

УДК 544.478.12

DOI: 10.15372/KhUR2022356

Жидкий параводород для водородной энергетики и катализаторы низкотемпературной орто-пара-конверсии водорода

Л. А. ИСУПОВА, А. В. ЖУЖГОВ, В. Н. ПАРМОН

*Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: isupova@catalysis.ru*

Аннотация

В работе рассматриваются вопросы использования жидкого параводорода для решения задач водородной энергетики. Обсуждается необходимость создания консорциума предприятий для ускорения развития технологической базы получения, хранения и транспортировки жидкого параводорода, а также представлены достижения Института катализа в области разработок катализаторов и изучения процесса получения жидкого параводорода. По малоотходным технологиям с использованием отечественного сырья получены усовершенствованные катализаторы орто-пара-конверсии водорода на основе массивного оксида железа (ИК-5-1М) и нанесенного никеля на новый оксидно-алюминиевый носитель (ИК-5-4М). Показано, что активность полученных катализаторов сопоставима с созданными ранее под руководством Р. А. Буянова катализаторами ИК-5-1 и ИК-5-4, которые применялись в промышленном процессе получения жидкого параводорода. Разработана технология получения катализатора ИК-5-1М, наработана опытно-промышленная партия катализатора в количестве 1 т.

Ключевые слова: водородная энергетика, жидкий параводород, катализаторы

ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Водород является самым эффективным и экологически привлекательным энергоносителем. Однако широкого практического внедрения водородные технологии в энергетике до настоящего времени не получали, и только развивающиеся во всем мире тенденции перехода к устойчивому развитию и безуглеродной энергетике как основе этого развития выдвинули водород и водородную энергетику на первое место [1, 2].

Интерес к водородной энергетике в России возник еще в 30-е годы XX века, когда в МВТУ им. Н. Э. Баумана (сейчас МГТУ им. Н. Э. Баумана) проводились исследования по влиянию добавок водорода к бензину на работу автомобильных двигателей. В 1970-х годах в рамках государственной программы “Водородная энергетика” в стране был создан уникальный науч-

но-технологический задел – ракетно-космический комплекс “Энергия” – “Буран”, энергетические установки подводных лодок, самолет ТУ-155 и др. В 2000-е годы работы по водородной энергетике возобновились, и в 2006 г. состоялся первый пробег “водородных” автомобилей. В 2019 г. прошли испытания “водородного” трамвая, подписано соглашение между “Росатомом”, “РЖД” и “Трансмаш-холдинг” о сотрудничестве по проекту организации железнодорожного сообщения с применением поездов на водородных топливных элементах, а в 2020 г. в России появилась первая водородная заправка. Активно ведутся работы по использованию водорода как накопителя энергии, его применению в топливных элементах и др. [3, 4]. В июне 2020 г. правительством утверждена Энергетическая стратегия Российской Федерации на пе-

риод до 2035 года (ЭС-2035), учитывающая тенденции развития водородной энергетики [5]. Задачей водородной энергетики, согласно ЭС-2035, является развитие производства и потребления водорода, вхождение Российской Федерации в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Основным показателем решения задачи водородной энергетики в ЭС-2035 назван экспорт водорода, объем которого к 2035 г. должен достичь 2 млн т. Первым шагом на этом пути является разработка в рамках двухстороннего сотрудничества технико-экономического обоснования пилотной программы доставки водорода из России в Японию, которую ведут “Росатом”, METI и Kawasaki Heavy Industries (работа должна быть завершена к концу 2021 г.) [6, 7].

