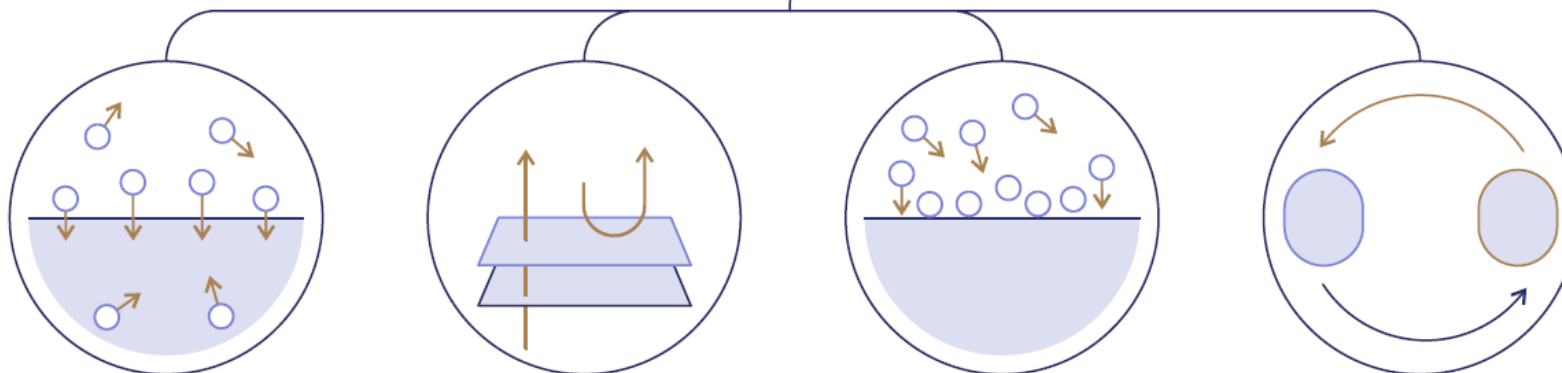
- **CCS- доступное решение для декарбонизации и производства водорода для развития технологий CCU**
- Возможность использования отработанных газовых и нефтяных месторождений для захоронения CO<sub>2</sub>

В 2020 г. мощность улавливания CO<sub>2</sub> на энергетических и промышленных объектах в мире составила 40 млн т/год.

# Из серого в голубой водород

## Технологии улавливания CO<sub>2</sub>

### ПУТИ УЛАВЛИВАНИЯ CO<sub>2</sub>



#### АБСОРБЦИЯ

- Амины
- Щёлочи
- Ионные жидкости
- Аммиак

#### МЕМБРАНЫ

- Неорганические
- Полимерные
- Облегчённый транспорт
- Смешанные матрицы

#### АДСОРБЦИЯ

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

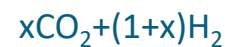
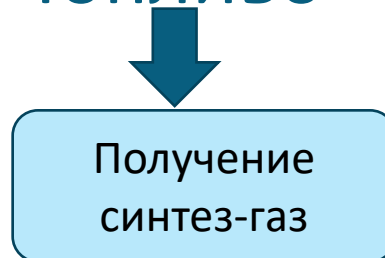
#### ХИМИЧЕСКОЕ ЦИКЛИРОВАНИЕ

- Сжигание
- Риформинг

# CCUS и производство «голубого» водорода

## Получение водорода

Топливо



1. КЦА=40-45%-CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>

2. Аминная очистка

3. 1 или 2+ Ожижение

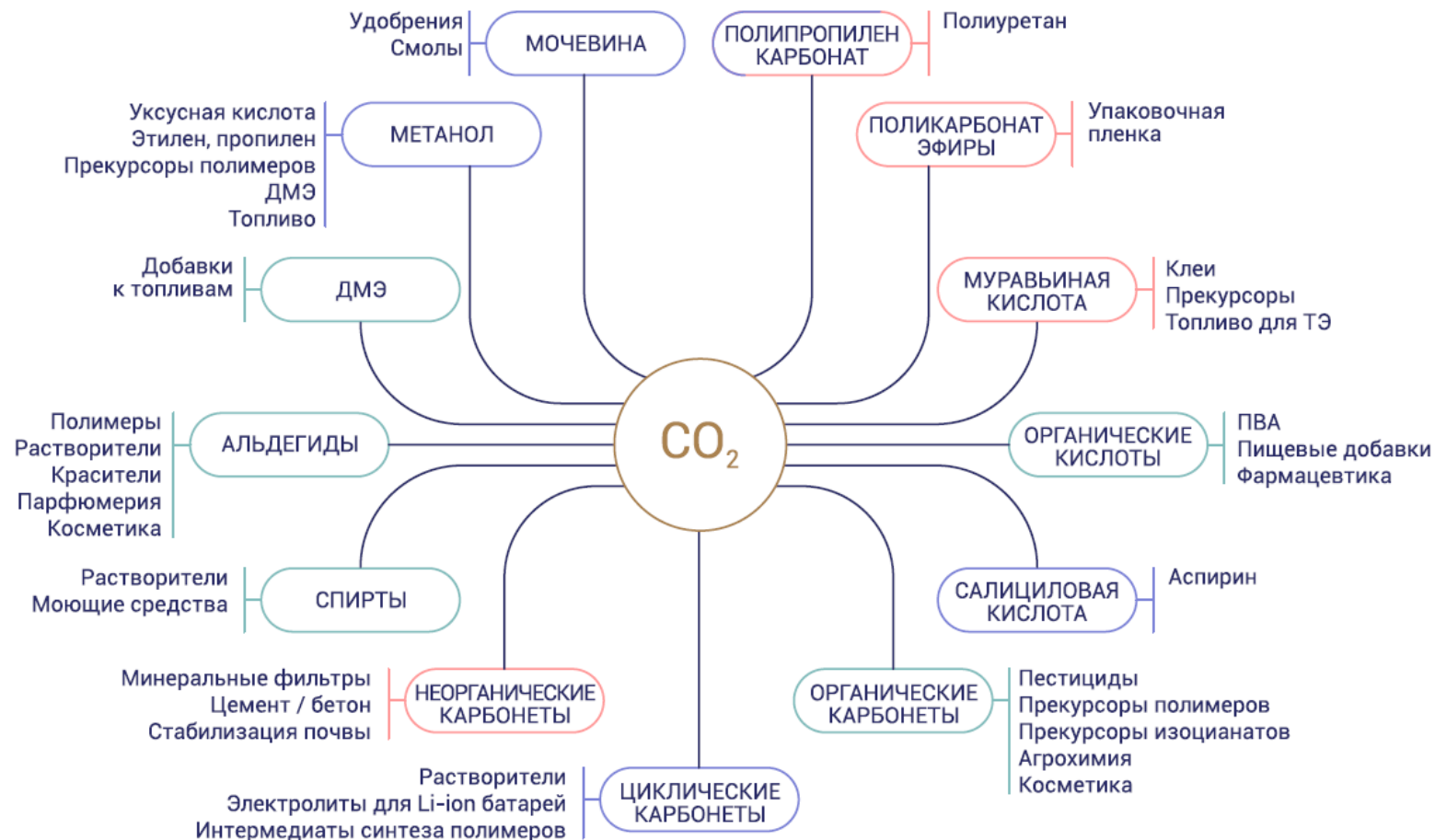
9.2-12 кг CO<sub>2</sub> на 1 кг водорода  
 Низкоуглеродный водород- снижение на 60%  
 Стандартный SRM/CCS=3-4.4 кг

