



Всероссийская конференция
Водород. Технологии. Будущее
Технологическая водородная долина

23-24
декабря
2020

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ
ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САХАЛИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ВОДОРОД. ТЕХНОЛОГИИ. БУДУЩЕЕ

Сборник тезисов докладов
Всероссийской научно-практической конференции

23–24 декабря 2020 г.

Томск 2021

УДК 620.92+661.96(063)
ББК 31.15+35.20л0
В62

Водород. Технологии. Будущее : сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 67 с.

ISBN 978-5-4387-0979-4

В сборнике представлены материалы Всероссийской научно-практической конференции «Водород. Технологии. Будущее» по следующим направлениям исследований: вызовы и перспективы развития водородной энергетики; технологии получения водорода; транспортировка и хранение водорода; использование водорода; безопасность водородных технологий.

УДК 620.92+661.96(063)
ББК 31.15+35.20л0

Редакционная коллегия

М.С. Юсубов, д. х. н.; проректор по науке НИ ТПУ;
А.М. Лидер, д. т. н.; заведующий кафедрой – руководитель отделения экспериментальной физики на правах кафедры Инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ;
А.С. Боев, к. х. н.; проректор по технологическому развитию и предпринимательству НИ ТПУ.

Материалы сборника представлены в авторской редакции.
Авторы несут полную ответственность за достоверность информации
и возможность её опубликования в открытой печати

ISBN 978-5-4387-0979-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
Андреев М.В., Рубан Н.Ю., Суворов А.А., Аскаров А.Б. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ЦИФРОВОЙ ДВОЙНИК СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГОСИСТЕМ, В ТОМ ЧИСЛЕ АВТОНОМНЫХ, С ВОДОРОДНЫМИ НАКОПИТЕЛЯМИ ЭНЕРГИИ НА БАЗЕ ВСЕРЕЖИМНОГО МОДЕЛИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ	9
Антонова А.М., Борисов В.Ю., Воробьев А.В., Губин В.Е. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ НАДСТРОЙКИ ЭНЕРГОБЛОКА С БЫСТРЫМ НАТРИЕВЫМ РЕАКТОРОМ	10
Арапова М.В., Павлова С.Н., Садыков В.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова</i> NI-СОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД И СИНТЕЗ-ГАЗ	11
Асайед омар М.Р., Кашапов Н.Ф., Аяши омар А. <i>Казанский (Приволжский) федеральный университет</i> ПОЛУЧЕНИЕ ТОТЭ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ.....	12
Афанасьев С.В., Сергеев С.П. <i>Публичное акционерное общество «Тольяттиазот»</i> ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУВОЧНЫХ И ТАНКОВЫХ ГАЗОВ СИНТЕЗА АММИАКА	13
Брешев А.И. <i>ООО «Центр научно-прикладных разработок СПбГУ «Метод»</i> ВОДОРОД. «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ» ЭНЕРГЕТИКА НУЖДАЕТСЯ В АЛЬТЕРНАТИВЕ	14
Булушев Д.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	15
Бухаркин А.А., Мартемьянов С.М. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ IN SITU КОНВЕРСИЯ ИСКОПАЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ КАК ИСТОЧНИК ВОДОРОДА	16
Вознесенский Э.Ф., Тимошина Ю.А., Лосев А.В., Шарифуллин Ф.С. <i>Казанский национальный исследовательский технологический университет</i> ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ОБРАБОТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ВЧ РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ	17
Волков А.В., Воротынец И.В. <i>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева</i> МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА	18
Волошин Я.З., Бузник В.М., Григорьев С.А., Исаева Е.А., Дедов А.Г. <i>Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Национальный исследовательский университет «МЭИ», Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ВОДЫ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ИОНОМ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА	19
Востриков Е.А., Коннова М.Е., Лучкова А.В., Мартыненко С.В., Вережкин С.П. <i>Самарский государственный технический университет</i> ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ: ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	20
Губин В.Е., Заворин А.С., Янковский С.А., Ларионов К.Б. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕЗ-ГАЗА	21

Дмитриев А.А., Синельников А.А., Федорова Е.Б., Хайдина М.П. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина</i> ПОТЕНЦИАЛ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В РАЗВИТИИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	22
Журенко А.В., Козлова Е.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук</i> ГРАФИТОПОДОБНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ	23
Замбалов С.Д. <i>Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ВОДОРОДНОГО РОТОРНО-ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРАНСПОРТНОМ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СЕКТОРЕ	24
Исаева Е.А., Мухин И.Е., Локтев А.С., Дедов А.Г. <i>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,</i> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ NI И NI-CO КАТАЛИЗАТОРОВ	25
Исмагилов И.З., Матус Е.В., Керженцев М.А., Васильев С.Д., Хайрулин С.Р. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирский государственный технический университет</i> ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПРОЕКТА «ДЕМСАМЕР» И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА	26
Исупова Л.А., Жужгов А.В. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОРТО-ВОДОРОДА В ПАРА-ВОДОРОД.....	27
Кадиров Д.М., Низамеев И.Р., Минзанова С.Т., Кадиров М.К. <i>Казанский национальный исследовательский технологический университет</i> КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ	28
Козлова Е.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук</i> ФОТОКАТАЛИЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА .	29
Коннова М.Е., Мартыненко Е.А., Востриков С.В., Веревкин С.П. <i>Самарский государственный технический университет</i> ТРАНСФЕР-ГИДРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА.....	30
Конопляник А.А. <i>ООО «Газпром экспорт»</i> СОТРУДНИЧЕСТВО РФ-ЕС В РАМКАХ ВОДОРОДНОЙ СТРАТЕГИИ РОССИИ: ВЫЗОВЫ, МНИМЫЕ СОБЛАЗНЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ.....	31
Коньшева Е.Ю. <i>University of Nottingham Ningbo China</i> ПРЕДЛОЖЕНИЯ ОБ УЧАСТИИ В РАБОТЕ КОНСОРЦИУМА ПО ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	32
Кудияров В.Н., Лидер А.М., Саквин И., Гаранин Г.В., Федоров В.В. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	33
Ландграф И.К., Касаткин М.А., Живулько С.А. <i>Крыловский государственный научный центр» и перспективы их использования» филиал «ЦНИИ СЭТ»</i> ОПЫТ РАЗРАБОТОК ФИЛИАЛА "ЦНИИ СЭТ" ФГУП «КРЫЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР» ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ТРАНСПОРТНОГО И СТАЦИОНАРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ.....	34
Лаптев Р.С., Бордулев Ю.С., Кудияров В.Н., Лидер А.М. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> КОМПЛЕКС ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В МАТЕРИАЛАХ-НАКОПИТЕЛЯХ ВОДОРОДА.....	35

Ломыгин А., Лаптев Р.С., Кроткевич Д.Г., Семек К. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ МУЛЬТИСЛОЕВ ZR/NB ПРИ НАКОПЛЕНИИ ВОДОРОДА	36
Мазной А.С. <i>Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук</i> ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АППАРАТОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....	37
Мурашкина Т.Л., Сыртанов М.С., Кудияров В.Н., Лидер А.М. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРИДОБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ.....	38
Нефедкин С.И., Панов С.В., Шубенков С.В., Иваненко А.В., Павлов В.И., Чайка М.Ю., Климова М.А., Рябухин А.В. <i>«VM Power/БИ ЭМ Пауэр», Национальный исследовательский университет «МЭИ»</i> СВЕРХЛЕГКАЯ ЭНЕРГОСИСТЕМА НА ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ВОЗДУШНОМ И НАЗЕМНОМ ТРАНСПОРТЕ	39
Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М., Симагина В.И. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	40
Озерова А.М., Комова О.В., Симагина В.И., Нецкина О.В. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> КОБАЛЬТБОРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОЛИЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ	41
Пак А.Я., Васильева Ю.З. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА.....	42
Пак Ю.С., Букин А.Н., Марунич С.А., Розенкевич М.Б. <i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i> ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ НА АЭС ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ.....	43
Парфенов В.Е., Пименов А.А., Никитченко Н.В., Никольский Г.О. <i>Самарский государственный технический университет</i> ТЕХНОЛОГИЯ КОНТАКТНОГО ПИРОЛИЗА ПРИРОДНОГО ГАЗА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ	44
Попов М.В., Баев В.В., Ольбрых А.П. <i>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i> ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ.....	45
Потапенко К.О., Куренкова А. Ю., Козлова Е. А. <i>Институт катализа СО РАН, Новосибирский Государственный университет</i> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ $CD_{1-x}MN_xS$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА	46
Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Горлова А.М., Рогожников В.Н., Кириллов В.А., Печенкин А.А., Федорова З.А., Куликов А.В., Шилов В.А., Рубан Н.В., Беляев В.Д., Собянин В.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ВОДОРОДА И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ИЗ ОКСИГЕНАТОВ И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	47
Демидов Д.В., Розенкевич М.Б. <i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	48
Седов И.В., Диденко Л.П., Зайченко А.Ю., Никитин А.В. <i>Институт проблем химической физики РАН</i> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ	49

Сива А.В., Кашин А.М. <i>ООО «Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ», ООО «Инэнерджи»</i> ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПОРТАТИВНЫХ ЭХГ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ, СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ ТИПАМИ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ.....	50
Сиделёв Д.В., Ручкин С.Е., Юрьев Ю.Н., Уханов С.И. <i>Томский политехнический университет, ARGOR-ALJBA SA</i> ТРАВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ ВОДОРОДА.....	51
Симонов М.Н., Садыков В.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАБОРАТОРИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГРУППЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА	52
Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А., Набирзянов Н.А. <i>Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН</i> ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ, АКТИВИРОВАННЫМ АДЮМИНИЕМ И РЕАКТОР ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА.....	53
Скрябин П.И., Садыков В.А., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ: СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	54
Снытников П.В., Потемкин Д.И., Усков С.И., Бадмаев С.Д., Горлова А.М., Рогожников В.Н., Кириллов В.А., Брайко А.С., Федорова З.А., Шигаров А.Б., Беляев В.Д., Собянин В.А. <i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</i> ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: ТРАНСПОРТИРОВКА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА	55
Соловьёв А.А., Ремнев Г.Е., Смолянский Е.А. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i> РАЗРАБОТКА ТВЕРДОКИСЛИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОМСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ	56
Сосновский С.А. <i>Национальный исследовательский Томский государственный университет</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА АСИММЕТРИЧНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.....	57
Старшинова В.Л., Горельшева В.Е., Шинкарев А.А. <i>Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет</i> ПРИМЕНЕНИЕ ВЧ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.....	58
Столяревский А.Я. <i>Центр комплексного развития технологий и энерготехнологических систем</i> АДИАБАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА: ОПЫТ, ПЕРСПЕКТИВЫ	59
Тарасов Б.П., Фурсиков П.В., Володин А.А., Арбузов А.А. <i>Институт проблем химической физики РАН</i> АДИАБАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА: ОПЫТ, ПЕРСПЕКТИВЫ	60
Тихов С.Ф., Минюкова Т.П., Валеев К.Р., Садыков В.А. <i>Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова</i> КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В КОМПАКТНЫХ РЕАКТОРАХ	61
Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Сальников А.В., Исмагилов З.Р. <i>Институт катализа СО РАН, Институт углекислоты и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН</i> СИНТЕЗ ВОДОРОДА ПУТЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ H ₂ S В МЕМБРАННОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	62
Холин К.В., Минзанова С.Т., Кадиров М.К. <i>Казанский национальный исследовательский технологический университет</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕКТАТА НАТРИЯ С МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ	63

Цикунов В.С., Чабак А.Ф.

Фонд развития научных достижений и инновационных проектов

НАНОКАПИЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ/ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА
(ТЕХНОЛОГИЯ CNT) 64

Шаманов Д.Н., Галушин С.Я., Бахтин П.В.

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет

ЭЖЕКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПОДАЧИ И РЕЦИРКУЛЯЦИИ РЕАГЕНТОВ В БТЭ 65

Шаненков И.И., Сивков А.А., Ивашутенко А.С., Никитин Д.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА –
ПЕРСПЕКТИВНОГО СОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА 66

ПРЕДИСЛОВИЕ

В целях обеспечения конкурентоспособности и концентрации инновационной деятельности на формирующемся рынке технологий водородной энергетики, по инициативе университетов, совместно с Российской академией наук, при поддержке исполнительной власти и высокой заинтересованности промышленных партнеров в 2020 году впервые в России был создан научно-технологический Консорциум по развитию водородных технологий «Технологическая Водородная долина».

В Консорциум вошли:

- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»;
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук;
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук;
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»;
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сахалинский государственный университет».

Эти организации, имея опыт и соответствующие компетенции, связанные с технологиями получения, транспортировки, хранения и использования водорода, приняли решение выступать как единое научное сообщество и придерживаться общего концептуального подхода для достижения заявленных целей.

Первым масштабным мероприятием Консорциума стала Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии. Будущее», прошедшая на платформе ТПУ с 23 по 24 декабря 2020 года. В мероприятии приняли участие представители около ста промышленных предприятий, научных организаций и университетов Российской Федерации. Конференция стала местом обсуждения предстоящих вызовов, современного состояния и перспектив развития технологий водородной энергетики нашей страны.

Работа Конференции проходила по следующим направлениям:

- Технологии получения водорода
- Транспортировка и хранение водорода
- Использование водорода
- Безопасность водородных технологий.

Кроме того, в рамках конференции были организованы два круглых стола «Вызовы и перспективы развития водородной энергетики» и «Технологический фонд России в области водородных технологий».

Основные тезисы докладов участников Конференции представлены в настоящем сборнике.

Организационный комитет планирует проводить Конференцию ежегодно.

ЦИФРОВОЙ ДВОЙНИК СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГОСИСТЕМ, В ТОМ ЧИСЛЕ АВТОНОМНЫХ, С ВОДОРОДНЫМИ НАКОПИТЕЛЯМИ ЭНЕРГИИ НА БАЗЕ ВСЕРЕЖИМНОГО МОДЕЛИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

М.В. Андреев, Н.Ю. Рубан, А.А. Суворов, А.Б. Аскаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: andreevmv@tpu.ru

В настоящее время основным мировым трендом развития ТЭК является переход на «зелёную» энергетику, преимущественно за счёт использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Основной проблемой такого перехода и сдерживающим фактором их широкомасштабного внедрения является нестабильность работы, которая определяется непостоянством природных процессов. Например, максимум ветровой активности приходится на ночные часы, когда спрос на электроэнергию минимален, в связи с чем приходится ограничивать экономически выгодную генерацию с помощью ветроэнергетических установок. Перспективным направлением решения данной проблемы является использование излишней электроэнергии на производства водорода, который в дальнейшем используется для создания накопителей энергии. Такие системы водородных накопителей энергии позволят компенсировать небаланс при производстве энергии с использованием ВИЭ, делая энергосистему более стабильной. Однако совместное использование ВИЭ с водородными накопителями энергии в энергосистемах невозможно без радикального повышения автоматической управляемости ВИЭ, водородными накопителями энергии и энергосистемы в целом. ТПУ является одним из ведущих центров по исследованиям режимов и процессов в таких энергосистемах, позволяющим создавать высокоэффективные системы автоматического управления.

В период с 2014 года по настоящее время коллективом научно-исследовательской лаборатории «Моделирование электроэнергетических систем» ведутся активные работы по фундаментальным и прикладным исследованиям современных энергосистем, позволяющим разрабатывать системы контроля, управления и защиты любой сложности, способствующие эффективному использованию и внедрению ВИЭ совместно с водородными накопителями энергии. В лаборатории разработана концепция гибридного моделирования энергосистем, а также уникальные, не имеющие аналогов в мире, средства её реализации – Всережимный моделирующий комплекс реального времени электроэнергетических систем (ВМК РВ ЭЭС), представляющий собой модельный аналог энергосистемы любого масштаба и сложности, позволяющий кардинально решать актуальные, обозначенные проблемы мировой энергетики. В рамках данного направления предлагается создать цифрового двойника энергосистемы с ВИЭ и водородными накопителями энергии на базе ВМК РВ ЭЭС, в состав которого будет входить централизованная иерархическая система автоматического управления (САУ) ВИЭ, водородными накопителями энергии и реальной энергосистемой в целом (Рис.1).

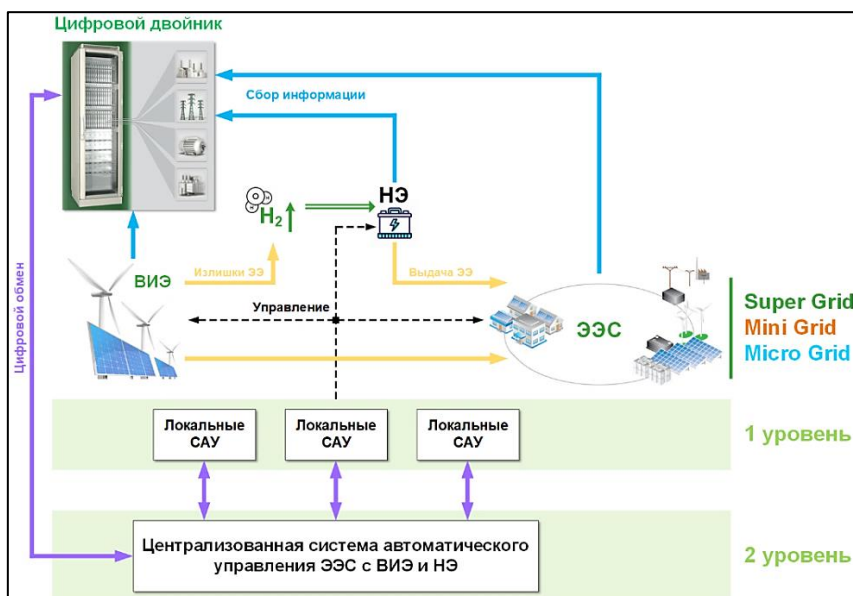


Рис. 1. Иерархическая структура управления энергосистемой с ВИЭ и накопителями

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ НАДСТРОЙКИ ЭНЕРГБЛОКА С БЫСТРЫМ НАТРИЕВЫМ РЕАКТОРОМ

А.М. Антонова, В.Ю. Борисов, А.В. Воробьев, В.Е. Губин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: anton@tpu.ru

Использование водородных технологий для повышения КПД атомных станций исследовалось в последнее время довольно широко [1,2]. Перспективным и уникальным направлением развития атомной энергетики являются разработка и внедрение энергоблоков с реакторами на быстрых нейтронах, позволяющими реализовать замкнутый ядерный топливный цикл. Это объясняет особую актуальность данного исследования, целью которого являлась оценка эффективности интеграции водородного комплекса и энергоблока с быстрым натриевым реактором (РБН).

Были исследованы различные варианты водородного комплекса для надстройки энергоблока АЭС, схема одного из вариантов приведена на рис.1, зависимости эффективности – на рис.2. Расчеты показали, что повышение термодинамической эффективности путем сжигания водорода в камерах сгорания приводит к повышению КПД турбоустановки по производству электроэнергии (нетто) с 37 % (при 510°C) до 42,5 % и повышению мощности энергоблока с 1200 до 1870 МВт. Однако учет технологических ограничений, таких как жаростойкость материалов турбинных лопаток, огромное количество электролизных установок, недостаточное количество производимого на них кислорода, делают технико-экономически нецелесообразным использование водородных надстроек энергоблоков с РБН с целью повышения их термодинамической эффективности.

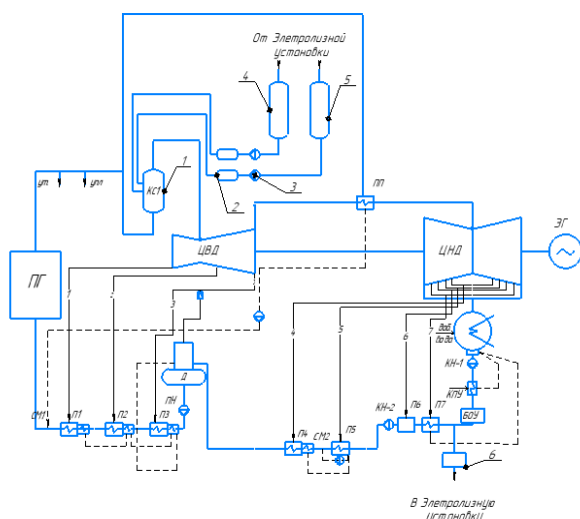


Рис. 1. Принципиальная расчетная схема с водородным перегревом:

- 1 – камера сгорания; 2 – буферные емкости;
- 3 – компрессоры; 4 – хранилище водорода;
- 5 – хранилище кислорода; 6 – бак аккумулятор

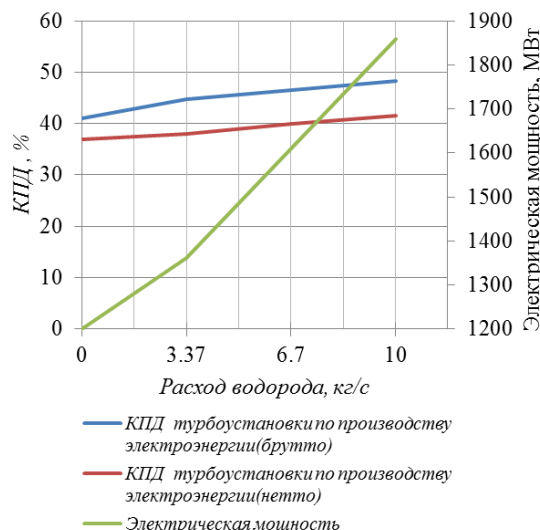


Рис. 2. Зависимость КПД, электрической мощности энергоблока от расхода водорода в одну камеру сгорания

Реализуемым оказался вариант использования избыточной мощности энергоблока в периоды провалов нагрузки для производства водорода с последующей его продажей потребителям. Такой подход позволит для снятия остроты проблемы полупиковых электрических нагрузок использовать энергоблок с РБН в базовой части графика нагрузки без создания водородного комплекса вблизи АЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарянкин А.Е. Рогалев Н.Д. Лысков М.Г., Рогалев А.Н. Турбоустановка АЭС с внешним перегревом пара // Вестник МЭИ – 2011. – №4. – С. 12–18.
2. Рогалев А.Н. Разработка и исследование высокотемпературных паротурбинных технологий производства электроэнергии: Диссертация. – Москва, 2012. – 223 с.

NI-СОДЕРЖАЩИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД И СИНТЕЗ-ГАЗ

М.В. Арапова, С.Н. Павлова, В.А. Садыков

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

Россия, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: arapova@catalysis.ru

Использование возобновляемого биосырья для получения водородсодержащего газа в настоящее время является важнейшим перспективным направлением зеленой энергетики [1]. Реализация паровой конверсии жидких биотоплив, в первую очередь биоэтанола, на структурированных катализаторах при коротком времени контакта позволяет достигать высокого выхода синтез-газа. При этом использование структурированных носителей с хорошей теплопроводностью, обеспечивающих эффективную теплопередачу внутри реактора, предотвращает образование горячих точек и деградацию катализаторов [2]. Несмотря на интенсивные исследования, основной проблемой масштабирования реакции конверсии биотоплив остается образование углерода и спекание дешевых никельсодержащих катализаторов, наиболее подходящих для практического применения [3]. В данном исследовании разработан подход к получению высокоэффективных катализаторов на основе предшественников - никельсодержащих сложных оксидов, закрепленных на поверхности модифицированного магнием оксида алюминия - для процессов паровой и парокислородной конверсии этанола как модельного компонента биотоплива.

Катализаторы общей формулы $mLnNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/nMg-Al_2O_3$ ($Ln = La, Pr, m=10-20\%$ масс., $n=6-15\%$ масс.) получали пропиткой $\gamma-Al_2O_3$, предварительно модифицированного оксидом магния, совместным раствором солей Pr (La), Ni, Ru, взятых в стехиометрическом соотношении. Катализаторы охарактеризованы с помощью РФА, ПЭМ с EDX, РФЭС и ТПВ-Н₂. Порошок катализатора был нанесен на структурированные носители: пластины керамической или металлической пены Ni-Al [3]. Реакцию паровой конверсии этанола на фракции катализатора проводили в температурном диапазоне 500-800 °С при времени контакта 0,07 с. Испытания стабильности структурированных катализаторов проводили в пилотном реакторе, состав реакционной смеси: 30%С₂Н₅ОН + 60%Н₂О + 0÷2,5% О₂ + 7,5÷10% N₂.

Исследование фазового состава и структуры полученных образцов носителей и катализаторов показало, что образцы $mLnNi_{0.9}Ru_{0.1}O_3/nMg-Al_2O_3$ ($Ln = La, Pr, m=10-20\%$ масс., $n=6-15\%$ масс.) с удельной поверхностью 100-120 м²/г представляют собой оксиды со структурой шпинели с увеличенными параметрами решетки вследствие частичного встраивания в решетку катионов Mg и Ni. Изучение образцов после обработки в восстановительной среде методами ПЭМ и РФЭС показало, что на поверхности оксидной матрицы образуются прочносвязанные высокодисперсные (порядка 6 нм) частицы металла - никеля и его сплава с Ru. Измерения каталитической активности образцов в реакции паровой конверсии этанола показали, что с увеличением концентрации магния растет выход водорода, а селективность по этилену снижается, что обусловлено снижением концентрации кислотных льюисовских центров на поверхности носителя. Изучение методом ИК спектроскопии *in situ* поверхностных комплексов и газообразных продуктов, образующихся при взаимодействии этанола и смеси этанол-вода с поверхностью катализатора показало, что увеличение концентрации магния способствует образованию преимущественно слабосвязанных монодентантных этокси-групп с высокой реакционной способностью.

Испытания наиболее эффективного структурированного катализатора на основе металлического Ni-Al сплава с нанесенным каталитическим слоем в последовательно проведенных реакциях парокислородной и паровой конверсии этанола в пилотном реакторе в концентрированной смеси (концентрация этанола 30%) показало, что катализатор в этих условиях обеспечивает высокий выход водорода (до 80%) и не теряет активности в течение по меньшей мере 40 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bae J.et al. Liquid fuel processing for hydrogen production: A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 19990-20022
2. Dogdibegovic E. et al. Ethanol internal reforming in solid oxide fuel cells: A path toward high performance metal-supported cells for vehicular applications // Journal of Power Sources. – 2020. – V. 449. - I. 227598.
3. Sadykov V. et al. Structured Catalysts for Biofuels Transformation into Syngas with Active Components Based on Perovskite and Spinel Oxides Supported on Mg-Doped Alumina // Catalysis Today. - 2017. - V. 293-294. - P.176-185.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОТЭ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

М.Р. Асайед омар, Н.Ф. Кашапов, А. Аяши омар

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Россия, г. Казань, 420008

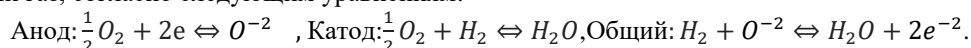
E-mail: Mohamad.raja9090@gmail.com

Среди множества задач, решаемых в области водородной энергетики, ключевой является создание высокоэффективных и дешевых электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ) - это электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию в топливе непосредственно в электрическую энергию, обеспечивая выработку электроэнергии с высокой эффективностью и низким воздействием на окружающую среду [1].

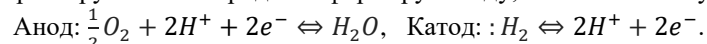
В этой работе мы рассматриваем последние исследования и открытия, связанные с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ), с точки зрения типов, методов изготовления и испытаний, а также предложения по созданию элемента с высокой эффективностью.

ТОТЭ представляет собой многослойную электрохимическую систему, основными функциональными элементами которой являются пористые керамические электроды – анод и катод, обладающие электронной (дырочной) проводимостью, и разделяющий их твердый газоплотный электролит.