Таким образом, водородная энергетика включает в себя не только технологические аспекты получения и использования/применения водорода, но также вопросы хранения, транспортировки и передачи потребителю. Именно такой подход реализуется в комплексных масштабных проектах в настоящее время. Примером международного проекта по развитию и реализации технологий водородной энергетики служит первая в мире крупномасштабная цепочка от производства голубого водорода и его ожижения в Австралии (штат Виктория) до поставки в Японию (порт Кобе), реализуемая японскими компаниями Kawasaki Heavy Industries, HESC, NEDO, HySTRA и т. д. (рис. 1). Объем перевозимого жидкого водорода танкером Suiso Frontier составляет 1250 м^3 (~90 т; в пересчете на газ – $1\,000\,000 \text{ м}^3$). Танкер спущен на воду в 2020 г. Одновременно с задачами получения, хранения и перевозки компаниями решаются вопросы использования жидкого водорода в различных областях, в том числе для целей обогрева зданий [8–10].

ХРАНЕНИЕ ЖИДКОГО ВОДОРОДА

В настоящее время в России производится ~5 млн т водорода, основным потребителем которого является крупнотоннажная химическая промышленность. Это производства аммиака, метанола, высокооктанового бензина, гидрированных жиров, синтетических топлив, а также металлургия. В этих производствах получение водорода обычно составляет одну из технологических стадий, что снимает проблемы его транспортировки и хранения. Для децентрализованных потребителей водорода (мобильные и автономные энергогенерирующие устройства или транспортные средства) необходимо водород доставить и обеспечить хранение. Поскольку плотность сжиженного газа (70.99 кг/м^3) в ~800 раз больше, чем газообразного (90 г/м^3), то хранить и перевозить транспортом лучше жидкий водород, чем сжатый. По оценкам [2] стоимость хранения и перевозки водорода зависит от объемов, расстояния и вида транспорта. Стоимость перевозки жидкого водорода водным транспортом сопоставима со стоимостью перевозки жидкого аммиака или жидких органических носителей водорода и является наиболее выгодной при доставках на дальние расстояния (более 4000 км).

Однако, как было установлено, сжиженный водород при хранении быстро испаряется. Потери могут составлять до 20 % в сутки. Основная причина этого заключается в следующем. При ожижении в жидком водороде сохраняется свойственное газообразному водороду соотношение орто- и пара-модификаций водорода – 75 и 25 % соответственно. В то же время при низких температурах равновесное содержание соответствует почти 100 % параводороду. След-

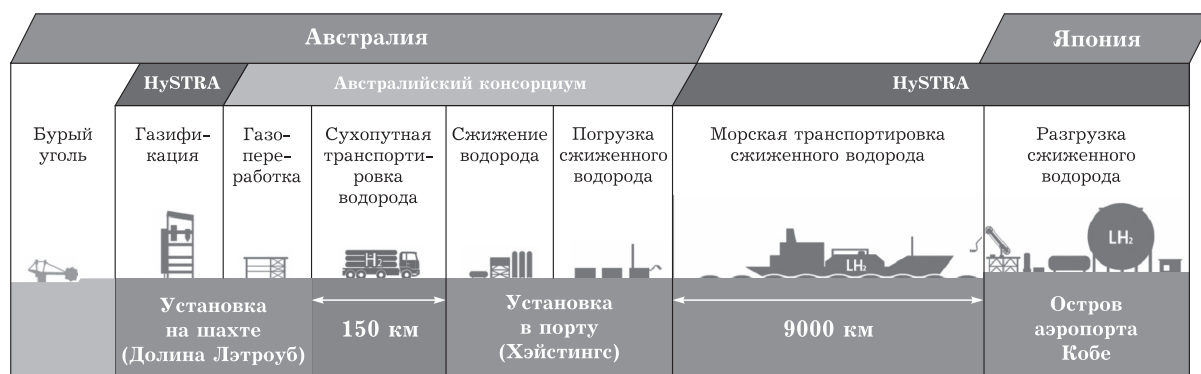


Рис. 1. Цепочка поставки жидкого водорода от производителей в Австралии до потребителей в Японии [9].

ствием этого является самопроизвольный медленный ($\sim 1\%$ /ч) переход жидкого ортоводорода в параводород, сопровождающийся выделением тепла в количестве 1.4 кДж/моль, достаточном для испарения водорода [11–14].