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



# Каталитические методы переработки углекислого газа в полезные продукты

Продукция получаемая при переработке CO<sub>2</sub>



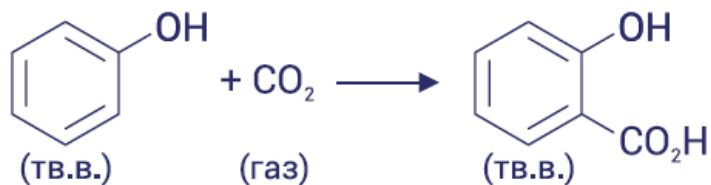
# Промышленные процессы переработки CO<sub>2</sub>

1



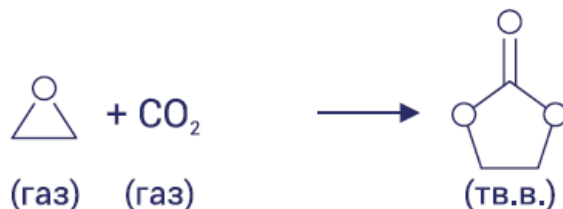
$\Delta H = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$   
в промышленности (1922г.)

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)

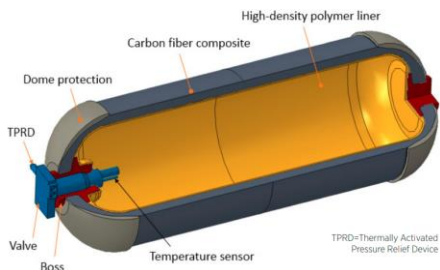
4



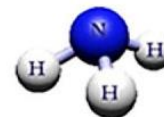
$\Delta H = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$   
в промышленности (2011г.)

# Подходы к аккумулированию и хранению водорода

Сжатый и **жидкий** водород (CGH<sub>2</sub>, LH<sub>2</sub>)

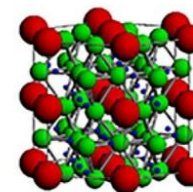


**Аммиак, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH**

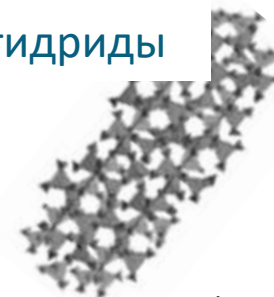


Хранение  
H<sub>2</sub>

Гидриды металлов  
Комплексные гидриды

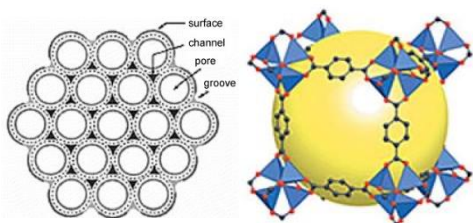


LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>



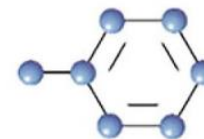
Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Физадсорбция в пористых материалах



MOF-5

Жидкие органические носители водорода (**ЖОНВ**)



# ЖИДКИЙ ВОДОРОД КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ И ЭФФЕКТИВНОЕ ТОПЛИВО



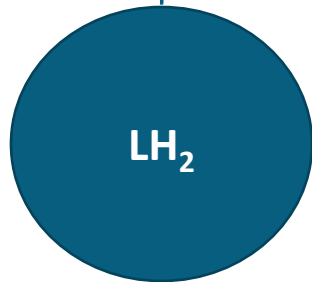
Автотранспорт

Авиа транспорт



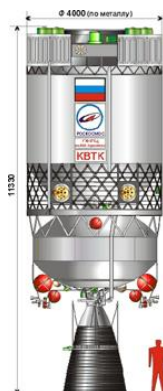
Битопливный BMW Hydrogen 7, оснащен баком с бензином и ЖВ

Суда на водородном топливе  
Концепция Ulstein

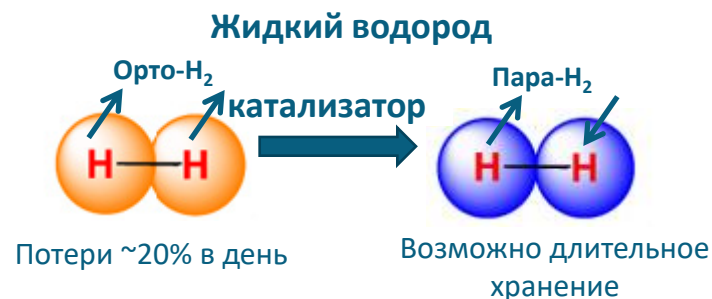


Ту-155 на водородном топливе

Ракетоносители Ангара тяжелого и сверхтяжелого класса



## ЖИДКИЙ ПАРА-ВОДОРОД ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ



Обычный водород при н.у. состоит из 75% Орто- $H_2$  и 25% Пара- $H_2$

При охлаждении водорода его состав сохраняется.

Равновесное содержание Пара- $H_2$  при 20К соответствует 99, 82%.

Это приводит к самопроизвольному медленному (~1%/час) переходу жидкого Орто- $H_2$  в Пара- $H_2$  с выделением тепла (1,4 кДж/моль).

Следствием является разогрев и испарение жидкого водорода.

Потери составляют ~ 20% в сутки.

