



Всероссийская научно-практическая конференция
ВОДОРОД. ТЕХНОЛОГИИ. БУДУЩЕЕ.



Секция 1: Технологии получения водорода

Процесс получения водорода и
нановолокнистого углерода методом
каталитического разложения метана при
повышенных давлениях

к.т.н. Попов М.В.

Москва-2020

Актуальность

Распоряжением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 г. № 2634-р утвержден план мероприятий («дорожная карта») по развитию **водородной энергетики** в Российской Федерации до 2024 года, направленный на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту.

Традиционные способы получения водорода

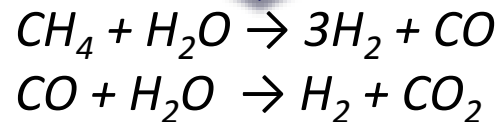
Электролиз воды



Недостатки:

- Большие энергозатраты
- Малая производительность современных установок - до 2 м³/час

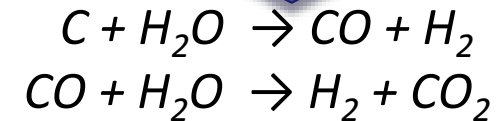
Паровая конверсия метана



Недостатки:

- Относительная сложность процесса
- Выбросы CO₂ в атмосферу
- Высокие затраты на оборудование
- Высокая себестоимость водорода

Газификация угля



Недостатки:

- Использование специальных аппаратов - газогенераторов
- Высокие выбросы CO и CO₂ в атмосферу
- Необходимость тонкого размола топлива

Добавка водорода к природному газу (или ПНГ)

- значительно расширяет пределы устойчивого горения,
- уменьшает задержку воспламенения (первую фазу),
- увеличивает скорость распространения пламени,
- **снижает токсичность ОГ по несгоревшим углеводородам,**
- **уменьшает токсичность по оксиду азота.**



Газовая электростанция



Дожигание на факеле



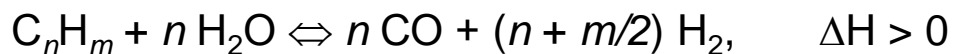
Применение в качестве топлива

Исследования показали, что добавка водорода к природному газу до 50 об.% не влияет на безопасность, т.е. смесь не является «гремучей».

Газификация каменного угля и получение «водяного газа»



Паровая конверсия (паровой риформинг) – steam reforming



Парциальное окисление метана (кислородный риформинг)



Углекислотная конверсия метана («сухой» риформинг)



Электролиз воды

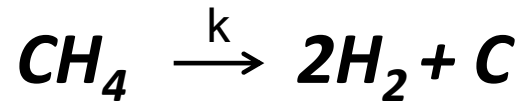


Каталитическое разложение метана



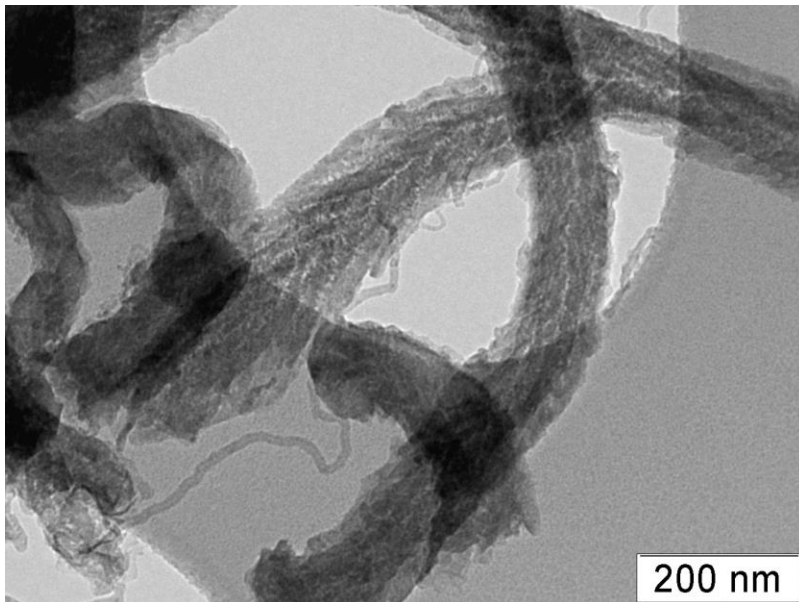
Каталитическое разложение легких углеводородов

Разложение углеводородов в присутствии металла VIII группы



Преимущества:

- отсутствие CO_2 и CO в продуктах реакции
- низкая температура процесса (500-700°C)
- образование ценного продукта - нановолокнистого углерода (НВУ)



Применение НВУ:

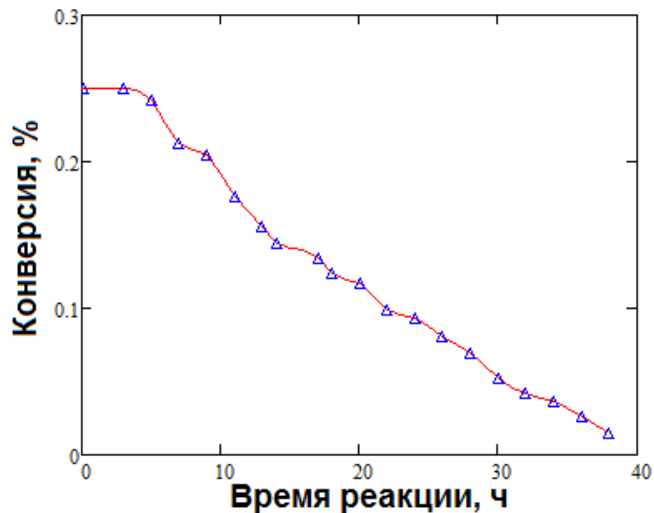
- Наполнитель композиционных материалов
- Синтез тугоплавких соединений
- Сорбент
- Носитель катализатора
- Катализатор селективного окисления сероводорода в серу
- Материал электродов (выплавка Al, для суперконденсаторов)
- Использование в шинной промышленности

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Показатель	Значение	
Исходный газ	углеводороды C ₁ -C ₄ (метан, пропан, бутан, этан, этилен, пропилен и их смеси)	
Продукты	Для природного газа	водород, углеродные нановолокна, неразложившийся метан, следы C ₂ -C ₄
	Для метана чистого	водород, углеродные нановолокна, неразложившийся метан
	Углеводороды C ₂ -C ₄	водород, углеродные нановолокна, метан, неразложившиеся C ₂ -C ₃ , следы C ₄
Особые условия	Требуется сероочистка для газов с высоким содержанием серосодержащих продуктов. Требуется осушка газа	

Показатель	Значение
Концентрация водорода в продукте	до 60 об.%
Давление	от 1 до 10 атм. Возможно проведение процесса до 100 атм*
Температура процесса	450-700°C
Рекомендуемый удельный расход газа	100 л·ч/г _{кат}
Состав катализатора	Ni-Cu/Al ₂ O ₃
Для метана: Выход углеродных нановолокон	>100 г на 1 г _{кат} за цикл (10 часов)
Выход водорода	>400 л на 1 г _{кат} за цикл (10 часов)
<i>Например, с 1 м³/ч метана получим</i>	<i>0,1 кг/ч углеродных нановолокон 0,4 м³/ч водорода</i>

Пилотные испытания



Зависимость конверсии метана от времени реакции

Условия процесса:

Температура: 600 °С

Давление: 2 атм

Исходный газ: природный газ с автозаправки

Масса катализатора: 1 г

Катализатор: Ni-Cu/Al₂O₃

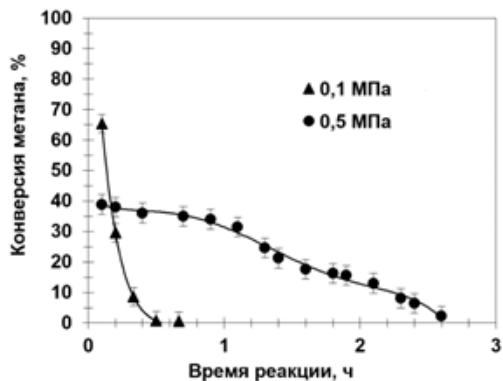
Расход газа: 100 л/ч

Результат:

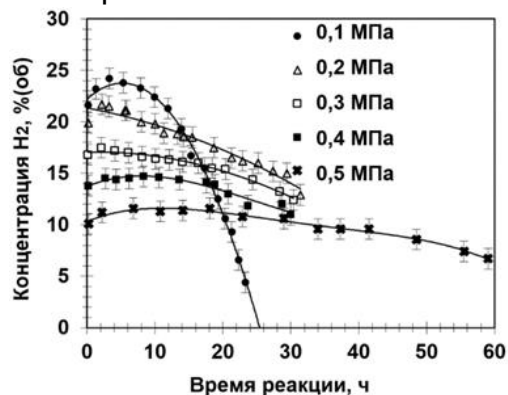
Время до дезактивации катализатора: 38 часов

Выход углеродных нановолокон: 0,262 кг

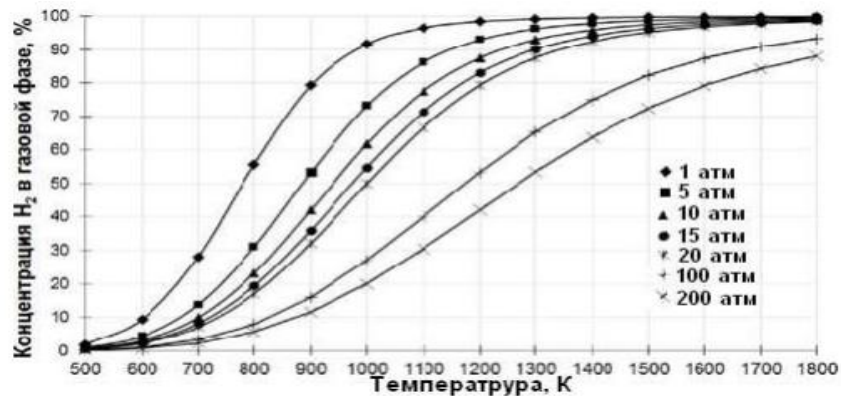
Выход водорода: 974 л



Изменение конверсии метана от времени реакции при различных давлениях и $T=948\text{ K}$, катализатор $90\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$



