

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

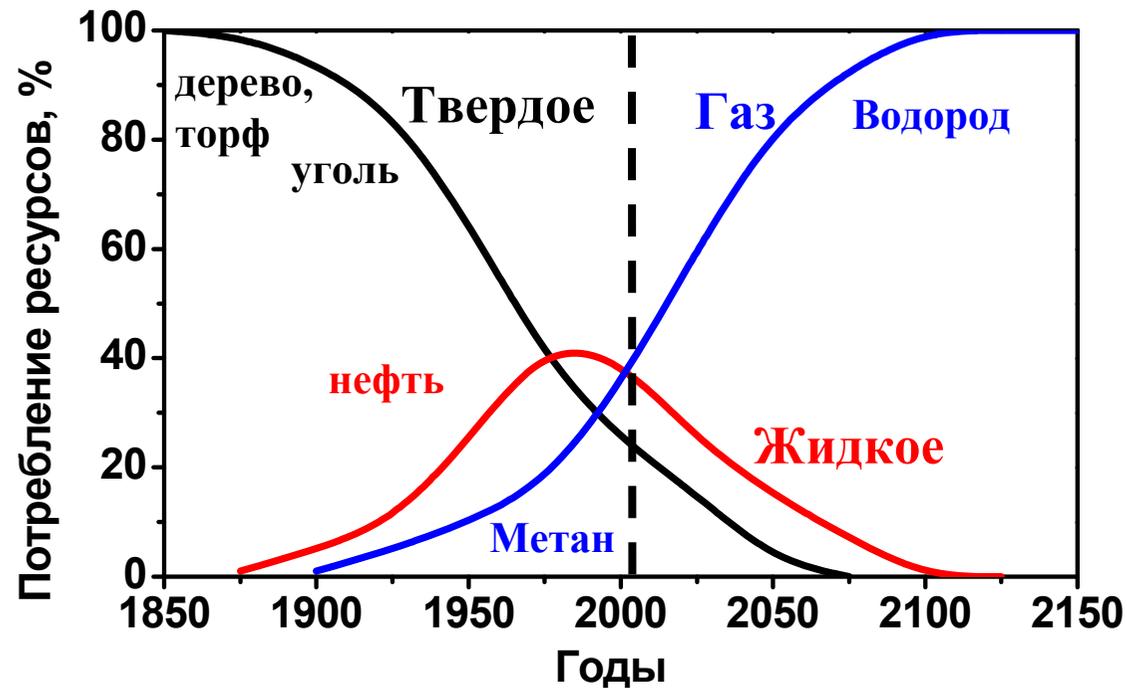


Водородная энергетика

«...Да, я уверен, что наступит день, и вода заменит топливо; водород и кислород, из которых она состоит... окажутся неисчерпаемым и таким мощным источником тепла и света, что углю до них далеко! Наступит день, друзья мои, ... и люди будут обогреваться водой. Вода – это уголь грядущих веков»

Жюль Верн, «Таинственный остров», 1875 г.

Водородная энергетика



Твёрдое → жидкое → газообразное топливо

«Декарбонизация»:

Дерево → уголь → нефть → природный газ → водород

Н/С

1:3-1:10

1:2

2:1

4:1

∞

Первичные источники электроэнергии

	1900 г.		2000 г.	
	%	ЭДж	%	ЭДж
<i>нефтепродукты</i>	2	0,4	35	112,0
<i>уголь</i>	55	11,6	21	67,2
<i>природный газ</i>	1	0,2	23	73,6
<i>атомная энергия</i>	0	0	7	22,4
<i>возобновляемые источники (ветер, солнце, гидро-, биотопливо)</i>	42	8,8	14	44,8
Общее потребление энергии в мире		21 экодж		320 экодж
Население Земли, млрд. чел.		1,8		5,8
Использование энергии на 1 человека, м³ нефти		0,3		1,5
		1 экодж \equiv 27·10⁶ м³ нефти		

ДИЛЕММА:

✓ без энергии нельзя –
сохранение существующих методов производства и
темпов роста – разрушение окружающей среды

ЗАДАЧИ

- ✓ более рациональное использование природных ресурсов
- ✓ разработка новых технологий производства
- ✓ использование возобновляемых источников энергии

ВЫХОД: ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

- ✓ использование топливных элементов и H_2 как основного энергоносителя
- ✓ резкое сокращение потребления ископаемых УВ топлив

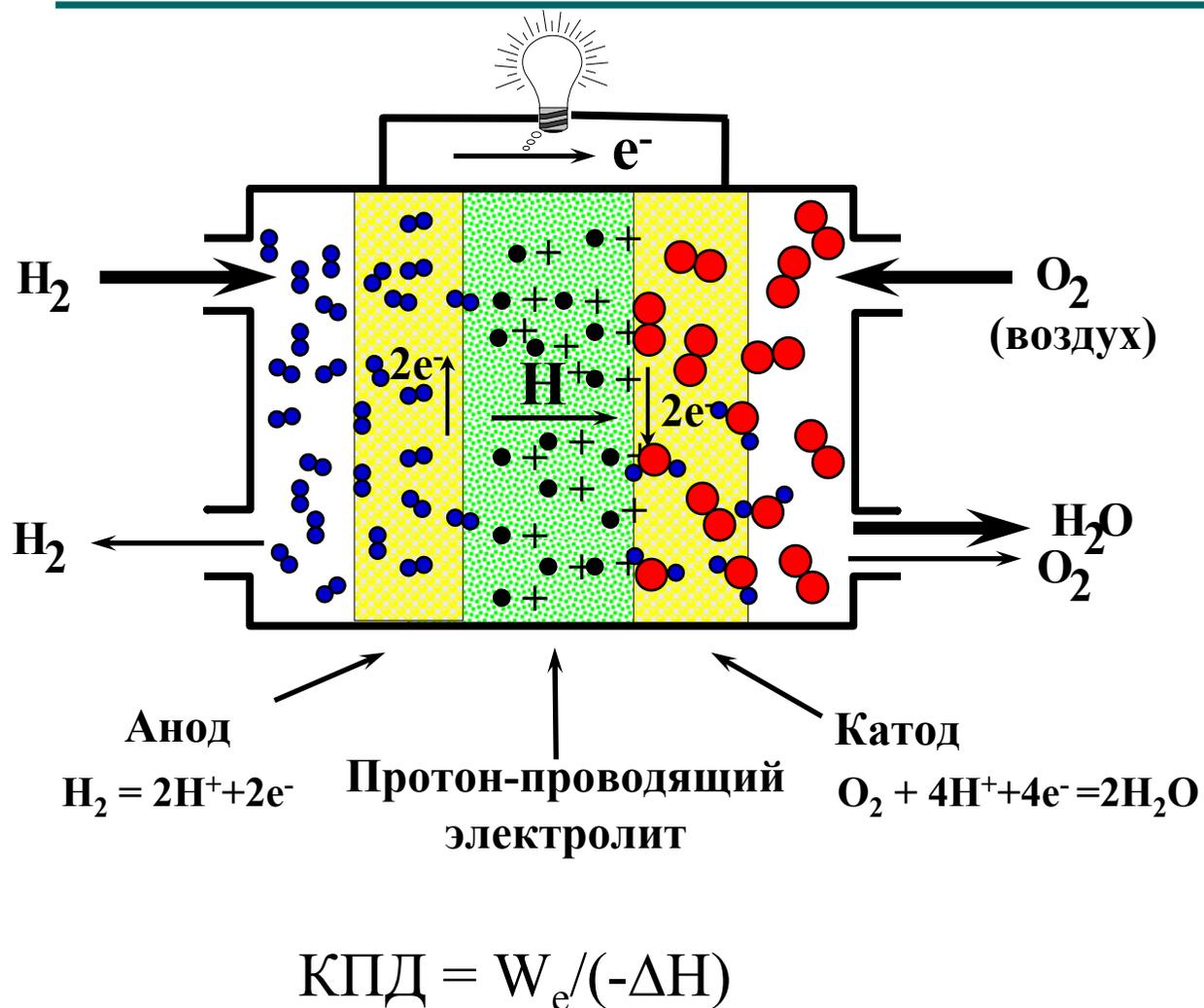
ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

основные технологии:

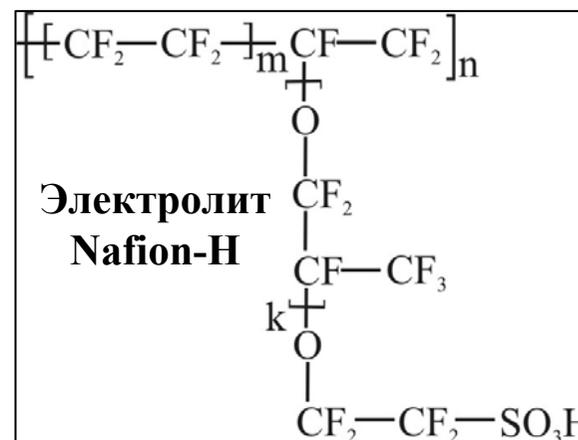
- ✓ производство топливных элементов и энергоустановок на их основе
- ✓ масштабное производство водорода из ископаемых и ВЭР
- ✓ хранение и транспортировка водорода или его носителей
- ✓ потребление водорода для производства энергии

Топливные элементы

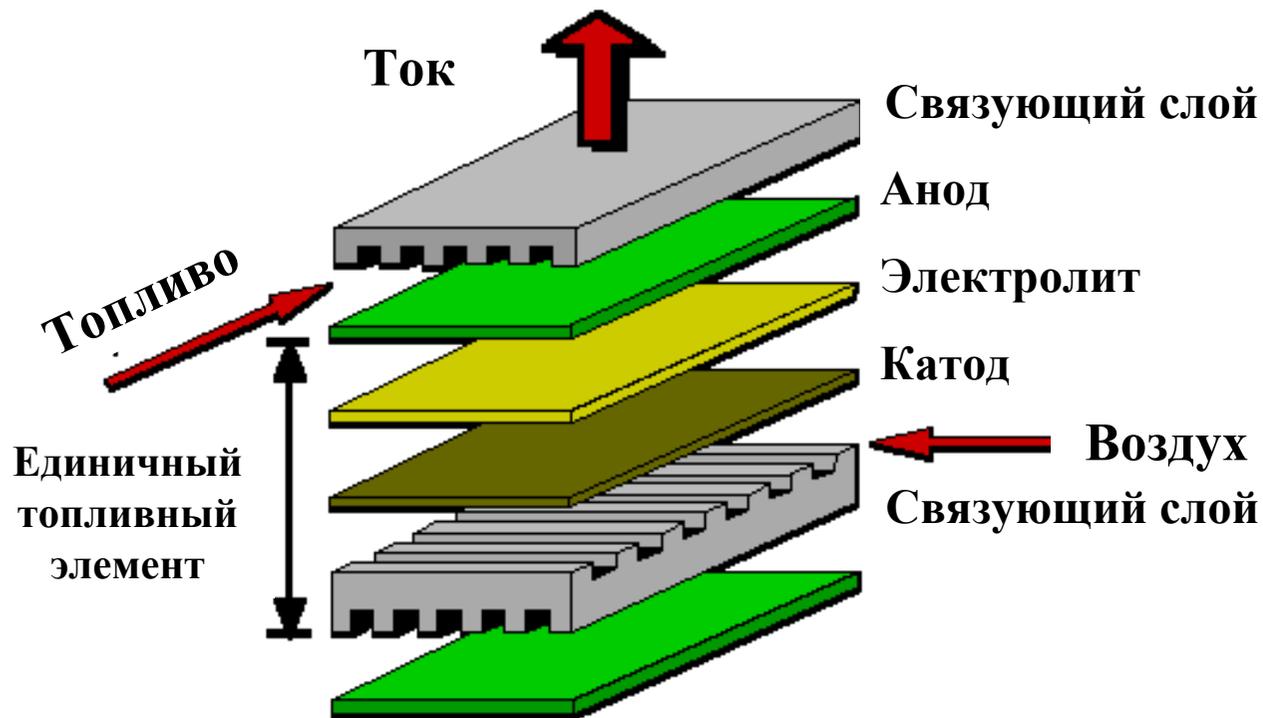
- это гальванические ячейки, в которых вырабатывается электроэнергия за счет протекания окислительно-восстановительных превращений реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне