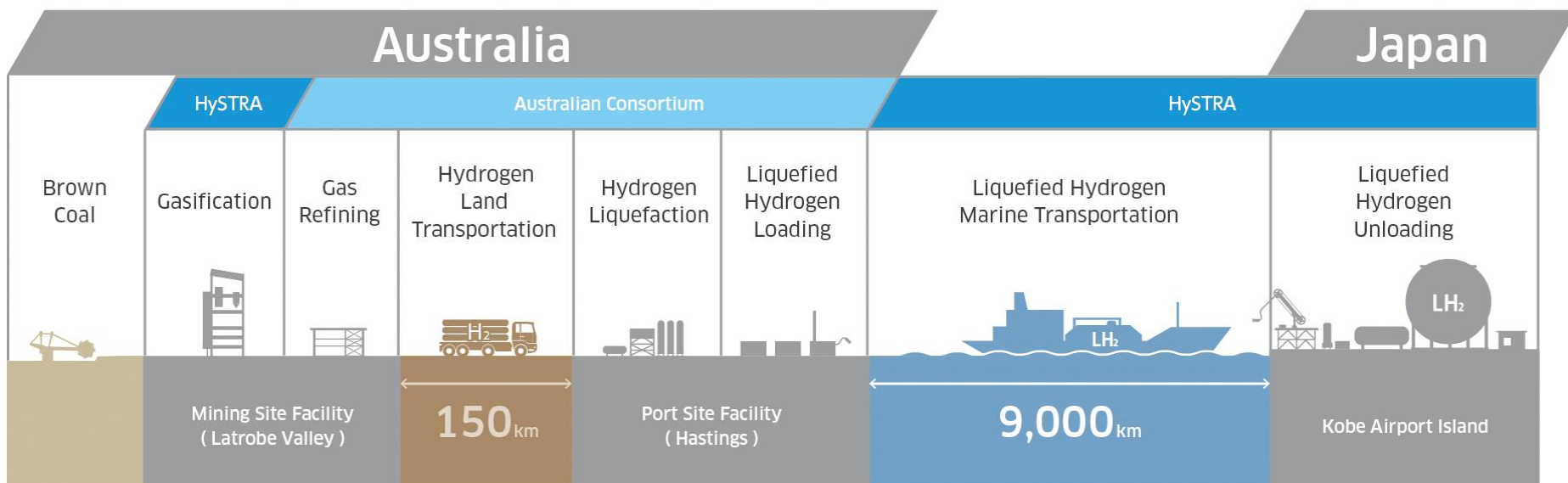
Чтобы жидкий водород не испарялся процесс охлаждения водорода совмещают с каталитическим процессом его Орто-Пара конверсии на гетерогенных катализаторах, которые ускоряют Орто-Пара конверсию.

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 м<sup>3</sup> (~90 тонн); в пересчете на газ 1 000 000 м<sup>3</sup> .**  
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 см<sup>3</sup>, расход водорода 1.8-2 л/мин.

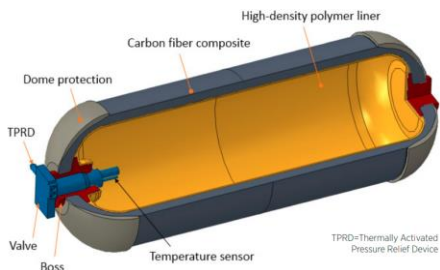
Катализатор	Катализаторы, полученные нанесением на разные носители	Состав катализаторов, масс.%		Объемная константа скорости реакции, $K_v$ [моль/см <sup>3</sup> ·сек]
		NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	90	2.1±0.1
2	NiO/ $\gamma$ + $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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.

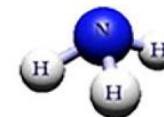
№	Катализатор, полученный гидротермальной обработкой суспензии ЦТА-ГБ в растворе нитрата никеля	Состав катализатора, масс.%		Содержание кислорода в водороде, ppm	Нагрузка на катализатор, час <sup>-1</sup>	Содержание кислорода после очистки, ppm
		NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
3	NiO/ам.-Al <sub>2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

# Подходы к аккумулированию и хранению водорода

Сжатый и жидкий водород (CGH<sub>2</sub>, LH<sub>2</sub>)

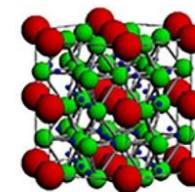


Аммиак, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH

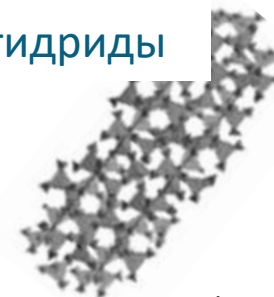


Хранение H<sub>2</sub>

Гидриды металлов  
Комплексные гидриды

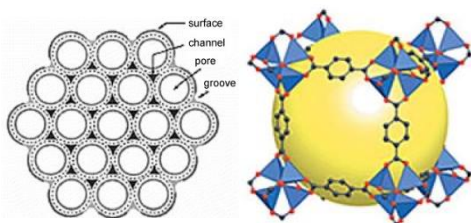


LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>



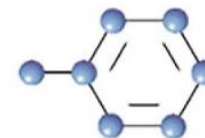
Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Физадсорбция в пористых материалах



MOF-5

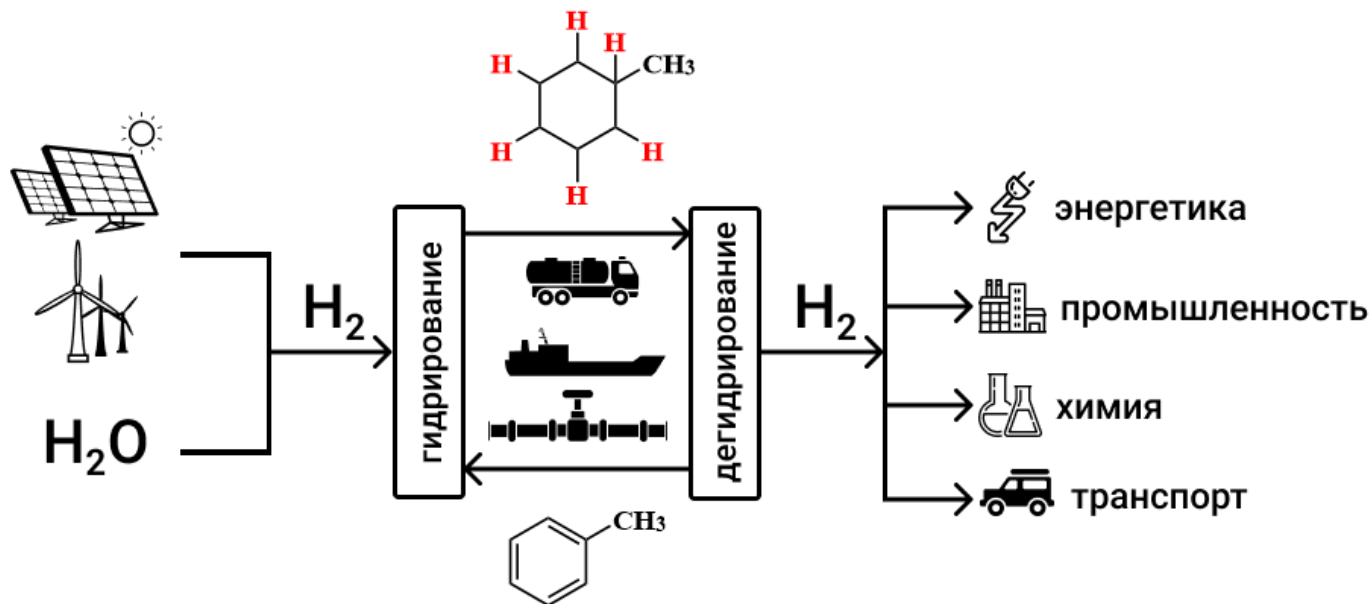
Жидкие органические носители водорода (**ЖОНВ**)





