



BORESKOV INSTITUTE
OF CATALYSIS

КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОРТО-ВОДОРОДА В ПАРА-ВОДОРОД

Л.А. Исупова, А.В. Жужгов

Памяти чл.-корр РАН Р.А. Буянова посвящается



Всероссийская научно-практическая
конференция «Водород. Технологии.
Будущее».

Томск, ТПУ, 23-24 декабря 2020г

ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



- Получение водорода
- Подготовку водорода для различных приложений
- **Хранение**, транспортировку, передачу потребителю
- Использование водорода

Основной потребитель водорода – крупнотоннажная химическая промышленность: производство аммиака, метанола, высокооктанового бензина, гидрированных жиров, синтетических топлив.... В этих производствах получение водорода является стадией производства, что упрощает его транспортировку и хранение.



Для децентрализованных потребителей водорода (мобильные и автономные энергогенерирующие устройства или транспортные средства) необходимо его доставить и обеспечить хранение.



Это ставит задачу хранения и транспортировки водорода.



ЖИДКИЙ ПАРА-ВОДОРОД ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ



При ожижении водорода его состав соответствует равновесному при н.у. – 75% Орто-Н₂ и 25% Пара-Н₂. 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). Это вызывает разогрев и испарение жидкого водорода. Потери составляют ~ 20% в сутки.

Для хранения необходим жидкий Пара-водород. Для этого процесс ожижения водорода совмещают с каталитическим процессом его Орто-Пара конверсии на гетерогенных катализаторах, которые ускоряют Орто-Пара конверсию.

Процесс конверсии при низких температурах идет по магнитному механизму, без распада молекулы водорода, путем переориентации ядерных спинов в магнитном поле катализаторов.

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

КАТАЛИЗАТОРЫ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА

В 1966-1972 гг в Институте катализа СО АН СССР была разработана серия гетерогенных катализаторов (ИК-5-1, ИК-5-2, ИК-5-3 и ИК-5-4) на основе 3d металлов.

Получение жидкого пара-водорода с использованием разработанных в ИК СО АН катализаторов было реализовано в промышленном масштабе в г. Чирчик, УзССР. После распада СССР и в связи с развитием водородной энергетики встала задача восстановления технологических компетенций в России, в том числе, и по катализаторам Орто-Пара конверсии H_2 .

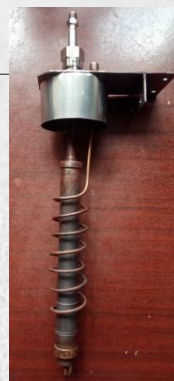
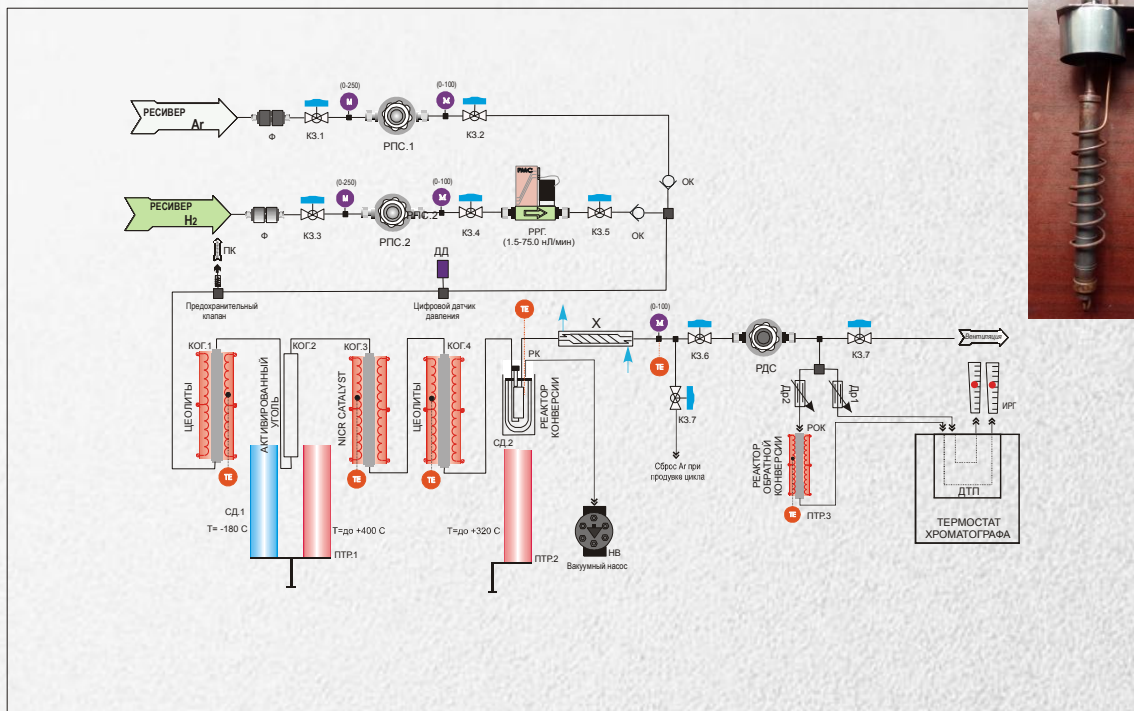
В 2015-2017гг в Институте были разработаны усовершенствованные технологии получения (без стадий осаждения) наиболее активных катализаторов Орто-Пара конверсии H_2 ИК-5-1М и ИК-5-4М