Пластина электролита с электродом



Топливный элемент



Батарея топливных элементов



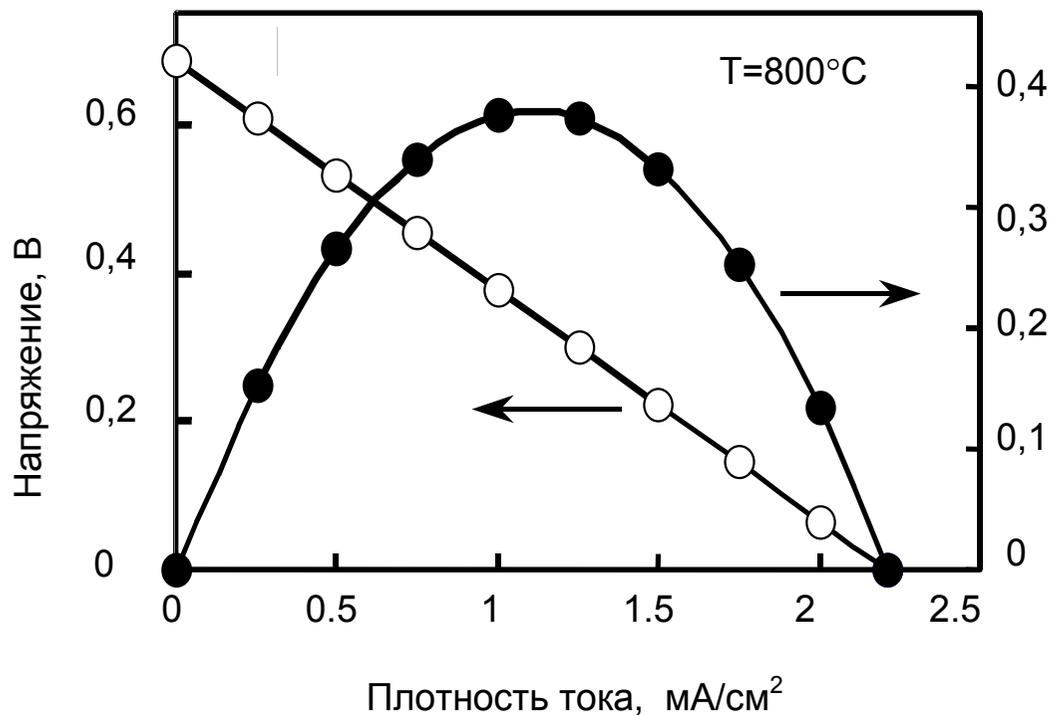
Увеличение мощности до необходимого уровня:

- модульность конструкции, соединение единичных топливных элементов друг с другом

Электрохимический генератор =

Батарея топливных элементов + Вспомогательные системы:

- ✓ подготовки и подачи топлива и окислителя
- ✓ терморегулирования
- ✓ преобразования напряжения
- ✓ контроля, управления и др.



Основные электрохимические характеристики работы ЭХГ:

- $\text{КПД} = W_e / (-\Delta H)$

- Зависимости напряжения и электрической мощности от тока.

Вид кривых связан с поляризационными потерями на электродах и наличием внутреннего сопротивления у ТЭ.

Исторический экскурс

- **1839 г.** (Гроув, Шонбейн), рождение ТЭ
- **1894 г.** (Освальд), идея использования ТЭ в большой энергетике
- **50 – 60-е годы XX века**, первое практическое применение ТЭ
 - PEMFC, ~1кВт (программа Gemini)
 - AFC, ~1кВт (программа Apollo)
- **70 - 80-е годы XX века**
 - AFC, ~10 кВт (программа Shuttle)
 - AFC, ~20 кВт (программа Буран)
 - Электростанции на PAFC, ~ 100 кВт - 10 МВт (США, Япония)
- **90-е годы XX века – по настоящее время**
 - Разработка ТЭ для:
 - стационарной автономной энергетике, 1 кВт -10 МВт
 - автотранспорта, 25-50 кВт
 - портативных источников электроэнергии, <100 Вт

Типы топливных элементов

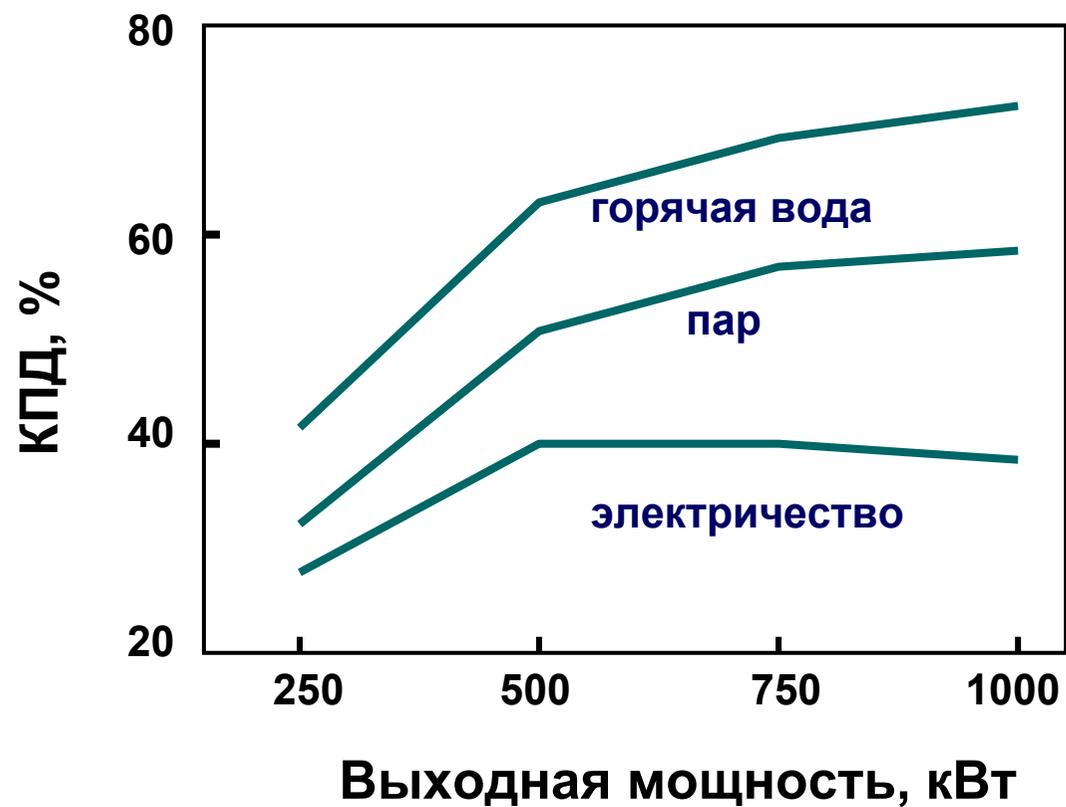
Тип ТЭ		Природа электролита	Рабочая температура	Анодная реакция	Катодная реакция
Англ.	Русск.				
AFC	ЩТЭ	Водный раствор KOH	60-150°C	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	$0,5O_2 + 2H_2O + 2e^- = 2OH^-$
PEMFC	ПОМТЭ	Полимерная пленка Nafion-H	60-120°C	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$0,5O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$
PAFC	ФКТЭ	H_3PO_4	160-220°C	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$0,5O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$
MCFC	РКТЭ	Расплав карбонатов $K_2CO_3 + Li_2CO_3$	600-700°C	$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^-$	$0,5O_2 + CO_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$
SOFC	ТОТЭ	Твердый раствор ZrO_2 (8 мол. % Y_2O_3)	850-1000°C	$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$	$0,5O_2 + 2e^- = O^{2-}$

Топливом для ТОГЭ может быть не только H_2 , но и CH_4

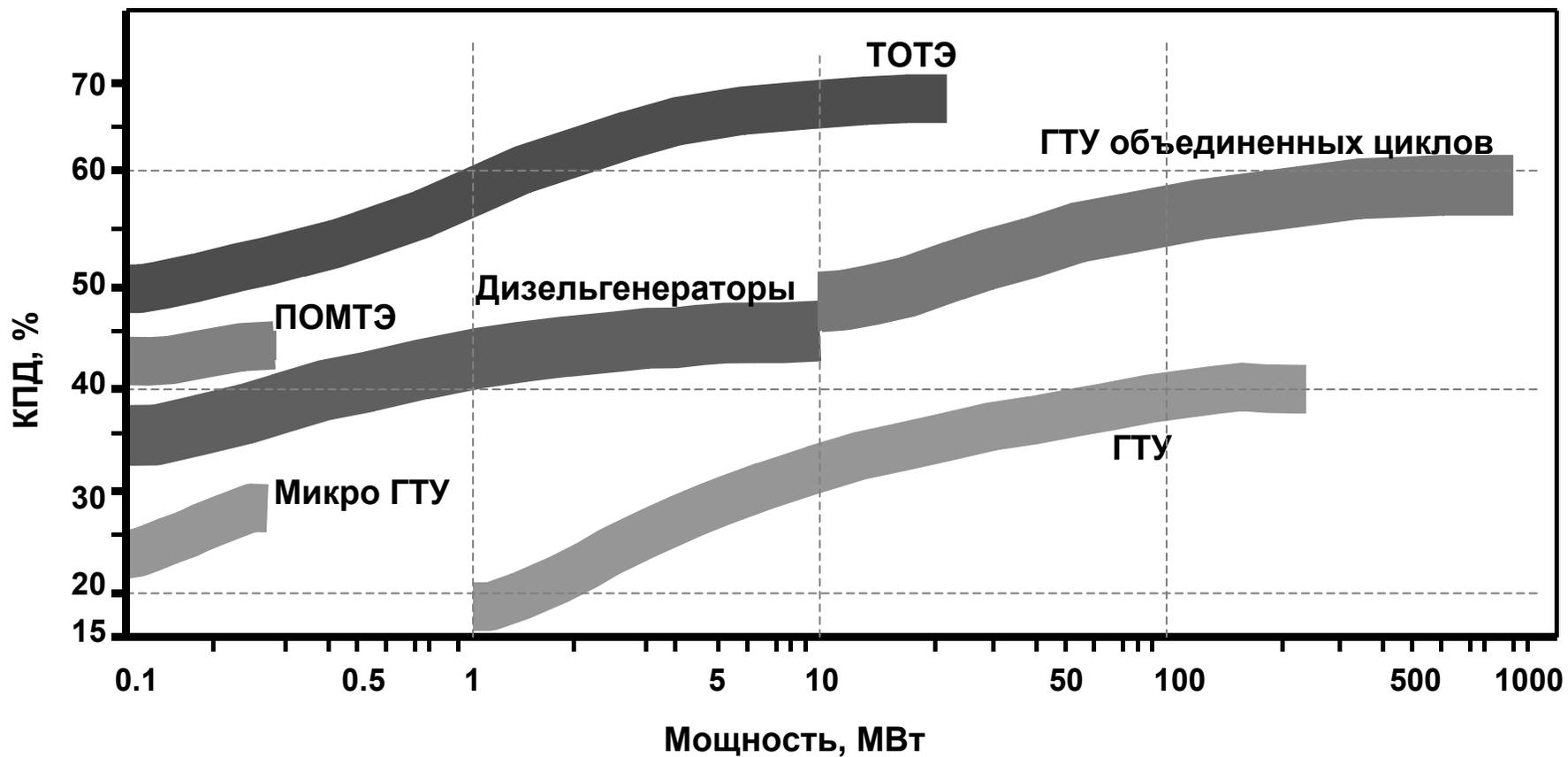
Характеристика и статус ЭХГ разных типов