Влияние давления на концентрацию водорода в зависимости от времени реакции в процессе каталитического разложения метана на катализаторе $82\text{Ni}-8\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $T=808\text{ K}$



Влияние температуры и давления на равновесную концентрацию водорода в газовой фазе

Параметр	Температура, К	
	773-973	923-1323
Катализатор	Ni	Ni, Co, Fe, Pd, Pt, Cr, Ru, Mo
Вид углерода	Нановолокнистый	Турбостратный углерод (Graphitic Turbostratic)

Каталитическая установка

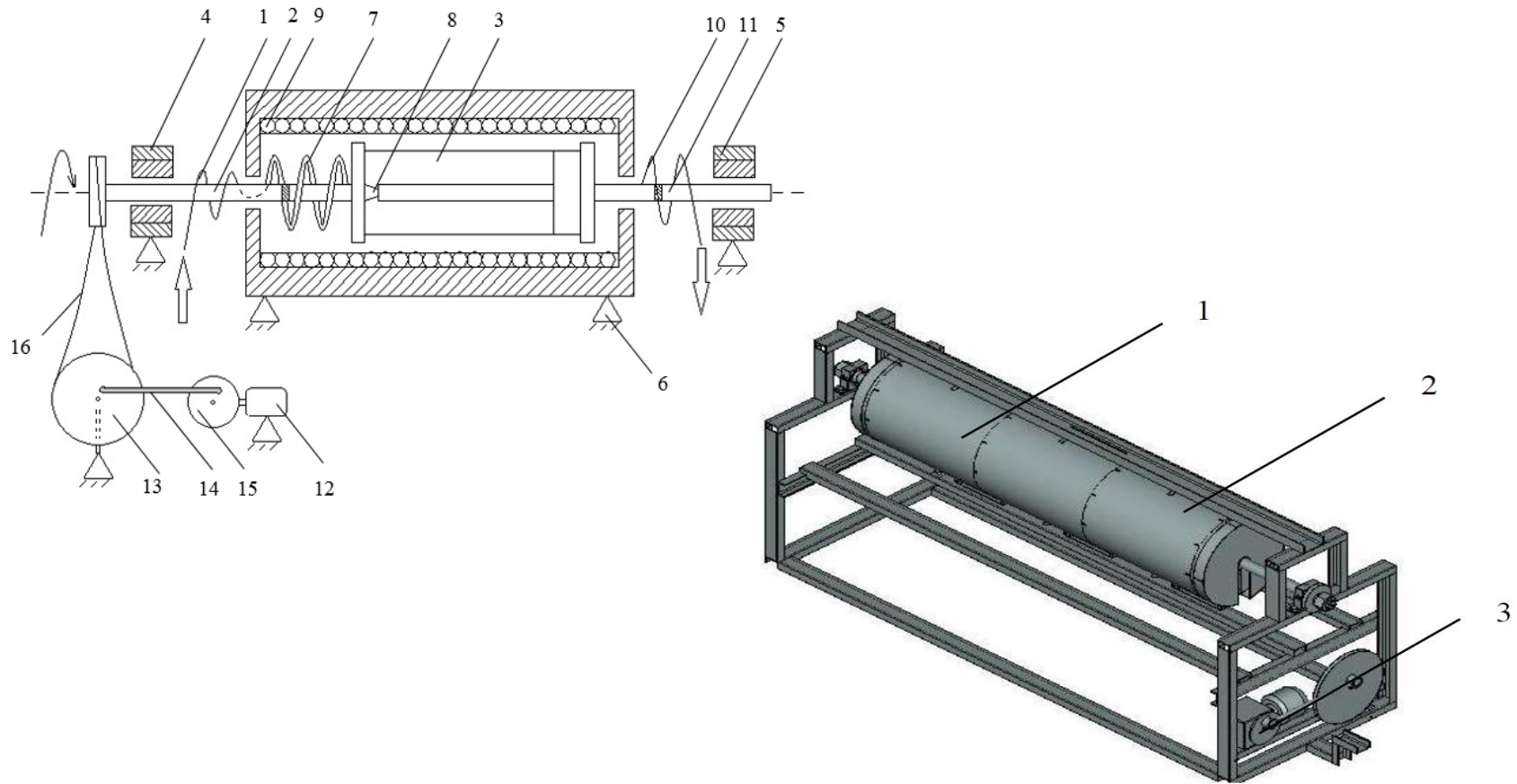


Рисунок 2 - Принципиальная схема каталитической установки

Патент № 198292 Российская Федерация «Устройство для получения метано-водородной смеси» / Баннов А. Г, Брестер А. Е, Попов М. В. // зарегистрирован 30.06.2020 г. по заявке № 2020105482 с приоритетом от 04.02.2020 г.

Спасибо за внимание

Попов Максим Викторович

Е-мейл: popovmaxvik@gmail.com

8-958-817-0405