Принцип работы ТОТЭ зависит от типа используемого электролита [2]. Либо это электролит, который проводит ионы кислорода. Это означает, что при применении внешней нагрузки к элементу кислород будет восстанавливаться на стороне пористого элемента катода (Катод обычно представляет собой оксид, который катализирует реакцию восстановления кислорода) и давать ионы кислорода, которые проходят через электролит, к аноду, чтобы взаимодействовать с топливом и образовывать воду и углекислый газ, согласно следующим уравнениям:



Альтернативно можно использовать протонопроводящий твердый электролит, на аноде (Анод катализирует окисление топлива, либо водорода) окисляется водород H_2 с образованием протонов, которые впоследствии реагируют с кислородом и формируют воду, как показано в уравнениях:



В настоящее время в лаборатории плазмы и нанотехнологий Инженерного института Казанского федерального университета ведутся работы по созданию твердооксидных топливных элементов плоского типа с использованием установки реактивного магнетронного распыления. Мы также стараемся производить ячейку в соответствии с международными стандартами и пробуем материалы, перечисленные в следующей таблице, чтобы получить ячейку с высокой эффективностью.

Таблица 1. Доступные материалы для ТОТЭ [3]

	Электролит	Катод	Анод
Физическая свойство	Плотный слой	Пористый слой	Пористый слой
Электрическое свойство	Полностью ионный проводник	Электронная проводимость	Смешанный проводник
Доступные материалы	9 мол YSZ Gd-CeO ₂ (GDC) Sc-ZrO ₂ (ScSz) LSGM	La(Sr)MnO ₃ (LSM) (La,Co)FeO ₄ (LCF) (La,Sr)CoFe ₂ O ₄ (LSCF) (Ba,Sr)CoFeO ₄ (BSCF)	Ni-YSZ Ni-GDC

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siddiqui O., Dincer I. A novel hybrid ammonia fuel cell and thermal energy storage system // International Journal of Energy Research. – 2019. – V. 43. – No 7. – P. 3006–3010.
2. Waldemar B., Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Senior Research Fellow School of Chemical Engineering College of Engineering and Physical Sciences University of Birmingham, 2003. – 49 с.
3. EG&G Technical Services. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), 2004. – 427 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУВОЧНЫХ И ТАНКОВЫХ ГАЗОВ СИНТЕЗА АММИАКА

С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев

Публичное акционерное общество «Тольяттиазот»,

Россия, г.Тольятти, Поволжское шоссе, 32, 445045

E-mail: svaf77@mail.ru

Современные установки синтеза аммиака базируются на схемах, в которых часть азотоводородной смеси превращается в NH_3 , выводимого из установки, а непрореагировавшие компоненты выделяются из реакционной смеси и снова подаются в реактор. При этом в циркуляционных газах растет содержание инертных газов, которые в виде продувочных газов (ПГ) непрерывно выводятся из производственного цикла. Их объём в агрегатах АМ-76 с производительностью ~1600 тонн аммиака в сутки достигает 140 м^3 на тонну продукта [1-3]. В результате дросселирования жидкого аммиака из конденсационной колонны в сборник, образуется паровая фаза – танковые газы (ТГ), содержащая кроме инертных газов и аммиака, значительное количество водорода. Состав ПГ и ТГ приведён в таблице 1.

Таблица 1. Состав ПГ и ТГ

Тип газа	Состав, % об.				
	NH_3	H_2	N_2	CH_4	Ar
Продувочные	1,5–7	58,8–64	15–22	8–13	4–7,5
Танковые	8–12	44,5–48	14,8–15,2	26–29	5–7,5

На большинстве отечественных агрегатах синтеза аммиака их используют как топливный газ в печи риформинга, что способствует образованию больших количеств оксидов азота, выбрасываемых в окружающую среду. В настоящее время существует множество способов переработки водородосодержащих газов, что объясняется различием их составов и спецификой конкретных производств. Широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил мембранный метод. Применительно к нему следует отметить, что выбор оптимальных рабочих параметров установок по выделению водорода, базирующихся на указанном принципе, зависит от состава перерабатываемого газа и материала мембраны (носителя и нанесенного на него газоразделительного слоя).

Для повышения степени извлечения водорода из продувочных и танковых газов и сокращения воздействия аммиачных агрегатов на окружающую среду, мембранные установки должны быть дополнены криогенными. Подобный подход был подтверждён в инновационных решениях, предложенных авторами ряда работ [3-5]. Их реализация окажется весьма успешной при промышленном производстве водорода за счёт совершенствовании технологии получения синтез-газа и внедрения в технологический процесс дымовых газов и паракислотной конверсии [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Энергосберегающие технологии переработки продувочных газов производства аммиака // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2012. – Т.19. – № 1. – С. 17–19.
2. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П., Белова Е.А., Лавренченко Г.К. Об эффективности мембранной технологии извлечения водорода из продувочных и танковых газов производства аммиака // Химическая техника. – 2017. – № 5. – С. 11–13.
3. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Технологические варианты переработки продувочных газов производства аммиака // Химическая техника. – 2016. – № 10. – С. 36–38.
4. Пат. 87504 РФ. МПК F25J 3/06. Установка переработки продувочных и танковых газов / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, Г.К. Лавренченко и др. Заявлено 28.04.2009; Оpubл. 10.10.2009, Бюл. №28. – 2 с.
5. Пат. 2372567 РФ. МПК F25J 3/06. Способ извлечения аммиака из продувочных и танковых газов / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, Г.К. Лавренченко и др. Заявлено: 26.03.2008; Оpubл. 16.11.2009, Бюл. №31. – 1 с.
6. Пат. 2664526 РФ. МПК C01B 3/26; C01B 3/36. Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов / С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев. Заявлено: 23.08.2016; Оpubл. 20.08.2018, Бюл. №23. – 2 с.
7. Промышленный катализ в газохимии. Монография / Под ред. С.В. Афанасьева. – Самара: СНЦ РАН, 2018. – 160 с.

ВОДОРОД. «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ» ЭНЕРГЕТИКА НУЖДАЕТСЯ В АЛЬТЕРНАТИВЕ

А.И. Брешев

ООО «Центр научно-прикладных разработок СПбГУ «Метод»

Россия, г. Санкт-Петербург, Малый проспект П.С., д. 74

E-mail: breshev@method-spbu.ru

Химические потенциалы и свойства водорода в сравнении с другими энергоносителями в прицеле энергетического потенциала обещают довольно серьёзные преимущества перед другими источниками энергии. Другим важнейшим преимуществом водорода выступает полное отсутствие вредных выбросов при его сжигании. Однако хранение и транспортировка водорода связаны с серьёзными техническими проблемами, ограничениями и рисками, что накладывает значительные ограничения на возможности экспансии водорода повсеместно.

Современные тренды и направления развития водородных тематик основаны на новых технических достижениях, заявленных мировыми разработчиками в последнее время. Ведь водородная энергетика – вовсе не новое направление. Однако в мировой практике нет широкого использования водородных технологий в энергетике. Поэтому распространение водородных энергоносителей возможно только после кардинального технического переворота, разрешающего существующие ограничения и риски. Отдельного внимания заслуживает рассмотрение и публикация ограничений по каждому из трендов с формулированием аргументов, влияющих на его перспективное развитие, с определением достижимых теоретических потенциалов и чем в каждом из направлений его достижение ограничивается. Основные достижения водородной энергетике связаны с локальным применением в очень узких областях или с комбинацией водородных технологий с другими видами получения и использования энергии. К синергии различных технологических способов и переделов стоит отнестись более внимательно, так как именно в этой области возможно достижение результатов без технического прорыва уже в обозримой перспективе.

Существенное влияние на все водородные технологии неизбежно окажет и взгляд со стороны неизбежной добычи углеводородов. Они нужны не только в качестве источника энергии, но в качестве сырья для продуктов нефтехимии. Новая добыча в северных регионах, где газ девать просто некуда, и нечем использовать такое значительное количество энергии создаёт новые тренды по применению водородных технологий, так как и лишняя энергия, и лишние углеводороды могут и должны становиться источниками для получения водорода. Соотношение углеводородов и их использования, карты логистики РФ – отдельный важный фактор развития водородной энергетике в РФ. Без учёта реалий российской географии и внутренних экономических факторов невозможно представить реальное развитие водородной энергетике. В дальнейших публикациях автор планирует уделить больше внимания рассмотрению аспектов влияния перечисленных выше факторов на использование водородных технологий.

Зелёный водород не спасёт ситуацию с производством основных неизбежных продуктов т.к. углеродный след уничтожит все преимущества. Углеводороды в любом случае будут добывать в течение ещё многих десятилетий в огромных количествах, хотя именно этот тезис является предметом жарких дискуссий в масс-медиа и социальных сетях. Углеродный баланс полной цепочки переделов продукции – один из главных современных подходов при определении влияния промышленной переработки на окружающую среду. Однако и этот путь не учитывает всех побочных эффектов, которые могут оказывать и большие воздействия на экосферу. Несомненно, мировая практика в ближайшее время определит и другие критерии определения безопасных и экологических путей развития как нефтехимии, так и энергетике. В этой связи новый взгляд и на продукты, получаемые в процессе промышленной переработки углеводородов, и на применяемые энергетические ресурсы в их неизбежных связях и сочетаниях прорисовывает новые очертания контуров современных оптимальных промышленных способов. Многие переделы неизбежно генерируют водород, который часто выступает даже в роли побочного продукта. При этом такой водород может даже относиться к «серым» энергоносителям в отличие от «зелёных», получаемых из воды. Очевидно, что такой подход очень скоро будет пересмотрен в пользу применения адекватных технологий там, где это действительно целесообразно. При этом существенно учитывать, что такой подход не содержит обычных водородных проблем и ограничений, о которых шла речь выше, поэтому и его внедрение связано с намного меньшими затратами энергии по всей цепочке.

Параметры применения рассмотренных подходов, достижимые в существующих реалиях, более подробно обосновываются ЦНПР СПбГУ «Метод» в своих разработках и исследованиях, помимо этого произведена оценка прогноза на их изменения в обозримом будущем. Полученные данные показывают, что уже сегодня многие их предлагаемых решений не только окупаются, но и выглядят коммерчески привлекательно в дополнение к их безусловной экологичности во всех оговоренных аспектах.

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Д.А. Булушев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: dmitri.bulushev@catalysis.ru

Муравьиная кислота, содержащая 4.4 вес% водорода (53 г/л), стала недавно рассматриваться в качестве жидкого органического носителя водорода. Водород может быть получен каталитическим разложением кислоты в газовой или жидкой фазе. Несмотря на то, что она содержит меньше водорода, чем метанол, и цена на неё выше, она не является токсичной и её разложение с образованием CO_2 и H_2 может быть проведено при значительно более низких температурах без необходимости присутствия паров воды. Стоит также отметить безопасность транспортировки и использования муравьиной кислоты и что в последнее время развиваются методы синтеза кислоты из возобновляемой биомассы [1], а также из CO_2 [2]. Это может позволить снизить цену. Также в некоторых процессах муравьиная кислота получается в качестве примеси к основному продукту.

Самыми активными катализаторами для разложения муравьиной кислоты, по-видимому, являются катализаторы на основе палладия. Наши 1 вес.% Pd катализаторы, нанесенные на пористый углерод с высокой поверхностью и содержащие ионы калия, позволяют получать водород из газообразной кислоты при температуре 80 °C со скоростью около 1,5 лн₂/(мин*гPd) (Рис. 1). Селективность образования водорода превышает 99.8%. Катализаторы работают стабильно по крайней мере в течение 23 ч. Pd в этих катализаторах находится в высокодисперсном металлическом состоянии со средним размером частиц 3-4 нм. Катализаторы на основе благородных металлов (Ni, Cu, Co) также работают в реакции, но при более высоких температурах.

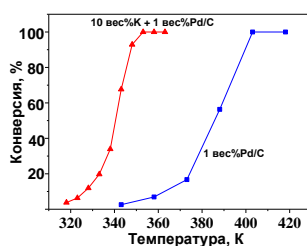


Рис. 1. Эффект добавления ионов калия в 1 вес.% Pd/C катализатор [3], 7 мг катализатора, смесь 2 об.% HCOOH/He - 51 мл/мин

В нашей лаборатории (зав.лаб., акад. В.Н. Пармон) проводятся исследования синтеза муравьиной кислоты из биомассы [4] и получения водорода из муравьиной кислоты. Комбинация синтеза кислоты и получения водорода из неё может быть рассмотрена, как эффективный путь получения водорода из биомассы, поскольку все этапы могут быть проведены при температурах ниже 150 °C. Следует отметить, что прямое получение водорода газификацией биомассы требует высоких температур свыше 700 °C. Кроме того, в лаборатории проводятся исследования получения топлив из тяжелых нефтяных остатков с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulushev D. A.; Ross J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid // ChemSusChem. - 2018. - V.11. - С. 821-836.
2. Bulushev D. A.; Ross J. R. H. Heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO_2 and bicarbonates to formic acid and formates // Catalysis Reviews. - 2018. - V.60. - С. 566-593.
3. Jia L.; Bulushev D. A.; Beloshapkin S.; Ross J. R. H. Hydrogen production from formic acid vapour over a Pd/C catalyst promoted by potassium salts: Evidence for participation of buffer-like solution in the pores of the catalyst // Applied Catalysis B-Environmental. - 2014. - V.160. - С. 35-43.
4. Gromov N. V.; Medvedeva T. B.; Rodikova Y. A.; Babushkin D. E.; Panchenko V. N.; Timofeeva M. N.; Zhizhina E. G.; Taran O. P.; Parmon V. N. One-pot synthesis of formic acid via hydrolysis-oxidation of potato starch in the presence of cesium salts of heteropoly acid catalysts // RSC Advances. - 2020. - V.10. - С. 28856-28864.
5. Chesnokov V. V.; Dik P. P.; Chichkan A. S. Formic Acid as a Hydrogen Donor for Catalytic Transformations of Tar // Energies. - 2020. - С. 4515.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ IN SITU КОНВЕРСИЯ ИСКОПАЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ КАК ИСТОЧНИК ВОДОРОДА

А.А. Бухаркин, С.М. Мартемьянов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: amplexor@ya.ru

Подземная электрофизическая конверсия - один из способов освоения топливно-энергетического и, главным образом, химико-технологического потенциала низкосортных ископаемых твердых топлив. При воздействии на породу высоким напряжением, вследствие синергии различных электрофизических процессов, в пласте топлива формируется низкоомный канал. Пропуская ток через этот канал можно нагреть участок пласта до температуры термохимических превращений за счет джоулева тепла. В результате органическая компонента породы конвертируется в жидкие и газообразные продукты. Одним из основных газов, получаемых таким способом, является водород.

Скорость нагрева и максимальная температура, а также состав и условия залегания породы, определяют соотношение газообразной и жидкой фаз и их состав. Однако объемная доля водорода в газовой фазе всегда велика и составляет около 50%. В таблице 1 представлены наиболее показательные результаты электрофизической конверсии.

Таблица 1. Продукты, получаемые при различных режимах конверсии

50°С/мин максимальная температура 1500°С Конвертированная масса образца 0,5 кг		1°С/мин максимальная температура 1000°С Конвертированная масса образца 1 кг	
Газовая фаза 1,5 м ³	Жидкая высоковязкая фаза 0,3 л	Газовая фаза 1 м ³	Жидкая фаза 2 л
Н ₂ – 51% СО – 31% СН ₄ – 11% СО ₂ – 7%	Асфальтены + зола – 55% Мальтены – 45%	Н ₂ – 54% СО – 19% СН ₄ – 19% С ₂ Н ₆ – 3% С ₃ Н ₈ – 1% СО ₂ – 4%	вода 1,5 л смола 0,5 л: бензиновая (до 180°С) - 19% керосиновая (140-220°С) - 28% дизельная (180-350°С) - 37% мазут (≥350°С) - 73%

В зависимости от режима и исходного сырья с 1 кг породы можно получить 0,5...1 м³ водорода, затратив при этом 1,5...5 кВт*ч.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00068).

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ОБРАБОТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ВЧ РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Э.Ф. Вознесенский, Ю.А. Тимошина, А.В. Лосев, Ф.С. Шарифуллин

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, 420015

E-mail: ybuki@mail.ru

При ВЧ-плазменной обработке полимерных материалов их поверхность подвергается воздействию активных частиц плазмы, имеющих высокую кинетическую и потенциальную энергию [1]. При физическом взаимодействии ВЧ плазмы с органическими материалами происходят структурные изменения и десорбция атомов и молекул с поверхности полимеров, а при химическом – образование новых химических связей. При этом энергии низкоэнергетических ионов 30–100 эВ при ВЧ плазменной обработке достаточно для разрушения как межмолекулярных, так и ковалентных связей в макромолекулах полимеров, а наблюдаемые эффекты ВЧ плазменной модификации зависят как от параметров обработки, так и от свойств модифицируемых полимерных материалов [2].

ВЧ плазменная модификация полиамидных (ПА) материалов проводилась при варьировании подаваемой мощности $W_p = 10\text{--}100$ Вт; времени обработки $\tau = 10$ мин; давлении в рабочей камере $P = 30$ Па; расходе плазмообразующего газа аргона $G = 0,04$ г/с [2].

При модификации органических материалов высокочастотным (ВЧ) разрядом пониженного давления в качестве побочного эффекта наблюдается выделение водорода в удаляемом из рабочей камеры потоке газа, что подтверждается масс-спектрами (рис. 1). Наблюдается зависимость повышения парциального давления водорода с ростом подаваемой мощности (10,5% при $W_p = 100$ Вт).

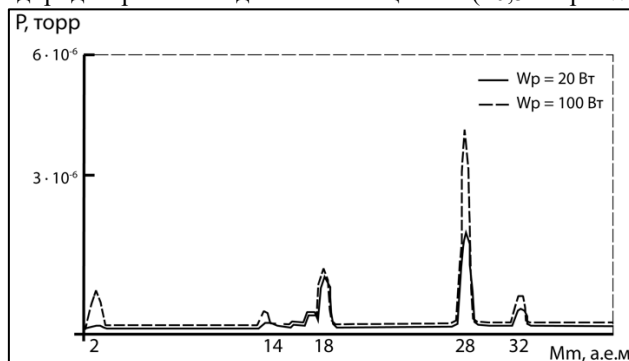
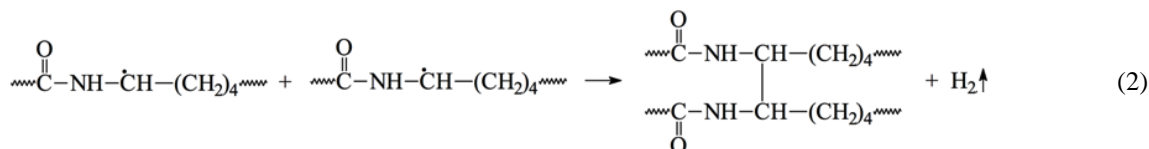
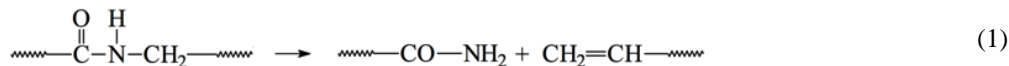


Рис. 1. Масс-спектр удаляемых газов при обработке ПА в плазме ВЧ разряда пониженного давления

При модификации ВЧ плазмой аргона образование макрорадикалов может происходить как за счет разрыва главной цепи полимера, так и за счет отщепления атомов водорода. Наличие гетероатомов в главной цепи ПА делает наиболее вероятным разрыв главной цепи по химической связи С–N, при этом не происходит образование макрорадикалов (реакция 1). А при взаимодействии макрорадикалов, образованных при отщеплении водорода от макромолекул ПА в ходе ВЧ плазменной модификации, происходят процессы сшивки с выделением водорода (реакция 2). Также выделение водорода может происходить при полной деструкции полимера.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов, А.М. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов, В.А. Титов. – Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, №1. – С. 103–115.
2. Timoshina, Y.A. Surface activation of polyamide fibers by radio-frequency capacitive plasma for application of functional coatings / Y.A. Timoshina, E.F. Voznesensky, E.S. Tskhay, V.A. Sysoev, I.V. Krasina, G.N. Kulevtsov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1328 – P. 012084.

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.В.Волков¹, И.В.Воротынцев²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,

Россия, г.Москва, Ленинский пр., 29, 119991

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Россия, г.Москва, Миусская пл., 9, 125047

E-mail: viv@muctr.ru

Очевидно, что водород – наиболее перспективный источник энергии будущего. Ожидается, что к 2040 году рынок водородного топлива должен достичь 160 млрд долларов США. Водород производится в промышленных масштабах и в России, однако используется, в основном, для задач нефтепереработки, металлургии и производства удобрений. Всего в мире в год потребляется 75 млн тонн водорода, при этом практически все это количество производится путем паровой конверсии углеводородов (природный газ), угля и биомассы. В качестве побочного продукта реакций в таких системах образуется диоксид углерода, который является балластным газом и снижает энергетическую ценность водорода, в результате чего получаемый водород требует доочистки, а выделенный диоксид углерода сбрасывается в атмосферу, напрямую влияя на антропогенное изменение климата планеты. Традиционно выделение и очистку водорода осуществляют методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА), продуктами которой являются высокочистый водород и сбросной газ, так же содержащий часть водорода. Однако на практике степень извлечения водорода методом КЦА не превышает 75-80%, поскольку, при повышении степени извлечения резко возрастают затраты на проведение операции.

Возникает необходимость разработки альтернативных высокоэффективных и низкочеловеческих методов выделения/очистки водорода и отделения диоксида углерода и других компонентов. Наиболее привлекательно разделение водородсодержащих смесей с применением мембранных технологий – мембранного газоразделения или мембранной газовой абсорбции. Мембранные технологии энергоэффективны (фазовый переход во подавляющем большинстве мембранных процессов отсутствует), характеризуются низкими капитальными затратами за счет компактности, модульности и мобильности мембранного разделительного оборудования, а также экологичностью мембранных разделительных процессов. Например, модульные мембранные аппараты могут быть интегрированы в оборудование для получения водорода, что позволяет полностью осуществлять процессы в одном блоке обработки. Газоразделительные модули на основе полимерных мембран перспективны для дополнительного извлечения водорода из сбросных газов КЦА, которые содержат до 25% от исходного количества H₂, получаемого паровой конверсией. С другой стороны, мембранно-абсорбционные аппараты комбинируют в себе компактность и модульность с высокой селективностью выделения диоксида углерода, обеспечиваемой абсорбционной жидкостью, что имеет высокий потенциал для выделения диоксида углерода из синтез-газа и очистки водорода.

В докладе будут продемонстрированы результаты исследований и разработки в области мембранного выделения/очистки водорода: возможности поиска и прогнозирования транспортных и разделительных свойств водород-селективных мембранных материалов, подходы по повышению селективности газоразделительных мембран и возможности оценки эффективности газоразделительных систем на основе существующих промышленных мембран, разработки в области мембранных контакторов для очистки водорода от диоксида углерода из синтез-газа методом мембранной абсорбции/десорбции при повышенных давлениях. А также использования гибридных методов, сочетающих мембранное газоразделение и абсорбционный метод очистки, для выделения водорода и его последующей рекуперации. Стоит отметить, что значение водорода не только для водородной энергетики, но и для других видов альтернативной энергетики, например, для солнечной. В основе солнечной энергетики лежит кремний, а водород является основным гидрирующим агентом газовых кремний содержащих соединений, которые используются для создания солнечных батарей. В работе показаны варианты применения мембранного газоразделения для эффективного использования водорода в таких система.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ВОДЫ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ИОНОМ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА

Я.З. Волошин,^{1,2,5} В.М. Бузник,¹ С.А. Григорьев,^{3,4,5} Е.А. Исаева,¹ А.Г. Дедов¹

¹Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

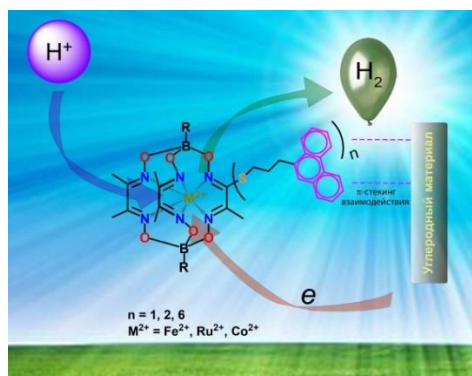
³Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250 Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Москва, Россия

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

E-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Осуществлен химический дизайн и получены [1–3] представленные на Рисунке железо-, кобальт- и рутений-содержащие электрокатализаторы получения водорода в полупромышленных электролизерах воды на основе клеточных комплексов (клатрохелатов), в которых ион металла изолирован от негативного влияния внешних факторов. Их ключевой особенностью является использование единичного иона или атома металла, включенного в полость или матрицу трехмерного органического лиганда, как каталитически-активного металлоцентра. С точки зрения катализа, такой центр является минимальной химической частицей, способной ускорять и направлять целевые химические процессы, включая электрокаталитическое расщепление воды, что было использовано для получения высокочистого водорода в электролизерах воды [4,5].



Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 17-13-01468) и Российским фондом фундаментальных исследований (№18-29-23007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varzatsky O.A., Oranskiy D.A., Vakarov S.V., Chornenka N.V., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Grigoriev S.A., Pushkarev A.S., Millet P., Kalinichenko V.N., Voloshin Y.Z., Dedov A.G. Hydrogen production with a designed clathrochelate-based electrocatalytic materials: synthesis, X-ray structure and redox-properties of the iron cage complexes with pendant (poly)aryl-terminated ribbed substituents // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – P. 27894 – 27909.
2. Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Varzatskii O.A., Belov A.S., Grigoriev S.A., Pushkarev A.S., Millet P., Kalinichenko V.N., Belaya I.G., Bugaenko M.G., Dedov A.G. Immobilization of functionalized iron(II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s) on carbonaceous materials and their detailed cyclic voltammetry study // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 269. – P. 590–609.
3. Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Belov A.S., Grigoriev S.A., Pushkarev A.S., Millet P., Kalinichenko V. N., Oranskiy D.A., Dedov A.G. Preparation and electrochemistry of iron, ruthenium, and cobalt(II) hexaphenanthrene clathrochelates designed for efficient electrocatalytic hydrogen production and their physisorption on carbon materials // J. Electrochem.Soc. – 2019. –V. 166. – P. H598–H607
4. Pushkarev A.S., Solovyev M.A., Grigoriev S.A., Pushkareva I.V., Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Belov A.S., Millet P., Kalinichenko V.N., Dedov A.G. Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre)catalysts immobilized on carbonaceous substrates // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 26206– 26216.
5. Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Solovyev M.A., Grigoriev S.A., Voloshin Y.Z., Chornenka N.V., Belov A.S., Millet P., Antuch M., Kalinichenko V.N., Dedov A.G. Polyaromatic-terminated iron(ii) clathrochelates as electrocatalysts for efficient hydrogen production in water electrolysis cells with polymer electrolyte membrane. – Mendeleev Communications. – 2020. V. 31.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ: ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Е. Коннова, Лучкова А.В., С.В. Востриков, Е.А. Мартыненко, С.П. Веревкин

Самарский государственный технический университет,

Россия, г. Самара, ул. Первомайская, д. 18, 443100

E-mail: vostrikov.sv@samgtu.ru

Основной задачей современного мира является рациональное природопользование без ощутимого вреда окружающей среде. Во всем мире идет тенденция отказа от использования традиционных источников энергии - угля, нефти и газа, т.к. при их сжигании в атмосферу выбрасывается огромное количество вредных веществ и усиливается парниковый эффект. Водородную энергетику называют одним из перспективных направлений получения энергии в будущем, поскольку молекула водорода является самой энергонасыщенной из известных молекул, а ресурсы для его получения, по сути, неисчерпаемы. Сдерживающими факторами развития водородной энергетики и технологии являются проблемы разработки эффективных и безопасных систем хранения водорода.