Тип ЭХГ	КПД	Статус	Область применения
AFC	~60 %, топливо водород, ~40%, топливо метан	≤220 кВт	Энергоустановки для космических, подводных и военных объектов, транспорта (автомобили, автобусы) и децентрализованной стационарной энергетики
PEMFC	~60 %, топливо водород, ~40%, топливо метан	≤250 кВт	
PAFC	~40%, топливо метан	≤11 МВт	Энергоустановки для децентрализованной стационарной энергетики и транспорта (корабли, электровозы, грузовые автомобили)
MCFC	45-50%, топливо метан	≤2,8 МВт	
SOFC	45-55%, топливо метан	≤250 кВт	

Зависимость КПД от выходной электрической мощности 1 МВт ЭХГ на основе РАФС



КПД различных энергоустановок



Достоинства и недостатки ТЭ



ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА

Водород – самый распространенный элемент во Вселенной и источник энергии Солнца

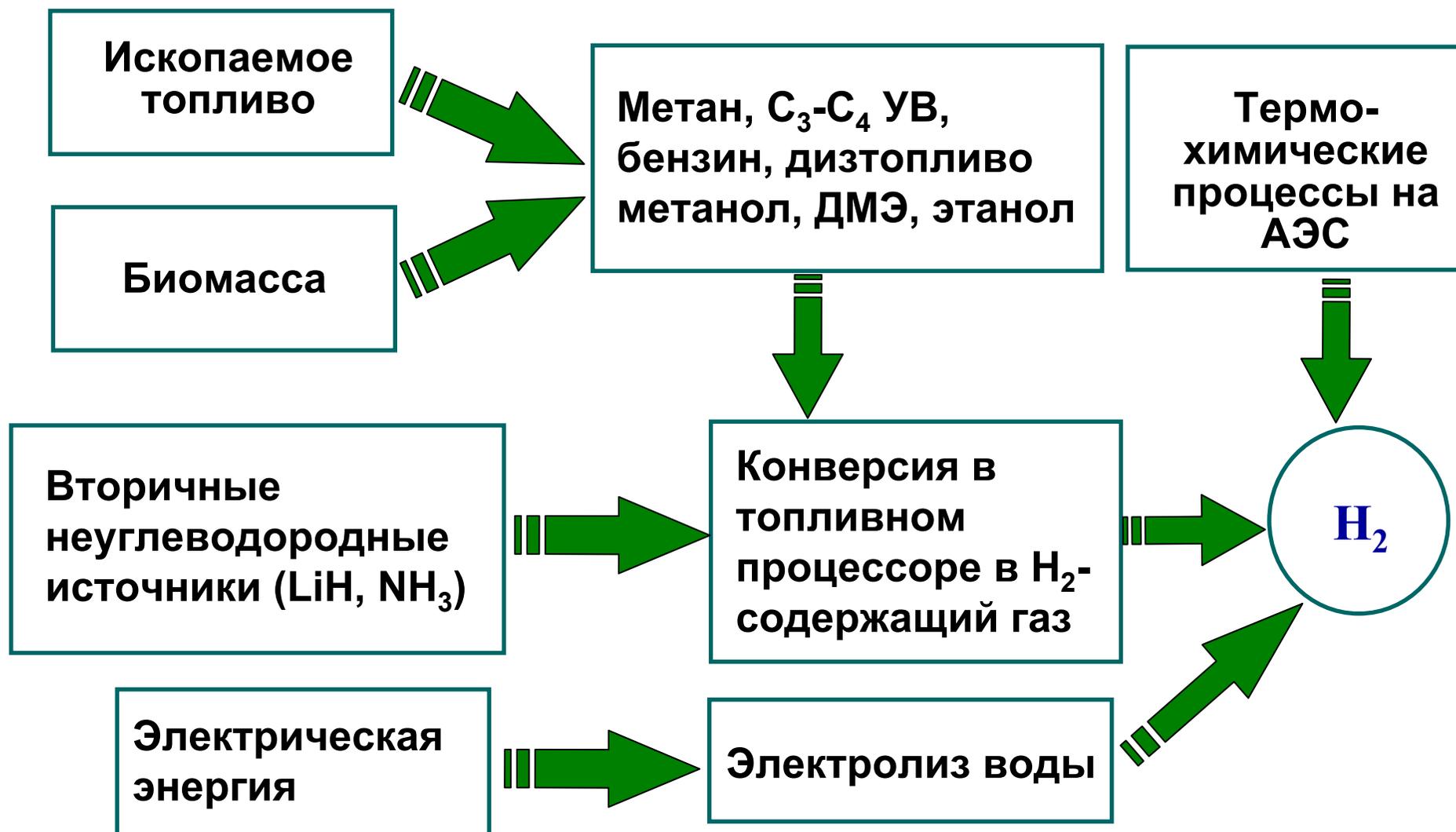
На Земле в свободном состоянии практически не присутствует

Находится в составе воды, ископаемых углеводородов, растений, животных и иных форм жизни

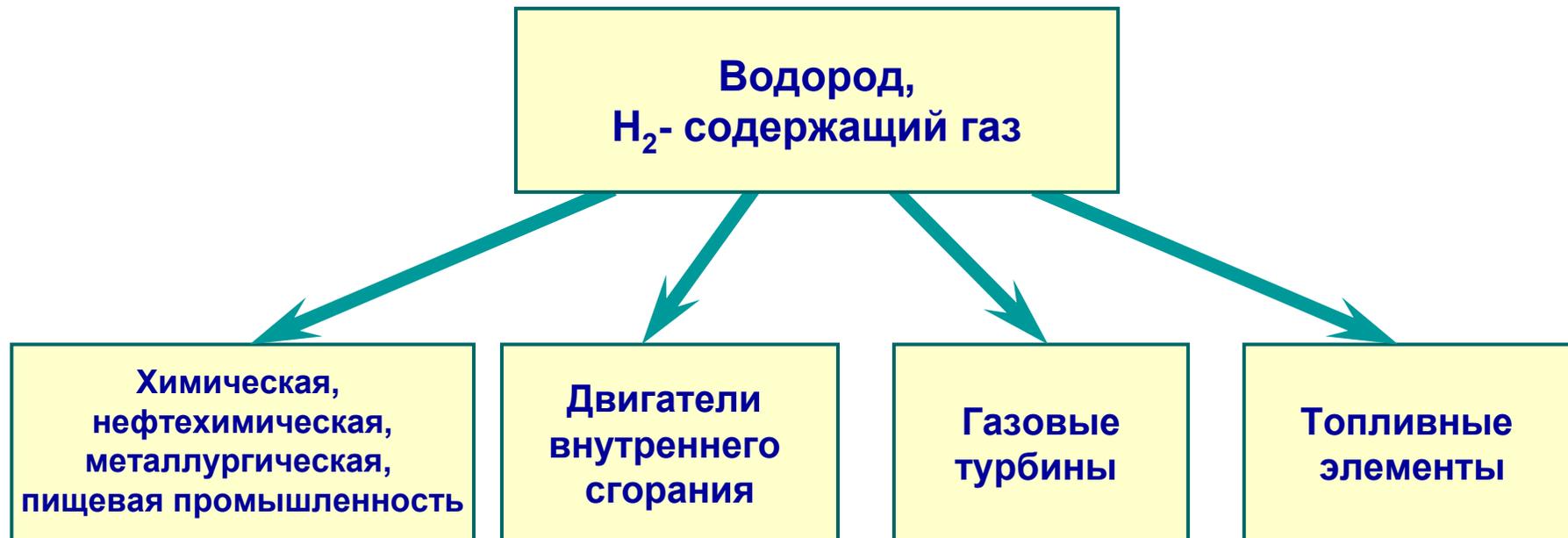
Водород – удобное вещество для аккумуляции и более рационального использования энергии, получаемой от Солнца, ветра и других возобновляемых и ископаемых источников.

Задача – научиться получать водород из различных источников

Возможные пути и источники получения водорода



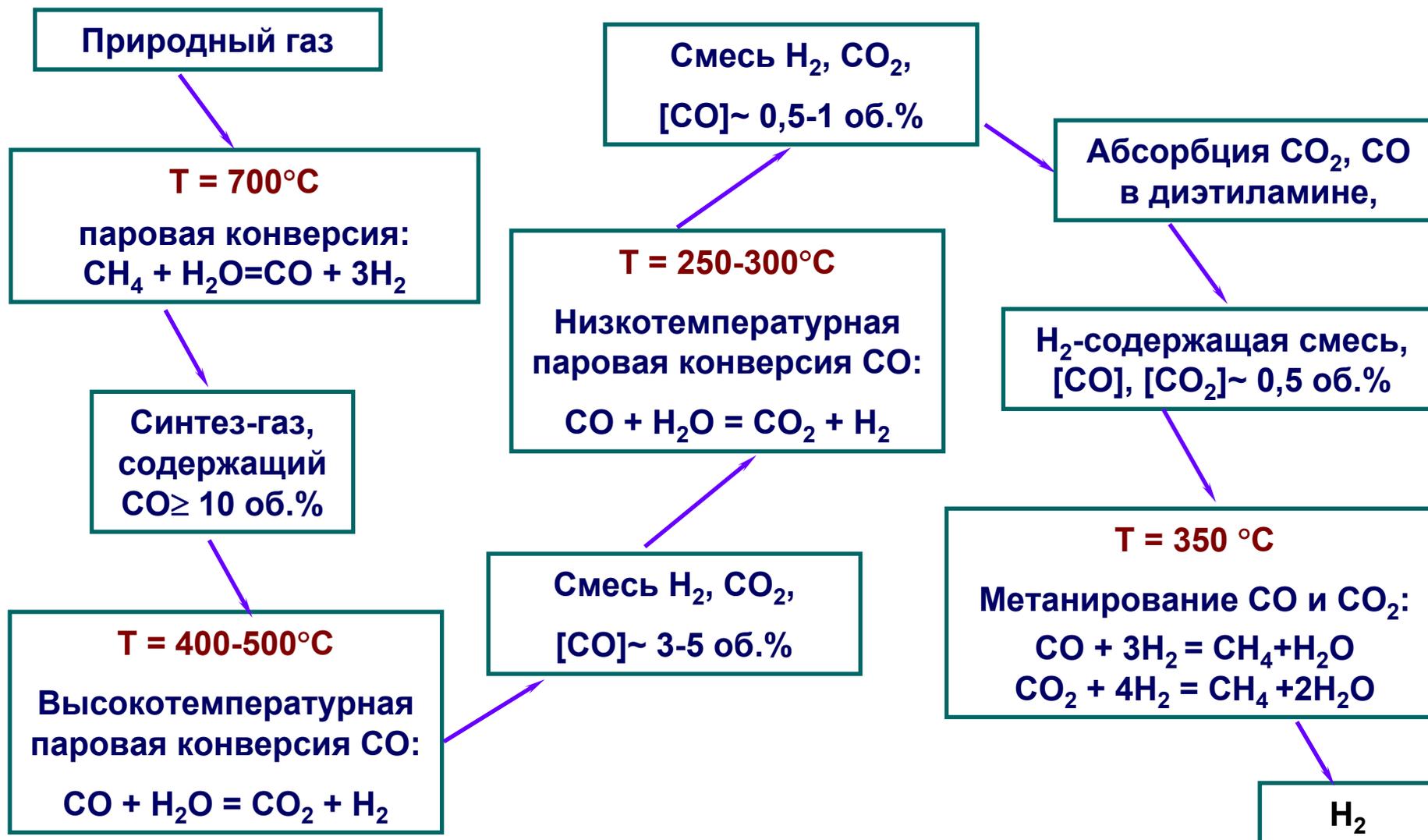
Использование водорода и H₂-содержащего газа