КАТАЛИЗАТОРЫ ОРТО-ПАРА-КОНВЕРСИИ ВОДОРОДА

В 1970-х годах проблема хранения жидкого водорода была решена путем каталитического ускорения перехода ортоводорода в параводород в процессе его ожижения в рамках создания в СССР уникального ракетно-космического комплекса. В решении этой задачи активное участие принимали сотрудники Института катализа СО АН СССР (сейчас Институт катализа СО РАН, Новосибирск) под руководством заместителя директора по науке к. х. н. Романа Алексеевича Буянова, впоследствии доктора химических наук и члена-корреспондента АН СССР, внесшего неоценимый вклад в установление механизма процесса орто-пара-конверсии, разработку катализаторов и методики проведения низкотемпературного каталитического процесса, а также в создание промышленного производства жидкого параводорода [11, 12].

В работах Р. А. Буянова было установлено, что процесс орто-пара-превращения водорода протекает на гетерогенных катализаторах при низких температурах без разрыва молекулы водорода путем переориентации ядерных спинов в магнитном поле катализаторов. Активностью в этом процессе характеризуются катализаторы, содержащие Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cd, W, C, Ag, Rb, редкоземельные и другие элементы. Наиболее активными являются Fe- и Ni-содержащие катализаторы [11–14]. В Институте катализа были разработаны специальные низкотемпературные катализаторы орто-пара-конверсии водорода (ИК-5-1, ИК-5-2, ИК-5-3 и ИК-5-4), технологии их приготовления и активации, определены условия проведения процесса орто-пара-конверсии водорода для заданных производительностей реакторов [15–19]. Наиболее активные из разработанных катализаторов (ИК-5-1 и ИК-5-4) были применены в промышленном процессе получения жидкого параводорода, реализованном на ПО “Электрохимпром” (Чирчик, Узбекская ССР). Полученный параводород был использован в кислородно-водородном блоке второй ступени ракеты-носителя “Энергия”, успешный запуск которого с орбитальным кораблем многоразового использования “Буран” состоялся 15 ноября 1988 г. Это открывало пер-

спективу на целый ряд глобальных проектов, представляющих огромную международную значимость [20].

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РОССИИ

Политика “перестройки” привела к свертыванию космической программы, что остановило развитие водородной энергетики в России почти на 50 лет. Сегодня в России не существует единой инфраструктуры, которая бы обеспечила производство, хранение и потребление жидкого водорода в промышленных масштабах, при этом имеющийся задел и компетенции различных организаций могут послужить основой для создания такой инфраструктуры.

На основе анализа современных тенденций развития криогенной техники и своего опыта по созданию первых водородных ожижителей 501М и 501М-1 ОАО “Криогенмаш” рассматривает возможности создания более совершенного оборудования, необходимого для развития водородной энергетики. Уделяется внимание разработке ряда эффективных и более безопасных ожижителей водорода с гелиевым криогенным циклом производительностью 600, 1500, 3000 и 10000 л/ч (или 42.6, 106.5, 212.9, 709.9 кг/ч, соответственно) жидкого водорода. Решаются вопросы хранения и транспортировки жидкого водорода автомобильным и железнодорожным транспортом (рис. 2) [21, 22].

Модернизируется водородное производство на ФКП “НИЦ РКП”, где проводятся испытания разгонных блоков космических аппаратов [23] (рис. 3, а). Имеется пилотная установка по получению жидкого водорода с гелиевым циклом на НТО “Гелиймаш” производительностью 5 кг/ч [24] (см. рис. 3, б).