Концепцию жидких органических носителей водорода (ЛОНС-Liquid Organic Hydrogen Carrier) называют одной из наиболее экономически выгодной и безопасной среди других систем хранения и транспортировки водорода (например, хранение в виде сжатого или сжиженного водорода) [1]. Она основана на использовании органических соединений, которые способны накапливать водород, образуя с ним химические связи, в то же время выделение водорода осуществляется с помощью реакции дегидрирования. Реализуемый таким образом цикл накопления и выделения водорода может повторяться многократно. Теоретически они позволяют хранить энергию в течение длительного времени без каких-либо потерь, а также благодаря своим свойствам, аналогичным свойствам нефтепродуктов, можно будет использовать существующую инфраструктуру.

Полициклические углеводороды рассматриваются как одни из перспективных носителей водорода за счет их стабильности в условиях химических превращений и при хранении. Гидрированные и алкилзамещенные производные имеют приемлемые температуры плавления и давления насыщенных паров. Однако, их применение может быть осложнено из-за высоких значений энтальпии гидрирования-дегидрирования. Таким образом, выбор оптимального ЛОНС должен быть основан на термодинамическом анализе системы.

В материалах доклада будут рассмотрены теоретические основы безопасного хранения водорода с помощью органических носителей, представлены основные результаты по изучению равновесия реакций гидрирования-дегидрирования полициклических соединений, показаны наиболее перспективные системы с точки зрения термодинамического анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление №220 от 9 апреля 2010 года, грант №14.Z50.31.0038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel Teichmann, Wolfgang Arlt, Peter Wasserscheid // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – № 37. – P.18118-18132.

ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СИНТЕЗ-ГАЗА

В.Е. Губин, А.С. Заворин, С.А. Янковский, К.Б. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: gubin@tpu.ru

Одной из важнейших задач современной энергетики является внедрение новой политики использования угля, а именно – реализация мероприятий по его глубокой переработке на месте добычи. Внедрение соответствующих технологий должно повысить конкурентоспособность угольной промышленности и способствовать развитию регионов угледобычи [1]. Кроме того, подразумевается получение различного углеводородного сырья с высокой добавленной стоимостью (водородсодержащий синтез-газ, кокс и полукокс, жидкие моторные топлива, смолы, спирты метильной группы и др.) [2]. Газификация твердых и жидких топлив является одной из основных промышленных технологий получения водорода. Наиболее широкое распространение они получили в химической технологии. Однако высокая себестоимость получаемого таким способом водорода привела к достаточно ограниченному распространению данных технологий на практике. Для преодоления указанных ограничений необходим системный подход, заключающийся в получении ряда побочных продуктов, таких как тепловая или электрическая энергия, а также других полезных продуктов с высокой добавочной стоимостью. Также значительным ограничением является недостаток опыта промышленной эксплуатации данных установок. В Томском политехническом университете совместно с ОАО «Всероссийский теплотехнический институт» был разработан и создан экспериментальный стенд слоевой газификации твердого топлива, работающий в условиях максимально приближенных к промышленным (рис.1). Производительность созданной установки по твердому топливу составляет 4 т/ч.



Рис. 1. Стенд комплексных испытаний газогенераторных установок

Данный стенд является уникальной научной установкой, включенный в реестр научно-технологической инфраструктуры РФ. В ходе конверсии топлива образуется водородсодержащий газ, который, после выделения из него водорода, может быть использован в составе парогазовой установки для производства энергии. КПД такой системы достигает 50 %, что практически в 1,5 раза выше, чем у классических пылеугольных энергоблоков. Проведенные испытания с использованием углей различных марок и углеотходов продемонстрировали возможность получения газа с содержанием водорода до 30 %.

Широкое внедрение газификации с получением водородсодержащего синтез-газа в энергетику позволит не только увеличить эффективность получения энергии, но и снизить углеродный след за счет большей экологичности процесса в целом. При этом внедрение данной технологии не приведет к радикальной смене структуры экономики отдельных угольных регионов, что позволит более плавно осуществить переход к энергетике будущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные направления переработки угля / Сарыглар Ч.А., Чысыма Р.Б. // *Фундаментальные исследования*. – 2018. - №11-1. – С. 121-127.
2. Перспективы развития технологического использования углей в России / Голицын М.В., Вялов В.И., Богомолов А.Х., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Митронов Д.В., Кузеванова Е.В., Макаров Д.В. // *Георесурсы*. – 2015. – №2 (61). – С. 41-53.

ПОТЕНЦИАЛ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В РАЗВИТИИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.А. Дмитриев, А.А. Синельников, Е.Б. Федорова, М.П. Хайдина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, г.Москва, Ленинский проспект, д.65, корп.1

E-mail: daa-rgu@mail.ru

Масштабное продвижение со стороны крупнейших развитых стран (страны ЕС, США, Япония, Китай, Южная Корея, Австралия и др.) стратегического развития водородной энергетики и водородной экономики, как глобального энергетического перехода и политического пути к безуглеродному будущему, заставляет реагировать на данный вызов и адаптироваться страны-экспортеры традиционных энергоресурсов и нефтегазовые компании – производители нефти, нефтепродуктов и природного газа. Заявленные планы по декарбонизации и расширению использования водорода в качестве перспективного глобального энергоносителя направлены на замещение им в энергетике, на транспорте и в промышленности углеводородных топлив – нефтепродуктов и природного газа. Но это замещение может быть реализовано и без полного отказа от углеводородов, а как перспективное направление производства (риформинг и пиролиз метана) самого водорода без выбросов в атмосферу углекислого газа и с приемлемой себестоимостью посредством вовлечения следующих углеводородных ресурсов:

- природного газа низкодебитных, нетрадиционных и малых газовых месторождений;
- низконапорного газа действующих месторождений природного газа;
- сухого газа, получаемого на газоперерабатывающих предприятиях.

В настоящее время более половины мирового производства водорода осуществляется на основе углеводородного сырья, и именно нефтегазовая отрасль является и крупнейшим сектором потребления водорода. Накопленный опыт и научно-технический, технологический, производственный, кадровый и экономический потенциал создают для нефтегазовой отрасли стратегические перспективы и позволяют стать базовым центром и ключевым участником зарождающейся водородной энергетики не только как важнейшего сектора производства водорода для мировых энергетических рынков, но и как крупнейшего потребителя водорода. Последнее обусловлено высокой энергоемкостью нефтегазовых производств, где водород потенциально может применяться в чистом виде или в смеси с углеводородами в качестве перспективного энергоносителя на объектах: энергогенерирующих установках нефтегазодобывающих предприятий, перекачивающих и компрессорных станциях систем нефтепроводов и газопроводов, технологических установках нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих предприятий, иных объектах производственного, энергетического, транспортного и вспомогательного назначения.

С учетом того, что переход к водородной энергетике рассматривается как инструмент снижения антропогенного загрязнения атмосферы углекислым газом, стоит также обратить внимание на то, что нефтегазовая промышленность имеет и необходимые технические возможности в области утилизации и захоронения углекислого газа (CO₂), в т.ч. образующегося при производстве водорода, по направлениям:

- закачка CO₂ в коллекторы выработанных нефтяных и газовых месторождений для его захоронения;
- использование CO₂ для увеличения нефтеотдачи и газоотдачи продуктивных пластов.

Необходимо особо отметить, что нефтегазовая промышленность обладает и управляет широко развитой транспортно-логистической инфраструктурой и глобальными сетями распределения своей продукции: системы нефтепроводов и газопроводов, сети топливозаправочных станций, нефтебазы и газонаполнительные станции, подземные хранилища газа, специализированный подвижной состав и наливной флот, морские терминалы и перевалочные базы, иные системы хранения и транспортировки (в том числе и криогенные). Данная высокотехнологичная и капиталоемкая инфраструктура является уникальной базой и единственной основой для масштабного развития мировой водородной энергетики, при которой существует возможность с относительно умеренными инвестициями и сроками провести ее оперативную и эффективную модернизацию под обращение с водородом без необходимости обширного строительства для этого абсолютно новой транспортно-логистической инфраструктуры для водорода, которая потребует огромных капиталовложений и колоссальных ресурсов.

Приведенные аргументы подтверждают целесообразность и актуальность осуществления дальнейшей исследовательской работы с целью предметного выявления, обоснования и реализации стратегических технологических перспектив и предпосылок высокой экономической эффективности в развитии водородной энергетики на основе имеющегося потенциала и на производственно-технической базе нефтегазовой промышленности. Но уже сейчас можно объективно утверждать, что рассматриваемое интеграционное развитие нефтегазовой и водородной отраслей может обеспечить благоприятные условия и комплексный синергизм их эффективной инновационной трансформации в направлении декарбонизации топливно-энергетического и транспортного комплексов и, что крайне важно, будет также способствовать рациональному энергообеспечению и устойчивой энергетической безопасности.

ГРАФИТОПОДОБНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ВИДИМЫМ СВЕТОМ

А.В. Журенок, Е.А. Козлова

Федеральное государственное бюджетное отделение науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,

Россия, г.Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: angelinazhurenok@gmail.com

Ежегодный рост потребления энергии и истощение запасов используемого топлива привлекают внимание исследователей к водороду в качестве чистого и перспективного топлива. Одним из способов получения водорода является фотокатализ [1]. Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) является одним из самых интересных материалов для фотокаталитического разложения воды, так как обладает шириной запрещенной зоны 2,7 эВ, позволяющей ему работать в видимом диапазоне излучения. Положение зоны проводимости, равное -1,1 эВ, является одним из самых отрицательных значений для всех известных полупроводниковых фотокатализаторов и способствует процессу восстановления воды. Также $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обладает высокой химической и термической стабильностью, позволяющей проводить модификацию его поверхности без изменения состава и структуры. В рамках данной работы было изучено влияние условий приготовления фотокатализатора: тип предшественника, режим термической обработки и количество нанесенной платины на скорость фотокаталитического выделения водорода из водно-щелочных растворов триэтанолamina.

Нитрид углерода получали термическим разложением предшественников: меламина и дициандиамида. Температура прокаливании варьировалась от 450 до 600 °С, а время прокаливании составляло 2 или 4 часа. Для получения более активных образцов на поверхность наносили платину методом пропитки раствора H_2PtCl_6 с последующим 2,5-кратным восстановлением избытком NaBH_4 . Фотокаталитические эксперименты по получению водорода проводились в водно-щелочном растворе триэтанолamina (триэтанолamin — 10 об.%, концентрация NaOH — 0,1 М). Реакционную смесь освещали видимым светом с помощью светодиода ($\lambda = 450$ нм).

Синтезированные образцы были исследованы методами РФА, СДО и низкотемпературной адсорбции N_2 . РФА подтверждает, что и из меламина, и из дициандиамида был получен $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Площадь поверхности фотокатализаторов значительно увеличивается с увеличением температуры прокаливании. Образцы, синтезированные при температурах от 450 до 500 °С, имеют очень низкую удельную поверхность — до $10 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$; при температурах от 550 до 600 °С поверхность образцов становится равной $13\text{--}28 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Образцы, синтезированные из меламина, обладают большей площадью поверхности, чем образцы, полученные из дициандиамида. СДО образцов показали, что ширина запрещенной зоны немного уменьшается с увеличением температуры прокаливании.

Увеличение температуры прокаливании предшественников привело к росту фотокаталитической активности за счет повышения степени полноты реакции разложения меламина и дициандиамида. Стоит отметить, что корреляция между активностью катализатора и удельной площадью поверхности нелинейная: так, катализатор, синтезированный из меламина при 600 °С в течение 2 ч и имеющий более низкую площадь поверхности — $19,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, показал большую активность, чем образец, синтезированный при 600 °С в течение 4 ч, но с большей площадью поверхности, равной $27,9 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Это может быть связано с оптимальными межплоскостными расстояниями и размером кристаллов и самым низким значением ширины запрещенной зоны — 2,87 эВ у образца, синтезированного в течение 2 ч. Так как платина позволяет дополнительно разделять фотоиндуцированные заряды, то ее использовали в качестве сокатализатора. Добавление 1 масс. % Pt привело к более высокой каталитической активности, чем нанесение 3 масс. %, это, вероятно, связано с тем, что более высокая концентрация металла способствует рассеиванию падающего света и уменьшению поглощения света, а также с тем, что излишнее количество добавленных металлов в качестве сокатализатора может выступать центром рекомбинации. В результате оптимизации методики приготовления катализатора самую высокую каталитическую активность в реакции получения водорода — $450 \text{ мкмоль } \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ (кажущаяся квантовая эффективность 1,1 %) — показал образец 1 % Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученный из меламина при температуре прокаливании 600 °С в течение 2 ч.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-33-70086

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Е.А., Пармон В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. – 2017. – Т.86. – № 9. – С. 870–906.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ВОДОРОДНОГО РОТОРНО-ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРАНСПОРТНОМ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СЕКТОРЕ

С.Д. Замбалов

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055

E-mail: zambalovsd@gmail.com

В Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН были проведены теоретические исследования по использованию водорода в качестве основного топлива для роторно-поршневого двигателя (РПД). Использование водорода в РПД привлекательно по нескольким причинам. Широкий диапазон воспламеняемости водорода позволяет проводить сжигание бедных смесей [1]. Кроме того, за счет высокой скорости горения проблема с горением в узкой вытянутой камере сгорания может быть решена. Было проведено численное моделирование рабочего процесса водородного РПД с использованием различных технологий впрыска топлива и поджига смеси. Была рассмотрена задача лазерного зажигания топливно-воздушной смеси [2]. Было установлено, что лазерная система поджига обладает минимальной задержкой и высокой степенью зажигания в широком диапазоне изменения состава топливной смеси. Была рассмотрена технология использования многократного впрыска водорода в камеру сгорания РПД [3]. Были рассмотрены три случая: однократный впрыск, впрыск с двумя и тремя импульсами (case A, B и C соответственно). Был предложен альтернативный метод количественной оценки параметров процесса горения (Рис. 1а). Вместо объемного осреднения по камере сгорания было предложено оценить параметры по специальной поверхности (probe surface), отстоящей от фронта пламени на расстояние s . Величина s рассчитана из толщины нагреваемой зоны в водородном пламени [4].

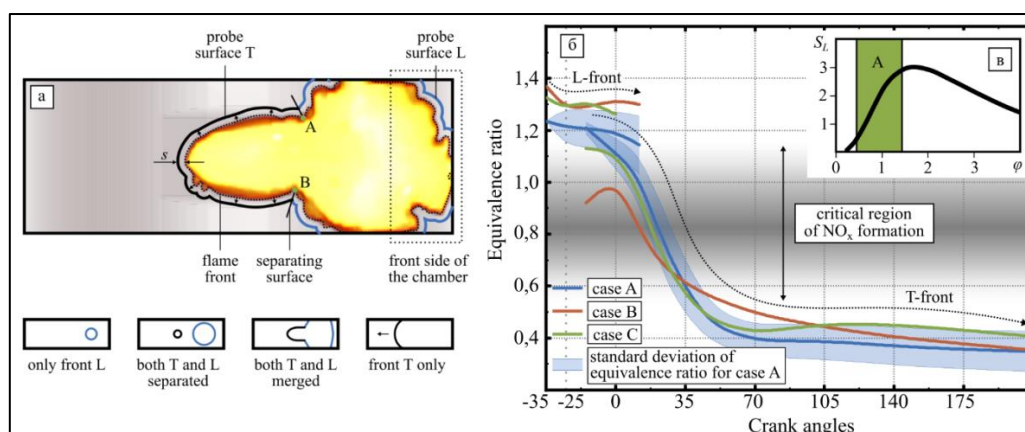


Рис. 1. Визуализация метода оценки параметров распространения пламени (а) и зависимость коэффициента избытка топлива от угла наклона коленчатого вала (б, в)

На рис. 1б, в представлена зависимость коэффициента избытка пламени от угла поворота коленчатого вала для различных случаев впрыска топлива. Было установлено, что многократная система впрыска приводит к формированию регионов с различной концентрацией водорода, различной скоростью распространения пламени. При этом область, при которой происходит значительный рост выбросов оксидов азота, остается достаточно узкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verhelst S. A study of the combustion in hydrogen-fuelled internal combustion engines / S. Verhelst. – P. 278.
2. Zambalov S.D. Numerical simulation of hydrogen combustion process in rotary engine with laser ignition system / S.D. Zambalov, I.A. Yakovlev, V.A. Skripnyak // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – № 27. – P. 17251-17259.
3. Zambalov S.D. Effect of multiple fuel injection strategies on mixture formation and combustion in a hydrogen-fueled rotary range extender for battery electric vehicles / S.D. Zambalov, I.A. Yakovlev, A.S. Maznoy // Energy Conversion and Management. – 2020. – Vol. 220. – P. 113097.
4. Göttgens J. Analytic approximations of burning velocities and flame thicknesses of lean hydrogen, methane, ethylene, ethane, acetylene, and propane flames / J. Göttgens, F. Mauss, N. Peters // Symposium (International) on Combustion. – 1992. – Vol. 24. – № 1. – P. 129-135.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
Ni И Ni-Co КАТАЛИЗАТОРОВ**

Е.А. Исаева¹, И.Е. Мухин¹, А.С. Локтев^{1,2,3}, А.Г. Дедов^{1,2,3}

¹Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина

Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 65/1, 119991

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, Россия

г. Москва, Ленинский проспект, 31, 119991

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук

Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 27, 119991

E-mail: isaeva.e.a.89@gmail.com, genchem@gubkin.ru

Синтез-газ (СГ, смесь водорода и монооксида углерода) – ценный полупродукт получения водорода, а также ряда продуктов нефтехимии из метаносодержащего сырья. Кислородная конверсия метана (ККМ) являются экзотермическими менее энергозатратным процессом, в отличие от действующего процесса получения СГ, основанного на реакции паровой конверсии метана. Углекислотная конверсия метана (УКМ) привлекает возрастающее внимание исследователей, поскольку позволяет утилизировать основные парниковые газы – диоксид углерода и метан, а также может базироваться на переработке возобновляемого сырья – биогаза. Недостатком известных никелевых катализаторов ККМ и УКМ является их дезактивация, вызванная зауглероживанием или образованием неактивных соединений никеля с носителем. Создание стабильных катализаторов ККМ и УКМ является актуальной задачей.

Нами разработаны активные и селективные катализаторы получения синтез-газа кислородной и углекислотной конверсией метана, содержащие Ni, Co, и Ni+Co, нанесенные на синтезированный гидротермально-микроволновым методом цеолит MF1 или же являющиеся продуктами термолиза имеющих гидроталькитоподобную структуру гидроксосолей $[AlMg_2Ni_xCo_y(OH)_{6,08}][(NO_3)_nH_2O]$, где $x=0; 0,02; 0,04; y=0; 0,02; 0,04$. Суммарное содержание металлов в катализаторах (2% масс.) существенно ниже, чем у описанных в литературе катализаторов ККМ и УКМ, не содержащих металлов платиновой группы. Все разработанные нами катализаторы позволяют достигать близкого к 100% выхода синтез-газа в процессах ККМ и УКМ. Показано, что совместное присутствие Ni и Co в катализаторах обеспечивает получение контактов, устойчивых к зауглероживанию. Ni+Co, нанесенные на цеолит MF1, показали себя как стабильные катализаторы УКМ. Однако эти катализаторы после катализа ККМ и последующего охлаждения в метан-кислородной смеси необратимо теряли активность в ККМ. Этому недостатка лишены катализаторы на основе продукта термолиза содержащей Ni или Ni+Co алюмомагниевого гидроксосоли гидроталькитоподобной структуры. Катализаторы стабильны как в ККМ, так и в УКМ на протяжении не менее 60 ч работы в периодическом режиме, с промежуточным охлаждением и последующим разогревом до рабочей температуры. Ni катализатор даже в отсутствие кобальта не подвержен заметному зауглероживанию. Стабильность катализаторов обусловлена как природой носителя, так и формированием частиц металлов размером 15-20 нм. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых технологических процессов получения водородсодержащих газов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и ИОНХ РАН, при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01007П)

ОСНОВНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПРОЕКТА «DEMCAMER» И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА

И.З. Исмагилов¹, Е.В. Матус^{1,2}, М.А. Керженцев¹, С.Д. Васильев¹, С.Р. Хайрулин¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 630073

E-mail: iismagil@catalysis.ru

Международный проект «Дизайн и производство каталитических мембранных реакторов путем разработки новых нано-архитектурных каталитических и селективных мембранных материалов» («DEMCAMER» Design and Manufacturing of Catalytic Membrane Reactors by Developing New Nano-architected Catalytic and Selective Membrane Materials, www.demcamer.org [1]) выполнялся в 2011-2015 г.г. с участием 18 организаций по 7-й Рамочной Программе ЕС для создания многофункциональных каталитических мембранных реакторов (КМР) с применением инновационных материалов [2]. Процессами для производства водорода, этилена и жидких углеводородов были выбраны: автотермический риформинг (АТР) метана, реакция водно-газового сдвига (ВГС), окислительная конденсация метана (ОКМ) и синтез Фишера-Тропша (СФТ). Российские исследователи разрабатывали катализаторы АТР, ОКМ и определяли оптимальные условия проведения этих процессов на лабораторных установках, с последующей передачей организациям-партнерам данных для интеграции катализаторов и мембран, а также для создания укрупненных лабораторных и пилотных установок.

Катализаторы АТР разрабатывались по двум направлениям: первое, более инновационное, с атомным распределением металлических активных компонентов (а.к.) в стабильной структуре, и второе, более традиционное, путем модификации нанесенных кластеров а.к. другими элементами. По обоим направлениям были созданы серии образцов: первое – на основе перовскитов с формулой $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{B}'(\text{B}'')_z\text{O}_3$ (где B' и B'' выбраны из Ru, Co, Ni), второе – с вариацией природы а.к. (Ni, Ru, Pt, Pd), носителя (La_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$) и метода приготовления (пропитка, золь-гель и др.) [3]. По результатам их физико-химических исследований, тестирования активности и долговечности образцов, были выбраны оптимальный состав и метод приготовления. Итоговое, третье поколение катализаторов, показавшее требуемые в проекте характеристики (Таб.1), получено нанесением а.к. Ni-Pd на носитель $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, где удалось реализовать: i) контроль взаимодействия в а.к. и ii) оптимизацию кислородной емкости носителя. Приведенные характеристики соответствуют мировому уровню: ожидается, что катализаторы полученные в проекте DEMCAMER будут всесторонне эффективными, и смогут быть применены для развития методов получения водорода из метана, как, например, в работе [4].

Таблица 1. Соответствие катализатора АТР требованиям активности, селективности и долговечности

	Конверсия CH_4 , %	Селективность по H_2 , %	Время реакции, ч	Температура, °С	Объемная скорость, ч^{-1}	O_2/C	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	Концентрация H_2S , чнм
Целевой показатель	90	60	100	750-900	20000-80000	0.2-0.7	3-5	50
Катализатор АТР	100	80	100	850	22500	0.75	1	50

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Project final report [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cordis.europa.eu/docs/results/262/262840/final1-demcamer-publishable-final-report-v5.pdf>. – 30.04.19.
2. Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., van Sint Annaland M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production // Chemical Engineering Science. – 2013. – V. 92. – P. 40–66.
3. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Мота Н., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Koeckkoek A.J.J., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.L., Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р. Дизайн высокоэффективного катализатора для каталитического мембранного реактора для производства водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – Т. 13–14. – С. 13–30.
4. Spallina V., Melchiori T., Gallucci F., van Sint Annaland M. Auto-thermal reforming using mixed ion-electronic conducting ceramic membranes for a small-scale H_2 production plant // Molecules. – 2015. – V. 20. – N. 3. – P. 4998–5023.

КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОРТО-ВОДОРОДА В ПАРА-ВОДОРОД

Л.А. Исупова, А.В. Жужгов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: isupova@catalysis.ru

Водородная энергетика и ее главный компонент – молекулярный водород – относятся к числу наиболее популярных тем современности в связи с огромным разнообразием областей практического и потенциально возможного применения водорода. Основным потребителем водорода – крупнотоннажная химическая промышленность: производство аммиака, метанола, высокооктанового бензина, гидрированных жиров и, в последнее время, синтетических топлив. На крупных производствах водород получают вблизи предприятий-потребителей, что упрощает его транспортировку. Сложнее обстоит дело с децентрализованными потребителями водорода, особенно используемого для мобильных и автономных энергогенерирующих устройств или транспортных средств, требующих компактных хранилищ водорода. Обсуждению данного вопроса посвящено большое число публикаций [1-3], из которых следует, что для хранения и транспортировки наиболее предпочтителен жидкий пара-водород. Процесс превращения водорода обычного состава (75% *o*-H₂ и 25% *p*-H₂) в жидкий пара-водород осуществляется в присутствии специальных катализаторов. В 1966-1972 годах активное участие в решении проблемы низкотемпературной каталитической конверсии *o*-H₂ в *p*-H₂ принимал Институт катализа СО АН СССР, в котором была разработана серия гетерогенных катализаторов (ИК-5-1, ИК-5-2, ИК-5-3 и ИК-5-4) на основе 3d металлов. Наиболее активными в реакции орто-пара превращения водорода оказались массивный железогидроксидный (ИК-5-1) и нанесенный алюмоникелевый (ИК-5-4) катализаторы. Преимущество первого заключается в более низкой (110-150°C) температуре его активации в реакторе конверсии по сравнению с алюмоникелевым, активация которого (путем восстановления в токе водорода) протекала при 250-300°C. Однако катализатор ИК-5-4 в 1,5-2,0 раза был более активен, чем ИК-5-1. Процесс конверсии *o*-H₂ в *p*-H₂ был реализован в промышленном масштабе на ГЧЭХК в Узбекской ССР. После распада СССР встала задача восстановления технологических компетенций этого процесса в России, в том числе и в связи с новыми технологическими трендами водородной энергетики [1-3].

В 2015-2017 гг. в ИК СО РАН были выполнены исследования по разработке экологически более привлекательной технологии приготовления железоксидного катализатора ИК-5-1М. Разработанный катализатор, получаемый по технологии смешения, по активности соответствует разработанному ранее катализатору ИК-5-1, получаемому осаждением, при прочности на раздавливание по образующей не менее 30 кг/см² [3-4]. Партия катализатора в количестве 1 т была о наработана в НТО ПК ИК СО РАН и поставлена заказчику. Кроме того, были выполнены исследования и по возможности использования новых носителей, в том числе получаемых по технологии термоактивации (без осаждения), для приготовления катализатора ИК-5-4, поскольку используемый ранее носитель марки А-1 в настоящее время промышленностью не выпускается [5]. Показано, что, не смотря на различие в свойствах использованных носителей, получаемых по сульфатной технологии (г. Ангарск) или технологии термоактивации (без осаждения, ИК СО РАН), приготовленные образцы катализатора ИК-5-4М характеризуются активностью, сопоставимой с активностью разработанного ранее с использованием носителя марки А-1 катализатора ИК-5-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buyanov R.A., Zel'dovich A.G., Pilipenko Yu.K. A liquefier for producing para-hydrogen and catalysts for the ortho-para conversion of hydrogen //Gryogenics. 1962. -Vol. 2.-№ 3. - P. 143-144.
2. Буянов Р.А., Пармон В.Н. Теоретические основы технологии и промышленное освоение производства жидкого пара-водорода в СССР// Катализ в промышленности. 2017. -№ 5.- С. 390-398.
3. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А., Мартыанов О.Н., Пармон В.Н. Катализаторы и процесс низкотемпературной конверсии орто-водорода в жидкий пара-водород. Обзор//Катализ в промышленности. 2017. - № 5.- С. 346-358.
4. Пат. 2654693 РФ. С1 В01J 23/745; В01J 35/10; В01J 37/08; С01В 3/00. Катализатор, способ его приготовления и процесс орто-пара-превращения водорода с использованием этого катализатора //Л.А.Исупова, А.В. Жужгов, О.П. Криворучко, В.Ю. Кругляков, А.В. Глазырин, А.А. Марчук, Н.А. Куликовская. Заявлено 12.02.2018; Оpubл. 22.05.2018, Бюл. № 15.- 9 с.
5. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в пара-водород на нанесенных катализаторах Ni/Al₂O₃ //Журн. Физ. хим. 2020. -Т.94. -№ 1.- С. 50-59.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Д.М. Кадиров, И.Р. Низамеев, С.Т. Минзанова, М.К. Кадиров

Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015 Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

E-mail: daniskadirov@gmail.com

Переход от традиционных недостаточно экономичных и не экологичных технологий углеводородной энергетики к широко рекламируемой в последнее время водородной энергетике подразумевает разработку и повсеместное внедрение протонообменных мембранных топливных элементов (ПОМТЭ). Однако широкое использование платиновых электрокатализаторов в коммерческих технологиях создания ПОМТЭ остается серьезной проблемой в связи с дефицитом платины, ограниченностью ее доступных запасов и ценовым давлением из-за роста спроса на нее. Комплексы природных пектиновых полисахаридов, которые являются стабильными биополимерами, впервые протестированы нами в качестве неплатиновых кандидатов на роль перспективных электрокатализаторов ПОМТЭ [1, 2] (рис. 1).