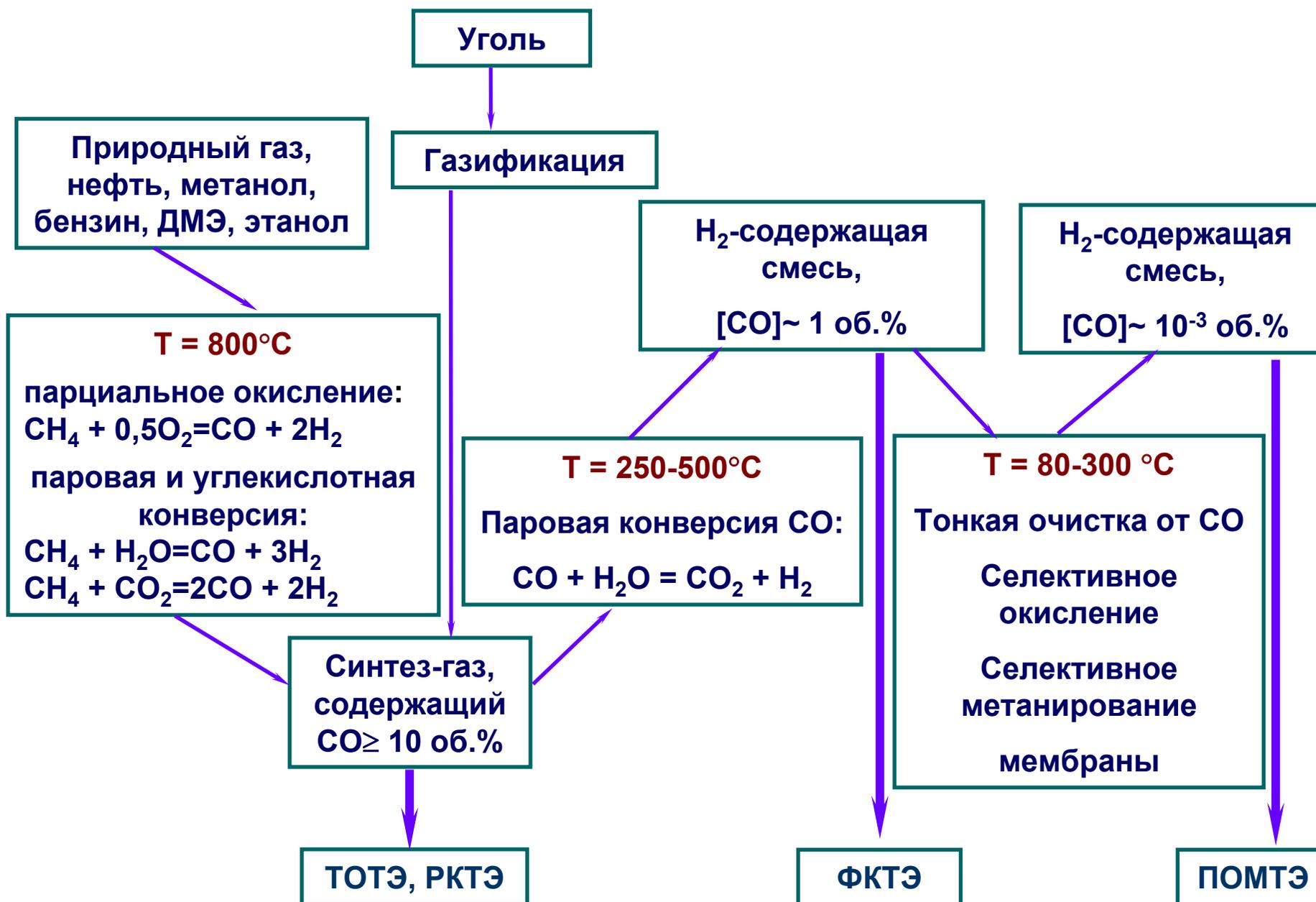
Добавка H₂ к традиционному топливу в двигателях внутреннего сгорания и газовых турбинах увеличивает КПД и снижает вредные выбросы

50 Мт H₂ (2000 год) → 770 - 950 Мт H₂ (2100 год)

Получение H_2 в промышленности



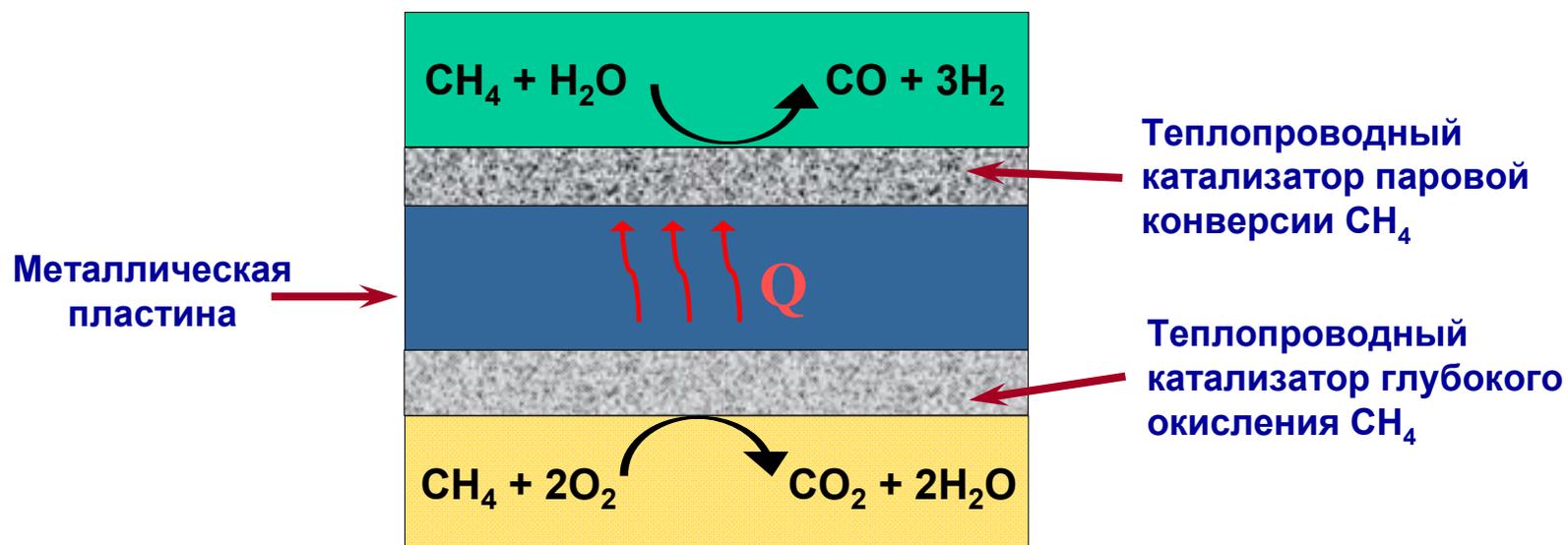
Подготовка УВ топлив для топливных элементов



Паровая конверсия природного газа



Принцип действия



Макет интегрированного блока рифформера паровой конверсии природного газа



Риформер включает:

- Пусковое устройство (двухступенчатое сжигание природного газа) для разогрева конструкции и поддержания тепловых режимов
- Узел с сопряженными по теплу экзотермические и эндотермические каналами с высокотеплопроводным металлопористым катализатором
- Рекуперативный теплообменник тепла дымовых газов

Рабочие характеристики:

Температура

750-950°C

Давление

до 0,5 МПа

Отношение пар:СН₄

2,5 - 3,5

Производительность по синтез-газу

до 5 м³/ч

Удельная производительность по синтез-газу

до 0,13 м³/ч на 1л риформера

Состав синтез-газа (об. %):

H₂ – 75, CO – 13, CO₂ – 12

Топливный процессор на базе блока риформера для энергоустановки на основе ТОТЭ мощностью 10 кВт



Топливный процессор

Топливный процессор включает:

- блок сероочистки природного газа
- интегрированный блок риформера
- систему подачи природного газа, воды, воздуха
- контрольно-измерительные датчики температуры, давления, расходов реагентов
- систему автоматизированного управления и регулирования работой топливного процессора (измерение и регистрация температур, давлений, расходов, а также управление расходами реагентов, запорными и переключающими клапанами, пусковым устройством риформера)

Результаты испытаний топливного процессора:

- устойчивая работа при изменении расхода природного газа от 0,1 до 0,9 м³/час
- производительность по синтез-газу – до 5 м³/час
- содержание Н₂ в синтез-газе – 75% об.