В Институте катализа СО РАН еще в 2015–2017 гг. благодаря неоценимой помощи и консультациям Романа Алексеевича Буянова были выполнены работы по воссозданию наиболее активных катализаторов и исследованию процесса орто-пара-конверсии водорода. Были получены новые усовершенствованные катализаторы ИК-5-1М (на основе оксида железа) и ИК-5-4М (на основе никеля, нанесенного на оксидно-алюминиевый носитель, получаемый по технологии термоактивации) [25, 26]. Активность усовершенствованных катализаторов не уступает разработанному ранее под руководством Р. А. Буянова наиболее активным катализаторам ИК-5-1 и ИК-5-4. Технологии их получения разработа-

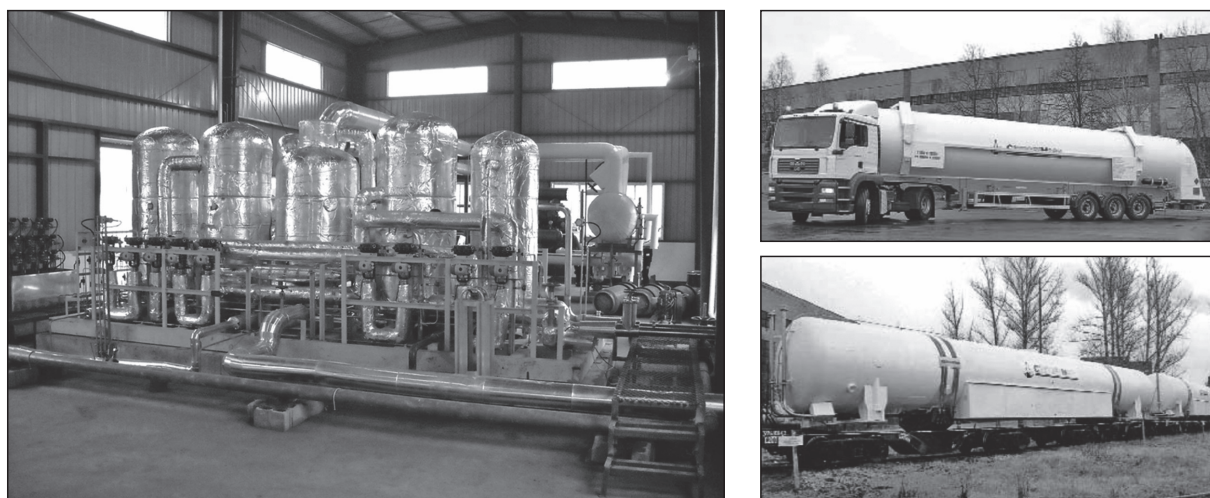


Рис. 2. Криогенное оборудование для получения и транспортировки жидкого водорода ПАО «Криогенмаш» [22].

ны на основе отечественного сырья с учетом новых экологических требований. В научно-технологическом отделе прикладного катализа ИК СО РАН создана технологическая линия производства катализатора ИК-5-1М по ТУ 2175-122-03533913-2017 мощностью до 3 т/год, способная обеспечить работу реакторов получения жидкого параводорода с использованием этого катализатора с суммарной производительностью около 4000 кг/ч. Катализатор ИК-5-4М может обеспечить в 3 раза большую производительность. Катализатор ИК-5-1М в количестве 1000 кг был наработан в ИК СО РАН и передан заказчику для получения жидкого параводорода.

В табл. 1 представлены характеристики, а на рис. 4 – принципиальная технологическая схема получения катализатора ИК-5-1М, разработанная в ИК СО РАН.

Для сравнительных испытаний различных катализаторов, а также определения кинетических характеристик процесса, на основе которых могут быть выполнены расчеты процесса на заданную производительность по жидкому водороду, в ИК СО РАН создан стенд определения активности производительностью до 2 кг/ч. На рис. 5. представлена его блок-схема.