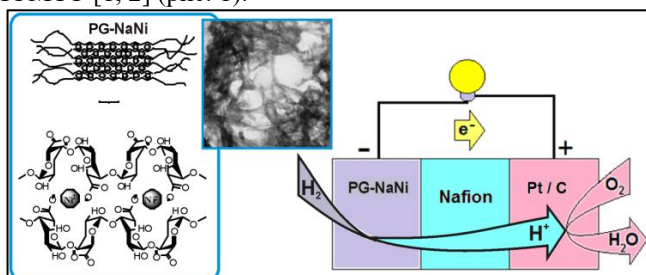


Рис. 1. Изображение никелевого пектата натрия и его использования в качестве катализатора реакции окисления водорода в протонообменном мембранном топливном элементе

В ТЭ в каталитических узлах протекают реакция окисления водорода (РОВ) на аноде и реакция восстановления кислорода (РВК) на катоде на границе соприкосновения соответствующей газовой атмосферы, поставляющей восстановитель или окислитель в газовой фазе, и электропроводящей углеродной подложки для отвода (РОВ) или подвода (РВК) электронов. Понятно, что и подложка и нанесенный на нее катализатор должны иметь развитую пористую структуру, а плотность каталитических узлов должна быть максимальной. Для улучшения каталитических свойств никелевого пектата натрия мы подвергли его карбонизации, термической обработке в инертной атмосфере, по специальному протоколу с максимальной температурой 550 °С. Карбонизация, подвергая пиролизу углеродсодержащие соединения с выделением углеводородов и смол, способствует образованию частично кристаллизованной углеродсодержащей структуры с развитой пористой текстурой. В табл. 1 приведены диагностические характеристики ПОМТЭ с различными катализаторами на различных электродах. Как видно из таблицы, использование карбонизованного никелевого пектата натрия (PG-NaNi)_с в качестве катализатора РВК увеличивает максимальную плотность тока с 59 до 84.8 мА см⁻² и максимальную плотность мощности с 5.9 до 16.3 мВт см⁻², а в качестве катализатора РОВ – с 5.2 до 56 мА см⁻² и с 1.5 до 5.96 мВт см⁻², соответственно. Это – существенное улучшение диагностических характеристик ПОМТЭ на неплатиновых катализаторах, а карбонизация – эффективный метод их улучшения.

Таблица 1. Напряжение холостого хода (НХХ), максимальная плотность тока и максимальная плотность мощности, генерируемые ПОМТЭ с различными катализаторами на различных электродах ^[a]

Анод	Катод	НХХ [mV]	Максим. плотность тока [mA cm ⁻²]	Максим. плотность мощности [mВт cm ⁻²]	Литературный источник
Pt/C	PG-NaNi/C	710	59	5.9	[1]
Pt/C	(PG-NaNi) _с /C	663	84.8	16.3	
PG-NaNi/C	Pt/C	960	5.2	1.5	[2]
(PG-NaNi) _с /C	Pt/C	650	56	5.96	

^[a] Условия эксплуатации: $T = 80$ °С, расход насыщенного водой газообразного $H_2 = 20$ мл/мин, расход насыщенного водой газообразного $O_2 = 20$ мл/мин, влажность 100%, активная площадь МЭБ = 1 см².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Kadirov, S. Minzanova, I. Nizameev, L. Mironova, I. Gilmutdinov, M. Khrizanforov, K. Kholin, A. Khamatgalimov, V. Semeonov, V. Morozov, D. Kadirov, A. Mukhametzyanov, Yu. Budnikova, O. Sinyashin, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5, 780-784.
2. М. Kadirov, S. Minzanova, I. Nizameev, M. Khrizanforov, L. Mironova, K. Kholin, D. Kadirov, E. Nefed'ev, M. Morozov, A. Gubaidullin, Yu. Budnikova, O. Sinyashin, *ChemistrySelect*, 2019, 4, 4731-4734.

ФОТОКАТАЛИЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА

Е.А. Козлова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,

Россия, г.Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: kozlova@catalysis.ru

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных возобновляемых источников энергии [1]. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Количество солнечной энергии, ежегодно достигающей Земли, составляет 3×10^{24} Дж/год, что примерно в 10 000 раз превышает текущее общее потребление энергии во всем мире. В настоящее время работы в области солнечной энергетики концентрируются в основном на двух направлениях: (1) создании солнечных элементов (батарей), позволяющих преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электроэнергию, и (2) разработке прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических связей с помощью квантовых систем. При этом в случае квантовых преобразователей солнечной энергии в химическую энергию наиболее интересным является фотокаталитическое получение водорода из воды под действием видимого света.

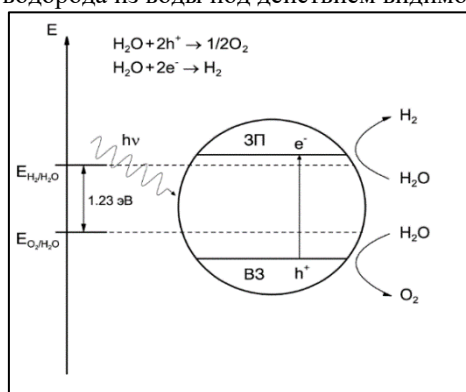


Рис. 1. Схематическое изображение механизма фотокаталитического получения водорода на полупроводниковых фотокатализаторах

Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики. Особое внимание привлекает фотокаталитическое получение водорода под действием видимого света из водных растворов органических веществ – элементов биомассы – одноатомных и многоатомных спиртов, сахаров. Отличительной особенностью фотокаталитического процесса является получение сверхчистого водорода без примесей монооксида и диоксида углерода, что дает возможность использовать выделяющийся водород для питания топливных элементов [1]. Кроме того, существует возможность получения ценных продуктов парциального окисления субстрата, так в случае глицерина возможно получение таких ценных продуктов как глицеральдегид и этиленгликоль [2].

В докладе рассмотрены основные типы фотокатализаторов для получения водорода под действием видимого света, обсуждаются зависимости между структурой, активностью, и стабильностью фотокатализаторов в процессе получения водорода; оценена возможность масштабирования реакторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МД-79.2020.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Е.А., Пармон В.Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. – 2017. – Т.86. – № 9.
2. Kozlova E.A., Kurenkova A.Y., Gerasimov E.Y., Gromov N.V., Medvedeva T.B., Saraev A.A., Kaichev V.V. Comparative Study of Photoreforming of Glycerol on Pt/TiO₂ and CuOx/TiO₂ Photocatalysts under UV Light // Materials Letters. – 2021. – V.283. – 128901.

ТРАНСФЕР-ГИДРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

М.Е.Коннова, Е.А. Мартыненко, С.В. Востриков, С.П. Веревкин

Самарский государственный технический университет,

Россия, г. Самара, ул. Первомайская, д. 18, 443100

E-mail: mariaknv@gmail.com

Хранение водорода с помощью системы жидких органических носителей водорода является одной из перспективных технологий, поскольку она позволяет использовать существующую инфраструктуру для жидкого топлива. Существенным недостатком, ограничивающим развитие данной концепции, является высокая температура, необходимая для высвобождения водорода, т.к. системы жидких органических носителей водорода накапливают водород путем образования ковалентных связей в ходе каталитической реакции гидрирования.

Вместо стандартной технологии выделения водорода из жидких органических носителей водорода, основанной на использовании высоких температур, мы предлагаем использовать метод трансферного гидрирования. Трансферное гидрирование давно известный процесс, заключающийся в том, что в качестве источника водорода применяются донорные растворители. Основным преимуществом такого типа реакций является то, что молекулярный водород не выделяется в газовую фазу. Давления реакции значительно ниже по сравнению с обычным процессом гидрирования, и реакцию можно рассматривать как почти термонеutralную. Еще одно преимущество трансферного гидрирования состоит в том, что выбор донора может влиять на селективность и скорость реакции за счет конкурентной адсорбции на катализаторе [1].

В данной работе рассматривается потенциал таких систем как декалин, октагидро-1-метилиндол, бициклогексил для цикла трансферного гидрирования-дегидрирования, а в качестве растворителей были использованы ацетон или циклогексанон. Эксперименты проводились в автоклаве, снабженного магнитной мешалкой, на Pt/C катализаторе в интервале температур от 100 °С до 250 °С. Для обеспечения инертной атмосферы реактор несколько раз продувался азотом. Для определения продуктов реакции использовался метод газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-Люкс 2000.

На основании полученных результатов в материалах доклада будет продемонстрирована эффективность каждой системы с точки зрения концепции хранения водорода, выполнено сопоставление полученных данных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление №220 от 9 апреля 2010 года, грант №14.Z50.31.0038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnstone, R.A.; Wilby, A.H.; Entwistle, I.D., Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. Chemical Reviews 1985, 85 (2), 129-170.

СОТРУДНИЧЕСТВО РФ-ЕС В РАМКАХ ВОДОРОДНОЙ СТРАТЕГИИ РОССИИ: ВЫЗОВЫ, МНИМЫЕ СОБЛАЗНЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

А.А.Конопляник

ООО «Газпром экспорт»

Россия, 117418, Москва, Новочеремушкинская ул., 65

E-mail: andrey@konoplyanik.ru

Принятый в 2019 г. «Зеленый курс» ЕС поставил целью достижение углеродной нейтральности ЕС к 2050 г., опираясь на развитие возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и декарбонизированных газов, в первую очередь водорода (H₂). При этом в «Водородной стратегии ЕС» от 08.07.2020 ставка делается на «возобновляемый» H₂, получаемый методами электролиза с использованием (главным образом - избыточной) электроэнергии ВИЭ. Однако в ЕС признано, что прогнозных объемов «возобновляемого» H₂ к 2050 г. будет недостаточно для достижения поставленной цели нулевых выбросов. Поэтому допускается как импорт H₂, так и его производство из природного газа. Последнее – исключительно методами парового риформинга метана (ПРМ) с обязательным применением технологий улавливания и захоронения CO₂ (CCS). ЕС (в первую очередь, ФРГ, в том числе с использованием выделяемых правительством страны бюджетных средств для продвижения интересов германского бизнеса за рубежом) предлагает выстраивать сотрудничество РФ-ЕС в водородной сфере на основе развития производства H₂ внутри РФ либо методами электролиза (на базе ГЭС и АЭС), либо методами ПРМ+CCS на базе газовых месторождений РФ в основных регионах добычи (Надым-Пур-Таз, Ямал), при этом CO₂ закачивать в продуктивные пласты нефтяных месторождений Западной Сибири для повышения нефтеотдачи, а H₂ (или метано-водородные смеси – МВС) экспортировать в ЕС. Это неизбежно означает дальний транспорт H₂/МВС и предопределяет глубокую модернизацию, а фактически полную замену, существующей трансграничной газотранспортной системы (ГТС) РФ-ЕС с метана под H₂/МВС и полное изменение логистики и контрактной структуры поставок. Поэтому изложенная выше концепция предлагаемого сотрудничества РФ-ЕС по водороду является контр-продуктивной. Ибо доказано, что дальний транспорт и хранение H₂/МВС в газообразном и/или в сжиженном виде, в силу объективных физико-химических причин и нерешенных технических проблем (плотность потока, получаемая энергия из одинакового объема, энергозатраты на сжатие, объемы хранения в сопоставимых емкостях, проблемы водородного охрупчивания и стресс-коррозия) многократно проигрывает по надежности, безопасности, экономике дальнему транспорту и хранению природного газа в газообразном состоянии или в виде СПГ. Несмотря на появившиеся в ЕС/ФРГ исследования, пытающиеся доказать обратное и, тем самым, убедить в приемлемости предлагаемой модели сотрудничества РФ-ЕС по водороду. В рамках «Энергетической стратегии РФ до 2035 г.» (09.06.2020) впервые представлен раздел «Водородная энергетика». Показателем решения задачи ее развития установлены целевые значения экспорта H₂ к 2024 и 2035 гг. Это однозначно интерпретируется в России и за рубежом как нацеленность на производство H₂ внутри РФ и экспорт H₂/МВС, что, увы, соответствует навязываемой моей стране контр-продуктивной концепции развития внешнеэкономического сегмента формируемой водородной стратегии РФ.

В докладе предлагается альтернативная концепция развития сотрудничества РФ-ЕС в водородной сфере (рис. 1), в основе которой – экспорт российского природного газа по существующей ГТС РФ-ЕС и в виде СПГ и производство H₂ внутри ЕС в районах опережающего роста спроса на H₂ (водородные долины) либо методами ПРМ+CCS (прибрежные районы) с утилизацией CO₂, либо пиролиза метана (и сходными технологиями) производства чистого H₂ без выбросов CO₂. Разработкой и обсуждением этой концепции мы занимаемся в рамках Рабочей группы 2 «Внутренние рынки» Консультативного совета РФ-ЕС по газу.

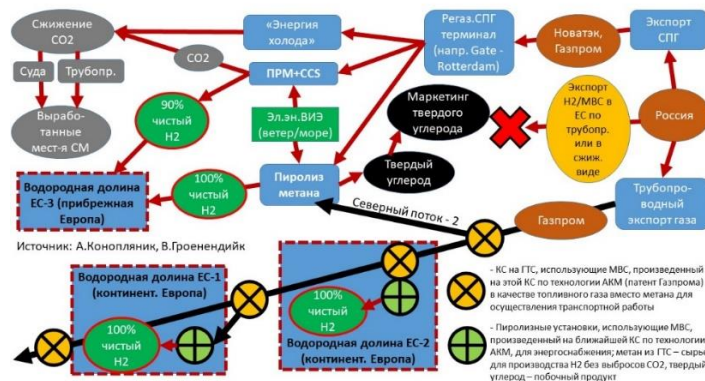


Рис. 1. Два потока газовых поставок из РФ в ЕС для производства чистого водорода (без выбросов CO₂) внутри ЕС (концепция, альтернативная предлагаемой программными документами ЕС/ФРГ и др.)

**ПРЕДЛОЖЕНИЯ ОБ УЧАСТИИ В РАБОТЕ КОНСОРЦИУМА
ПО ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Е.Ю. Коньшева

University of Nottingham Ningbo China

China, Ningbo, 199 Taikang East Road, 315100

E-mail: e-konysheva@rambler.ru, elena.konysheva@nottingham.edu.cn

С учетом предыдущего опыта и текущей научной работы мы могли бы сотрудничать по следующим трем направлениям.

1. Повышение эффективности работы топливных элементов:
 - проблема отравления катодов хромом в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1-3] и в системах с протон проводящими материалами [4];
 - разработка/оптимизация сталей для использования в качестве интерконнекторов в ТОТЭ [1, 5];
 - разработка/оптимизация материалов для контактных слоев и катодных токовых коллекторов [6,7];
 - химическая стабильность материалов в водородсодержащей атмосфере [8].
2. Одновременное производство из биомассы водорода и углеродсодержащих химических соединений, используемых в промышленности.
3. Участие в образовательном процессе по тематике водородной энергетики и материаловедения:
 - разработка и усовершенствование бакалаврских и магистерских программ [9];
 - создание учебных материалов и проведение дистанционного обучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konysheva E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilpert K. Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153. – P. A765-A773.
2. Konysheva E., Mertens J., Penkalla H., Singheiser L., Hilpert K. Chromium poisoning of the porous composite cathode: effect of cathode thickness and current density // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154. – P. B1252-B1264.
3. Коньшева Е.Ю. Влияние плотности тока на скорость отравления Со содержащих катодов топливных элементов хромом // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – С. 706-713.
4. Hou H., Wu J., Konysheva E.Yu., Quantitative characterization of Cr-adsorption on CeO₂, pure and doped BaCeO₃ and its impact on the electrochemical performance of Ce containing complex oxides // Int J Hydrogen Energy. -2016. - V. 41. – P. 3994–4004.
5. Konysheva E., Seeling U., Besmehn A., Singheiser L., Hilpert K. Chromium vaporization of the ferritic steel Crofer22APU and ODS Cr₅Fe₁Y₂O₃ alloy // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 5778-5784.
6. Konysheva E., Laatsch J., Wessel E., Tietz F., Christiansen N., Singheiser L., Hilpert K. Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃ and Fe/Cr-based steels // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 923-930.
7. Коньшева Е.Ю., Бонаккорсо А.Д., Ирвайн Дж.Т.С. Электрохимические характеристики катодов на основе перовскитов, модифицированных диоксидом церия // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – С. 857-863.
8. Konysheva E., Irvine J.T.S. Thermochemical and structural stability of A- and B-site substituted perovskites in hydrogen containing atmosphere // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 1514-1523.
9. Konysheva E.Yu. Implementation of research-led learning and teaching of Material Science across Bachelor and Master Degrees // Annual STEM (Science, Technology, Engineering, Math) Conference “Creativity in Teaching, Learning and Student Engagement”. – Newcastle, 2018.

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, И. Саквин, Г.В. Гаранин, В.В. Федоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kudiyarov@tpu.ru

Автоматизированный комплекс управления газовыми процессами предназначен для высокоточного определения сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов, в том числе в новых функциональных материалах, как в ручном, так и в полностью автоматическом режимах проведения экспериментального исследования. Высокая точность определения характеристик достигается за счет высокоэффективных аппаратно-программных средств измерения термодинамических параметров газа и методик обработки полученных данных. Автоматизированный комплекс управления газовыми процессами выполнен в виде комплекса оборудования, позволяющего выполнять определение сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов. Установка состоит из газового тракта с портом для реакционных камер, вакуумного откачного поста, квадрупольного масс-спектрометра, реакционной камеры, трубчатой печи, системы подачи газов, системы измерения термодинамических параметров, системы управления газовым трактом, управляющего компьютера с программным обеспечением. Программное обеспечение комплекса включает в себя программный модуль сбора, визуализации и анализа данных термодинамических измерений и программный модуль обработки данных и управления масс-спектрометром.

Газовый тракт и вакуумный откачной пост в режиме откачивания обеспечивают уровень вакуума не хуже, чем $1 \cdot 10^{-4}$ мбар при производительности вакуумного насоса не менее $1 \text{ м}^3/\text{ч}$. Квадрупольный масс-спектрометр обеспечивает анализ выделяющихся газов в диапазоне давлений до $1 \cdot 10^{-4}$ мбар в режиме реального времени с диапазоном работы 1...100 а.е.м. и имеет независимую высоковакуумную откачку и возможность дросселирования потока из реакционной камеры. Реакционная камера обеспечивает возможность проведения исследований процессов сорбции и десорбции газов образцами объемом до 10 см^3 с размерами, не менее $18 \times 20 \times 2$ мм. Газовый тракт и реакционная камера обеспечивают возможность проведения исследования процессов сорбции и десорбции газов в диапазоне давлений газов до 50 бар. Трубчатая печь обеспечивает нагрев реакционной камеры до температуры $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в ручном и автоматическом режимах. Система питания позволяет поддерживать постоянной скоростью изменения температуры образца в диапазоне 0,1-10 К/мин. Система подачи газов обеспечивает напуск газов, в том числе водорода, до максимального давления в вакуумном тракте и в реакционной камере 50 бар, число каналов подключения газа 3. Система измерения термодинамических параметров обеспечивает измерение термодинамических параметров газа с точностью $\pm 2\%$ для давления и $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ для температуры. Система проведения измерений и анализа результатов обеспечивает проведение исследований с точностью не хуже 10 % процессов сорбции и десорбции газов, в режимах откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция, анализ термостимулированного газовойделения с задаваемой скоростью нагрева.

Программный модуль управления обеспечивает автоматическую работу комплекса в режимах откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция, анализ термостимулированного газовойделения с задаваемой скоростью нагрева. Программный модуль сбора, визуализации и анализа данных термодинамических измерений обеспечивает непрерывную регистрацию термодинамических данных процессов сорбции и десорбции газов в реакционной камере. Программный модуль сбора, визуализации и анализа данных термодинамических измерений обеспечивает визуализацию термодинамических данных процессов сорбции и десорбции газов в реакционной камере в виде двумерных графиков, отображающих в реальном времени параметры процесса. Программный модуль сбора, визуализации и анализа данных термодинамических измерений обеспечивает анализ ранее сохраненных экспериментальных данных. Программный модуль обработки данных и управления масс-спектрометром обеспечивает вывод и визуализацию данных масс-спектрометра в режиме отображения парциального давления и относительной интенсивности линий выбранных для анализа масс частиц.

Проверка работоспособности комплекса и оценка достоверности получаемых результатов выполнены во всем диапазоне значений экспериментальных давлений и температур с использованием порошка LaNi_5 и сплавов титана и циркония с различным состоянием поверхности. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными и табличными данными и с фундаментальными знаниями в области изучения процессов взаимодействия водорода с твердыми телами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW–2020–0017.

ОПЫТ РАЗРАБОТОК ФИЛИАЛА "ЦНИИ СЭТ" ФГУП «КРЫЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР» ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ТРАНСПОРТНОГО И СТАЦИОНАРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

И.К. Ландграф, М.А. Касаткин, С.А. Живулько

ФГУП «Крыловский государственный научный центр» и перспективы их использования»
филиал «ЦНИИ СЭТ»

Россия, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, 6, 196128

E-mail: i_landgraf@mail.ru

Филиал «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр» располагает более чем 40-летним опытом и является одним из отечественных лидеров в области разработок технологий водородной энергетики, в том числе:

- технология создания водородно-воздушных батарей твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) для энергоустановок киловаттного и мегаваттного класса;
- технология создания энергоустановки киловаттного класса на основе батарей топливных элементов с протонообменной мембраной;
- технология создания электрохимической энергоустановки мегаваттного класса на основе батарей топливных элементов с протонообменной мембраной для судов и морских объектов;
- технология хранения водорода в интерметаллидных накопителях;
- технология генерации водорода из углеводородного топлива методом его извлечения непосредственно из зоны реакции, реализованная в опытном образце энергоустановки ЭУТЭ-5.0 для ПАО «Газпром»;
- технология создания батарей топливных элементов с твердооксидными высокотемпературными топливными элементами (ТОТЭ) для энергоустановок киловаттного класса;
- технология создания энергоустановки киловаттного класса на основе батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В настоящее время направлением водородной энергетики филиала «ЦНИИ СЭТ» продолжают прикладные исследования и разработки в области водородной энергетики по технологиям получения и хранения водорода, получения электроэнергии и тепла с использованием технологий низкотемпературных (40-80 °С) твердополимерных (ТПТЭ) и высокотемпературных (600-800 °С) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). После демонстрации преимуществ технологии получения электроэнергии из водорода в твердополимерных топливных элементах для движения городского трамвая ЛМ68М в Санкт-Петербурге в октябре – ноябре 2019 года (рис. 1), которая легко может быть адаптирована в составе судов различных классов, включая речные прогулочные суда, ряд крупных компаний выразили заинтересованность в промышленном применении водородных технологий.



Рис. 1. «Водородный трамвай» на Московском проспекте г. Санкт-Петербурга

Помимо технологий водородной энергетики филиал «ЦНИИ СЭТ» располагает достаточно крупной и хорошо оснащенной опытно-производственной и экспериментальной базами (ОЭБ), включая стенд в пос. Мартышкино Ленинградской обл. (см. рис. 2).



Рис. 2. Опытно-экспериментальная база филиала «ЦНИИ СЭТ» в пос. Мартышкино

На базе ОЭБ водородной энергетики филиала «ЦНИИ СЭТ» целесообразно создать «Национальный Центр компетенций по водородной энергетике и водородным технологиям» и организовать «Центр испытаний и сертификации электрохимических генераторов с топливными элементами, энергоустановок на их основе, технологий производства и хранения водорода, энергетических систем и электротранспорта».

КОМПЛЕКС ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В МАТЕРИАЛАХ-НАКОПИТЕЛЯХ ВОДОРОДА

Р.С. Лаптев, Ю.С. Бордулев, В.Н. Кудияров и А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: laptevrs@tpu.ru

Одной из центральных проблем водородной энергетики является хранение и транспортировка водорода. Хранение водорода в гидридах является весьма перспективным направлением, при этом к материалам накопителям предъявляются высокие эксплуатационные требования, связанные с объемным и массовым содержанием водорода, условиями гидрирования-дегидрирования, а также с циклической стабильностью. Особую роль в этих процессах играют структурные дефекты, при этом накопление дефектов не только существенно снижает емкость по водороду в процессе гидрирования/дегидрирования, но также может быть использовано для создания эффективных ловушек для водорода [1,2]. Таким образом, необходимо изучать механизмы и динамику возникновения дефектов, превращения одного типа в другой, причины их укрупнения и исчезновения, миграции по поверхности и объему исследуемого материала, важно устанавливать реальные размеры и концентрацию дефектов, а также выявлять параметры их влияния на другие физико-механические свойства. Для решения данных исследовательских задач в ТПУ был разработан уникальный комплекс позитронной спектроскопии, структурная схема которого представлена на рисунке 1.

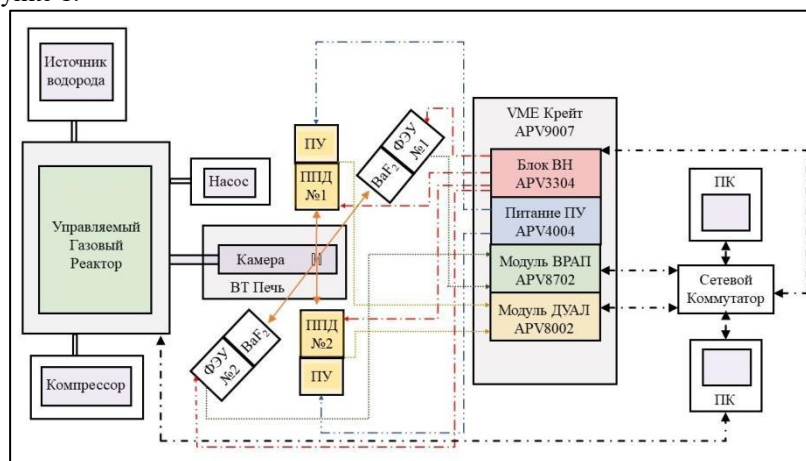


Рис. 1. Схема комплекса позитронной спектроскопии: ФЭУ - фотоэлектронный умножитель, ППД - полупроводниковый детектор, Блок ВН - блок управления высоким напряжением, ВТ печь - высокотемпературная печь, ПК - персональный компьютер

В качестве источника используется изотоп меди-64 (^{64}Cu), поскольку он практически не подвержен наводороживанию и обладает высокой температурой плавления (1085 °С). Источник изготавливается на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ путем облучения тепловыми нейтронами стабильного изотопа $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$. Разработанный комплекс позволяет проводить анализ временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП), доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), совпадающего доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ), время-импульсной корреляции (ВИК). Временное разрешение модуля ВРАП 224 ± 3 пс (средняя скорость счета 85 ± 8 соб./с.), энергетическое разрешение модуля ДУАЛ $1,8\pm 0,1$ кэВ (средняя скорость счета 491 ± 75 соб./с.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW–2020–0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laptev R. S. et al. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material //Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Т. 27. – №. 1. – С. 105-111.
2. Murashkina T. L. et al. Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr_2 intermetallic compound of Laves phase C36-type //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – №. 21. – С. 10732-10743.