# Хранение и транспортировка H<sub>2</sub> в составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ)

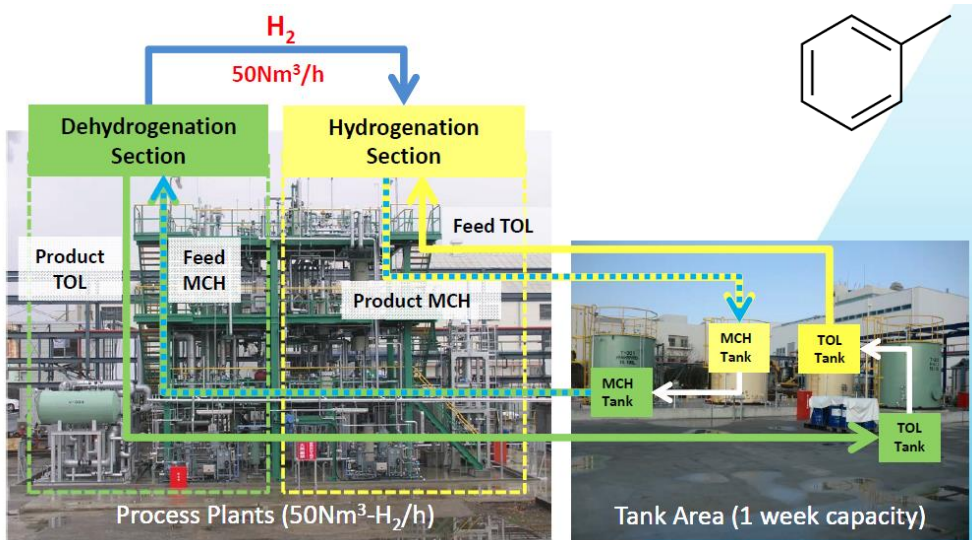
**Основная цель:** Разработка высокоселективного катализатора дегидрирования ЖОНВ (селективность не менее 99,99%)



Технология ЖОНВ ориентирована на хранение и транспортировку крупнотоннажного водорода как аналог жидкому H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> и **обеспечивает:**

- ✓ Долгосрочное хранение энергии
- ✓ Извлечение водорода без стадий разделения (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)
- ✓ Безопасность транспортировки (по сравнению со сжатым/сжиженным H<sub>2</sub>)
- ✓ Возможное использование существующей инфраструктуры топлив
- ✓ Возможность многократного использования субстрата-носителя H<sub>2</sub>

# Промышленная апробация ЖОНВ-технологии

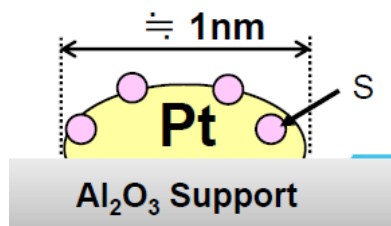


гидрирование:  $10\text{-}9300 \text{ Nm}^3/\text{час H}_2$   
дегидрирование:  $10\text{-}720 \text{ Nm}^3/\text{час H}_2$

гидрирование:  $50 \text{ Nm}^3/\text{час H}_2$   
дегидрирование:  $50 \text{ Nm}^3/\text{час H}_2$

## Дегидрирование МЦГ:

- Катализатор S-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Давление 0.3 МПа
- Температура  $\sim 350^\circ\text{C}$
- Селективность  $\sim 99\%$
- $X_{\text{МЦГ}} 95\%$
- $\text{WHSV } 2 \text{ ч}^{-1}$



## Гидрирование ДБТ:

- Катализатор Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Clariant Elemax H)
- Давление 1.5-3.0 МПа
- Температура  $200\text{-}250^\circ\text{C}$

## Дегидрирование 18Н-ДБТ:

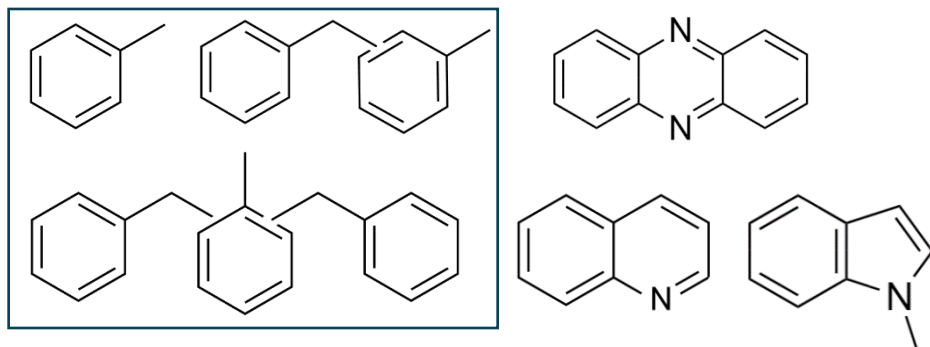
- Катализатор S-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Clariant Elemax D)
- Давление 0.2-0.3 МПа
- Температура  $250\text{-}300^\circ\text{C}$

# 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 H<sub>2</sub>
- 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)

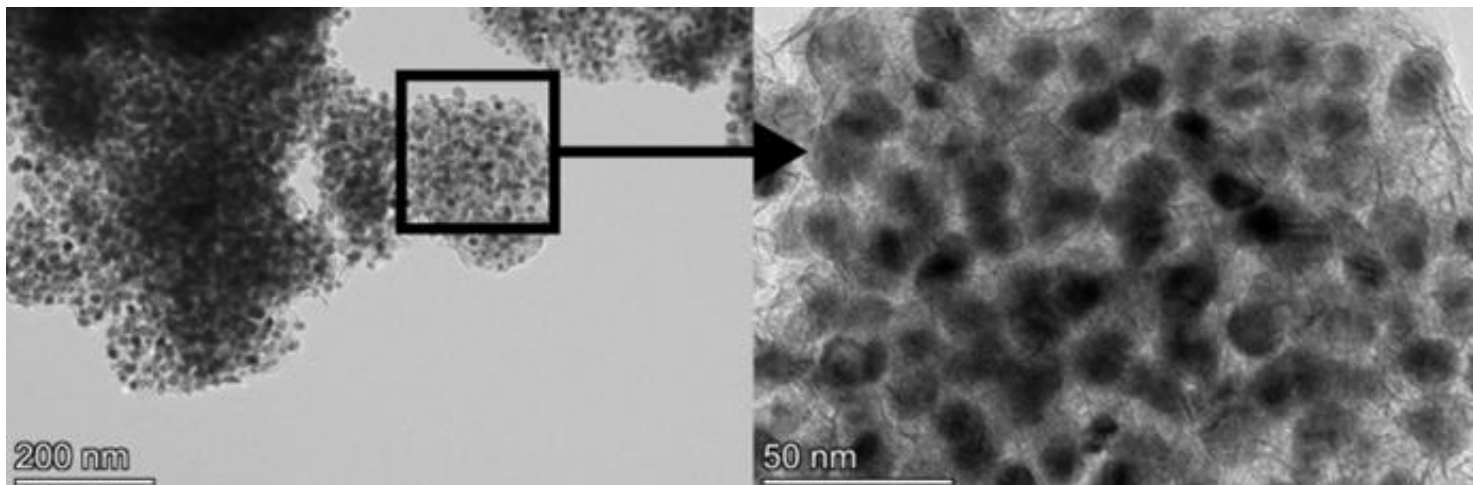


**Ni**

# Высокопроцентная никелевая каталитическая система (ВНКС):

Осаждение  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  в присутствии частиц  $\text{NiCO}_3$   
("Гетерофазная золь-гель методология")  
[Ермакова, 2002]