Переход на водородную энергетику поставил новые задачи перед российскими учеными и специалистами, для решения которых в ноябре 2020 г. был создан консорциум российских научных и образовательных учреждений – «Технологическая водородная долина» – с целью согласования и объединения усилий по развитию всей цепочки водородных технологий. В состав консорциума как его основной инициатор и учре-

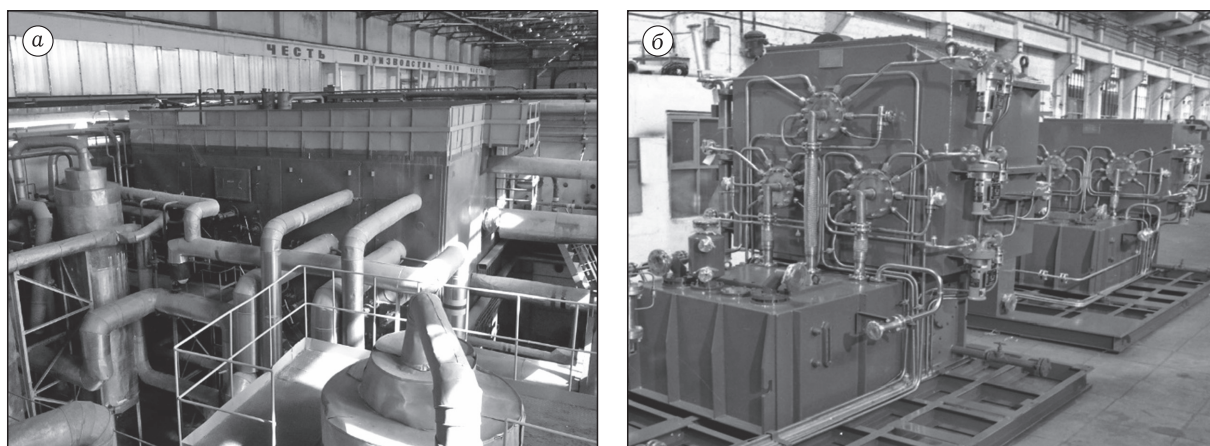


Рис. 3. Водородное производство на ФКП «НИЦ РКП» [23] (а) и установка получения жидкого водорода производительностью 5 кг/ч на НТО «Гелиймаш» [24] (б).

ТАБЛИЦА 1

Характеристики катализаторов, разработанных в ИК СО РАН (Новосибирск)

Показатель	Характеристики	
Катализатор	ИК-5-1М	ИК-5-4М
Фазовый состав	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8 % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Размеры гранул, мм:		0.4–1 (сфера)
диаметр	2.5–3 (экструдат)	2.3–3 (экструдат)
длина	3–5 (экструдат)	3–5 (экструдат)
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	100–150	150–200
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.23–0.25	0.4–0.6
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1.1–1.5	0.45–0.65
Температура активации, $^{\circ}\text{C}$	110–120	250–300
Объемная константа скорости реакции (k_v^* , $\text{моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$, не менее	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$

$$* k_v = \frac{n}{V} \ln \frac{1 - C_0/C_p}{1 - C/C_p},$$

где n – расход водорода, моль/с; V – объем катализатора, см^3 ; C_0 , C_p и C – исходная, равновесная и получаемая концентрации параводорода соответственно, согласно [19].

дитель вошел и ИК СО РАН, имеющий опыт работ в области топливных элементов с использованием водородного топлива, опыт исследований каталитических процессов и катализаторов получения водорода из природного газа, его очистки, а также низкотемпературного процесса получения параводорода и катализаторов для этого процесса.

С целью ускоренного создания в России инфраструктуры получения, хранения, транспортировки и использования жидкого водорода ИК СО РАН уже сейчас готов к сотрудничеству с предприятиями по всем направлениям водородной энергетики. Благодаря созданию научной базы на основе выполненных ранее в ИК СО РАН выдающихся работ члена-корреспондента

РАН Р. А. Буянова по разработке каталитического процесса и катализаторов низкотемпературной орто-пара-конверсии водорода, созданию промышленного процесса получения жидкого параводорода, а также благодаря его ценным консультациям при восстановлении технологии процессов, Институт готов выполнять исследования и разработки в области катализаторов низкотемпературной орто-пара-конверсии водорода, проводить расчеты загрузки катализаторов на различную производительность, изготавливать и поставлять катализаторы в указанных объемах, а также осуществлять сопровождение каталитического процесса получения жидкого параводорода.