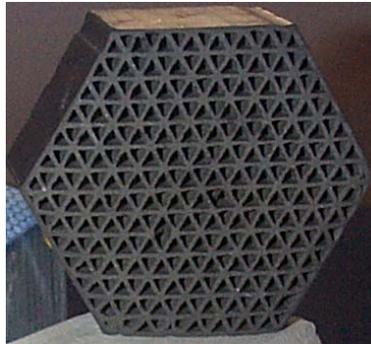
Габариты: одностворчатый шкаф TS8: высота – 1,4 м, глубина – 0,5 м, ширина – 0,8 м

РАЗРАБОТЧИКИ : ИК СО РАН и ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

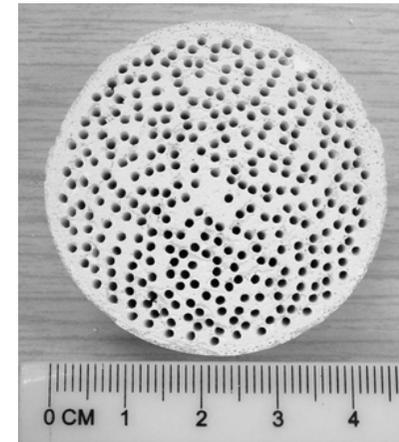
Катализаторы парциального окисления метана



Термостойкий сплав
(фольга, пластины
сплошные и пористые)



Носители на основе
карбида кремния
(блоки, пластины)

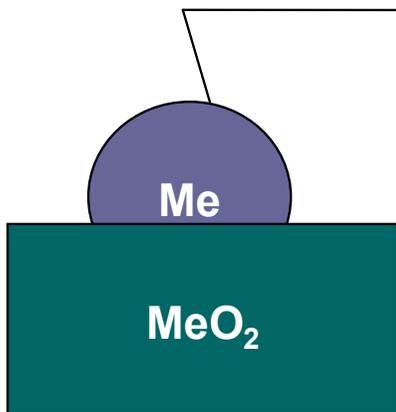


Керметы



Ленточный катализатор

Металл Pt-ой группы или Ni



Нестехиометрический оксид
с высокой подвижностью
кислорода

Режим работы:

$\tau = 0,01-0,1 \text{ с}$; $T = 650-1000^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$

Реактор для окисления метана в синтез-газ на блочном катализаторе

Объем реактора - 300 мл
расход смеси «метан + воздух» 4 м³/час, рабочая температура – до 1200°C,
 $X_{\text{CH}_4} \sim 95-97\%$, $S_{\text{CO}} \sim 96\%$



Реактор для окисления метана в синтез-газ на ленточном катализаторе

Объем реактора - 4 л
расход смеси «метан + воздух» 55 м³/час, рабочая температура – до 850°C,
 $X_{\text{CH}_4} \sim 95\%$, $S_{\text{CO}} \sim 96\%$



Конверсия УВ в синтез газ

Парциальное окисление

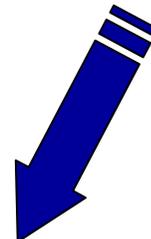


- низкое содержание H_2
(не более 33 об.%)
- + быстрый запуск

Паровой риформинг



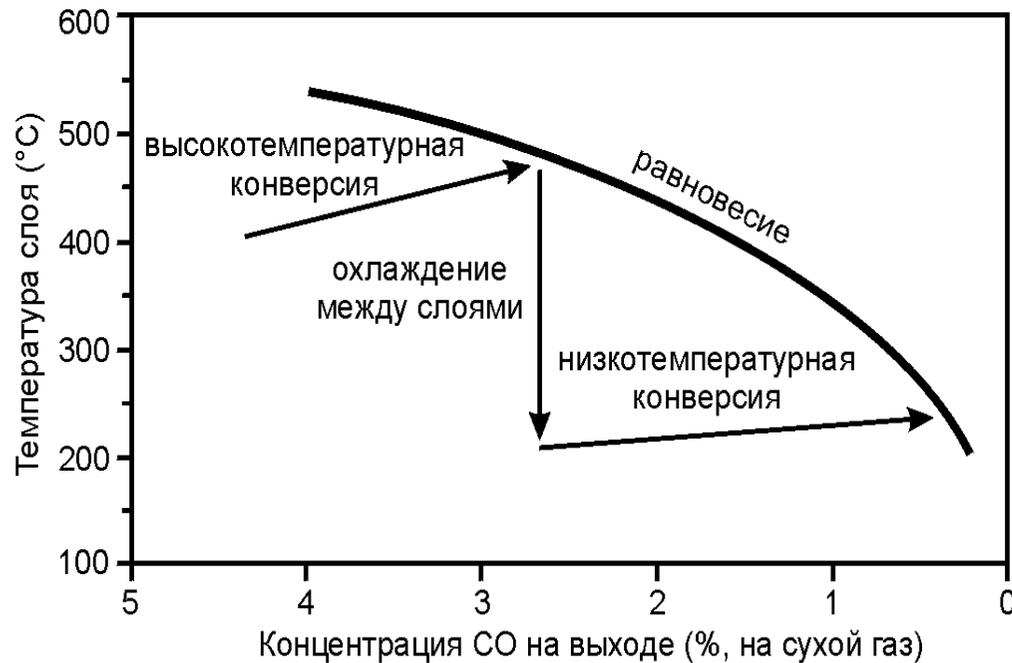
- + высокое содержание H_2
(~ 70-76 об.%)
- требуется подведение тепла



Автотермический риформинг



Паровая конверсия СО



Катализаторы в промышленности:

ВТК $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

НТК $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

Недостатки

- **Необходимо длительное *in situ* восстановление перед использованием**
- **Пирофорны – теряют активность при контакте с кислородом**
- **ВТК не активны при $T < 300^\circ\text{C}$, НТК быстро дезактивируются при $T > 300^\circ\text{C}$**
- **Невысокая активность для компактных топливных процессоров (40-60 л катализатора для 50 кВт ТЭ)**

Паровая конверсия СО. Современные разработки

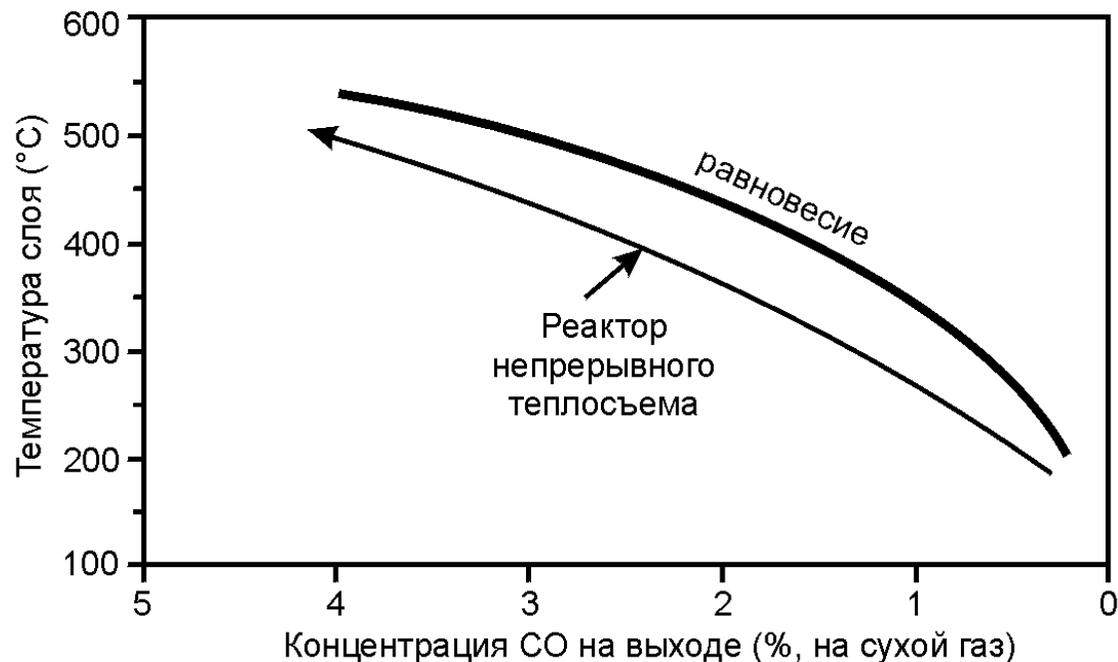
Наиболее перспективные
каталитические системы:

Cu и Ni, нанесенные на Ce(La)O_x

Ru/ZrO₂

Преимущества

- Не требуют активации
- Достаточная активность – уменьшение объема реактора в сравнении с традиционными промышленными аппаратами в ~10 раз.



Реакторы с миллисекундными временами контакта

Ru/ZrO₂/пено-никелевый блок -содержащий блочный катализатор

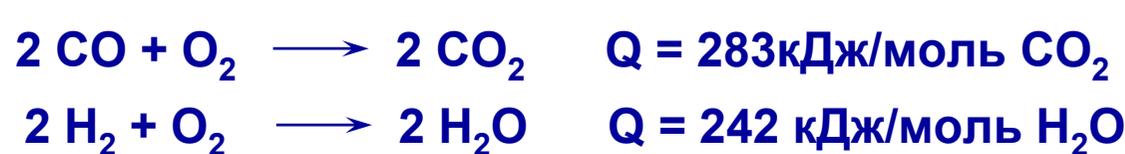
Пар:СО=3:1, СО_{вход} = 5 об.%, t_{конт} =0,05 сек

X_{СО} = 10 % при T = 300°C, X_{СО} = 94 % при T = 500°C, селективность по СО и Н₂ =100 %

Тонкая очистка от CO

Цели: ~1-2 об.% CO → 10⁻³ об.%

Селективное окисление



$$S = \frac{\Delta O_2^{(CO)}}{\Delta O_2^{(CO)} + \Delta O_2^{(H_2)}}$$

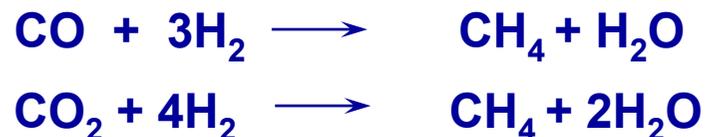
Наиболее активные катализаторы:

- нанесенные Ru, Pt
- CuO-CeO₂

Реальное состояние:

S = ~30-50 %, необходим значительный избыток O₂ и как следствие возможны сильные перегревы катализатора из-за сильной экзотермичности реакций

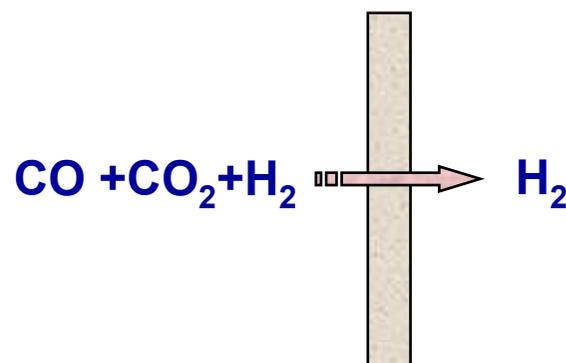
Селективное метанирование



Наиболее активные катализаторы:

- нанесенные Ru, Ni

Pd мембраны

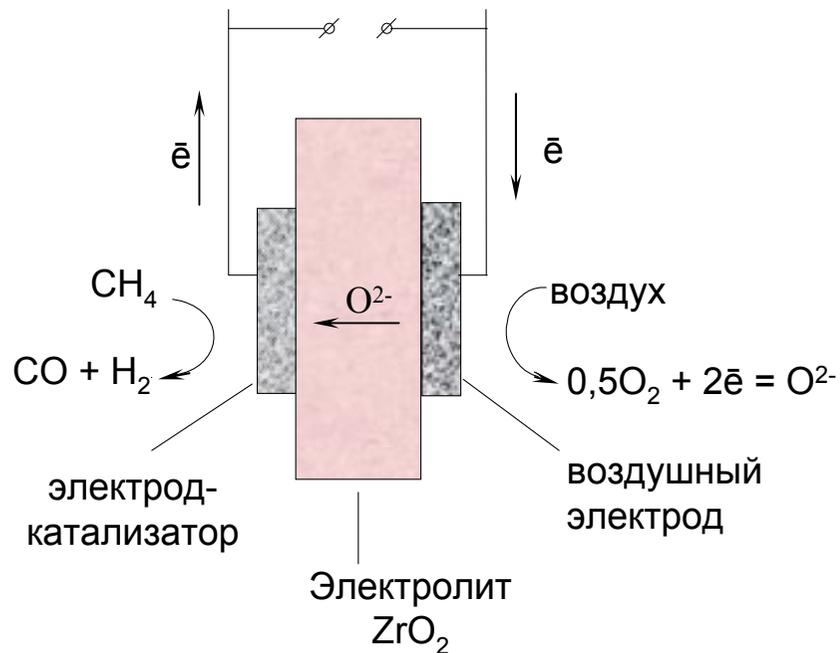
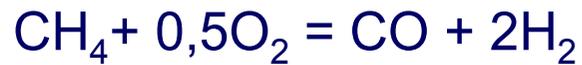


НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

- конверсия CH_4 в электрохимическом реакторе
- конверсия CH_4 в реакторе с кислородопроницаемой мембраной
- паровая конверсия CH_4 в реакторе с поглотителями CO_2
- каталитическое разложение CH_4 на углерод и H_2
- получение водорода из гидридов
- биохимическое получение водорода
- термохимические процессы

Конверсия CH_4 в синтез-газ в электрохимическом реакторе с твердым кислородпроводящим электролитом

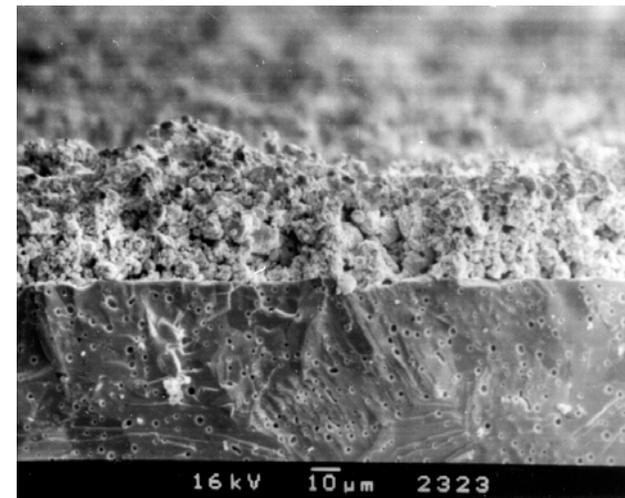
Принцип работы



Электроды: Pt, Ni

$T = 800-950^\circ\text{C}$

Структура электрода



генерирование синтез-газа и электроэнергии

Зауглероживание не наблюдается

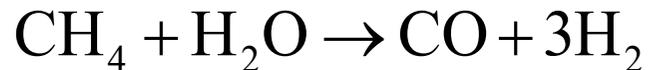
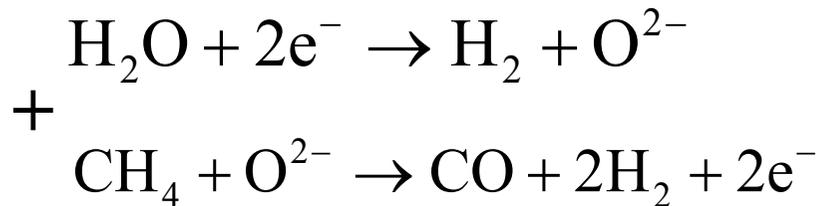
Преимущества электрохимического способа над каталитическим

При электрохимическом окислении метана:

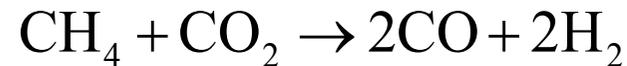
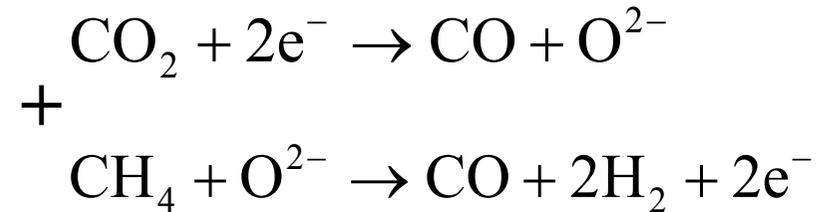
- возможно получать не только синтез-газ, но и электроэнергию;
- уменьшается вероятность взрыва реакционной смеси, поскольку CH_4 и O_2 (воздух) разделены электролитом, а количество подаваемого в зону реакции кислорода контролируется током;
- при использовании воздуха в качестве окислителя не возникает проблем, связанных с отделением продуктов реакции от азота, т.к. отделение кислорода от других компонентов воздуха осуществляется на стадии его подачи в зону реакции

Паровая и углекислотная конверсия метана в электрохимическом реакторе

Паровая конверсия метана:



Углекислотная конверсия метана:



Преимущества электрохимического реактора по сравнению с традиционными каталитическими реакторами:

- можно добиваться требуемого отношения CO/H_2 в получаемом синтез-газе, смешивая выходные потоки газов из анодного и катодного пространств электрохимического реактора

Перспективы применения электрохимических реакторов для конверсии CH_4 в синтез-газ

- на лабораторном уровне продемонстрированы возможности электрохимических реакторов для переработки метана; ожидаемая удельная производительность реакторов $0,4 \text{ л CH}_4 / \text{см}^2 \cdot \text{ч}$
- - необходимы исследования по:
 - оптимизации электрода-катализатора и конструкции реактора;
 - экономическому анализу эффективности электрохимического способа окисления метана
- серийный выпуск электрохимических реакторов для электроэнергетики зависит от производства недорогих высокотемпературных топливных элементов с твердым кислородопроводящим электролитом

Конверсия метана в синтез-газ в реакторах с кислородопроницаемой мембраной

МЕМБРАНА

обеспечивает проводимость ионов, но не электронов

Виды мембран:

- полимерные
 - нафион
 - полиацетилен
 - др.
- композиты металл/оксид
- керамические
 - оксидные (сложные оксиды со структурой перовскита, флюорита) броунмиллерита, пироклора,
 - др.

Конверсия метана в синтез-газ в реакторах с кислородопроницаемой мембраной

Принцип работы

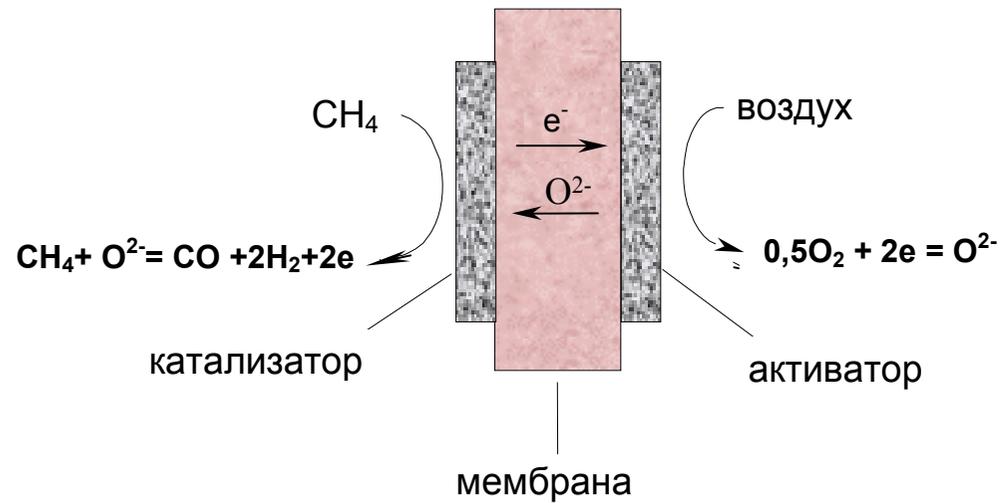
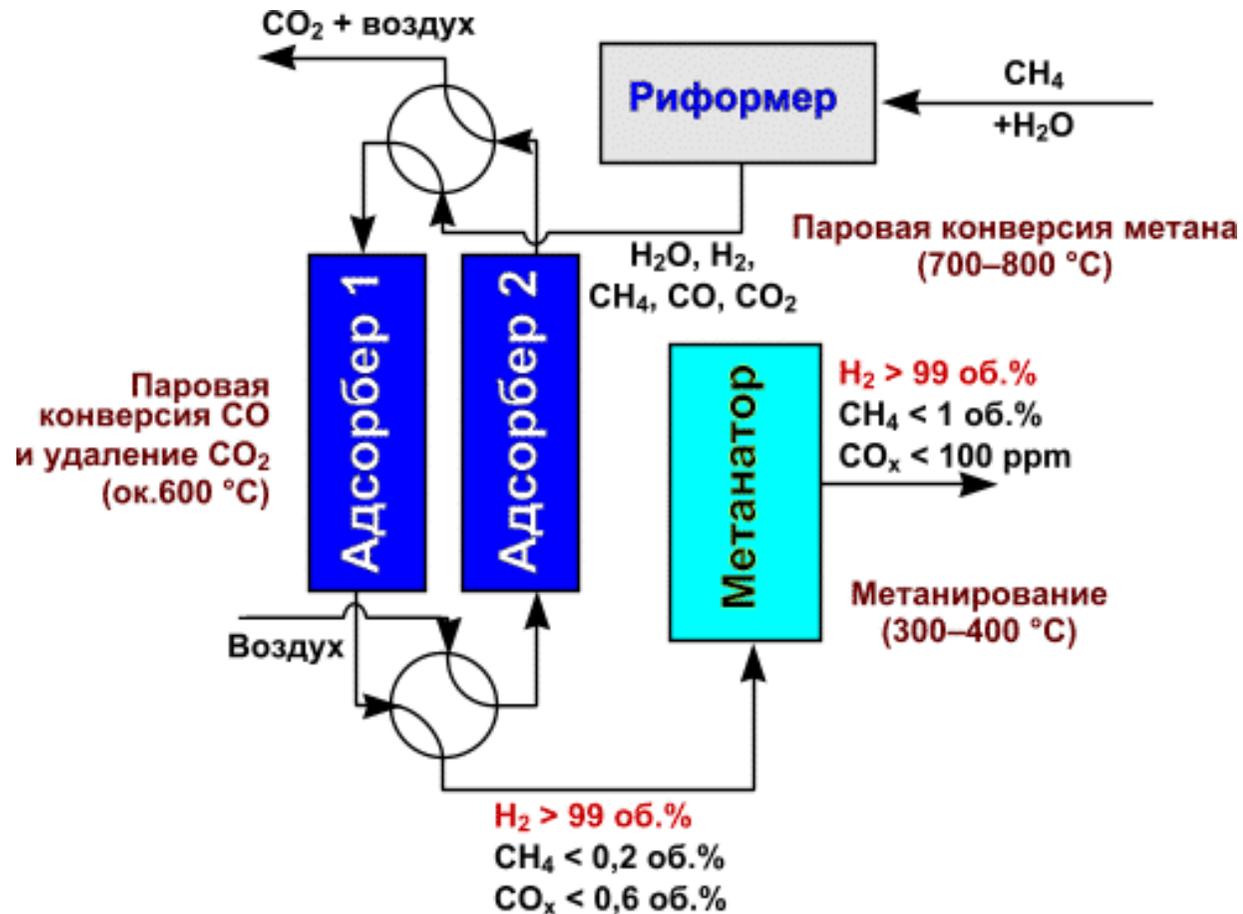