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ МУЛЬТИСЛОЕВ Zr/Nb ПРИ НАКОПЛЕНИИ ВОДОРОДА

А. Ломыгин¹, Р.С. Лаптев¹, Д.Г. Кроткевич¹, К. Семек²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: lomyginanton141@gmail.com

²Объединенный институт ядерных исследований,

Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980

Новые технологии производства конструкционных материалов, устойчивых к водороду и радиационным повреждениям, являются актуальными проблемами материаловедения. Повреждение водородом и радиационная деградация являются важными факторами, ограничивающими срок службы конструкционных материалов. Одной из перспективных альтернатив в разработке радиационно-водородостойких материалов с повышенными физико-механическими свойствами является нанесение наноразмерных металлических слоев (НМС) [1, 2]. Текущая работа посвящена определению исследований распределения дефектов в НМС на основе слоев Zr/Nb (25/25 и 100/100 нм) после протонного облучения. Общая толщина покрытия составляла $1,1 \pm 0,1$ мкм, НМС облучали протонами с энергией 900 кэВ с использованием линейного электростатического ускорителя частиц с ионным током 2 мкА, время облучения варьировалось от 30 до 120 минут. Профили распределения элементов по глубине и S-параметр (которые увеличиваются с увеличением количества дефектов) были получены с помощью оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и спектроскопии доплеровского уширения с использованием пучка позитронов с переменной энергией (DBS-VEP), соответственно.

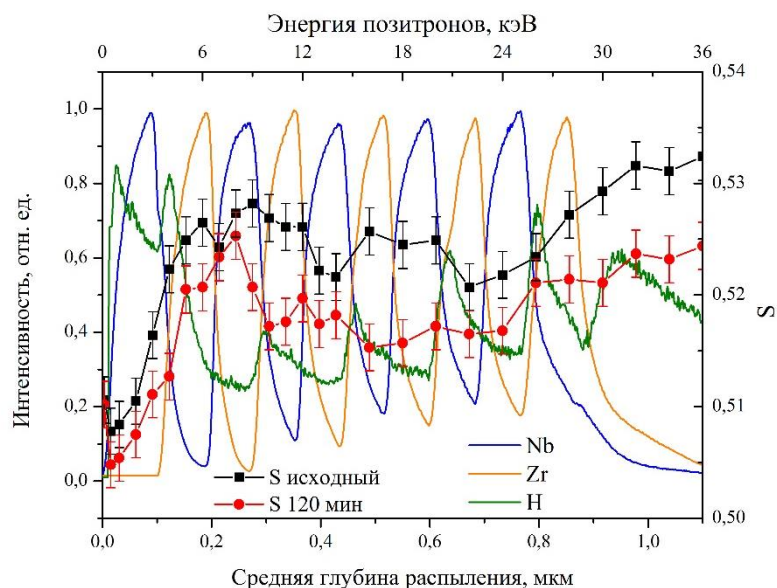


Рис. 1. Профили распределения по глубине для элементов Zr, Nb, H и S-параметра для НМС Zr/Nb (100/100 нм)

Анализ DBS-VEP показал, что концентрация дефектов в НМС после протонного облучения не увеличивается с увеличением времени радиационного воздействия. Распределение внедренных атомов водорода имеет повторяющийся характер с непрерывно увеличивающейся амплитудой с глубиной для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100/100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-79-10343.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Callisti M., Lozano-Perez S., Polcar T. Structural and mechanical properties of γ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites // Materials Letters. – 2016. – Vol. 163. – P. 138-141.
2. Laptev R. et al. Effect of Proton Irradiation on the Defect Evolution of Zr/Nb Nanoscale Multilayers // Metals. – 2020. – Vol. 10. – №. 4. – P. 535.

ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АППАРАТОВ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

А.С. Мазной

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055

E-mail: maznoy_a@mail.ru

От газопроницаемых изделий для современных установок производства и преобразования энергии зачастую требуется уникальный комплекс высокотемпературных свойств – материал должен быть не только стоек к окислению, но также иметь некоторую пластичность. Последнее важно для возможности сгладить термомеханические напряжения, возникающие при пуске установки или изменении режима эксплуатации. Данной комбинацией свойств обладают интерметаллиды, к которым относят сплавы (компаунды) двух или более металлических элементов (переходные металлы Ti, Fe, Ni..., постпереходные металлы Al... и/или металлоиды Si...), при этом кристаллическая структура интерметаллида отлична от таковой у составляющих его элементов. Если в керамике между атомами преобладают ковалентные и ионные связи, в сплавах – металлические связи, то интерметаллиды имеют как металлические, так и ковалентные связи. Это придаёт интерметаллидам уникальную комбинацию свойств. Например, Ni-Al сплавы имеют повышенную температуру плавления, пониженную плотность, превосходную высокотемпературную прочность, пластичность и стойкость к окислению. В то же время, сильные связи между атомами наделяют материалы низкотемпературной хрупкостью, что ограничивает методы производства изделий из интерметаллидов.

В Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН разрабатываются технологии энергоэффективного получения газопроницаемых интерметаллидных материалов для применения в аппаратах водородной энергетики. Основа технологий – методы теплового взрыва [1] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез [2]. В данных методах для спекания изделия используется внутренняя энергия реакционной порошковой системы. Например, для получения Ni-Al материалов обработке подвергается деталь из мелких порошков никеля и алюминия, обычно менее 20 микрон. Необходимое для синтеза сплава и спекания изделия тепло выделяется при образовании фаз NiAl и Ni₃Al – энерговыделение составляет 1,38 кДж/г и 0,75 кДж/г, соответственно.

Новые технологии обладают рядом преимуществ: (а) энергоэффективность процесса, простота оборудования и ориентированность на отечественную/региональную сырьевую базу, (б) возможность прямого синтеза изделий заданной формы без необходимости последующей механической обработки – сферы, цилиндры, трубы, пластины, (в) контроль поровой структуры – размер газопроницаемых каналов можно изменять от единиц микрон до единиц миллиметров, а также получать градиентные структуры, (г) возможность гибко изменять состав сплава вводя макро- и микролегирующие добавки. Последние два аспекта важны при проведении НИР и ОКР, когда в ходе испытаний формулируется задание на модернизацию химического состава и поровой структуры изделия. Полученные изделия испытаны в качестве несущих основ твердооксидных топливных элементов [3] и горелок для эффективного сжигания водород-содержащих топлив с генерацией ИК потоков [4,5]. Перспективные применения – катоды для устройств гидролиза воды (hydrogen evolution reaction), и блочные пористые катализаторы получения синтез-газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maznoy A. et al. Combustion synthesis and characterization of porous Ni-Al materials for metal-supported solid oxide fuel cells application // Journal of Alloys and Compounds – 2017. – V. 697. – P. 114-123.
2. Maznoy A., Kiryashkin A., Kitler V., Pichugin N., Salamatov V., Tcoi K. Self-propagating high-temperature synthesis of macroporous B2+L1₂ Ni-Al intermetallics for cylindrical radiant burners // Journal of Alloys and Compounds – 2019. – V. 792. – P. 561-573.
3. Solov'ev A. A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Kiryashkin A. I., Ionov I. V., Kovalchuk A. N., Maznoy A. S., Kitler V. D., Borduleva A.O. Solid oxide fuel cell with Ni-Al support // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. Issue 40 – P. 14077-14084.
4. Maznoy A., Kiryashkin A., Pichugin N., Zambalov S., Petrov D. Development of a new infrared heater based on an annular cylindrical radiant burner for direct heating applications // Energy – 2020. – V. 204 – 117965.
5. Maznoy A., Pichugin N., Yakivlev I., Fursenko R., Petrov D., Shy. S. Fuel Interchangeability for Lean Premixed Combustion in Cylindrical Radiant Burner Operated in the Internal Combustion Mode // Applied thermal Engineering – 2020. – 115997.

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ
И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ**

Т.Л. Мурашкина, М.С. Сыртанов, Р.Л. Волокитин, В.Н. Кудияров, А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tanjuffka@tpu.ru

Актуальным вопросом водородной энергетики является разработка эффективных и безопасных способов хранения и транспортировки водорода, среди которых выделяют использование материалов-накопителей водорода (МНВ) на основе гидридообразующих металлов и металл-органических каркасов (MOFs). Соединения на основе титана и магния, обладающие сорбционной емкостью от 3,5 до 7 масс.%, являются перспективными для разработок новых систем-накопителей водорода с применением подхода композитных материалов, в которых объединяются необходимые свойства двух и более компонентов для улучшения водород-сорбционных характеристик МНВ [1]. Среди интерметаллических соединений на основе титана выделяют АВ, АВ₂ и ВСС структуры, с добавлением хрома и ванадия (Ti-Cr-V), работающие при комнатных температурах и атмосферном давлении. Для МНВ на основе магния в последнее время выгодным кандидатом рассматриваются системы с добавлением металл-органических каркасов, что позволяет осуществлять многостадийное гидрирование/дегидрирование в широких диапазонах температур с синергетическим эффектом.

В настоящей работе были проведены исследования сорбционных характеристик синтезированных интерметаллических соединений на основе титана и металл-органических каркасов. Методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда синтезированы интерметаллические соединения TiCr₂ фазы Лавеса со структурным типом C36 [2]. Активационная обработка синтезированных ИМС фазы Лавеса заключается в формировании дефектов упаковки, которые могут выступать в качестве путей для переноса водорода с поверхности на внутреннюю поверхность образцов и улучшать кинетику гидрирования [3]. Снижение сорбционной емкости водорода интерметаллического соединения фазы Лавеса TiCr₂ полигона C36 при циклическом взаимодействии с водородом при температуре 30 °С обусловлено формированием стабильной гидридной фазы TiCr₂H_x (x<0,5) и частичных дислокаций Шокли. Движение частичных дислокаций сопровождается увеличением их плотности в субграницах матричной фазы, что служит источником кристаллографических разориентировок между субзернами и приводит к образованию микродвойниковых границ [2].

Сорбционные свойства металл-органических каркасов исследовались на основе синтезированных в ТПУ трех типов MOFs: UiO-66-NDC-0BA – использовался обычный сольватермический метод, кислота NDC использовалась для образования линкеров; UiO-66-NDC-30AA – в качестве модулятора использовали сольватермический метод с добавлением уксусной кислоты, для образования линкеров использовали кислоту NDC; UiO-66-NDC-50:50 – использован сольватермический метод, для образования линкеров использована смесь кислот NDC и BDC. Исследование сорбции водорода при газофазном наводороживании при температуре жидкого азота в диапазоне от 0,1 до 10 атм. водорода показало, что добавление модулятора (образец UiO-66-NDC-30AA) и использование смеси линкеров (образец UiO-66-NDC-50:50) приводят к увеличению сорбции водорода относительно материала UiO-66-NDC-0BA. Количество поглощенного водорода для образца -0BA составляет ≈2,6 масс. % - 30AA ≈3 масс. %, -50: 50 ≈ 3,3 масс. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW–2020–0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П. Физикохимия водород-аккумулирующих материалов // Водородные энергетические технологии. – 2017. – С. 78-100.
2. Murashkina T.L. et al. Cyclic Stability of the C36-type TiCr₂ Laves Phase Synthesized in the Abnormal Glow Discharge Plasma under Hydrogenation // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – Is. 13. – P. 6710-6720.
3. Murashkina T. L., Syrtanov M.S., Laptev R.S. Structure and Defects Evolution at Temperature and Activation Treatments of the TiCr₂ Intermetallic Compound of Laves Phase C36-type // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – Is. 21. – P. 10732-10743.

СВЕРХЛЕГКАЯ ЭНЕРГОСИСТЕМА НА ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ВОЗДУШНОМ И НАЗЕМНОМ ТРАНСПОРТЕ

С.И. Нефедкин^{1,2}, С.В. Панов¹, С.В. Шубенков¹, А.В. Иваненко¹, В.И. Павлов¹, М.Ю. Чайка¹,
М.А. Климова^{1,2}, А.В. Рябухин^{1,2}

¹ «BM Power/БИ ЭМ Пауэр»121205, Россия, Москва, ИЦ Сколково (ivanenko@bmpower.ru)

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва, (nefedkinsi@mpei.ru)

Энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с открытым катодом показывают максимальные значения удельной мощности (до 1000 Вт/кг) и удельной энергии (до 700 Вт час/кг), что позволяет их эффективно использовать в различных приложениях на воздушном и наземном транспорте [1]. В приложении "Дрон для мониторинга" такая энергосистема питания мощностью 1 кВт обеспечивает работу коптера массой до 12 кг и планера массой до 24 кг при минимальных уровнях по шуму, вибрации, инфракрасной заметности, токсичным выбросам.

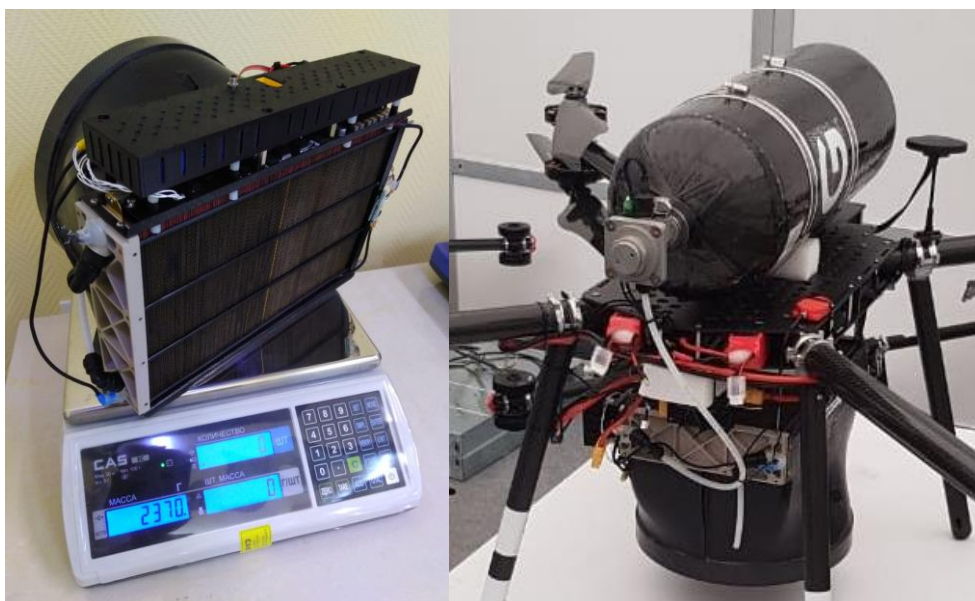


Рис. 1. Облегченная энергосистема компании «BM Power»

Компания «BM Power» разработала широкий ассортимент продукции для различных применений, которые используются в реальных пилотах и изделиях [1].

Табл. 1. Облегченная энергосистема (ассортимент продукции [2])

	Номинальная мощность*, Вт				
	500	1000	1500	2000	3000
Напряжение, В	10...30	24...56	24...56	24...56	24...56
Объем баллона, л	7	7	10	10	25
Время работы, час	5 час 5 мин	2 час 30 мин	2 час 25 мин	2 час 5 мин	3 час 0 мин
Общий вес, кг	4,2	5,5	6,6	9,0	13,5
Уд. энергия, Вт час/кг	694	440	481	464	678
Основное оборудование: легкий водородный СТЕК Plug & Play, система обработки топлива (включая регулятор давления), легкий баллон (300 бар), модуль управления, преобразователь напряжения, программное обеспечение BMTest, комплект документов и сертификатов					

* также доступны системы от 4,5 кВт до 35 кВт

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедкин С.И. Автономные энергетические установки и системы. Учебное пособие. - Издательство МЭИ. 2018 г. – 218
2. Официальный сайт компании «bmpower.ru». [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://bmpower.ru/>

ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.В. Нецкина, О.В. Комова, А.М. Озерова, В.И. Симагина

ФГБУН «Федеральный научный центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск,
E-mail: netskina@catalysis.ru

Сокращение запасов традиционного углеводородного топлива, увеличение капиталовложений на освоение новых месторождений, возрастающая потребность в утилизации парниковых газов повышают конкурентоспособность технологий получения энергии из возобновляемых источников. Из-за непостоянства природных факторов выработка энергии солнечными батареями, ветроэлектростанциями, малыми ГЭС, волновыми, приливными и геотермальными электростанциями имеет суточную и сезонную периодичность. Основным направлением решения данной проблемы является запасание энергии, но аккумуляторные хранилища дороги и недолговечны, поэтому аккумулирование электроэнергии в водородном цикле выступает в качестве основного сценария перехода мировой энергетики к безуглеродным энергоносителям. Чрезвычайно низкая плотность и высокая коррозионная активность водорода ставят вопрос его перевода в компактное состояние, например, в виде химических соединений. Среди них гидриды занимают лидирующие позиции по содержанию водорода, который можно получать двумя способами: термоллизом и гидролизом.

Наибольшее внимание в изучении термических процессов получения водорода уделяется вопросу снижения температуры газогенерации и повышения её скорости для MgH_2 , AlH_3 , $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, NH_3BH_3 и $LiBH_4$. В настоящий момент предлагается увеличить подвижность водорода в гидридах за счет повышения его дисперсности, дефектности кристаллической решетки, формирования дополнительных центров адсорбции/десорбции и спилловера водорода за счет введения каталитических добавок. Негативным последствием повышения реакционной способности гидридов выступает их высокая чувствительность к кислороду и влаге воздуха, что может привести к пассивации поверхности, неконтролируемой газогенерации или воспламенению. Этим серьезным недостатком лишен процесс получения водорода при разложении амминборана (NH_3BH_3), который в присутствии катализаторов (солей и оксидов железа, никеля, кобальта и меди) и незначительного количества воды позволяет достичь высоких значений водородной емкости – 7,6 мас% за 20 минут при 85 °С. При этом управлять процессом газогенерации можно с помощью фотокатализаторов ($0,06\%Ag/TiO_2$), которые выступают в качестве «оптических инициаторов» разложения гидридов, в том числе под видимым светом.

В отличие от термических методов гидролиз гидридов обеспечивает получение водорода при температурах окружающей среды без дополнительного нагрева, т.к. взаимодействие их с водой сопровождается выделением большого количества тепла. Наиболее низкий тепловой эффект наблюдается при гидролизе боргидрида натрия ($NaBH_4$). Учитывая его высокую водородную емкость (10,5 мас%) и стабильность на воздухе было предложено использовать этот гидрид для создания твердых источников водорода – «водородных» таблеток. За счет введения в их состав катализаторов процесс генерации водорода начинается сразу после добавления воды из любого природного источника. Состав воды не влияет на чистоту получаемого водорода. Согласно данным ИК спектроскопии и хроматографического анализа, образующийся газ содержит только незначительное количество паров воды и может без дополнительной очистки и увлажнения подаваться в анодное пространство топливного элемента. Управлять скоростью выделения водорода из боргидрида натрия можно путем варьирования природы катализатора, его количества, дисперсности, морфологии и других физико-химических свойств. На сегодняшний день поиск активных, но дешевых катализаторов является одним из основных направлений развития исследований твердофазных водороднакапливающих материалов на основе боргидрида натрия, что позволит снизить количество каталитической добавки в водороднакапливающем материале, и, соответственно, увеличить его водородную емкость. Наиболее часто в состав твердофазных водородгенерирующих композиций добавляют соединения кобальта, которые сочетают высокую активность в процессе гидролиза боргидрида натрия с приемлемой ценой. Меньшая скорость генерации водорода наблюдается в присутствии никелевых катализаторов, но ведутся исследования, направленные на увеличение их активности, поскольку из-за востребованности в производстве литиевых источников питания стоимость кобальта в 6 раз превышает стоимость никеля.

Для применения «водородных» таблеток ведутся исследования, направленные на создание газогенераторов на основе реакторов проточного и автоклавного типов. Некоторые из них уже прошли успешные испытания на совместимость с топливными элементами и термоэлектрореобразователями. Был создан газогенератор для заправки водородом метеорологических зондов объемом $1,5\text{ м}^3$ в течение 15 минут. При его испытаниях была достигнута скорость газогенерации более 100 л водорода в минуту.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00599.

КОБАЛЬТБОРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОЛИЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

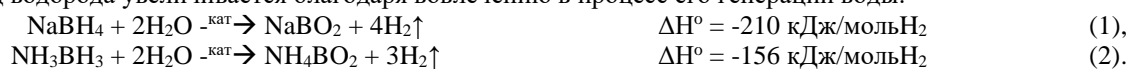
А.М. Озерова, О.В. Комова, В.И. Симагина, О.В. Нецкина

ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова» СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: ozerova@catalysis.ru

Использование водорода в качестве энергоносителя требует решения важной задачи, связанной с созданием компактных систем его хранения и генерации. Особенно остро эта проблема стоит при разработке малоразмерных источников энергии, предназначенных, например, для беспилотных летательных аппаратов, мобильных приложений. Среди водородсодержащих соединений [1] боргидрид натрия (NaBH_4) занимает особое место благодаря высокому содержанию H_2 (10,8 мас.%), приемлемой цене. Другим интересным гидридом для химического хранения водорода является амминборан (NH_3BH_3), который содержит 19,6 мас.% водорода и характеризуется высокой стабильностью в твердом состоянии, в водном растворе при комнатной температуре. При этом в случае гидролиза гидридов (NaBH_4 и NH_3BH_3) выход водорода увеличивается благодаря вовлечению в процесс его генерации воды:



Низкий тепловой эффект реакций делает получение водорода безопасным. Использование катализаторов обеспечивает контролируемое выделение водорода в широком диапазоне температур ($-40 \dots +60^\circ\text{C}$). Каталитические системы на основе кобальта наиболее перспективны, поскольку сочетают в себе высокую активность с приемлемой ценой [1]. Кроме того, благодаря восстановительным свойствам гидридов открывается перспективная возможность их синтеза в реакционной среде *in situ*.

Данная работа посвящена изучению физико-химических и каталитических свойств кобальтборидных катализаторов, формирующихся *in situ* в среде гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 . Установлено, что природа гидрида и исходного соединения кобальта определяют скорость образования частиц боридов кобальта, их реакционную способность и физико-химические свойства (Рис. 1). Наиболее оптимальным является более сильный восстановитель – NaBH_4 , в среде которого, согласно данным методов измерения магнитной восприимчивости, ИК спектроскопии, РФА, ПЭМ, происходит формирование высокоактивных нанодисперсных ферромагнитных частиц борида кобальта [2]. Впервые обнаружена корреляция между ферромагнитными свойствами катализатора, формирующегося из Co_3O_4 в растворе NaBH_4 , и его каталитической активностью [2]. Исследован процесс образования активной ферромагнитной фазы борида кобальта и ее трансформация в реакционной среде [2,3]. Для повышения содержания H_2 в водородаккумулирующем топливе предложены твердофазные композиции NaBH_4 с кобальтовым катализатором, генерация H_2 из которых осуществляется при добавлении воды [3].

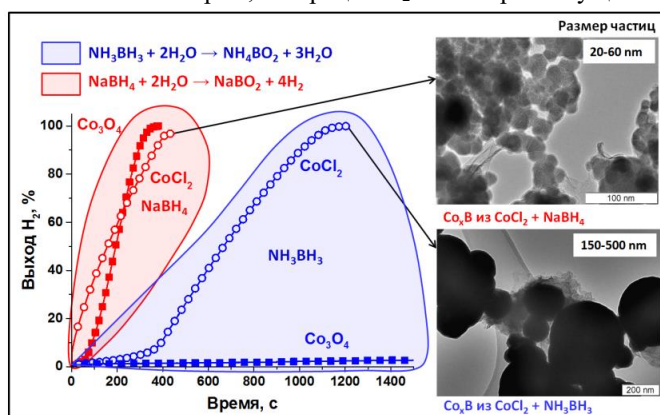


Рис. 1. Влияние природы гидрида (NaBH_4 , NH_3BH_3) и исходного соединения кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4) на скорость образования, дисперсность и каталитические свойства Co-B систем, формирующихся *in situ*. 1.2 ммоль, 10 мл раствора гидрида, 0.0117 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или Co_3O_4 , 40°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lang C., Jia Y., Yao X. Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage // Energy Storage Materials. – 2020. – V. 26. – P. 290-312
2. Simagina V.I., Komova O.V., Ozerova A.M., Netskina O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 394. - № 1-2. P. - 86-92.
3. Netskina O.V., Ozerova A.M., Komova O.V., Odegova, G. V., Simagina, V. I. Hydrogen storage systems based on solid-state $\text{NaBH}_4/\text{Co}_x\text{B}$ composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // Catalysis Today. 2015. – V. 245. – P. 86-92.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Ю.З. Васильева, А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ayapak@tpu.ru

Водород является широко распространенным носителем энергии, который считается одним из самых чистых источников энергии, поскольку при сгорании водорода образуется только водяной пар [1, 2]. В процессе промышленного производства водорода путем электролиза воды применяют различные катализаторы, преимущественно на основе платины и других благородных дорогостоящих и редких металлов. В настоящее время материалы на основе карбида молибдена рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для разложения воды [3]. Причем высокую каталитическую активность демонстрируют материалы, состоящие из наноразмерных частиц карбида молибдена в графитоподобной углеродной матрице, допированной азотом [4].

В Томском политехническом университете ведутся исследования, посвященные получению материалов в системе с молибденом, углеродом и азотом безвакуумным электродуговым методом [5] для последующего применения синтезируемого материала в виде порошка в качестве электрокатализатора. Особенностью разрабатываемого электродугового метода является его реализация без применения вакуумного оборудования, что в сравнении с прямыми аналогами позволяет существенно повысить энергоэффективность плазмохимического процесса синтеза и устройства для его реализации. Синтезированные материалы были охарактеризованы с помощью ряда аналитических методик, в том числе методом рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии. Согласно результатам, полученные материалы демонстрируют каталитическую активность не хуже зарубежных аналогов, полученных другими методами при относительно высокой стабильности.

Положительной стороной развиваемого метода является его простота. Негативным аспектом в развитии группы безвакуумных электродуговых методов является генерация газов CO и CO₂, который с одной стороны создают газовый экран, не позволяющий кислороду воздуха окислять продукты синтеза, являясь основой методики; с другой стороны – не позволяет классифицировать получаемый с помощью обсуждаемого катализатора водород на данном этапе развития как «зеленый».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90088.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdalla A.M., et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – V. 165. – P. 602–627.
2. Ivancic T.M., et al. Discovery of a new Al species in hydrogen reactions of NaAlH₄ // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – V. 1 (15). – P. 2412–2416.
3. Upadhyay S., Pandey O.P. One-pot synthesis of pure phase molybdenum carbide (Mo₂C and MoC) nanoparticles for hydrogen evolution reaction // *International journal of hydrogen energy*. – 2020. – V. 45. – P. 27114-27128.
4. Tang C., et al. Unconventional molybdenum carbide phases with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – P. 18030-18038.
5. Pak A.Ya. The Possibility of Synthesizing Nanosize Molybdenum Carbide in Atmospheric Electrodischarge Plasma // *Technical Physics Letters*. – 2019. – V. 45. – 866–869.