Высокое содержание (до 75 вес.%) частиц  
 $\text{Ni}$  (5-10 нм) стабилизированных  $\text{SiO}_2$   
 $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_{\text{Ni}}$  до  $20 \text{ м}^2/\text{г}$

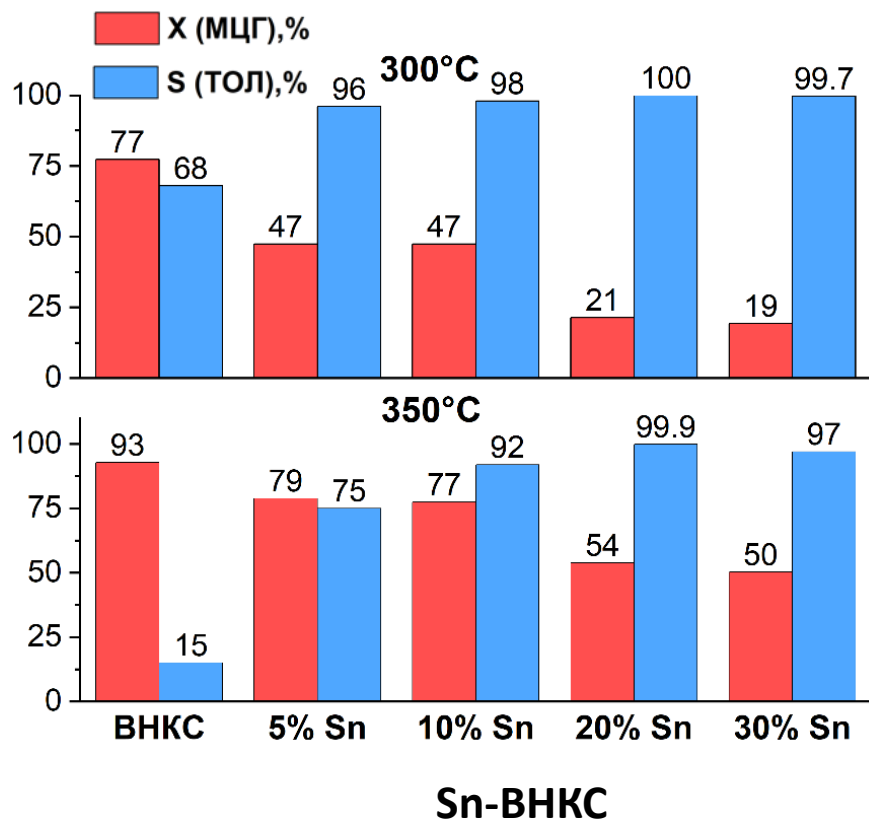


**Особенности катализатора:**

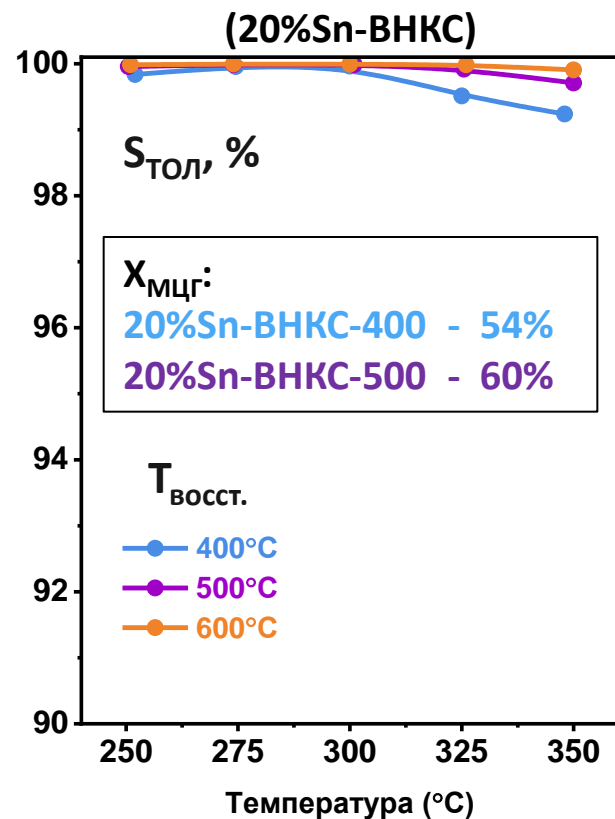
- Высокая удельная поверхность активного компонента
- Термостабильность