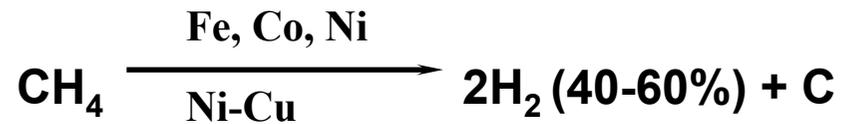
Схема получения водорода с использованием принципа высокотемпературной адсорбционной очистки



Поглотитель CO_2 - CaO , промотированный смесью Li_2CO_3 и Na_2CO_3

Каталитическое разложение метана на углерод и водород

Процесс:



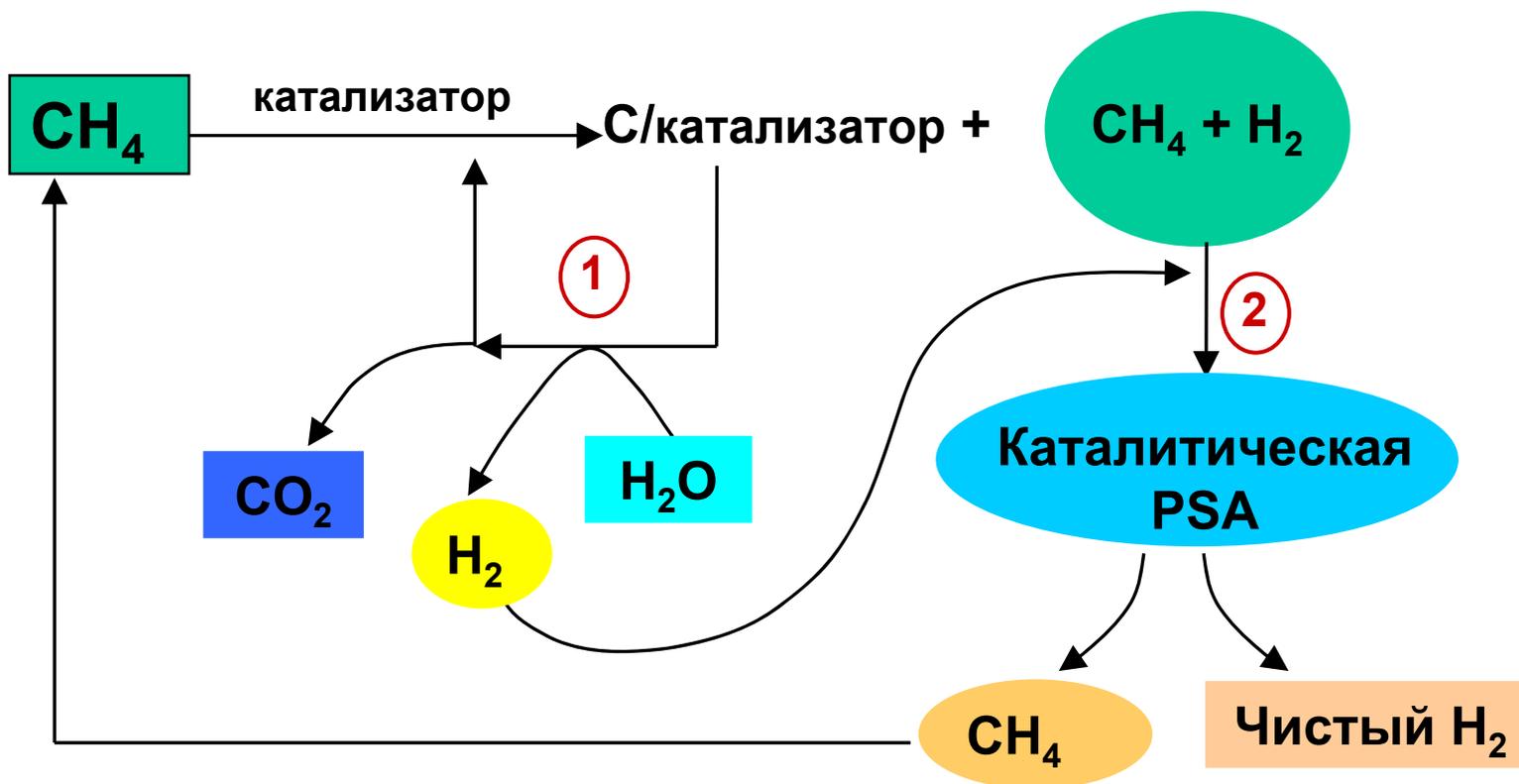
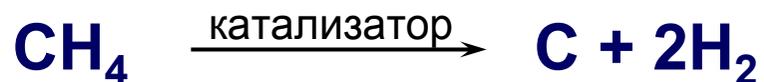
Характеристика процесса:

температура: 450-650°C

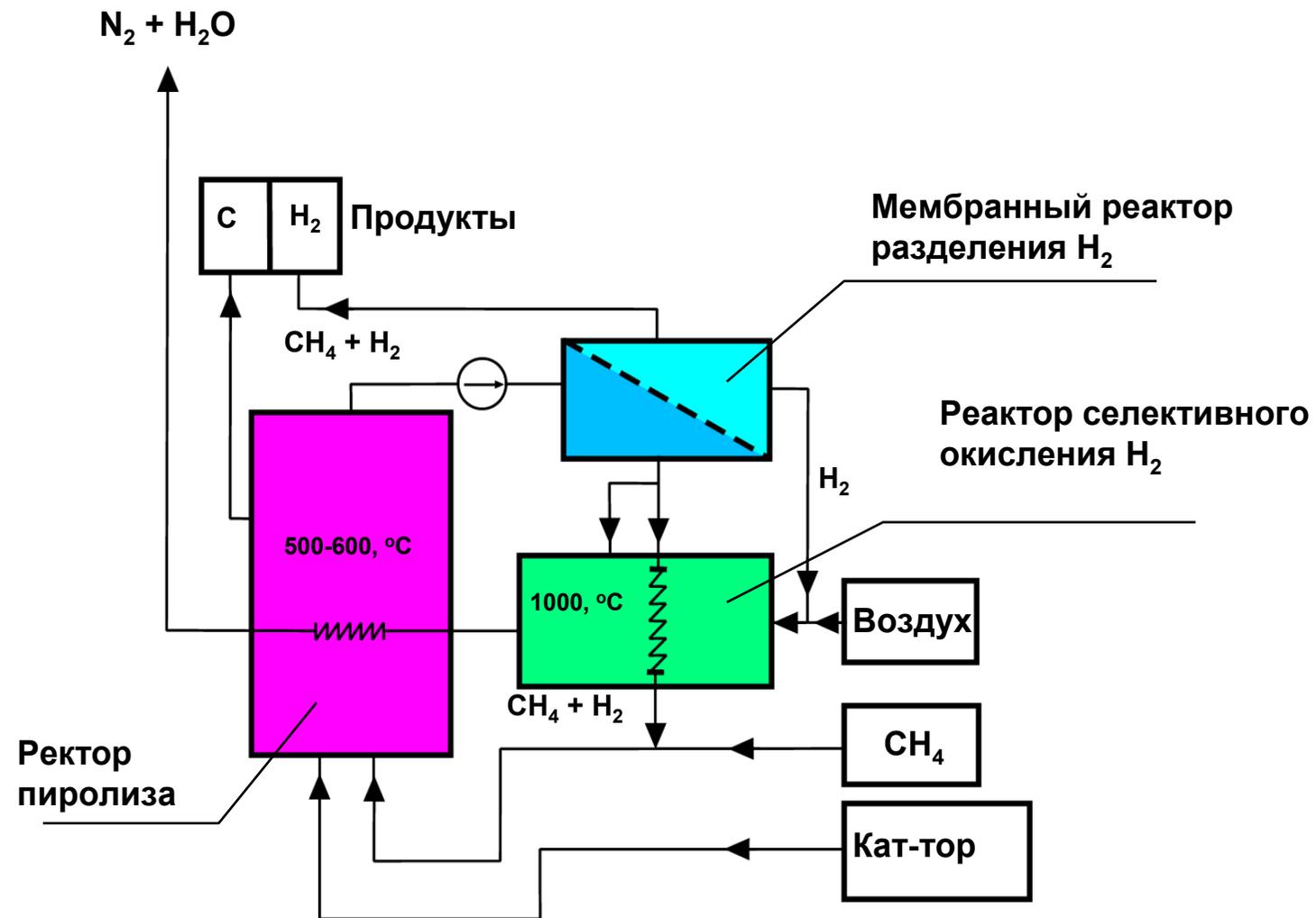
скорость образования КВУ: 20-200 гС/г кат

емкость катализатора по С: 100-400 гС/г кат

Переработка природного газа в водород и наноматериалы



Технологическая схема получения водорода и КВУ



ПРЯМОЙ МЕТАНОЛОВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

разновидность ТЭ с протонообменной мембраной

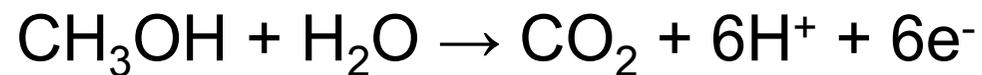
- ✓ топливо – метанол CH_3OH
- ✓ предварительно не разлагается с выделением водорода
- ✓ напрямую используется в топливном элементе

Реакция

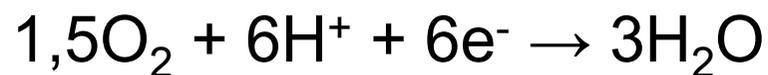
- ✓ окисление метанола на катализаторе в диоксид углерода
- ✓ Вода выделяется на катоде
- ✓ Протоны (H^+) проходят через протонообменную мембрану к катоду, где реагируют с кислородом и образуют воду
- ✓ Электроны проходят через внешнюю цепь от анода к катоду

Реакции:

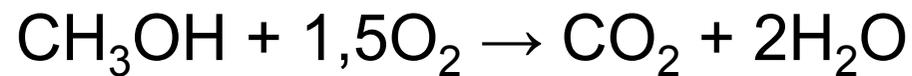
✓ На аноде



✓ На катоде



✓ Общая для ТЭ:



Достоинства

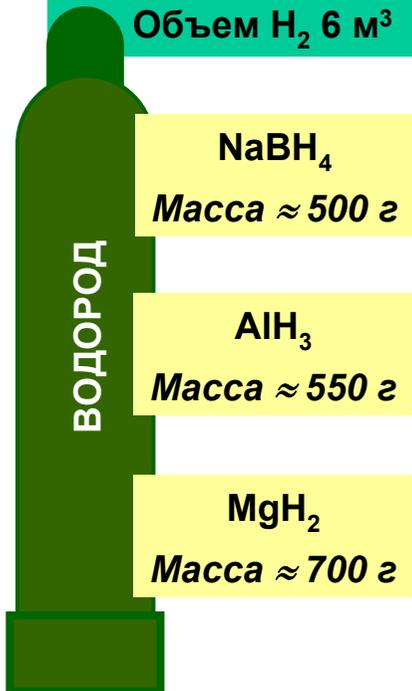
- ✓ не нужен каталитический реформинг (разложение метанола)
- ✓ хранить метанол (жидкость) гораздо проще, чем водород
- ✓ энергетическая ёмкость (количество энергии в данном объеме) у метанола выше, чем в таком же объеме сильно сжатого водорода