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ НА АЭС ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Ю.С. Пак, А.Н. Букин, С.А. Марунич, М.Б. Розенкевич,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Россия, г. Москва, Миусская пл., 9, 125047

E-mail: samdor@muctr.ru

Производство электролизного водорода на АЭС дает уникальную возможность обеспечить получение тяжелой воды (D_2O) из природного сырья (воды, H_2O) по низкой себестоимости при реализации СЕСЕ процесса (Catalytic Exchange Combined Electrolysis). Для этого предлагается использовать так называемую транзитную схему, позволяющую совместить масштабное получение основного продукта – электролизного водорода - с получением концентрата дейтерия как сырья для отсутствующего на сегодняшний день в России производства тяжелой воды. Для ее реализации к электролизеру необходимо добавить колонну изотопного (вертикально установленная труба, заполненная смесью гидрофобного катализатора РХТУ 3 СМ и гидрофильной насадки), через которую осуществляется подпитка электролизера водой и через которую пропускается продуктовый водород. Схема установки предварительного концентрирования дейтерия представлена на рис. 1.

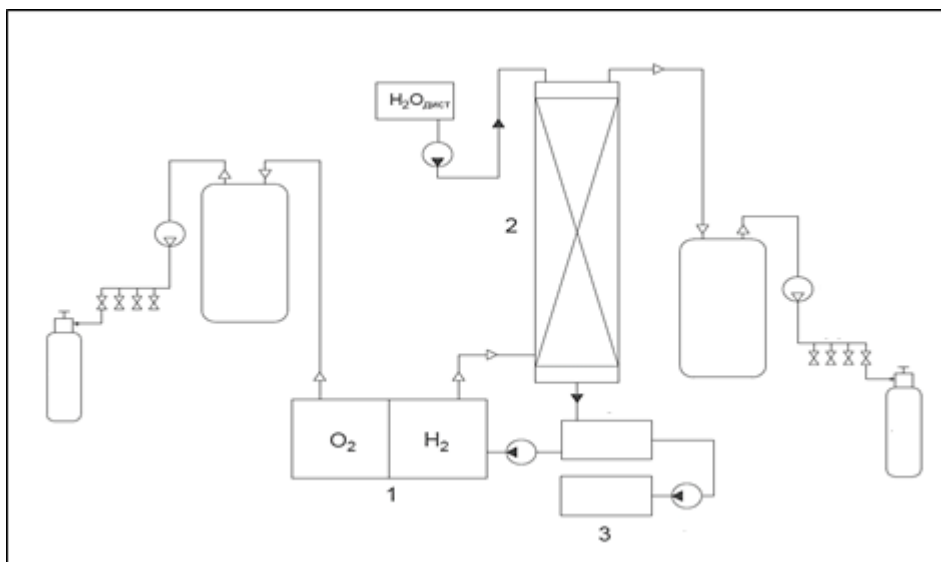


Рис. 1. Схема установки начального концентрирования: 1 – электролизная установка для получения товарного водорода и кислорода, 2 – колонна изотопного обмена, 3 – емкость для сбора промежуточного продукта (1,5 % D_2O)

С учетом коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) 65,9%, и сетевых ограничений уже в настоящее время специалисты Госкорпорации «Росатом» предлагают создать при Кольской АЭС (4 энергоблока ВВЭР 440, «свободно» около 500 МВт) инфраструктуру для отработки технологий атомно-водородной энергетики, а именно производство водорода методом электролиза воды, транспортирование, компримирование, ожижение и создание заправочных станций.

Для получения товарной тяжелой воды (99,8% D_2O) необходима аналогичная установка с питающим потоком 1,5 % D_2O и производительностью электролизера по водороду в 100 раз меньшей указанной выше.

Предварительные расчеты показывают, что использование свободных мощностей Кольской АЭС даст возможность производить до 60000 т/год электролизного водорода, извлечение дейтерия из которого позволит одновременно получать до 50 т/год тяжелой воды.

ТЕХНОЛОГИЯ КОНТАКТНОГО ПИРОЛИЗА ПРИРОДНОГО ГАЗА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

В.Е. Парфенов, А.А. Пименов, Н.В. Никитченко, Г.О. Никольский

Самарский государственный технический университет

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100

E-mail: parfenov.ve@gmail.com

Почти 96% мировых запасов водорода производится на основе ископаемых топлив, и лишь оставшиеся 4% получают электролизом [1]. При этом половина производимого в мире водорода получается по технологии паровой конверсии метана или в процессе газификации угля.

В процессе паровой конверсии метана образуется как минимум 0,25 моль CO_2 на 1 моль получаемого водорода. Эмиссия CO_2 для современной промышленной установки без применения технологии по улавливанию и хранению углекислого газа составляет около 10 кг углекислого газа на 1 кг производимого водорода [2], что соответствует 0,45 моль CO_2 на 1 моль H_2 . Такое количество выбросов включает в себя часть CO_2 , образующегося при сжигании природного газа для производства пара и подвода тепла для сильно эндотермической реакции конверсии метана ($\Delta H_{298}^\circ = 206$ кДж/моль).

Пиролиз метана является альтернативным подходом к получению водорода из природного газа без образования CO_2 в ходе процесса. Брутто-процесс может быть описан уравнением умеренно эндотермической реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \downarrow + 2\text{H}_2 \uparrow$ ($\Delta H_{298}^\circ = 74,9$ кДж/моль).

Образующийся при этом твердый углерод изолировать намного проще, чем углекислый газ, образованный в результате осуществления паровой конверсии. Кроме того, имеются предпосылки к развитию новых рынков углеродных материалов.

Значительным препятствием к промышленному внедрению пиролиза природного газа для получения водорода является удаление твердого углеродного продукта из зоны реакции. При разложении метана в колонных реакторах в отсутствие катализаторов твердый углерод осаждается на стенках разогреваемого реактора, что препятствует прохождению газового потока и даже приводит к его полной блокировке. Каталитический пиролиз метана в насадочных реакторах или реакторах с псевдоожиженным слоем сопровождается осаждением углерода на поверхности катализатора, приводя к дезактивации каталитической системы. Регенерация дезактивированного катализатора выжиганием углерода приводит к выбросам углекислого газа, сравнимыми с выбросами при паровой конверсии метана.

Предлагаемая технология позволяет упростить утилизацию образующегося углеродного продукта и предотвратить его связывание со стенками аппаратуры или гранулами катализатора. Технология реализуется барботажем природного газа через среду плавящегося при температурах пиролиза металлического теплоносителя, а образующийся при этом углерод агрегируется на поверхности пузырьков и далее поднимается на поверхность жидкометаллического слоя за счет разницы в плотностях. Проведенные в данной области работы систематизированы авторами в обзоре [3].

Авторами проведены теоретические и экспериментальные исследования гидродинамики, теплообмена и диффузии при получении водорода и твердых углеродных частиц при пиролизе в жидкометаллическом теплоносителе. На основе результатов исследований сконструирован опытно-лабораторный стенд генерации (ОЛСГ) метано-водородных смесей и водорода. Изучено влияние технологических параметров пиролиза природного газа в жидкометаллическом теплоносителе на выход и характеристики получаемых метано-водородных смесей и водорода. Проведенные испытания ОЛСГ показали возможность получения метано-водородных смесей из природного газа с содержанием водорода в продуцируемой метано-водородной смеси более 70% с производительностью 0,5 $\text{nm}^3/\text{час}$ по сырью. Конверсия природного газа составила 83%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muradov, N. Low to near-zero CO_2 production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives // Int. J. Hydrogen Energ. – 2017. – Vol. 42, №20. – P.14058–14088.
2. Водородная экономика – путь к низкоуглеродному развитию / Т. Митрова, Ю. Мельников, Д. Чугунов, А. Глаголева. – М.: СКОЛКОВО, 2019. – С. 8, 21.
3. В.Е. Парфенов, Н.В. Никитченко, А.А. Пименов [и др.]. Пиролиз метана водородного направления: особенности применения металлических расплавов (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 5. – С. 611–619.

ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

М.В. Попов^{1,2}, В.В. Басев², А.П.Ольбрых²

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,
Россия, г.Москва, Ленинский проспект, 47, 119991

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, 125047

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

Водород является самым распространенным химическим элементом на Земле и в космосе, его использование в мировой экономике все еще мало по сравнению с углеводородами. Энергетическое направление использования чистого водорода в мире незначительно и не носит массового характера. В июне 2018 года Япония приняла пятый Стратегический энергетический план, предполагающий построение «водородного» общества. По состоянию на декабрь 2020 года водородные стратегии приняты в таких странах, как Германия, Австралия, Южная Корея, Великобритания, Нидерланды, США и Россия [1]. Проблемы, связанные с интенсивным выбросом CO₂ в результате традиционной конверсии метана, стимулировали поиск эффективных методов производства чистого водорода из метана. Поэтому одним из перспективных способов получения водорода является процесс каталитического разложения легких углеводородов, преимуществом которого является образования чистого водорода без примесей оксидов азота, одностадийность процесса и образования ценного продукта – нановолокнистого углерода [2].

Согласно литературным данным, порядок скоростей разложения метана на металлических катализаторах следующий: Ni, Co, Ru, Rh > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo [3], что обусловило выбор для использования в экспериментах никельсодержащих катализаторов.

Экспериментальные исследования процесса каталитического разложения метана проводили на никельсодержащем катализаторе 82Ni-8Cu/Al₂O₃ при давлении от 1 до 10 атм и температуре 675°C в проточном металлическом реакторе на установке BTRS - Jn (“Autoclave Engineers”, США). Катализатор массой 0,026 г помещался на специальную подложку внутри реактора. Удельный расход газа в каждом эксперименте составлял 90 л/ч·г_{кат}. Катализатор был приготовлен разными способами: методом «горения растворов» и методом «соосаждения». Из двух представленных катализаторов лучшие характеристики показал катализатор, приготовленный методом «соосаждения». Такой катализатор показывает высокую стабильную активность на протяжении 42 часов при давлении 10 атм, тогда как катализатор, приготовленный методом «горения растворов», дезактивировался в 3 раза быстрее. Установлена закономерность увеличения удельного выхода водорода при повышении давления в реакторе за время до полной дезактивации катализатора. Максимальный выход водорода (56 моль/г_{кат}) достигается при давлении 10 атм на катализаторе, приготовленный по методу «соосаждения», тогда как на втором катализаторе при том же давлении выход водорода составил в 4,5 раза меньше.

Полученные результаты показывают, что существенное влияние на каталитические характеристики оказывает метод приготовления катализатора. Можно предположить, что введение сухого горючего, вызывает увеличение скорости выделения тепла в процессе температурной обработки катализатора - прокали и, как следствие, приводит к уменьшению размеров кристаллов. В кристаллах меньшего размера активные центры быстрее инкапсулируются углеродом, вследствие чего, катализатор, приготовленный данным методом, дезактивируется гораздо быстрее.

Авторы выражают благодарность инженеру НГТУ Курмашову П.Б. за приготовление катализатора методом «горения раствора».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 12 октября 2020 г. №2634-р [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/7b9bstNfV640nCkkAzCRJ9N8k7uhW8mY.pdf>. – 21.12.20
2. Popov M.V., Bannov A.G., Brester A.E. et al. Effect of Temperature and Pressure on Conversion of Methane and Lifetime of the Catalyst in the Catalytic Decomposition of Methane// Russ J Appl Chem. –2020. – V. 93. – P. 954–959.
3. Ashik U.P.M., Daud W.M.A. W., Abbas H.F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review// Renew Sustain Energy Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 221–256.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ $Cd_{1-x}Mn_xS$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

К.О. Потапенко^{1,2}, А. Ю. Куренкова¹, Е. А. Козлова^{1,2}

¹Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский Государственный университет, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: potapenko@catalysis.ru

В связи с ежегодным ростом потребления энергии и сокращением запасов ископаемого углеродсодержащего сырья возникает необходимость освоения новых видов возобновляемых источников энергии, особое внимание привлекает солнечная энергетика. В настоящее время работы в области солнечной энергетике ведутся в основном на двух направлениях: создании элементов, позволяющих преобразовывать энергию света непосредственно в электроэнергию, и разработке прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических связей с помощью квантовых систем (фотокатализаторов). Поэтому одним из наиболее перспективных направлений развития солнечной энергетике будет являться прямое преобразование световой энергии в энергию химических связей. Одним из самых эффективных способов в этом случае может стать воспроизведение функций всех видов природного фотосинтеза путем создания фотокаталитических систем. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода за счет создания систем, воспроизводящих функцию природного фотосинтеза, является актуальным для решения задач водородной энергетике [1].

Сульфид кадмия привлёк к себе большое внимания благодаря узкой ширине запрещенной зоны (около 2,4 эВ), что позволяет ему абсорбировать видимый свет длиной волны ниже 520 нм. Однако в водных растворах сульфид кадмия подвергается фотокоррозии. Кроме того, из-за узкой ширины запрещенной зоны, происходит сверхбыстрая поверхностная и объемная рекомбинация электронов и дырок, что значительно уменьшает его фотокаталитическую активность. Одним из перспективных методов повышения активности и стабильности сульфида кадмия является образование твердых растворов с более широкозонными проводниками, таких как MnS , что приводит к варьированию ширины запрещенной зоны и смещению положений валентной зоны и зоны проводимости [2].

Исходя из вышперечисленного, целью работы является синтез и исследование комплексом физико-химических методов новых фотокатализаторов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и марганца $Cd_{1-x}Mn_xS$ для получения водорода под действием видимого света.

В ходе работы были получены две серии образцов фотокатализаторов $Cd_{1-x}Mn_xS$ действием Na_2S на водные растворы свежесожденных гидроокисей металлов с последующей стадией гидротермальной обработки при 120 °С. Значение параметра x варьировалось от 0 до 1.

Активность полученных материалов определяли в реакции фотокаталитического выделения водорода под действием излучения оптического диапазона с основной длиной волны 450 нм. Так, наиболее высокую активность на уровне 0,4 ммоль мин⁻¹ проявили образцы - $Cd_{0,35}Mn_{0,65}S$ и $Cd_{0,98}Mn_{0,02}S/\beta-Mn_3O_4/MnOOH$.

Методом РФА было показано, что полученные образцы имеют сильно дефектную структуру. При этом можно заметить, что в случае серии без использования щёлочи, формирование твёрдых растворов происходит лучшим образом. Напротив, для серии образцов с использованием щёлочи, происходит образование различных марганецсодержащих фаз. В первом случае высокая активность в процессе выделения водорода обусловлена формированием твердого раствора с подходящими для выделения водорода значениями положений валентной зоны и зоны проводимости, а в другом случае – возникновением межфазных гетеропереходов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-79.2020.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Е. А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи химии. - 2017. - Т. 86. - № 9.
2. Potapenko K.O., Kurenkova A.Y. Synthesis of Novel Photocatalysts Based on $Cd_{1-x}Mn_xS$ Solid Solution for Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation // AIP Conference Proceedings. - 2020. - V.2301. - №1. - 040007-1–040007-5.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ВОДОРОДА И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ИЗ ОКСИГЕНАТОВ И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, С.Д. Бадмаев, А.М. Горлова, В.Н. Рогожников, В.А. Кириллов,
А.А. Печенкин, З.А. Федорова, А.В. Куликов, В.А. Шилов, Н.В. Рубан, В.Д. Беляев, В.А. Собянин

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: potema@catalysis.ru

Процессы получения водорода из различных видов ископаемых и возобновляемых топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали высокую активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость. В работе изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов получения водорода, которая заключается в использовании композитных катализаторов типа “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка” и описан подход для их направленного синтеза. Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов.

В работе в качестве теплопроводящей подложки использованы фехрелевые (FeCrAl) сетки, сформированные в цилиндрические блоки заданных размеров. Путем контролируемого отжига с формированием микронного слоя α -Al₂O₃ и последующего нанесения слоя η -Al₂O₃ по методу Байера (через гидроксид алюминия) на поверхность фехрели нанесен структурный слой η -Al₂O₃ с “дышащей” игольчатой морфологией, на который далее методами пропитки и/или осаждения был нанесен каталитический активный компонент.

Эффективность предложенной стратегии показана на примере реакций парциального окисления, паровой и автотермической конверсии широкого спектра углеводородных и оксигенатных топлив, для которых предложены композитные нанесенные на фехраль катализаторы на основе Rh, Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂, Cu-ZnO/Al₂O₃, Ni(Cl)/Ce_xZr_{1-x}O₂, Ni-MgO и ряда других систем. Предложены конструкции компактных реакторов и проведены испытания демонстраторов для процессов конверсии топлив в синтез-газ, паровой конверсии CO, избирательного окисления и метанирования CO. Достигнут уровень TRL 3-4.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПАРОВОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

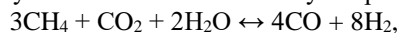
Д.В. Демидов, М.Б. Розенкевич,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Россия, г. Москва, Миусская пл., 9, 125047

E-mail: rozenkev@mail.ru

В настоящей работе проведен термодинамический анализ процесса паровоуглекислотной конверсии метана применительно к задаче получения в соответствии с суммарным уравнением реакции



газовой смеси состава $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2,0$, пригодной к синтезу метанола и жидких углеводородов.

При проведении анализа были поставлены следующие условия, которым должна удовлетворять продуктовая газовая смесь:

- отсутствие накопления конденсированной фазы углерода;
- остаточное содержание метана и диоксида углерода в продуктовой газовой смеси не должно превышать 8%;
- мольное отношение водорода и оксида углерода должно лежать в пределах 2,0-2,2.

В качестве расчетного выбран метод минимизации полной энергии Гиббса, позволяющий рассматривать каждый компонент смеси независимо от набора реакций, в котором он участвует. Расчеты оптимальных составов исходной газовой смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ проведены в диапазоне температур 700-1000°C и давлений 0,1-4 МПа. Полученные расчетные данные показывают, что при давлении 0,5 МПа и использовании оптимизированных мольных соотношений $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ процесс паровоуглекислотной конверсии с обеспечением можно проводить уже при 900°C, а при температуре 1000°C остаточная объемная доля CH_4 и CO_2 в продуктовой смеси оказывается меньше 2-3%.

Экспериментальная проверка расчетов проводилась на экспериментальном стенде, представляющем собой малогабаритную автоматизированную установку, основным элементом которой был трубчатый реактор, на смеситель которого снизу вверх раздельно подавались вода и смесь газов $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$. Азот использовался в качестве репера для определения изменения концентраций реагентов в смеси.

Эксперименты проводились при давлении 0,5 МПа с использованием промышленного катализатора ГИАП-19. Проведенные эксперименты продемонстрировали возможность использования этого катализатора в исследуемом процессе. В ходе работы были использованы различные составы исходной газовой смеси, позволяющие получить синтез-газ с объемным отношением H_2/CO в диапазоне 1,3 – 4,5, что подтверждает возможность использования стандартных катализаторов паровой конверсии метана в процессе получения синтез-газа варьированного состава, в том числе и состава $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2,0$. Полученные зависимости объемного отношения концентрации водорода к монооксиду углерода удовлетворительно воспроизводят расчетные данные, что позволяет сделать вывод о достаточной точности проведенных термодинамических расчетов и возможности использования выбранных оптимальных сырьевых составов для получения синтез-газа для производств метанола и синтетических углеводородов. Показано, что паровоуглекислотная конверсия метана протекает на катализаторе ГИАП-19 достаточно стабильно, позволяя достичь конверсии метана >95.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе результаты показывают безусловные преимущества метода паровоуглекислотной конверсии метана как метода получения синтез-газа переменного состава по объемному отношению концентраций водорода и оксида углерода, в том числе и состава $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2,0$, пригодного к синтезу метанола и жидких углеводородов, обусловленные:

- простотой и надежностью технологии, не требующей сложной инфраструктуры, связанной с необходимостью использования кислородного производства,
- принципиальной возможностью получения синтез-газа требуемого состава в пределах соотношения $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1,3 – 4,5$, что создает предпосылки для отказа от стадий корректировки состава синтез-газа на последующих стадиях его переработки.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

И.В. Седов, Л.П. Диденко, А.Ю. Зайченко, А.В. Никитин

Институт проблем химической физики РАН

E-mail: isedov@icp.ac.ru

Водород в последние десятилетия рассматривается в качестве универсального экологически чистого энергоносителя для высокоэффективных (в том числе мобильных) энергетических систем. Основой современных крупнотоннажных технологий получения H_2 является переработка природного газа/метана в синтез-газ, промышленные способы которой характеризуются низкой энергоэффективностью и высокой капиталоемкостью.

Альтернативой традиционным способам получения H_2 могут быть процессы некаталитического газофазного окисления углеводородов, проводимые, в том числе, в сверхadiaбатических режимах, которые основаны на частичной рекуперации тепла продуктов сгорания, что позволяет повысить температуру реагентов, не прибегая к дополнительным внешним источникам тепла.

Матричная конверсия углеводородных газов основана на процессе беспламенного приповерхностного горения вблизи матрицы, которая в ходе процесса разогревается до 800 – 900 °С и становится интенсивным источником теплового излучения, что обеспечивает частичную рекуперацию тепла продуктов окислительной конверсии. Основные преимущества матричной конверсии: метод технологически прост, не требует применения внешних источников тепла и катализаторов.

Для осуществления фильтрационного горения также применяют реакторы различной конструкции, например, реактор с отдельным вводом реагентов в противоточном реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя. Отличительная особенность таких реакторов – наличие теплообменного устройства, которое позволяет более эффективно использовать тепло инертного теплоносителя за счет предварительного подогрева воздуха, а также наличие разнообразных вариантов ввода окислителя в систему. На примере модельного углеводородного топлива (веретенное масло) изучены закономерности конверсии в реакторе с отдельным вводом реагентов в зависимости от отношения окислитель/топливо (α). Максимальная калорийность синтез-газа и химический КПД процесса наблюдались при значении $\alpha=0.4$ и составляли 7 МДж/м³ и 94%. Однако, с целью использования получаемого синтез-газа в химической промышленности целесообразно увеличивать значения α до 0.5-0.6. В этом диапазоне происходит увеличение содержания CO и H_2 , и снижение концентрации углеводородов при еще достаточно высоком КПД процесса 70-80%.

Процесс матричной конверсии углеводородных газов может быть совмещен с последующей паровой конверсией образующихся продуктов. Показана возможность возврата, получаемого CO_2 на стадию матричной конверсии для получения дополнительного количества водорода и CO. Небольшие добавки CO_2 снижают конверсию метана, однако при соотношениях CO_2/CH_4 больше единицы конверсия метана растет за счет увеличения вклада его углекислотной конверсии. Добавки CO увеличивают скорость паровой конверсии, что приводит, в области низких температур и небольших концентраций CO, к росту выхода водорода. Подача водяного пара в камеру смещения позволяет стабилизировать температурный режим работы матричного конвертора и снизить концентрацию получаемого ацетилена, который является каталитическим ядом для последующих каталитических процессов.

Успешно проведены испытания установки, совмещенной матричной и паровой конверсии природного газа в водород и показана принципиальная возможность увеличения содержания водорода при комбинации процессов и снижении концентрации ацетилена, образующегося в матричном блоке, за счет его каталитической паровой конверсии. Показана возможность получения синтез-газа с содержанием водорода более 70 %об, что близко к соответствующим показателям традиционной паровой конверсии (75 – 80%об) при существенном снижении энергоемкости процесса (расход топливного газа в случае паровой конверсии – 4 м³/кг водорода, в предлагаемом процессе – 0.5 м³/кг водорода) и капитальных затрат. Также в ИПХФ РАН разрабатывается способ каталитической паровой конверсии метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором марки НИАП-03-01 и мембраной в виде фольги толщиной 30 мкм из Pd-Ru сплава. Такой подход позволяет проводить конверсию в более мягких условиях: при T=823K происходит полная конверсия метана, селективность образования CO_2 составляет более 50%, а из реакционной смеси отводится более 80% H_2 . Исследование паровой конверсии метан-пропановой смеси в течение 50 часов при 823K показало, что каталитическая система не дезактивируется, а мембрана сохраняет водородопроницаемость и бездефектность. Мембранная технология не требует дополнительных стадий конверсии CO и очистки получаемого H_2 , используемых в традиционном процессе, что позволяет понизить капиталоемкость и увеличить энергоэффективность процесса.

Представленные варианты конверсии углеводородных газов открывают конкурентоспособные перспективы для повышения эффективности процессов получения водорода.

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПОРТАТИВНЫХ ЭХГ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ,
СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ ТИПАМИ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

А.В. Сивак¹, А.М. Кашин²

¹ ООО «Научно-исследовательский центр «ТОПАЗ», территория Инновационного центра «Сколково»,
Большой бульвар, дом 42, стр 1,эт 1, пом 334, раб 54, Москва, 121205

²ООО «Инэнерджи», ул. Электродная 12, стр.1, Москва, 111524

e-mail: topaz@inenergy.ru

Основные глобальные технологические тренды - индивидуализация, мобильность, распределенность, - прослеживаются в мире во всех отраслях и в полной мере применимы к развитию источников энергии. Для преодоления существующих технологических барьеров требуются новые типы источников энергии. В докладе приведен краткий сравнительный обзор современных технологий автономных источников тока, «векторов» их развития и рыночного потенциала.

Одной из основных характеристик любой автономной энергосистемы является ее удельная массовая энергоемкость. Использование электрохимических генераторов (ЭХГ) с топливными элементами позволяет уже на текущем уровне технологий создавать транспортируемые и носимые энергосистемы с удельной энергоемкостью от 200 Вт*ч/кг до 4000 Вт*ч/кг, что в ряде случаев многократно превышает удельную энергоемкость любых современных аккумуляторов.

ООО «НИЦ «ТОПАЗ» (Группа компаний «ИнЭнерджи») занимается разработкой ЭХГ на основе микротрубчатых твердооксидных топливных элементов совместно с российскими партнерами по научной и производственной кооперации. В докладе продемонстрированы удельные мощностные характеристики свыше 1 Вт/см² для опытных образцов единичных ТЭ, и статус работ по созданию коммерческих образцов портативных ЭХГ с высокой удельной энергоемкостью.

ТРАВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПЛАЗМЕ ВОДОРОДА

Д.В. Сиделёв¹, С.Е. Ручкин¹, Юрьев Ю.Н.¹, Уханов С.И.²

¹ Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

² ARGOR-ALJBA SA, Швейцария, г. Мендризио, ул. Ф. Борромини 20, 6850

E-mail: sidelevdv@tpu.ru

Актуальны задачи по снижению производственного брака при напылении углеродных покрытий и восстановлению режущего инструмента для повторного использования (свёрла, концевые фрезы и т.д.). Они могут быть решены при применении селективного травления поверхности изделий. Технология, реализующая этот процесс, должна обладать высокой производительностью (> 1 мкм/ч) и селективностью к материалу подслоя/подложки (> 40), желательно снизить скорость физического распыления поверхности. Поэтому было рассмотрено ионное реактивное травление изделий с покрытием из аморфного углерода в плазме водорода, где вклад физического и химического травления можно варьировать.

Схема установки показана на рис. 1. В качестве источника плазмы был использован радиочастотный плазменный генератор РПГ-128 (ООО "ЛВТ+", г. Зеленоград, Россия). Экспериментальные образцы представляли собой полированные подложки из стали 12х18н10т с подслоем из титана (~100 нм) и покрытием из аморфного углерода (1,4 мкм).