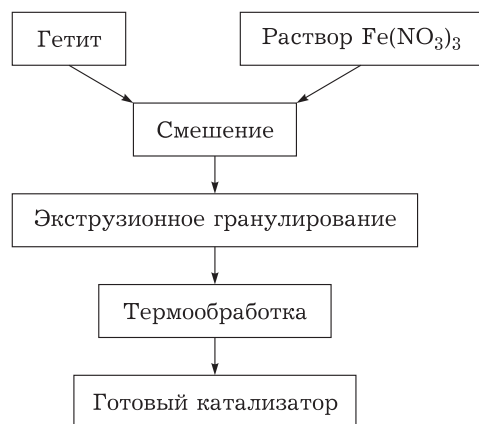


Рис. 4. Технологическая блок-схема получения катализатора ИК-5-1М в ИК СО РАН.

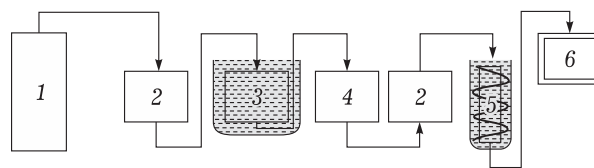


Рис. 5. Блок-схема стенда определения каталитической активности катализаторов в реакции орто-пара-конверсии водорода: 1 – баллон с водородом; 2 – колонка с адсорбентом осушителем (цеолит, Al_2O_3); 3 – охлаждаемая жидким азотом колонка с активированным углем для очистки водорода от микропримесей азота; 4 – колонка с NiAl катализатором для очистки водорода от микропримесей кислорода; 5 – охлаждаемый жидким азотом реактор с катализатором для конверсии ортоводорода в параводород; 6 – газоанализатор на основе катарометра хроматографа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По малоотходным технологиям с использованием отечественного сырья в ИК СО РАН получены усовершенствованные катализаторы орто-пара-конверсии водорода на основе массивного оксида железа (ИК-5-1М) и нанесенного никеля на новый оксидно-алюминиевый носитель (ИК-5-4М). Показано, что активность полученных катализаторов сопоставима с разработанными ранее под руководством Р. А. Буянова катализаторами ИК-5-1 и ИК-5-4, которые использовались в промышленном процессе получения жидкого параводорода. Разработана технология получения и наработана опытно-промышленная партия катализатора ИК-5-1М в количестве 1 т.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чаусов И.С. Перспективы водородной энергетики с позиции России // Химический журнал. 01.02.2021 [Электронный ресурс] URL: <https://tcj.ru/archive/h2-chausov/> (дата обращения: 16.06.2021).
- 2 Гимади В., Амирагян А., Поминова И., Курдин А., Колобов О., Мартынюк А., Кутузова А., Колобанов С., Подлесная А., Звягинцева А., Антонян Л. Перспективы развития водородной энергетики в России // Энергетический бюллетень. 2020. № 89. С. 24–27. [Электронный ресурс] URL: https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo/energo_oct_2020.pdf (дата обращения: 16.06.2021).
- 3 Раменский А. Ю. Применение водорода в качестве топлива // АБС Авто. 2018. № 251. [Электронный ресурс] URL: <https://abs-magazine.ru/article/primenenie-vodoroda-v%C2%A0kachestve-topliva> (дата обращения: 28.06.2021).
- 4 Мастепанов А. Водородная энергетика России: состояние и перспективы. // Новости сибирской науки. 24.12.2020 [Электронный ресурс] URL: <http://www.sib-science.info/ru/news/a-mastepanov-23122020> (дата обращения: 16.06.2021).
- 5 Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года [Электронный ресурс] URL: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> (дата обращения: 16.06.2021).
- 6 Ishikawa Y. Russia plans to export hydrogen to Asia in green shift // Nikkei Asia. November 4, 2020. [Электронный ресурс] URL: <https://asia.nikkei.com/Editor-s-Picks/Interview/Russia-plans-to-export-hydrogen-to-Asia-in-green-shift> (дата обращения: 16.06.2021).
- 7 В России создали “Технологическую водородную долину” // Энергетика и промышленность России. 17.12.2020. 10:41:35. [Электронный ресурс] URL: <https://www.erussia.ru/news/base/2020/8184903> (дата обращения: 16.06.2021).