Недостатки

- ✓ метанол ядовит
- ✓ использование в качестве катализаторов драгоценных металлов (платиноидов)
- ✓ дороговизна установок и получаемого электричества

Гидриды – компактные системы хранения водорода

Масса баллона 80 кг
Объем H₂ 6 м³

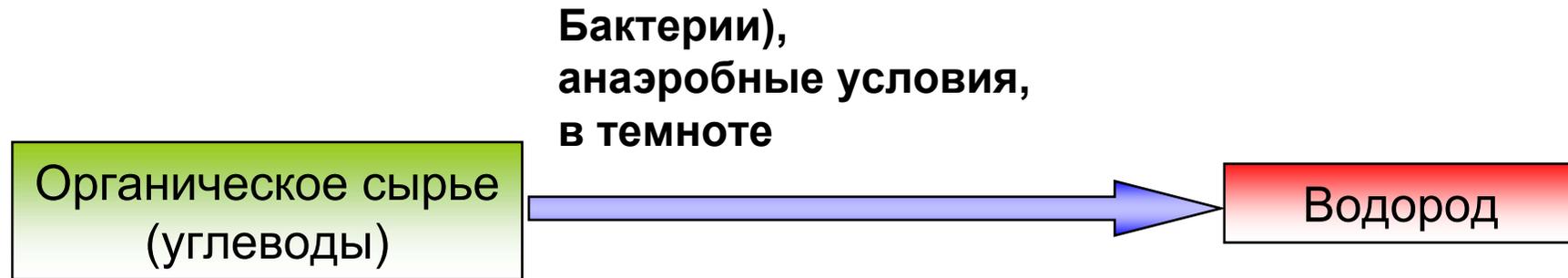


Каталитический гидролиз борогидрида натрия



Биологическое получение водорода

Ферментативный процесс



В теории выход 4 молекулы H_2 на 1 молекулу глюкозы,
На практике ~ 2,5 молекулы H_2 на 1 молекулу глюкозы, из за протекания побочных реакций:



Перспективы применения ферментативного процесса

Определяющее условие использования - доступность и стоимость органического сырья:

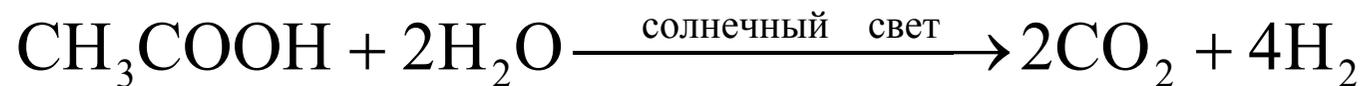
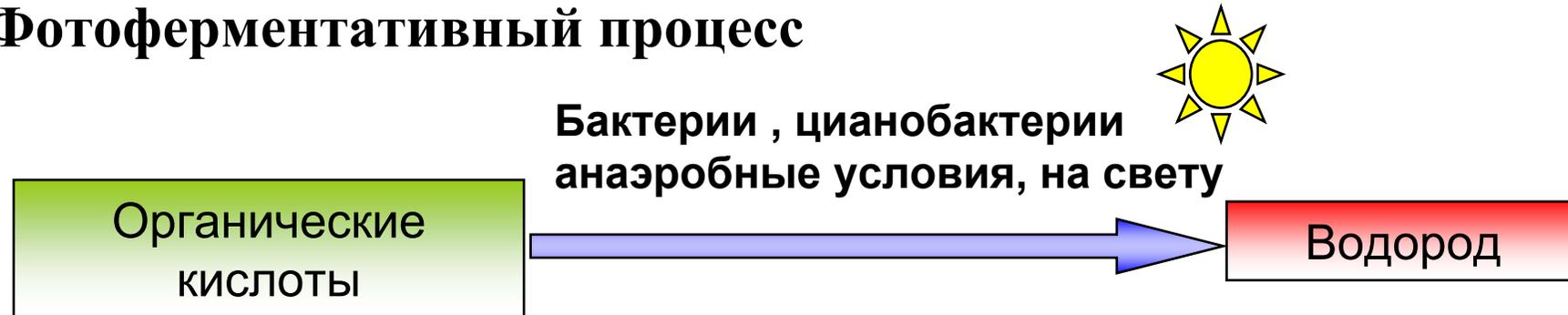
- возобновляемые источники
- содержание углеводов в достаточной концентрации для проведения ферментативного процесса
- практически не требует подготовки

Основные исследования направлены на:

- оптимизацию параметров проведения ферментативного процесса,
- создание подходящих культур бактерий, позволяющих увеличить выход водорода и способных проводить ферментативные процессы на основе дешевого неочищенного органического сырья (например, бытовые отходы или отходы пищевой промышленности), то есть быть устойчивыми к различным примесным соединениям.

Биологическое получение водорода

Фотоферментативный процесс

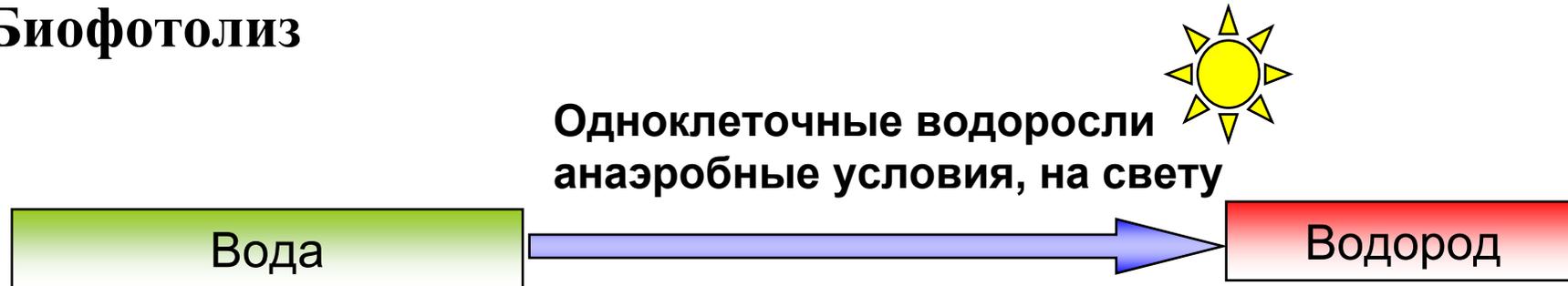


Требуются фотобиореакторы большой площади из-за незначительной эффективности поглощения света бактериями и, соответственно, низкой скорости процесса.

Основные исследования направлены на увеличение эффективности процесса (конструкция реакторов, генетические воздействия на бактерии, приводящие к увеличению количества пигментов, поглощающих солнечный свет)

Биологическое получение водорода

Биофотолиз



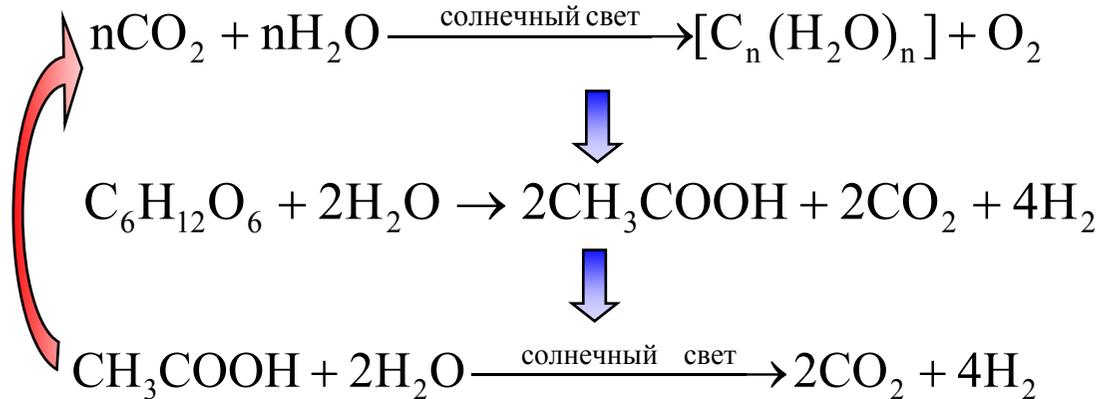
Основная проблема: активность фермента – гидрогеназы ингибируется выделяющимся кислородом.

Решение:

- создание клеток водорослей с повышенной устойчивостью к кислороду
- использование, необратимых (глюкоза), регенерируемых (гемоглобин) абсорбентов кислорода.
- применение альтернативных процессов, позволяющих разделить образование кислорода и водорода в пространстве и времени.

Биологическое получение водорода

Непрямой биофотолиз



**Одноклеточные водоросли,
цианобактерии,
открытые емкости, на свету**

**Анаэробный
ферментативный процесс**

**Анаэробный
фотоферментативный процесс**

Биологическое получение водорода

Современное состояние

Процессы получения водорода при помощи микроорганизмов активно исследуются в научных лабораториях.

Наиболее близок к промышленной реализации ферментативный процесс, который может быть осуществлен с некоторыми доработками на основе уже функционирующих отлаженных ферментативных процессов, таких как уксусно-кислотное, ацетон-бутанольное брожение. Этот метод позволил бы с большей эффективностью перерабатывать различные бытовые отходы и отходы пищевой промышленности.

Можно ожидать, что в недалеком будущем биофотолиз и фотоферментативные процессы также смогут найти свое применение, особенно в местах с высоким процентом солнечных дней в году.

Проблемы топливных элементов

- ✓ выделение теплоты большинством ТЭ
- ✓ необходима организация потоков топлива и окислителя
- ✓ отравление катализаторов побочными продуктами окисления топлива
- ✓ проблема получения и хранения водорода
 - должен быть достаточно чистый, чтобы не произошло быстрого отравления катализатора
 - достаточно дешёвый, чтобы его стоимость была рентабельна для конечного потребителя
- ✓ в водороде, произведённом из природного газа, присутствует СО, отравляющий катализатор
 - в настоящее время около 50% водорода в мире, получают из природного газа
 - для уменьшения отравления катализатора необходимо повысить температуру топливного элемента
- ✓ цена ТЭ высока
- ✓ высокая себестоимость энергии
- ✓ отсутствует водородная инфраструктура для ТЭ на транспорте

Использование возобновляемых источников энергии (ветряные, солнечные, гидроэлектростанции)

Неравномерное
суточное и сезонное
потребление энергии



Электролиз
воды



Использование
водорода в топливных
элементах в периоды
пиковой нагрузки

Требования к водороду, получаемому из УВ топлив, для ТЭ разных типов

Состав водород-содержащего газа	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	топливо	топливо	топливо	топливо	топливо
CO	яд, >10 ppm	яд, >10 –100 ppm	яд, >0,5 об. %	топливо	топливо
CO ₂	яд, >1 ppm	разбавитель	разбавитель	разбавитель	разбавитель
H ₂ O	разбавитель	разбавитель	разбавитель	разбавитель	разбавитель
CH ₄	разбавитель	разбавитель	разбавитель	разбавитель	топливо
H ₂ S и COS	яд, ~0 ppm	яд, ~0 ppm	яд, >50 ppm	яд, 0,5-5 ppm	яд, 1-10 ppm