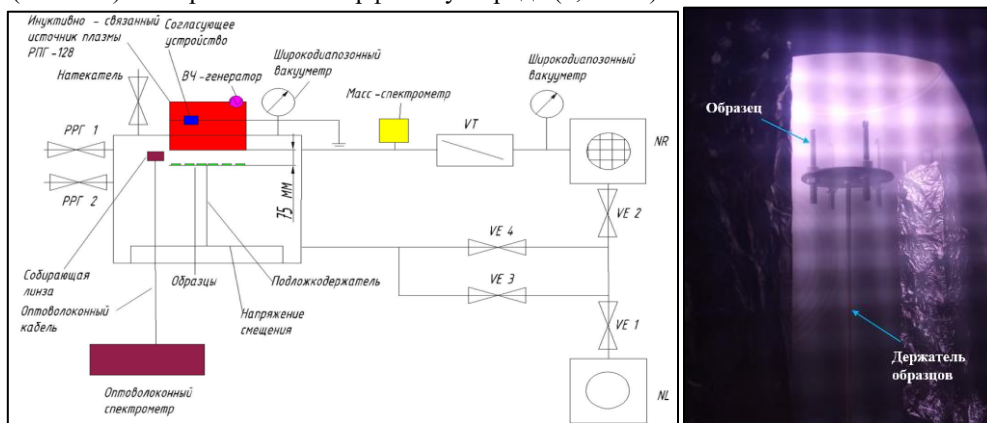


Рис. 1. (слева) Схема установки и (справа) фотография процесса внутри вакуумной камеры

Анализ экспериментальных данных показал, что в Ar происходит только физическое распыление, скорости травления C и Ti сопоставимые. С добавлением водорода в газовую смесь и последующим увеличением его потока в вакуумную камеру наблюдается значительное повышение производительности (до 2,5 мкм/ч) и селективности (40 и более). В смеси Ar и H₂ процесс травления происходит преимущественно посредством химического механизма.

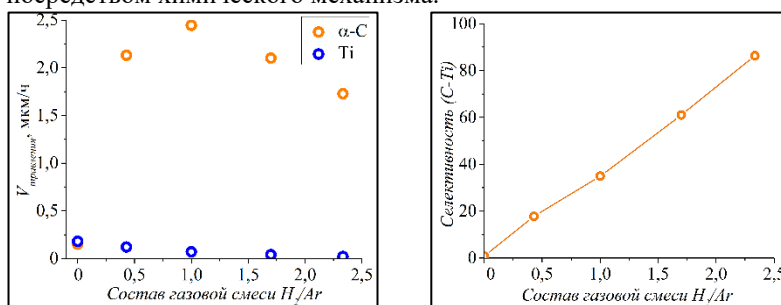


Рис. 2. (слева) Скорость травления углерода и (справа) селективность по отношению к Ti в зависимости от состава смеси

Методами оптической эмиссионной спектроскопии и рамановской спектроскопии показано, что после расчётного времени травления образцов на их поверхности остаётся только металлический подслоя (титан ~50-100 нм). Углеродного покрытия обнаружено не было. В качестве иллюстрации эффективности данной технологии дополнительно было выполнено несколько серий экспериментов с натурными образцами (концевые фрезы, свёрла, лезвия и пр.), модифицированными углеродными покрытиями в плазме магнетронных распылительных систем и дуговых импульсных испарителей.

На сегодняшний день в НОЦ Б.П. Вейнберга ТПУ подготовлен проект автоматизированной вакуумно-плазменной установки для реактивного ионного травления углеродных покрытий.

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАБОРАТОРИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГРУППЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИДОВ
УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА**

М.Н. Симонов, В.А. Садыков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, г.Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: smike@catalysis.ru

В области исследований, посвященных получению водородсодержащего газа проведены работы по приготовлению катализаторов и структурированных материалов различного состава. Катализаторы охарактеризованы рядом физико-химических методов и испытаны как в реакциях трансформации различных топлив в синтез-газ и водород, так и в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Показана перспективность применения материалов на основе шпинелей, перовскитов, флюоритов и шпинелей для паровой, углекислотной и автотермической конверсии метана, этанола, глицерина и скипидара. Созданы и испытаны новые типы никельсодержащих катализаторов, нанесенных на структурированные теплопроводные носители. Произведены работы по приготовлению и исследованию пермиселективных протонпроводящих мембран, позволяющих со 100%-ной селективностью извлекать водород из смеси газов. Исследованы вольтамперные характеристики единичных твердооксидных топливных элементов. Разработка материалов катодов, методики нанесения и испытания ячеек проведены в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН под руководством Бронина Д.И. В качестве материалов катодов выбраны наноконкомпозиты на основе феррита-никелата лантана, не содержащего стронций, и твердых электролитов с высокой кислородной подвижностью на основе оксидов висмута и церия, а также платина как стандартный материал для сравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smal E.A., Simonov M.N., Mezentseva N.V., Krieger T.A., Larina T.V., Saraev A.A., Glazneva T.S., Ishchenko A.V., Rogov V.A., Ereemeev N.F., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A. Spinel-Type $MnxCr3-xO4$ -Based Catalysts for Ethanol Steam Reforming Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V.283. 119656:1-12.
2. S.F. Tikhov, T.P. Minyukova, K.R. Valeev, S.V. Cherepanova, A.N. Salanov, O.V. Bakina, A. Pervikov, I.V. Yakovlev, O.B. Lapina, V.A. Sadykov Impact of Incorporation of Active Nanoporous Components or Their Precursors in a CuAlO/CuAl Ceramometal Skeleton on the Properties in the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction ACS Omega. 2020. V.5. N32. P.19928-19937.
3. Simonov M., Bepalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming Nanomaterials. 2020. V.10. N7. 1281:1-19.
4. Sadykov V., Pavlova S., Fedorova J., Bobin A., Fedorova V., Simonov M., Ishchenko A., Krieger T., Melgunov M., Glazneva T., Larina T., Kaichev V., Roger A.-C. Structured Catalysts with Mesoporous Nanocomposite Active Components for Transformation of Biogas/Biofuels into Syngas Catalysis Today. 2020.
5. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. Дизайн и характеристика наноконкомпозитных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород в структурированных реакторах и мембранах Кинетика и катализ. 2019. Т.60. №5. С.588-611.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ВОДЫ, АКТИВИРОВАННЫМ АЛЮМИНИЕМ И РЕАКТОР ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА

С.П. Яценко, В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов

Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, 620990

E-mail: Skachkov@ihim.uran.ru

В ИХТТ УрО РАН усовершенствован метод получения водорода разложением воды активированным алюминием. Качество водорода, получаемое предлагаемым методом также как и при электролитическом методе разложения воды, несопоставимо с получением за счёт крекинга, а возможность избавиться от источника тока при электролизе воды дает ряд преимуществ при использовании активированного алюминия. Получаемый из отходов алюминия и его бракованных (по примесям) сплавов водород по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более, чем в 2,0 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов [1, 2]. Галлий и его жидкие сплавы при контакте с поликристаллическим образцом алюминия взаимодействует преимущественно с зонами прилегающими к границам зёрен. Алюминий из зерен растворяется в галлиевом сплаве и взаимодействует с водой, образуя водород и гидроксид алюминия. Зёрна становятся разобщенными жидкими прослойками, образец резко увеличивает свою поверхность и со временем разваливается [3, 4]. Использование для получения первичного алюминия загрязненного галлием оксида алюминия (глинозёма) даже с содержанием до 1% Ga практически не оказывает влияния на механические свойства полос из сплава АМг. Технологическая добавка галлия к этим сплавам снижает их окисляемость и улучшает качество поверхности слитков за счёт образования прочной и эластичной оксидной плёнки, уменьшает число и высоту ликвидационных наплывов, не оказывает влияния на коррозионную стойкость в агрессивной атмосфере морских тропиков [5]. Пуск установки и работа подробно описана в [2, 6]. При открытии вентиля для получения водорода раствор поступал в реактор, и происходила реакция цементации галлия на алюминии, растворение алюминия в жидком галлиевом сплаве и взаимодействие активированного алюминия с водой, где щелочной компонент тоже выступает как активатор основной реакции разложения воды. С прекращением забора газа (вентиль закрыт) выделяющийся водород вытесняет раствор из реакционного пространства и реакция прекращается. Наиболее интенсивное взаимодействие с водой достигается при галлировании гранул алюминия и наличие жидкого контакта галлия с алюминием. Большое количество гидроксида алюминия образующееся по реакции замедляет процесс выделения водорода в единицу времени. В реакторе поэтому предусмотрена сетчатая перегородка, отделяющая реакционный объём от общего резервуара куда поступает (вымывается) гидроксид алюминия при принудительной циркуляции насосом. В экспериментах установлены условия объёма выделяющегося водорода и эффективности повышения температуры раствора в реакционном пространстве от содержания галлия на гранулах и состава в используемых сплавах, а также количестве примесей. Показана эффективность получения водорода путём разложения воды алюминием, активированным с помощью цементационного покрытия галлием и контактов со сплавами галлия с индием и оловом при различных условиях, в том числе в присутствии щелочного и щелочно-галлатного растворов. Количество получаемого водорода в пересчете на нормальные условия (101,3 кПа, 18°C) из 1 кг Al составляет 1,145 м³. Для проведения реакции на 1 кг Al требуется 2 дм³ воды, при этом получается 2,89 кг гидроксида алюминия с выделением 3650,7 ккал тепла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. Hydrogen generation from water electrolysis-possibilities of energy saving. // J.Power Sources. – 2003. – V. 118. – № 12. – P.315-319.
2. Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г. Получение водорода разложением воды активированным алюминием. // Ж. прикладной химии – 2011. – Т.84. – Вып.1. – С.35-38.
3. Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. - Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.
4. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов. – М.: РАН, 2020. – 344 с.
5. Исследование влияния примесей, сопутствующих алюминию при его получении, на технологические свойства слитков из алюминиевых деформируемых сплавов и регламентация содержания...НИР. Шифр работы: 1139-020 ВНИИЦ, 1987 г. Инв. № 59955. (рег.№0285.0) -43 с.
6. Пат. 2397141 РФ. МПК С01В 3/08, В01J 7/00. Способ получения водорода и химический реактор для его осуществления. // С.П. Яценко, Л.М. Скрябнева, В.Г. Шевченко. Заявлено 07.10.2008; Оpubл. 20.08.2010, Бюл. №23. – 11 с.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ: СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

П.И. Скрябин, В.А. Садыков, Ю.Н. Беспалко, Н.Ф. Еремеев

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: ivanovich1401@gmail.com

Одним из основных элементов нанокompозитной протонпроводящей мембраны является функциональный слой, обеспечивающий селективное пропускание водорода. Создание газоплотного слоя с высокой протонной проводимостью, устойчивого к реакционной среде и обладающего хорошей механической стойкостью, является ключевым аспектом при создании высокоэффективных мембран.

В работе исследовались вольфраматы неодима ($\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$) со структурой флюорита, в том числе допированные Mo ($\text{Nd}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{11.25-\delta}$), La ($(\text{Nd}_{5/6}\text{La}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$) и нанокompозиты на основе полученных сложных оксидов со сплавом никеля-меди (CuNi). Все материалы были синтезированы методом механохимической активации и модифицированным методом Пекини. Был разработан метод синтеза сплава никеля-меди, позволяющий получать непосредственно сплав, представляющий собой практически сферические частицы со средним размером частиц ~15 нм. Применение метода горячего прессования для уплотнения образцов позволило получить газоплотную структуру при относительно низкой температуре (900°C) без формирования примесных фаз. Исследуемые материалы характеризуются высокими значениями протонной и электронной (за счет добавки сплава) проводимости и высокой подвижностью кислорода, что подтверждается результатами исследований методами SSITKA, EIS, метод Ван-дер-По. [1,2]

Полученные материалы использовались в качестве функционального слоя для создания тестовых протонпроводящих мембран. На Рис. 1 приведены результаты исследования тестовой мембраны в реакции паровой конверсии этанола в диапазоне температур 700–900°C. Показано, что с воздушной стороны через мембрану протекает только водород, что подтверждает высокую селективность мембраны по водороду, при этом поток водорода через мембрану достигает 2 мл/(см²*мин) при 900°C [1].

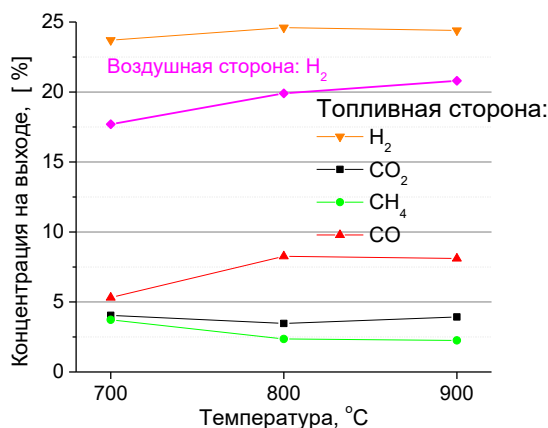


Рис. 1. Концентрация парогазовой смеси с топливной и воздушной сторон мембраны. Демонстрация селективности тестовой мембраны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспалко Ю., Садыков В., Еремеев Н., Скрябин П., Криeger Т., Садовская Е., Боброва Л., Уваров Н., Лукашевич А., Краснов А., Федорова Ю. Synthesis of tungstates/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}$ nanocomposite materials for hydrogen separation cermet membranes // Composite Structures. – 2018. – 202 – pp.1263-1274.
2. Беспалко Ю., Еремеев Н., Скрябин П., Криeger Т., Чесалов Ю., Лапина О., Хабибулин Д., Улихин А., Уваров Н., Садыков В. Structural and transport properties of neodymium tungstates prepared via mechanochemical activation // Ceram. Int. – 2019. – V.45. – №7. – pp. 9529-9536.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ:
ТРАНСПОРТИРОВКА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

П.В. Снытников, Д.И. Потемкин, С.И. Усков, С.Д. Бадмаев, А.М. Горлова, В.Н. Рогожников,
В.А. Кириллов, А.С. Брайко, З.А. Федорова, А.Б. Шигаров, В.Д. Беляев, В.А. Собянин

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: potema@catalysis.ru

В связи с постепенным переходом к безуглеродной энергетике водородные технологии приобретают все большую актуальность. Однако, быстрый переход к широкому использованию водорода затруднен из-за дефицита инфраструктуры его производства, хранения и транспортировки. В качестве одного из вариантов постепенного перехода к водородному топливу рассматривается применение метан-водородных смесей (МВС).

Известен ряд решающих преимуществ метан-водородных смесей перед традиционными жидкими топливами: сокращение суммарной токсичности выхлопов в 1.5-2 раза, относительно невысокой стоимостью, отсутствием вредных примесей, высокое содержание водорода, обеспечивающее при отсутствии смолистых отложений полноту сгорания топлива. Одно из наиболее перспективных направлений - это газотурбинные установки, в режимах холостого хода, где не полностью используется мощность турбины и возможно в качестве топлив использовать разбавленные смеси с иницилирующими горение добавками водорода. Схема перевода двигателя на водород-содержащее топливо "hythane" или "hythan" (заранее приготовленная смесь природного газа с 20 % водорода), рассматривалась автомобилестроителями США, Канады, Китая, но не получила широкого практического применения из-за необходимости получения водорода, его промежуточного хранения и транспортировки до заправочной станции. Кроме того, невозможность оперативно изменять состав метан-водородной смеси не позволяет эффективно организовать рабочий процесс турбины. Поэтому целесообразно перейти к использованию в качестве добавок к природному газу не баллонного водорода, а получаемых из магистрального природного газа метан-водородных смесей.

В данной работе рассмотрены термодинамические аспекты и основные подходы к дизайну катализаторов и технологической реализации реакции каталитической паровой конверсии природного газа в метан-водородные смеси с концентрацией водорода 20-27 об. %.

Другим перспективным сырьем для МВС являются факельные углеводородные газы. Миллиарды кубометров газа теряются на факельных установках из-за отсутствия необходимой транспортной или перерабатывающей инфраструктуры, или экономической неэффективности. Факельные газы (ФГ) включают в себя попутный нефтяной газ (ПНГ), газы сепарации установок кондиционирования газа на морских месторождениях, сланцевый газ и нефтезаводские газы. Эти многокомпонентные газовые смеси состоят в основном из метана и его гомологов с некоторыми инертными компонентами, такими как CO₂, N₂, и не могут быть закачаны в трубопроводы из-за высокой температуры точки росы, а также непосредственно использованы в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) из-за высокой теплотворной способности и риска детонации. Таким образом, необходим альтернативный способ утилизации ФГ.

В работе рассмотрена низкотемпературная паровая конверсия легких C₂₊-углеводородов в CH₄, CO₂ и H₂ на никелевых катализаторах при 250-350 °С и мольном отношении H₂O/C_{C₂₊} 0.5-1, которая позволяет снизить калорийность газа, индекс Воббе и температуру точки росы, что открывает возможность трубопроводного транспорта получаемых газовых смесей и их использования в качестве топлива для ДВС. Показана возможность регулирования качества получаемого топливного газа путем кинетически контролируемой частичной конверсии этана, пропана и бутанов. Рассчитаны условия проведения реакции для получения из ПНГ различных составов для получения газовых смесей, удовлетворяющих СТО Газпром к природному газу.

Для ряда технологий получения МВС достигнут уровень TRL 2-5.

В работе предложен комплексный подход по электропитанию и отоплению дата-центров и вертикальных ферм в отдаленных районах за счет факельных газов месторождений. Высказано предложение по формированию рынка утилизации CO₂ и выработке квот на выбросы CO₂ в местах добычи углеводородов для реализации на местах их потребления.

РАЗРАБОТКА ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОМСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

А.А. Соловьев, Г.Е. Ремнев, Е.А. Смолянский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: solovev@tpu.ru

Основная проблема использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) связана с их высокой рабочей температурой (800–1000°C). Это приводит к использованию дорогостоящих материалов при изготовлении ТОТЭ и снижению генерируемой ими мощности со временем. Поэтому актуальной задачей является снижение рабочей температуры ТОТЭ до 600–750°C. Этого можно добиться уменьшением толщины электролита с сотен до единиц микрометров и, как следствие, снижения омических потерь в топливном элементе. В Томском политехническом университете предложено использовать для формирования тонкопленочного электролита на несущих анодах ТОТЭ метод магнетронного распыления. Данный метод широко используется в промышленности для осаждения тонкопленочных слоев толщиной от единиц нанометров до нескольких микрометров.

Была отработана технология нанесения электролита из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), и барьерного слоя из оксида церия допированного гадолинием на несущие NiO/YSZ аноды ТОТЭ. Суммарная толщина электролита составила 4–6 мкм. ТОТЭ лабораторного масштаба с таким тонкопленочным электролитом и активной площадью катода 1 см² продемонстрировали высокие плотности мощности (1,85 и 0,39 Вт/см² при рабочих температура 750 и 600°C соответственно) при работе на водороде [1]. Затем технология магнетронного осаждения была отработана на ТОТЭ с несущим анодом размером 10×10 см² (Рис. 1) [2].

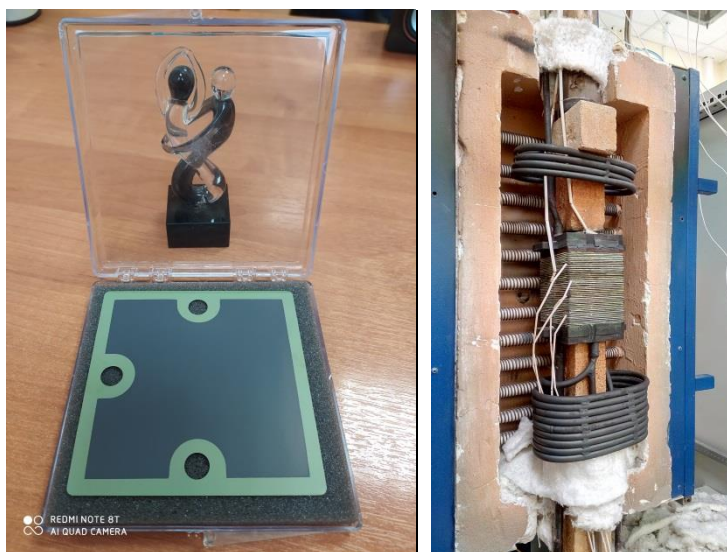


Рис. 1. Твердооксидный топливный элемент с тонкопленочным электролитом (слева) и батарея ТОТЭ (справа)

На основе ТОТЭ с несущим анодом размером 10×10 см² были изготовлены и испытаны первые образцы батарей ТОТЭ, состоящие из 3, 10 и 50 топливных ячеек. Батарея из 50-ти топливных ячеек имела мощность 500 Вт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Kuterbekov K.A., Koketay T.A., Nurkenov S.A., Opakhai S., Shipilova A.V., Ionov I.V., Eliseeva G.M. Comparison of sputter-deposited single and multilayer electrolytes based on gadolinia-doped ceria and yttria-stabilized zirconia for solid oxide fuel cells // International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – V. 15. – P. 231–240.
2. Solovyev A., Ionov I., Lauk A., Linnik S., Shipilova A., Smolyanskiy E. Fabrication and performance investigation of three-cell SOFC stack based on anode-supported cells with magnetron sputtered electrolyte // Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage. – 2018. – V. 15. – P. 044501–1–044501-4.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА АСИММЕТРИЧНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ
В УСЛОВИЯХ РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

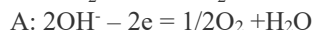
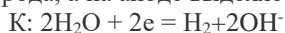
С.А. Сосновский

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ssa777@mail.ru

Использование водорода в качестве энергоносителя имеет много преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая теплопроводность, низкая вязкость и др. Электрохимическое разложение воды в электролизёрах с водно-щелочным электролитом и электродами, изготовленными на основе никеля, позволяет получить водород высокой степени чистоты. При электролизе на катоде происходит образование газообразного водорода, а на аноде выделяется кислород:



Главный недостаток современных электролизёров – это высокое энергопотребление. Одним из путей повышения эффективности электролитического получения водорода является уменьшение перенапряжения электродных процессов и, как следствие, снижение напряжения на электролизёре. Для решения этой проблемы разработаны новые материалы, модифицированные наночастицами палладия, одно- и многокомпонентные поверхностные катализаторы на основе ренеевских сплавов, композиционные никелевые покрытия, содержащие включения ниобия и тантала, а также скелетные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность электродов. Однако создание перечисленных материалов предполагает использование дорогостоящих металлов и сложной технологии производства.

Цель настоящей работы состояла в разработке экономичной технологии получения водорода, с использованием электрохимических процессов на асимметричном переменном токе в условиях резонансных взаимодействий. Для разработки этой технологии потребовалось решить ряд проблем: установить причины возникновения электрохимического резонанса, общие свойства и условия существования характеристических частот; установить основные закономерности протекания асимметричного тока через электрохимическую систему, её пространственную структуру и зависимости от токовых параметров; построить теорию нестационарных электрохимических процессов; определить их физическую природу, механизм, создать математическую модель в условиях электрохимического резонанса; оценить возможности электрохимических процессов на асимметричном переменном токе в резонансных условиях; разработать, создать и собрать электронные и электрохимические модули для работы на асимметричном переменном токе в условиях резонансных взаимодействий; разработать, создать и собрать технологические схемы.

Необходимость в совершенствовании топливных элементов, диктуемая условиями в системах жизнеобеспечения, в космических полётах, в подводном плавании и т.д., требует поиска и создания принципиально новых эффективных методов в модернизации топливных элементов. Известно, что лимитирующей стадией обмена водорода в топливных элементах является процесс обмена между изотопными формами водорода в газовой фазе и в адсорбционном слое протон-проводящего оксида (стадия диссоциативной адсорбции). Показано, что коэффициент обмена протия, лёгкого водорода, с поверхностью протон-проводящего оксида во много раз больше по сравнению с коэффициентом обмена дейтерия, тяжёлого водорода. Кроме того, реакции лёгкого водорода с кислородом идут во много раз быстрее, в отличии от тяжёлого водорода. В связи с этим имеется возможность использовать другие, более экономичные твёрдофазные окисные соединения, протон-проводящие оксиды.

Вода состоит из молекул H_2O , HDO и D_2O . Из всех изотопов химических элементов физические свойства изотопов водорода отличаются друг от друга наиболее сильно. Это связано с наибольшим относительным изменением масс атомов. В связи с этим, согласно электрохимической резонансной формуле:

$$f = f_0 \frac{1}{Fn},$$

на катоде будет выделяться лёгкий водород, тяжёлый водород, который имеет свою ценность, будет оставаться в жидком остатке.

В докладе представлены обзорные данные, данные экспериментального оборудования, общие выводы, выводы о перспективах использования этой технологии и список литературы. Показана физико-химическая и математическая модель процесса.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЧ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

В.Л. Старшинова, В.Е. Горельшева, А.А. Шинкарев

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,

Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, 420015

E-mail: alex.shinkarev@gmail.com

В течение последних десятилетий применение плазмохимических реакций является предметом пристального внимания, и исследования в этих областях продолжают повсеместно. Большое преимущество неравновесной водородной плазмы – высокая энергия, достаточная для генерации атомарного водорода, возбужденных водородных молекул и других активных частиц, стимулирующих процесс восстановления твердых оксидов при низких температурах газа. Атомарный водород, генерируемый в нетепловой плазме, достигая поверхности твердого металлического оксида стимулирует «холодный» процесс восстановления. Процесс может быть интенсифицирован колебательно-возбужденными молекулами H_2 через их поверхностное разложение и диффузию атомов H в кристаллическую структуру. Температура поверхности в неравновесных разрядах может быть более высокой, чем газовая температура, которая является эффектом неравновесного поверхностного нагрева. Этот эффект может стимулировать процесс поверхностного восстановления оксидов, сохраняя низкую температуру газа, поэтому эффективность разложения H_2 в плазме высокая [1]. В присутствии атомов и ионов водорода, генерируемых в плазменном разряде, процесс восстановления металлов из окиси может наблюдаться при комнатной температуре [2].

Ранее нами в работе была использована высокочастотная емкостная водородная плазма пониженного давления. Использовался генератор с частотой 1,76 МГц. Рабочая камера представляла собой цилиндрическую стеклянную трубку диаметром 45 и длиной 500 мм. Были использованы кольцевые медные электроды, размещенные на внешней поверхности рабочей камеры. Время взаимодействия водородной плазмы с оксидом железа составляло 80 мин. Было показано, что исходный порошок, состоящий на 99 % из гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$), восстановился практически полностью (на 98,0 %) до металлического железа с присутствием Fe_3O_4 в количестве 2,0 % [3].

Что же касается металлов, прямое восстановление которых затруднено в силу ряда причин, то процесс частичного восстановления осуществляется через отрыв атомов кислорода от поверхности при взаимодействии с водородом. На примере оксида циркония нами было показано, что создание на поверхности кислородных вакансий приводит к значительному увеличению селективности при дегидрировании изопентана.

Авторы считают, что эффект синергизма при ионной бомбардировке поверхности и наличие активных частиц (в том числе атомарного водорода) может быть использован для активации и получения высокоселективных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fridman A.A. Plasma chemistry. – Cambridge: Cambridge University Press, 2008. – 978 p.
2. Атаманов В.М., Елизаров Л.И., Иванов А.А., Переславцев А.В., Поволоцкая Г.В. Восстановление окислов и хлоридов металлов в пучково-плазменном разряде // ВАНТ. – 2003. – № 4. – С. 213-216.
3. Шинкарев А.А. (мл), Старшинова В.Л., Гневашев С.Г., Абдуллин И.Ш. Прямое восстановление железа из оксигидроксида в высокочастотном водородном емкостном разряде пониженного давления // Вестник технологического ун-та. – 2015. – Т.18. – № 13. – С. 122-126.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА: ОПЫТ, ПЕРСПЕКТИВЫ

А.Я.Столяревский

Центр комплексного развития технологий и энерготехнологических систем (Центр КОРТЭС),

Россия, г.Москва, ул. Максимова, 4, 123182

E-mail: anatoly.stolyarevsky@ccortes.ru

Разработана и прошла опытно-промышленную апробацию технология получения метано-водородных смесей (МВС), производимых в процессах адиабатической конверсии метана (АКМ). Технология создавалась первоначально применительно к нагреву от высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора (ВТГР) [1, 2]. В последующем была освоена технология АКМ для энерготехнологий переработки природного газа в высокоэффективные энергоносители: водород, метано-водородные смеси (МВС), для применения метано-водородного топлива в газовой промышленности, на транспорте и в энергетике [2, 3].