# Исследование Sn-модифицированных катализаторов

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



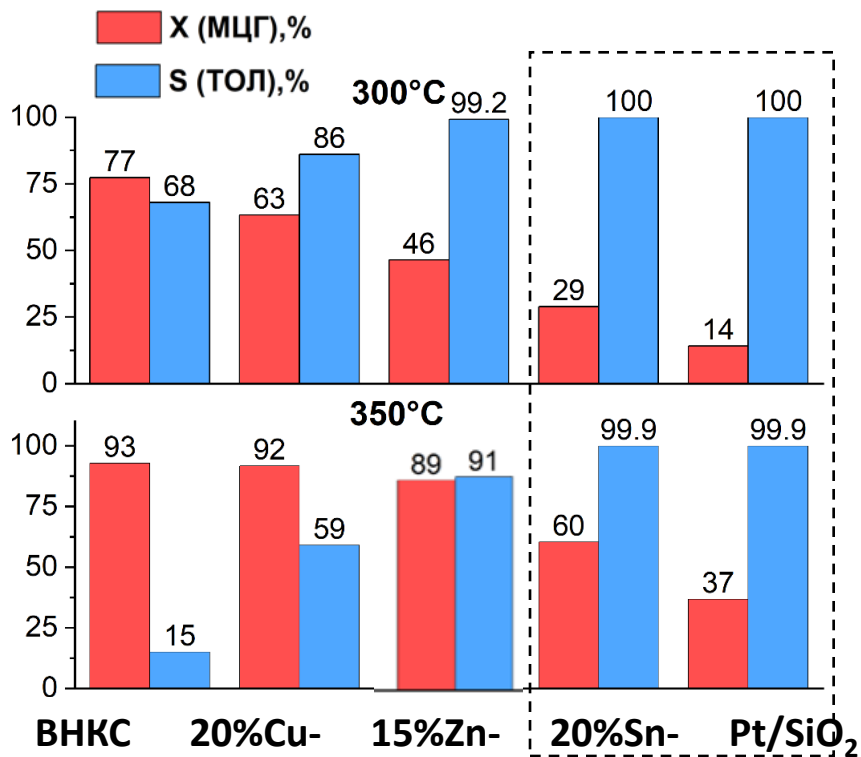
## Влияние температуры восстановления



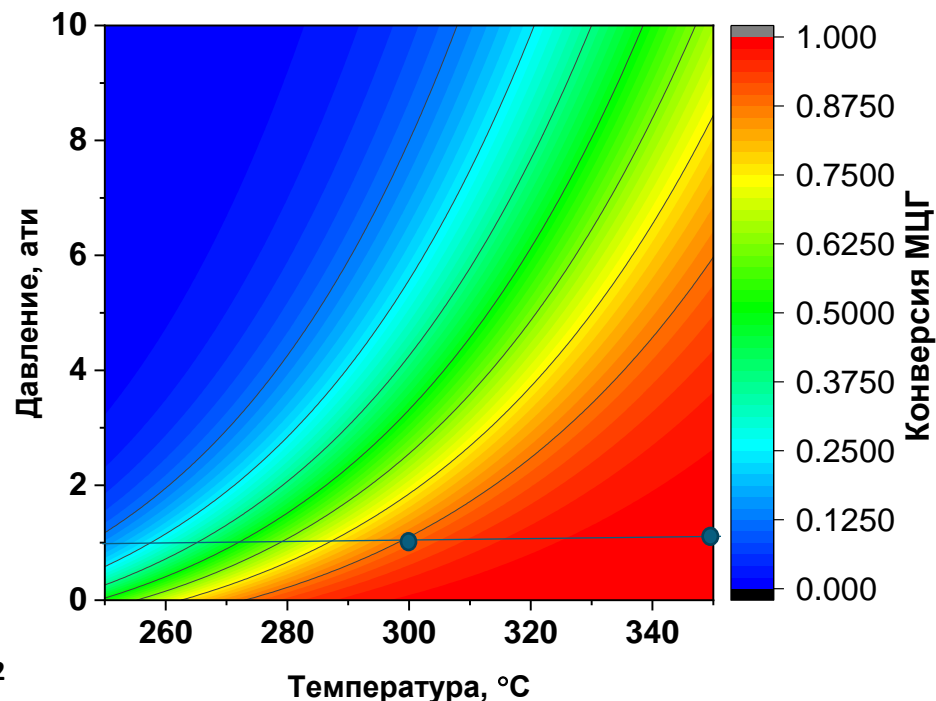
С увеличением содержания Sn селективность увеличивается до 100%, а конверсия снижается

Повышение температуры восстановления катализатора позволило увеличить конверсию МЦГ

# Сравнение Cu-, Zn- и Sn-модифицированных ВНКС

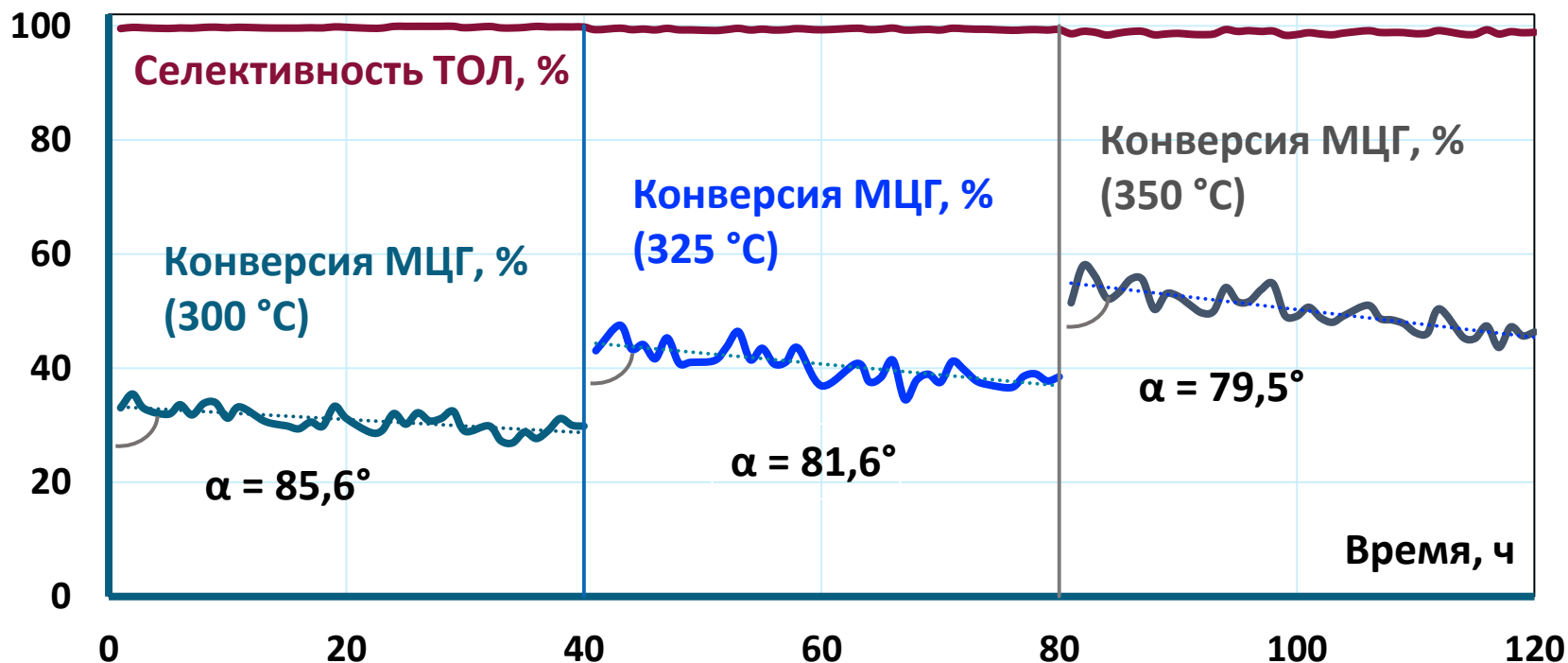


Термодинамический расчет равновесной конверсии МЦГ



**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<sub>2</sub>) для 20%Sn-ВНКС

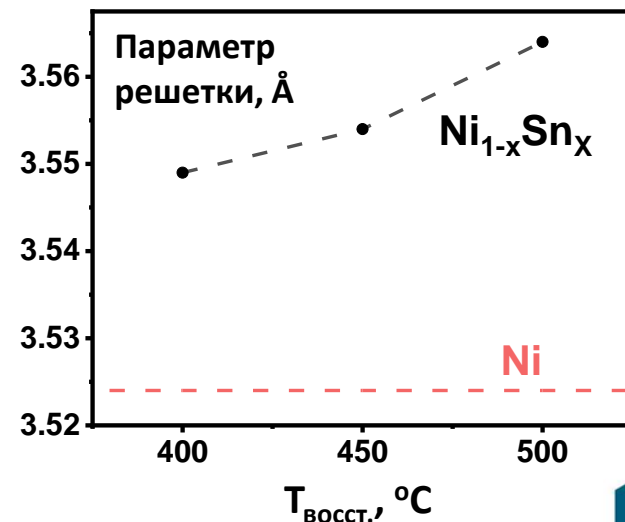
Температура восстановления катализатора влияет на его селективность