- 8 Водород и водородные технологии в Японии. Вебинар по энергетическому сотрудничеству между Японией, Россией и странами Средней Азии. 11.03.2021. [Электронный ресурс] URL: <https://www.jp-ru.org/wp/wp-content/uploads/2021/02/cd87d224794b10da5c41db905f96e75d.pdf> (дата обращения: 16.06.2021).
- 9 Kawasaki. News. World's first liquefied hydrogen carrier SUIO FRONTIER launches building an international hydrogen energy supply chain aimed at carbon-free society. 11.12.2019. [Электронный ресурс] URL: https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487 (дата обращения: 16.06.2021).
- 10 Мастепанов А., Арай Х. Водородная стратегия Японии // Энергетическая политика. 06.11.2020. [Электронный ресурс] URL: <https://energypolicy.ru/vodorodnaya-strategiya-yaponii/regiony/2020/11/06/> (дата обращения: 16.06.2021).
- 11 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.
- 12 Жужгов А. В., Криворучко О. П., Исупова Л. А., Мартынов О. Н., Пармон В. Н. Катализаторы и процесс низкотемпературной конверсии орто-водорода в жидкий параводород // Катализ в промышленности. 2017. № 5. С. 346–358.
- 13 Головин А. В., Буянов Р. А. Механизм низкотемпературного каталитического превращения орто-водорода в параводород без распаривания ядерных спинов // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 4. С. 957–961.
- 14 Головин А. В., Буянов Р. А. Низкотемпературное каталитическое превращение орто-водорода в параводород // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10, № 1. С. 113–117.
- 15 Криворучко О. П., Буянов Р. А. Влияние условий приготовления гидроокиси и окиси железа на их свойства и каталитическую активность при низкотемпературном превращении орто-водорода в параводород // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 2. С. 524–530.
- 16 Буянов Р. А., Зельдович А. Г., Пилипенко Ю. К. Ожижитель для получения параводорода и катализаторы для орто-пара-конверсии водорода // Приборы и техника эксперимента. 1961. № 2. С. 188–190.
- 17 А. с. SU 253773 A1, 1969.
- 18 А. с. SU 259835 A1, 1969.
- 19 Буянов Р. А. Изучение реакции превращения орто-водорода в параводород на твердых катализаторах при температурах 78–64° К. I. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1, № 2. С. 306–312.
- 20 РОСКОСМОС. Ракета-носитель “Энергия” [Электронный ресурс] URL: <https://www.roscosmos.ru/472/> (дата обращения: 13.11. 2021).
- 21 Кузьменко И. Ф., Морковкин И. М., Сайдадь Г. И., Безруков К. В., Румянцев Ю. Н. Опыт создания крупномасштабного оборудования для получения, хранения и транспортировки жидкого водорода // Технические газы. 2009. № 2. С. 31–37.
- 22 КРИОГЕНМАШ. Водородное оборудование [Электронный ресурс] URL: <https://cryogenmash.ru/catalog/vodorodnoe-oborudovanie> (дата обращения: 22.06.2021).
- 23 ФКП “НИЦ РКП”. Водородное производство ФКП “НИЦ РКП” [Электронный ресурс] URL: http://www.nic-rkp.ru/default.asp?page=productions_hydrogen_production (дата обращения: 22.06.21).
- 24 НПО Гелиймаш. Водородные ожижители. [Электронный ресурс] URL: <http://geliymash.ru/production/vodorodnye-ozhizhiteli> (дата обращения: 22.06.21).
- 25 Жужгов А. В., Криворучко О. П., Исупова Л. А. Низкотемпературная конверсия орто-водорода в параводород на нанесенных катализаторах Ni/Al₂O₃ // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 50–59.
- 26 Пат. RU 2654693 C1, 2018.