Рис. 1. Общий вид блока по производству метано-водородного топлива производительностью 1000 м³/ч

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяревский А.Я. Ядерно-технологические комплексы на основе высокотемпературных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 123 с.
2. Столяревский А.Я. Метано-водородное топливо // Энергия: экономика, техника, экология. – 2015. – № 3. – С. 16-23.
3. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В. и др. Потенциал метано-водородного топлива в условиях перехода к низкоуглеродной экономике // Газовая промышленность. 2017. № S1 (750). С. 82-85.

МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ВОДОРОДНОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Б.П. Тарасов, П.В. Фурсиков, А.А. Володин, А.А. Арбузов

Институт проблем химической физики РАН,

Россия, г. Черноголовка, пр. акад. Семенова, 1, 142432

E-mail: tarasov@icp.ac.ru

Одним из перспективных способов повышения эффективности работы возобновляемых источников электроэнергии (ВИЭ) и сглаживания различий в объемах выработки и потреблении сетевой электроэнергии является использование водорода в качестве энергоносителя. Тогда при избытке электроэнергии электролизом воды производится водород, а при недостатке получают окислением водорода кислородом в топливном элементе [1, 2].

Большой проблемой при использовании водорода в качестве энергоносителя является его безопасное хранение и транспортировка. Для этих целей обычно используется сжатый и жидкий водород, но последний не всегда удовлетворяет требованиям по технике безопасности и себестоимости. Проще хранить и перевозить водород под высоким давлением в бесшовных композитных баллонах, но наиболее компактно и безопасно – в химически связанном виде в обратимых металлических и «органических» гидридах [3–5].

В ИПХФ РАН разработаны разные типы материалов и на их основе – аккумуляторов и компрессоров водорода, способных поглощать водород из электролизного генератора водорода и обеспечивать питанием водород-воздушные топливные элементы [6–9]. Созданная в ИПХФ РАН водородная система аккумулирования электроэнергии состоит из солнечных генераторов, электролизера с протонообменной мембраной, генерирующего водород при избытке электроэнергии, металлгидридной системы хранения водорода и водород-воздушного топливного элемента, где химическая энергия окисления водорода преобразуется в электрическую (рис. 1).

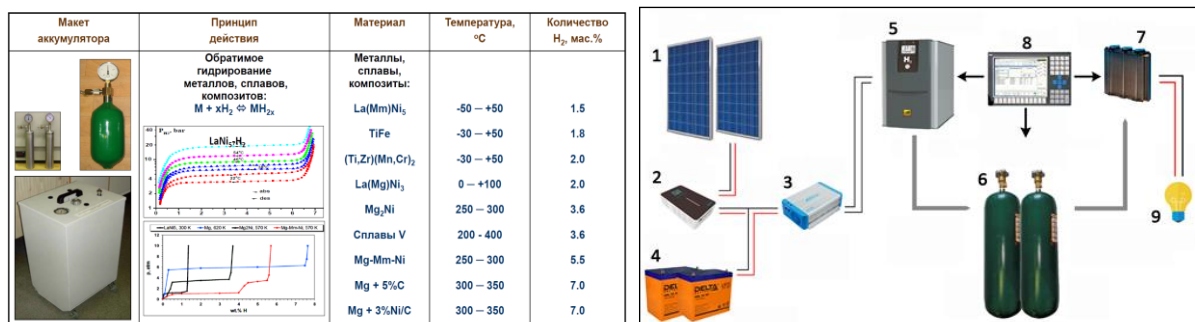


Рис. 1. Разработанные в ИПХФ РАН материалы и устройства для водородной энергетики

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Weitemeyer S., Kleinhans D., Vogt T., Agert C. Integration of renewable energy sources in future power systems: The role of storage // *Renew Energy*. – 2015. – V. 75. – P. 14–20.
- Kojima Y. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 18179–18192.
- Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 34–48.
- von Colbe J.B., Ares J.-R., Barale J., Baricco M., et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 7780–7808.
- Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M., von Colbe J.B., et al. Materials for hydrogen-based energy storage – Past, recent progress and future outlook // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 827. – No. 153548.
- Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 1196–1199.
- Kustov L.M., Tarasov A.L., Tarasov B.P. Intermetallide catalysts for hydrogen storage on the basis of reversible aromatics hydrogenation/dehydrogenation reactions. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 5713–5716.
- Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B., Fursikov P.V. Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems: Layout features and results of long-term tests // *Journal of Physics: Energy*. – 2020. – V. 2.
- Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., et al. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 29212–29223.

КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В КОМПАКТНЫХ РЕАКТОРАХ

С.Ф. Тихов, Т.П. Минюкова, К.Р. Валеев, В.А. Садыков

ФИЦ «Институт катализа СО РАН им. Г.К.Борескова» СО РАН

Россия, г.Новосибирск, пр. М.А.Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: tikhov@catalysis.ru

Низкотемпературная паровая конверсия СО является важным процессом для увеличения выхода водорода и снижения концентрации СО при получении H_2 из углеродсодержащего сырья. Эта реакция также важна для последующей глубокой очистки водорода от СО для использования в топливных элементах. Существенным технологическим условием для конвертеров является их компактность. Увеличение эффективности единицы объема реакторов паровой конверсии СО является важной технологической задачей. Достижение этой цели возможно через увеличение активности единицы объема катализаторов, которая помимо удельной активности на единицу массы определяется плотностью (насыпным весом) катализатора. Для гранулированных катализаторов важным также является увеличение объема транспортных макропор, снижающих диффузию внутри гранул. Экзотермическая реакция паровой конверсии СО требует улучшенного теплоотвода из слоя катализатора. Для катализаторов на основе смешанных оксидов плотность катализаторов на превышает 1.5 г/см^2 , теплопроводность катализаторов составляет около $0,5 \text{ Вт/мК}$, а макропористая структура практически полностью отсутствует. С этой точки зрения керамометаллические катализаторы, содержащие до 80% металлических частиц, окруженных оксидной оболочкой, транспортные макропоры до 10 мкм, теплопроводность 2-4 Вт/мК, а также высокую плотность до $4,5 \text{ г/см}^3$ кажутся перспективными для применения в паровой конверсии.

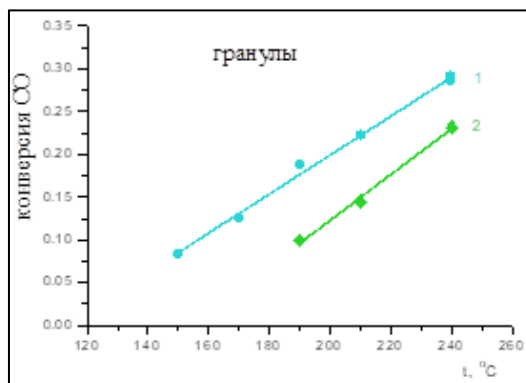


Рис. 1. Зависимость степени превращения от температуры в реакции паровой конверсии СО (10 гранул): 1 – керамометалл ($CuAl+CuZnAl$, 1,38 г, гранулы 3х3х5 мм); 2 – оксидный катализатор ИК-4-25 ($CuZnAl$, 2,24 г, гранулы диаметром 5х5 мм); объемная скорость = 9200 час^{-1} , 0,1 МПа [1]

На рис. 1 [1] представлена зависимость конверсии СО от температуры для смеси ($CO:H_2O:H_2 = 8:42:50$) в лабораторном однорядном реакторе Темкина, моделирующим пилотные испытания в режиме идеального вытеснения при атмосферном давлении. Как видно из рисунка.1, керамометаллический катализатор, несмотря на существенно меньшую (из-за геометрии реактора), навеску, обеспечивает существенно большую конверсию СО и, как следствие – больший выход водорода. Константы скорости, отнесенные к единице объема, отличаются в $\sim 3,5$ раза. Таким образом, одна и та же степень превращения СО (производство водорода) при одинаковой температуре и времени контакта достигается при меньшем объеме реакторного пространства в 3 с лишним раза. Процедура синтеза позволяет изготавливать керамометаллы в виде сложных форм (блоков, пластин). встраивать керамометаллы в элементы металлических конструкций. Можно заключить, что керамометаллические катализаторы являются перспективными для компактных реакторов паровой конверсии СО.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект No. АААА-А17-117041110045-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.F. Tikhov et al ACS Omega, 2020, 5, 19928–19937.

СИНТЕЗ ВОДОРОДА ПУТЕМ РАЗЛОЖЕНИЯ H₂S В МЕМБРАННОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

С.Р. Хайрулин¹, М.А. Керженцев¹, А.В. Сальников¹, З.Р. Исмагилов^{1,2}

¹ФИЦ Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5 630090

²Институт углекислоты и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,

Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

E-mail: sergk@catalysis.ru

В промышленности сероводород (H₂S) образуется как побочный продукт различных химических процессов: разделение нефти и нефтехимические процессы, гидрообессеривание углеводородов, очистка природных и нефтяных попутных газов [1]. Как правило, сероводород утилизируется в виде серы с применением многостадийного процесса Клауса, или разработанного в Институте катализа СО РАН процесса прямого окисления [2]. Альтернативным способом получения утилизации сероводорода, является процесс разложения H₂S: $H_2S \rightarrow H_2 + 0,5S_2$ $\Delta H + 79,9$ кДж/моль.

Прямое разложение сероводорода приводит к образованию двух полезных продуктов – элементарной серы и водорода. Полученный водород может быть отнесен к категории «зеленого» водорода. Эндотермический характер реакции определяет высокий температурный порог для ощутимого (на уровне 10-15 %) выхода H₂. Так, равновесная конверсия сероводорода составляет при 600°C ~ 1%, а при 900°C ~ 13%. Поскольку сдвиг равновесия вправо требует очень высоких температур, для увеличения эффективности технологии в целом необходимы решения, связанные с выводом продуктов (водород и/или пары серы) из реакционной зоны, что позволит повысить выход водорода при умеренных температурах. Использование мембранного реактора является эффективным способом решения этой проблемы за счет селективной проницаемости водорода через мембрану [3, 4].

В Институте катализа СО РАН разработаны и исследованы каталитические мембранные реакторы (КМР) для реализации процесса разложения сероводорода. Схематически концепция КМР и сопоставительные результаты исследований разложения H₂S приведены на рис. 1 и 2.

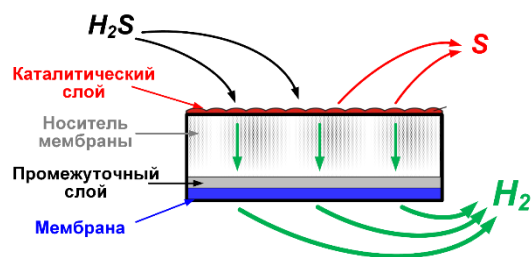


Рис. 1. Каталитический мембранный реактор

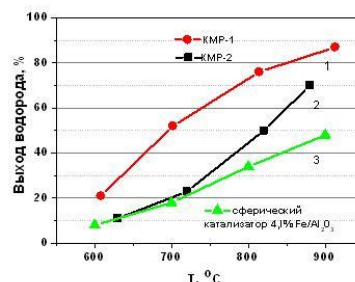


Рис. 2. Разложение сероводорода

Исследование каталитической активности КМР

Степень превращения H₂S с образованием водорода достигает 87% на мембранном катализаторе оптимального состава и способа приготовления. Использование каталитического мембранного реактора является альтернативным перспективным способом получения «зеленого» водорода из сероводорода с учетом огромных потенциальных запасов (до 3 млрд. тонн) сероводорода Черного моря.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710086-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Филиппов А.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода для очистки попутных нефтяных газов. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т.25. – № 6. – С. 589–597.
- Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сальников А.В., Логинов Л.И., Филиппов А.Г., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. Углеродные материалы для очистки газов от сероводорода и перспективы их использования в базовых технологиях очистки попутных нефтяных газов // Химия в интересах Устойчивого Развития. – 2018. – №6. – С. 679–691.
- Reshетенко Т.В., Khairulin S.R., Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V. Study of the reaction of high-temperature h₂s decomposition on metal oxides (γ-Al₂O₃, α-Fe₂O₃, V₂O₅) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Т. 27. – № 4. – С. 387-394.
- Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. Приготовление и исследование керамического мембранного реактора для каталитического разложения сероводорода. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – №25-27. – С. 13.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕКТАТА НАТРИЯ С МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ

К.В. Холин, С.Т. Минзанова, М.К. Кадилов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Россия, г.Казань, ул. К.Маркса, 68, 420015

E-mail: kholin06@mail.ru

Несколько лет назад было экспериментально показано наличие каталитической реакции выделения водорода «HER» из воды в присутствии полисахаридов с сульфатными и карбоксильными группами, а также с аминными группами [1-3]. В экспериментах при этом использовался метод инверсионного хронопотенциометрического анализа на ртутном углеродно - пастовом электроде.

Мы предлагаем комплексы пектата натрия с медью и железом в качестве потенциальных гетерокатализаторов выделения водорода из воды на стеклоуглеродном электроде. Комплексы пектата натрия обладают рядом достоинств по сравнению с известными катализаторами HER, прежде всего, они дешевы и доступны, так как одним из главных исходных реагентов в их синтезе является пектин, продукт переработки вездесущих биологических отходов (например, кожура цитрусовых).

Наиболее оптимальным методом нанесения комплексов на стеклоуглерод, который обеспечил высокие плотности каталитических токов и стабильность, оказался метод электрофоретического нанесения, предложенный группой исследователей в 2014 г. для нанесения кальций-связанного пектина на поверхность стеклоуглерода [4]. На рисунке 1 показаны кривые циклической вольтамперометрии в водном растворе в присутствии и отсутствии комплекса пектата натрия с Cu на поверхности стеклоуглеродного рабочего электрода. Можно видеть, что каталитическое снижение перенапряжения реакции выделения водорода достигает 350 мВ. Схожие результаты наблюдаются также для комплекса пектата натрия с Fe. Таким образом, показана каталитическая активность комплексов в отношении HER.

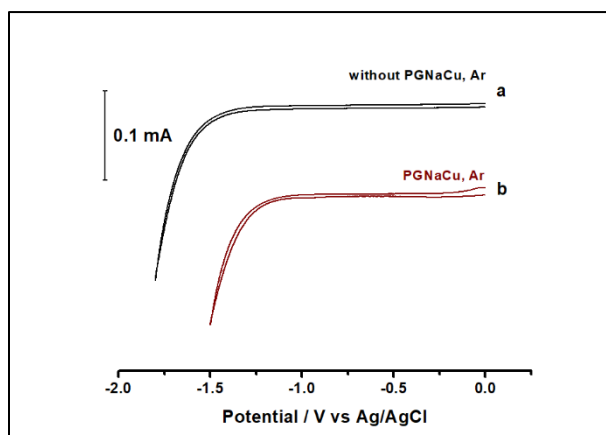


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия водного раствора при барботаже аргоном с погруженным в него стеклоуглеродным электродом (а) и стеклоуглеродным электродом модифицированным комплексом ПГNaCu (b)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hori Y. et al. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media // *Electrochimica Acta*. – 1994. – Т. 39. – №. 11-12. – С. 1833-1839.
2. Jitaru M. Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics // *Journal of the University of chemical Technology and Metallurgy*. – 2007. – Т. 42. – №. 4. – С. 333-344.
3. Hori Y. Electrolytic reduction of carbon dioxide at mercury electrode in aqueous solution // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1982. – Т. 55. – №. 3. – С. 660-665.
4. Devasenathipathy R. et al. Highly stable and sensitive amperometric sensor for the determination of trace level hydrazine at cross linked pectin stabilized gold nanoparticles decorated graphene nanosheets // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Т. 135. – С. 260-269.

НАНОКАПИЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ/ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА (ТЕХНОЛОГИЯ CNT)

В.С. Цикунов, А.Ф. Чабак

Фонд развития научных достижений и инновационных проектов,

Россия, г. Москва, ул. Арбат, д.1, оф. 105, 119019.

E-mail: tsikunov@fundcnt.com ; <https://fundcnt.com/>

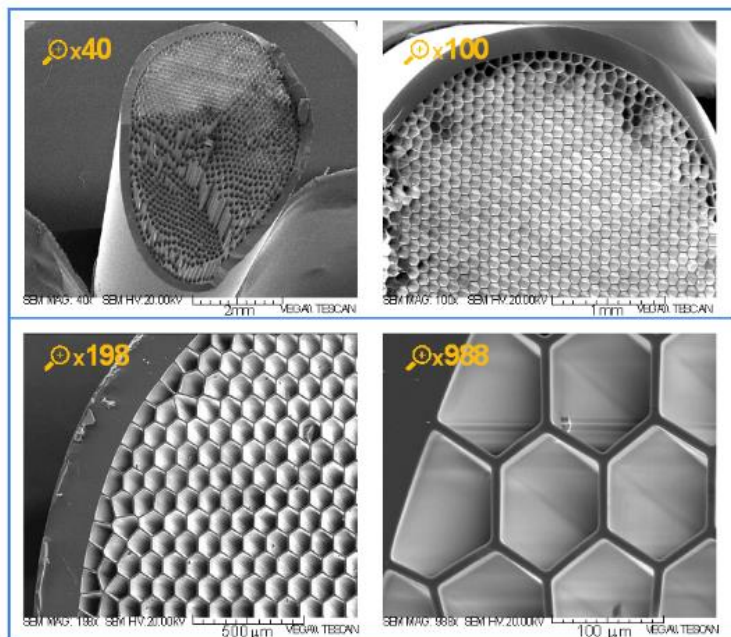


Рис.1 Микрофотография поликапиллярной структуры

высокая технологичность, экономическая эффективность, безопасность – главные отличительные особенности Технологии CNT. В таблице 1 приведены характеристики водорода и метана, аккумулированных в композитном баллоне класса Type 4, и в Аккумуляторе CNT при разном давлении.

Таблица 1. Характеристики водорода и метана

Тип баллона	Масса баллон, (кг)	Рабочее давление, (бар)	Геометрический объем, (л)	Масса Водорода, (кг)	Масса Метана, (кг)	Суточные потери H ₂
Композитный TYPE 4	85	700	104	≈4,1	≈31,7	1-3%
Аккумулятор CNT	5,6	1000		≈5,1	≈35,9	-

Таким образом, аккумуляторы CNT, созданные на основе капиллярных и мультикапиллярных структур, способны безопасно хранить сжатый водород и метан с весовым и объёмным содержанием метана – не меньше 50% масс. и 300 г/л, водорода не меньше 10% масс и 45г/л, и способны обеспечивать регулируемую скорость подачи к камере сгорания или к топливным элементам.

Аккумуляторы CNT превосходят по своим характеристикам требования к аккумуляторам водорода, предъявляемые Департаментом энергетики США (6% масс. 45 г/л), которые они не достигли, и являются абсолютными лидерами среди существующих и прогнозируемых на ближайшее будущее аккумуляторов газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2267694 РФ. Ёмкость для хранения водорода. / А.Ф. Чабак. Заявлено 03.02.2005г.; Оpubл. 10.01.2006г.
2. Пат. 2283453 РФ. Ёмкость для хранения водорода и способ аккумулирования водорода / А.Ф. Чабак. Заявлено 27.10.2002г.; Оpubл. 10.09.2006г.
3. Цикунов В.С. Официальный сайт Фонда развития научных достижений и инновационных проектов раздел Водородной Энергетики [<https://fundcnt.com/>]

ЭЖЕКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПОДАЧИ И РЕЦИРКУЛЯЦИИ РЕАГЕНТОВ В БТЭ

Д.Н. Шаманов, С.Я. Галушин, П.В. Бахтин

Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,

Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3, 190121

E-mail: shim@smtu.ru

На протяжении более 10 лет научно исследовательский сектор перспективных энергетических установок Санкт-Петербургского морского технического университета (НИС ПЭУ СПбГМТУ) достаточно успешно сотрудничает с Филиалом Крыловского центра «ФГУП ЦНИИ СЭТ» в области создания низко-энергозатратных систем подачи и рециркуляции топлива и окислителя батарей топливных элементов (БТЭ с ТПЭ). Основная особенность этих систем - минимизированное потребление электроэнергии на собственные нужды вследствие отсутствия электрических побудителей расхода (Рис.1). Основой технической реализации наших систем является применение газо-газовых струйных аппаратов – эжекторов (СА1-1). Применение эжекторов позволяет использовать энергию сжатых газов (избыточное давление P_1) в системах хранения для обеспечения рециркуляции реагентов (водорода и кислорода) с заданной кратностью (K_c) - без затрат вырабатываемой БТЭ электроэнергии [1]. Однако, струйный аппарат, являясь нелинейным элементом – усилителем – побудителем расхода рециркуляции, вносит определенные трудности в процесс регулирования параметров сред [2]. В особенности на динамических режимах нагрузки БТЭ. Для обеспечения регулирования параметров сред, в состав систем подачи и рециркуляции реагентов (кроме струйных аппаратов - эжекторов) входит функциональная запорно-регулирующая арматура (она то и является единственным потребителем электроэнергии), а также специальное теплообменное оборудование (АТ1-1, АТ1-2). Функциональная запорно-регулирующая арматура в совокупности с измерительными датчиками образует автоматическую систему управления (АСУ), работающую под управлением контроллера, в соответствии с заложенным в контроллер алгоритмом. Алгоритм обеспечивает несколько каналов САР (систем автоматического регулирования), основным из которых является канал поддержания требуемой величины давления на входе реакционных камер БТЭ во всех эксплуатационных режимах. Кроме того АСУ управляет процессами подачи/отключения реагента на БТЭ - в режимах замещения и пассивации, процессом периодической продувки реакционных камер, автоматическим отводом конденсата, а также обеспечивает управление температурным режимом реагентов и водным режимом БТЭ во всех эксплуатационных режимах нагрузки - при заданной величине кратности циркуляции реагентов [3]. Алгоритм АСУ обеспечивает корректное функционирование арматуры, как в штатных, так и в аварийных режимах. Нами были проработаны и испытаны в составе опытных образцов энергоустановок, полнофункциональные системы подачи и рециркуляции реагентов БТЭ для мощностей БТЭ от 0,25 до 100кВт – в том числе система подачи и рециркуляции водорода для энергомодуля БТЭ с ТПЭ беспроводного трамвая (ФГУП ЦНИИ СЭТ).

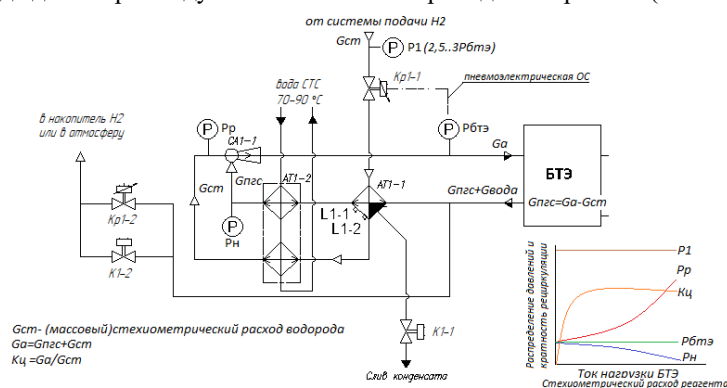


Рис. 1. Упрощенная схема системы подачи и рециркуляции топлива в БТЭ (анод)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаманов Д.Н. Проектирование, производство и испытания струйных аппаратов систем рециркуляции: Учебное пособие/ – СПб.: «Инфо-да», 2015.-88 с.
2. Галушин С.Я., Шаманов Д.Н. Система управления рециркуляцией газов в батарее топливных элементов // Электротехника. – 2017. – №12. – С. 49-54.
3. Галушин С.Я., Шаманов Д.Н. Система управления контурами рециркуляции водорода и кислорода электроэнергетической установки на базе электрохимического генератора // Морские интеллектуальные технологии. –2020. Т.1 –№4. –С.116-123

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА – ПЕРСПЕКТИВНОГО СОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

И.И. Шаненков, А.А. Сивков, А.С. Ивашутенко, Д.С. Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: shanenkovi@tpu.ru

В последнее время рост потребления энергии, постепенное истощение запасов углеводородного топлива и загрязнение окружающей среды привели к быстрому развитию водородной энергетики. Однако по-прежнему существуют проблемы в области получения водорода в количестве, необходимом для удовлетворения имеющихся потребностей. На сегодняшний день известно несколько новых технологий, включая фотокаталитическое и электрокаталитическое расщепление воды, в основе которых лежит реакция выделения водорода (HER). Электрокаталитическое расщепление воды считается одним из наиболее перспективных направлений. Тем не менее низкая кинетика реакции HER обуславливает необходимость применения катализаторов для повышения общей эффективности процесса, среди которых выделяются драгоценные металлы и, в частности, платина, существенная стоимость и дефицит которой негативно сказываются на цене производимого водорода. Таким образом, поиск и получение недорогих и высокоактивных материалов, которые могут заменить или значительно уменьшить количество используемых драгоценных металлов, являются актуальной научной задачей.

В связи с этим многие из последних работ были сосредоточены на изучении каталитической активности различных неблагородных материалов, включая карбиды переходных металлы. Более того, известно, что каталитическая активность может быть дополнительно увеличена путем комбинирования этих материалов с материалами на основе углерода, представленном в различных формах [1]. Однако, несмотря на значительные достижения в разработке катализаторов без использования благородных металлов, многие исследователи также отмечают, что они все еще не позволяют достичь таких же рабочих характеристик, что и материалы на основе Pt. Таким образом, композиты на основе переходных металлов с незначительной добавкой платиной могут демонстрировать почти такие же каталитические свойства, что и коммерческие образцы платины, и отвечать имеющимся практическим требованиям.

Поскольку было предсказано, что карбид вольфрама может иметь свойства, аналогичные свойствам металлов платиновой группы [2], были проведены обширные исследования его каталитических свойств. Многие авторы наблюдали повышение каталитической активности гексагональных карбидов вольфрама WC и W₂C даже при небольшом добавлении Pt в реакции HER [2]. В то же время известно [3], что в системе «вольфрам-углерод» также может существовать кубическая модификация (WC_{1-x}), которая, как теоретически предсказано, может иметь наибольшую каталитическую активность в сравнении с гексагональными фазами. Однако её синтез возможен только при нагреве до температуры ~ 3000 К и последующем охлаждении из расплава со скоростью кристаллизации ~ 10⁸-10¹¹ К/с. Такие условия синтеза ограничивают возможность её получения в чистом виде большинством известных методов и затрудняют проведения исследований её каталитических свойств.

С помощью разработанного в Томском политехническом университете метода плазмодинамического синтеза впервые удалось сформировать композиты, содержащие монокристаллический наноразмерный кубический карбид вольфрама, внедренный в углеродную матрицу (WC_{1-x}@C), электрокаталитические свойства которого были тщательно изучены в реакции HER. Установлено, что использование такого материала, как сокатализатора реакции HER, позволяет значительно (как минимум в 2 раза) снизить использование платины без существенной потери качества, причем в качестве платиносодержащего прекурсора можно использовать недорогой нитрат Pt(NO₃)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C., et al. Facile in-situ formation of high efficiency nanocarbon supported tungsten carbide nanocatalysts for hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – P. 15650-15658.
2. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis // Science. – 1973. – Vol. 181. – P. 547-549.
3. Kurlov A.S., Gusev A.I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides // Russian Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 75. – P. 617-636.

Научное издание

ВОДОРОД. ТЕХНОЛОГИИ. БУДУЩЕЕ

Сборник тезисов докладов
Всероссийской научно-практической конференции

Компьютерная верстка *Е.П. Седанова*

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета**



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