$T_{\text{восст.}},$ °C	NiO	SnO <sub>2</sub>	Ni	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	Ni <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub>	Ni <sub>1-y</sub> Sn <sub>y</sub> y > x
Исх.	+	+					
300	+	+					
400			+			+	
450			+	+		+	
500			+		+		+

При  $T_{\text{восст.}}$  400 °C наблюдается восстановление NiO и SnO<sub>2</sub> с образованием твердых растворов NiSn (Fm3m)

При 450 °C – образование Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>; повышение параметра решетки NiSn

При 500 °C – исчезновение рефлексов Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и появление Ni<sub>3</sub>Sn; дальнейшее повышение параметра решетки NiSn





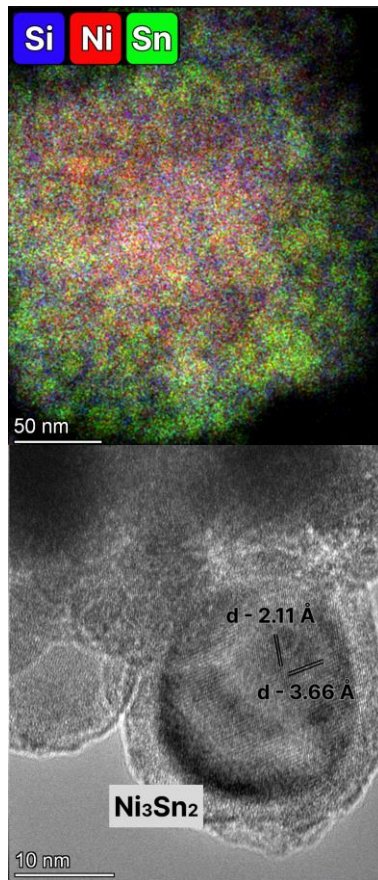
# Данные ПЭМ для Sn-ВНКС-400 и Sn-ВНКС-500

Исходная  
20%Sn-ВНКС  
(Sn:Ni 1:4)



H<sub>2</sub>, 400°C

Восстановление  
SnO<sub>x</sub>/NiO

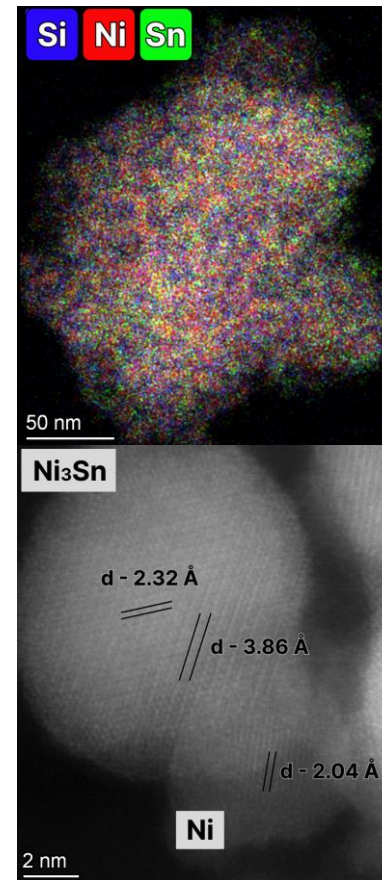


Sn-ВНКС-400:  
Ni<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>



H<sub>2</sub>, 500°C

Диффузия Sn

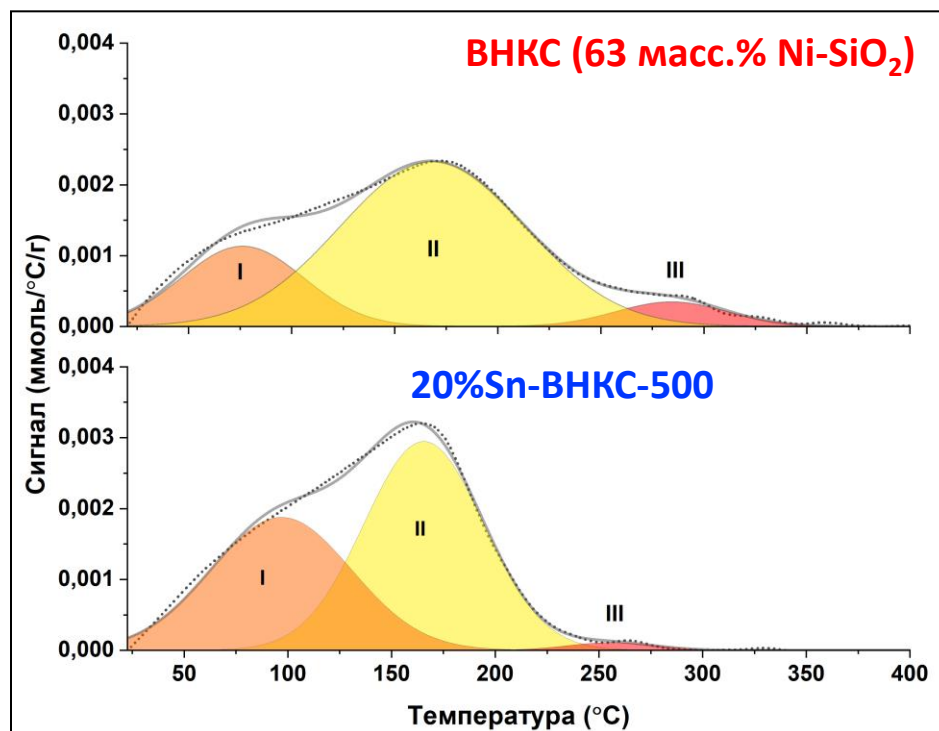


Sn-ВНКС-500:  
Ni<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub> (y>x), Ni<sub>3</sub>Sn