ИК-5-1М

ИК-5-4М

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ПАРА-Н₂



Схема, внешний вид стенда и реактора Орто-Пара конверсии H₂

Для определения активности катализаторов был разработан и создан стенд для низкотемпературной Орто-Пара конверсии H₂.

Технологическая блок схема получения опытно-промышленных партий катализатора ИК-5-1М

Порошок гетита



Дезинтегратор DESI-15

Измельчённый порошок



водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$



Смеситель 3Л-63

Пластичная масса



Шнековый гранулятор Ф-90



фильтра с диаметром отверстий 3мм

Сырые гранулы



Упакованный катализатор ИК-5-1М, подготовленный к отправке Заказчику



Гранулы после термо-обработки



Шкаф сушильный НК 1010 10/3.5

<http://catalysis.ru>



ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРАБОТАННЫХ В ИК СО РАН КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА



Характеристика	ИК-5-1М	ИК-5-4М
Фазовый состав	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Размеры гранул, мм диаметр	2,5-3	0.4-1 (сфера)
длина	3-5	2,3-3
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	100-150	3-5
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.23-0.25	150-200
Насыпная плотность $\text{г}/\text{см}^3$	1.1-1.5	0.4-0.6
Температура активации, $^{\circ}\text{C}$	110-120	0.45-0.65
Объемная константа скорости реакции, $\text{моль}/\text{сек} \cdot \text{см}^3$ не менее	$1,0 \cdot 10^{-3}$	250-300
		$2,0 \cdot 10^{-3}$

1. Буянов Р.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. № 5. С. 390
2. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А., Мартыанов О.Н., Пармон В.Н.//Катализ в промышленности. 2017. № 5. С. 9.
3. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А.//Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 50-59.
4. Исупова Л.А., Жужгов А.В., Криворучко О.П., Кругляков В.Ю., Глазырин А.В., Марчук А.А., Куликовская Н.А.. Патент РФ RU2654693. Опубл. 22 мая 2018 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- с использованием отечественного сырья и без стадий осаждения разработаны модернизированные катализаторы Орто-Пара конверсии водорода - ИК-5-1М и ИК-5-4М;
- создан стенд для исследования процесса Орто-Пара конверсии водорода при криогенных температурах производительностью до 2 кг/час;
- создана технологическая линия получения катализатора ИК-5-1М мощностью до 5 т в год;
- наработана опытно-промышленная партия катализатор ИК-5-1М (1 т) и передана Заказчику для реализации процесса получения жидкого Пара-водорода производительностью 180 кг/час.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

isupova@catalysis.ru