Данные ПЭМ подтверждают данные РФА in situ

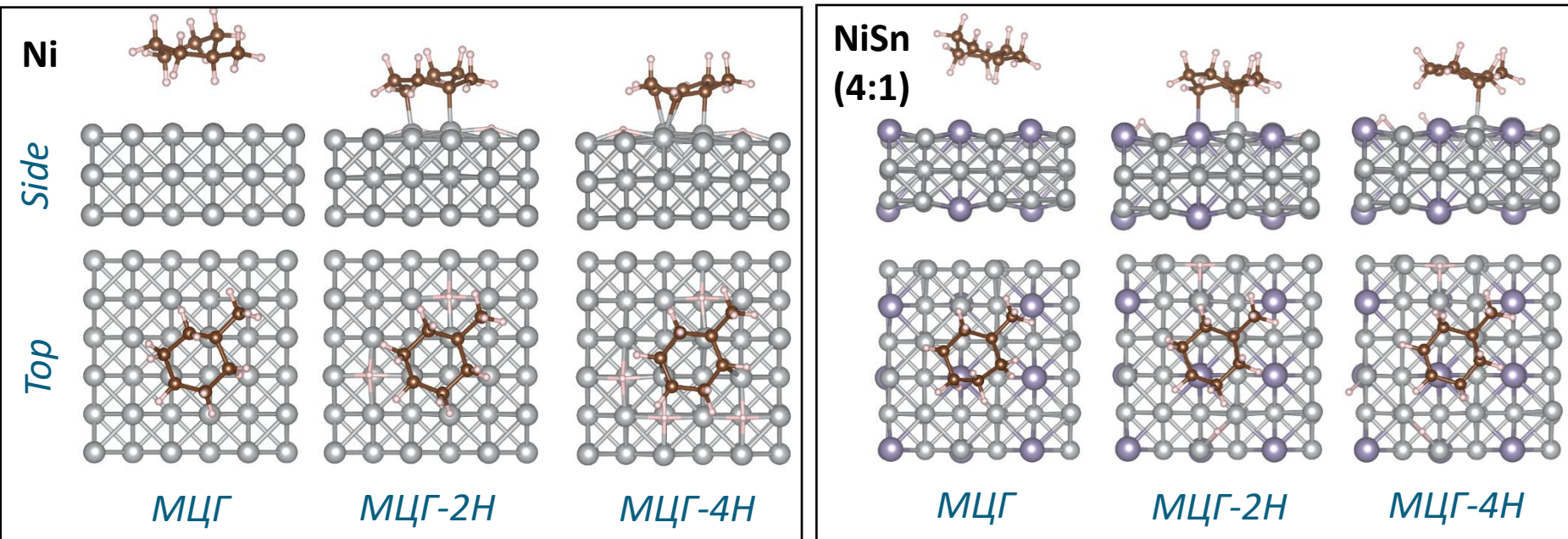
При повышении T<sub>восст</sub> распределение Sn становится более равномерным,  
повышается активность катализатора

# 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)



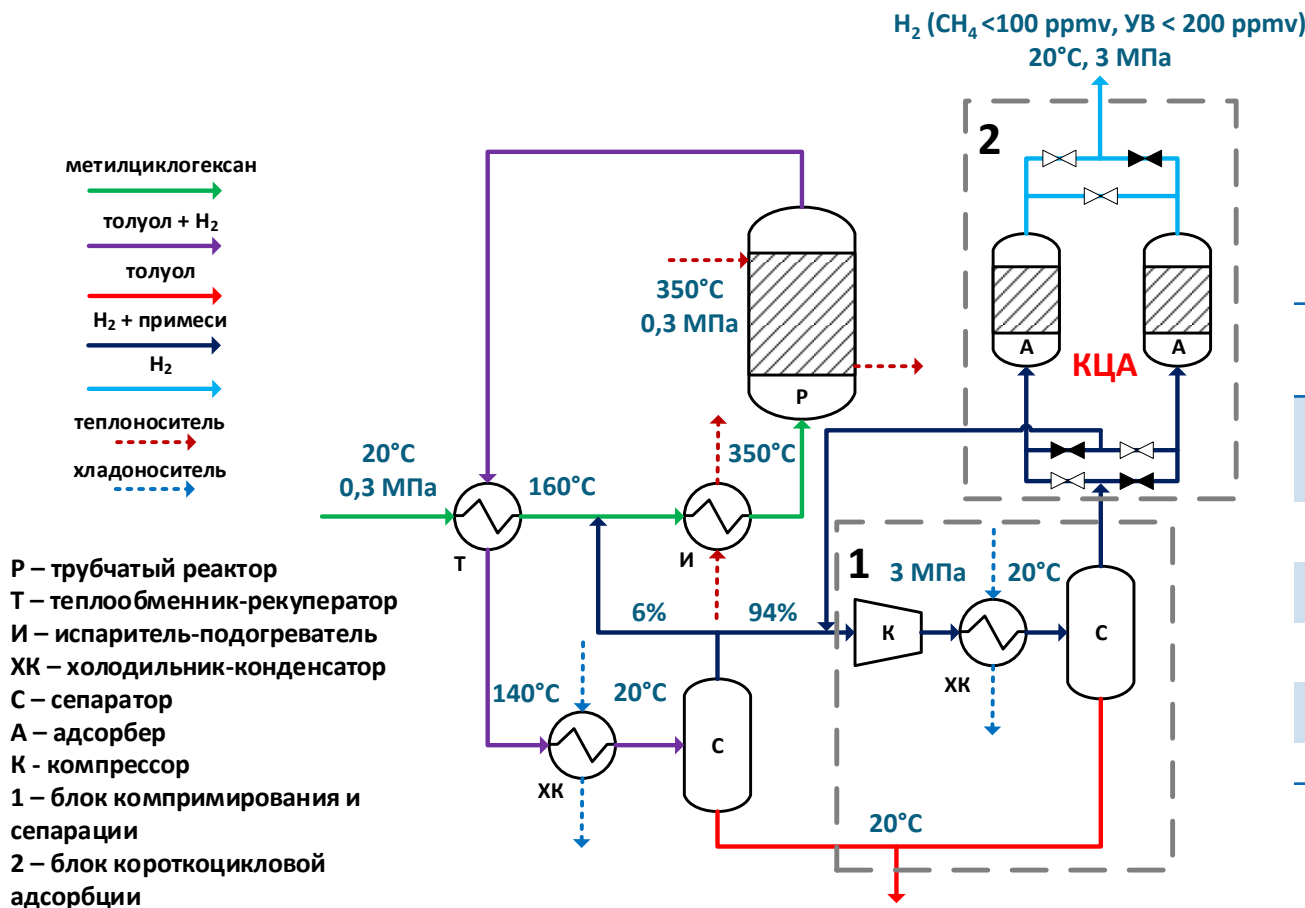
Диссоциативная адсорбция МЦГ и его интермедиатов (МЦГ-хН) энергетически более выгодна по мере отщепления атомов Н, ввиду большого сродства Ni к образованию связи с С.

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 <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub>
МЦГ	-0.14	-0.05
МЦГ-2Н	0.31	1.68
МЦГ-4Н	-0.48	0.87
ТОЛ	-1.45	-0.08

# Принципиальная технологическая схема получения H<sub>2</sub> из МЦГ



## Энергозатраты (кДж на 1 Нм<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>) в час)\*

Нагрев и испарение 1 660

Рекуперация тепла -900

Реакция 3 220

Компримирование 340

**Итого 4 320**

\* без учета затрат на охлаждение

## Производительность:

Chyoda Spera catalyst (0,3Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 1 000 Нм<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>) / м<sup>3</sup>(кат) /час

Sn20-ВНКС: 3 800 Нм<sup>3</sup>(H<sub>2</sub>) / т(кат) /час

Удельная теплота сгорания H<sub>2</sub>: 12 600 кДж/Нм<sup>3</sup>

Энергоэффективность: 65-70%

**Спасибо за внимание!**



**Благодарности**  
**Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»**

<https://h2nti.ru/>